(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
2015 年 7 月 23 日(23.07.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/108173 A1

(51) 国際特許分類:
B41M 5/333 (2006.01) *B41M 5/337* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/051152

(22) 国際出願日: 2015 年 1 月 16 日(16.01.2015)

(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 2014-006629 2014 年 1 月 17 日(17.01.2014) JP
特願 2014-157814 2014 年 8 月 1 日(01.08.2014) JP

(71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 倉田　高明(KURATA Takaaki); 〒1158588 東京都北区志茂３－３１－１２　日本化薬株式会社　機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 戸田　洋輔(TODA Yosuke); 〒7218567 広島県福山市箕沖１２６　株式会社日本化薬福山内 Hiroshima (JP). 岩本　博文(IWAMOTO Hirofumi); 〒7218567 広島県福山市箕沖１２６　株式会社日本化薬福山内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所(ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川２丁目２番２４号　天王洲セントラルタワー 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**: HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称 : 感熱記録材料

(57) **Abstract**: The present invention provides a heat-sensitive recording material in which an unrecorded portion has little background fogging due to heat, the heat-sensitive recording material having exceptional stability in preserving a color-developed image. A heat-sensitive recording material in which a heat-sensitive color-developing layer provided on a support medium consists mainly of a normally colorless or light-colored color-developable compound, a color-developing compound capable of causing the color-developable compound to develop a color on heating, and a sensitizer, wherein the heat-sensitive recording material contains, as the color-developing compound, bis-(3-allyl-4-hydroxyphenyl)sulfone having α-type crystals and a compound expressed by formula (1).

(57) 要約: 熱に対する未記録部の地肌かぶりが少なく、更に発色画像の保存安定性にも優れた感熱記録材料を提供する。 支持体上に設けた感熱発色層が、通常無色ないし淡色の発色性化合物、該発色性化合物を熱時発色させうる顕色性化合物及び増感剤を主要成分とする感熱記録材料であって、該顕色性化合物としてα型の結晶を有するビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホンと式（１）で示される化合物を含有する。

WO 2015/108173 A1

明　細　書

発明の名称 ： 感熱記録材料

技術分野

[0001] 本発明は感熱記録材料に関する。更に詳しくは、熱に対する地肌かぶりが少なく、発色画像の保存安定性に優れた感熱記録材料に関するものである。

背景技術

[0002] 感熱記録材料は、一般にロイコ染料とフェノール性物質等の顕色剤をそれぞれ別個に微粒子状に分散化後、両者を混合し、これに結合剤、増感剤、充填剤、滑剤等の添加剤を添加して塗液とし、紙、フィルム、合成紙等に塗布したもので、加熱によりロイコ染料と顕色剤の一方又は両者が溶融、接触して起こる化学反応により発色記録を得るものである。このような感熱記録材料の発色のためには、サーマルヘッドを内蔵したサーマルプリンター等が用いられる。この感熱記録法は他の記録法に比較して、（１）記録時に騒音がでない、（２）現像、定着等の必要がない、（３）メンテナンスフリーである、（４）機械が比較的安価である等の特徴により、ファクシミリ分野、コンピューターのアウトプット、電卓等で利用されるプリンターの分野、医療計測用のレコーダー分野、自動券売機分野、感熱記録型ラベル分野等に広く用いられている。

[0003] 近年、感熱記録材料の使用用途が拡大すると共に、より生産性を向上させるため高速記録に対する要求が一段と高くなり、高速記録に十分対応しうる感熱記録材料の開発が強く望まれている。しかし、一般に感熱記録材料の感度を高めて熱応答性を良くすると、製造時、使用時あるいは保管時に地肌かぶりが起こるという欠点があらわれやすくなる。このように感熱記録材料の未記録部（未使用部）についても安定性の向上が望まれている。

このような高温の環境条件において地肌かぶりが少なく、各種画像保存性等の良好な感熱記録材料を開発する試みが種々行われ、例えば文献１～３等に２，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホンを顕色性化合物と使用して、

白紙の耐熱性あるいは地肌かぶりを改善し、各種画像保存性等を向上することが記載されているが、高品位あるいは長期間使用に要求される品質を満たすという点では未だ不十分である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平６－１０６９号公報

特許文献2：特許２７４５１７２号公報

特許文献3：特公平７－１２７４９号公報

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、前記の従来技術の欠点を解決し、発色性に優れ、且つ熱に対する地肌かぶりが少なく、発色画像の保存安定性に優れた感熱記録材料を提供することにある。

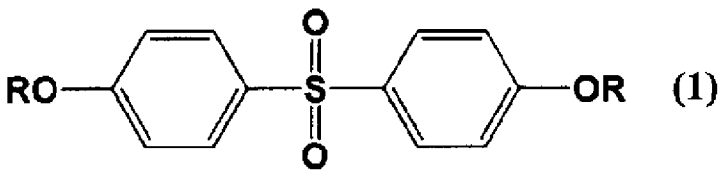
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、前記目的を達成すべく種々の検討を重ねた結果、本発明を完成させたものである。

[0007] 即ち本発明は、各実施形態において、

［１］発色性化合物、α型の結晶を有するビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン及び下記式（１）で示される化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料

[0008] [化1]



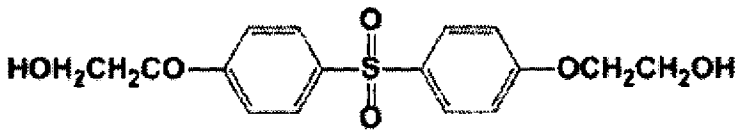
(1)

（式１においてＲは置換若しくは非置換のＣ１～Ｃ１０のアルキル基、置換若しくは非置換のＣ２～Ｃ１０のアルケニル基、又は置換若しくは非置換のアリール基を表す）、

［２］式（１）のＲは、非置換Ｃ１～Ｃ１０のアルキル基、非置換のアリール基、非置換のＣ２～Ｃ６のアルケニル基、又はヒドロキシル基、アミノ基、Ｃ３～Ｃ１０直鎖アルコキシ基、ニトロ基及びＣ２～Ｃ１０の直鎖アルケニル基から選択される置換基で置換された、Ｃ１～Ｃ１０のアルキル基又はアリール基を表す［１］記載の感熱記録材料、

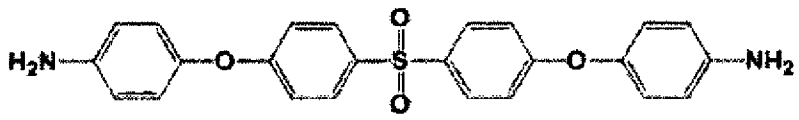
［３］式（１）に示す化合物が式（２）乃至式（７）の何れかで示される化合物である、［１］に記載の感熱記録材料、

[化2]



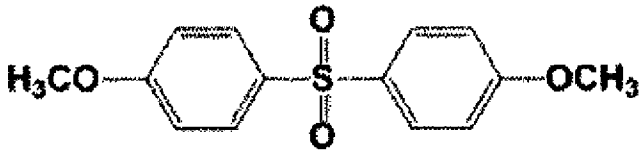
（2）

[化3]



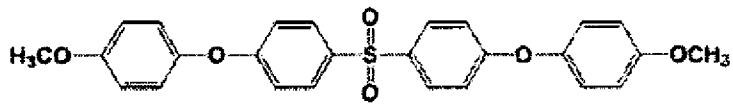
（3）

[化4]



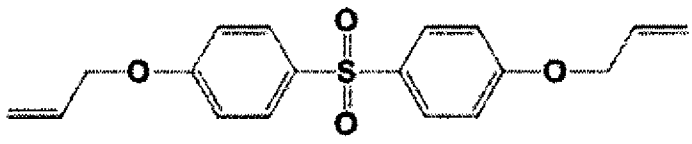
（4）

[化5]



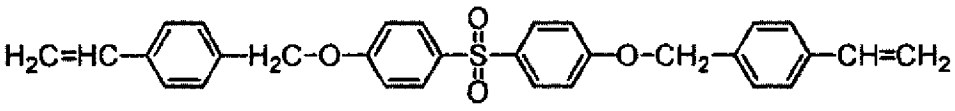
（5）

[化6]



（6）

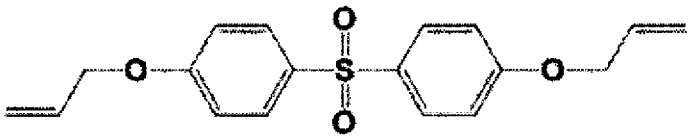
[化7]



（7）

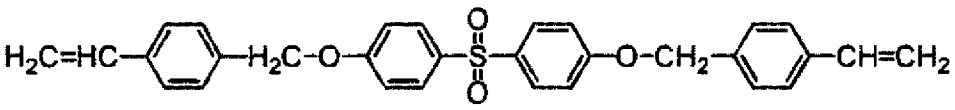
［４］式（１）で示される化合物が式（６）または式（７）である、［１］に記載の感熱記録材料

[化8]



（6）

[化9]



（7）

、及び

［５］式（１）に示す化合物が式（６）に示す化合物である［１］に記載の感熱記録材料を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明により熱に対する地肌かぶりが少なく、発色画像の保存安定性に優れた感熱記録材料を提供する事が出来た。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明を詳細に説明する。本発明の感熱記録材料は、発色性化合物と、顕色性化合物としてα型の結晶を有するビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホンと式（１）で示される化合物とを含み、必要に応じて、その他の顕色性化合物、増感剤、結合剤、充填剤、及びその他の添加物等の１種若しくは２種以上を含んでもよい。

[0011] 本発明において用いられるα型の結晶を有するビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホンは、特開平１１－２９５４９号に基づき合成で

きる。式（１）で示される化合物は、例えば特開昭６１－８９０９０等に記載の公知の方法で合成でき、または市販品として入手する事もできる。

[0012] 式（１）においてＲは置換若しくは非置換のＣ１～Ｃ１０のアルキル基、置換若しくは非置換のＣ２～Ｃ１０のアルケニル基、又は置換若しくは非置換のアリール基を表す。

[0013] Ｒにおけるアルキル基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル等の直鎖アルキル基（好ましくはＣ１～Ｃ１０）；イソプロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔ－ブチル、イソアミル、ｔ－アミル、イソヘキシル、ｔ－ヘキシル、イソヘプチル、ｔ－ヘプチル、イソオクチル、ｔ－オクチル、２－エチルヘキシル、イソノニル、イソデシル等の分岐鎖アルキル基（好ましくはＣ３～Ｃ１０）；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等の環状アルキル基（好ましくはＣ３～Ｃ７）等が挙げられる。

[0014] Ｒにおけるアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖アルキル基が好ましく、直鎖アルキル基が特に好ましい。中でも、Ｃ１～Ｃ６の直鎖アルキル基が特に好ましい。

[0015] Ｒにおけるアルキル基は置換基を有してもよく、置換基の具体例としては、メトキシ、エトキシ、ｎ－プロポキシ、ｎ－ブトキシ、ｎ－ペントキシ、ｎ－ヘキシロキシ、ｎ－ヘプトキシ、ｎ－オクチロキシ、ｎ－ノニロキシ、ｎ－デシロキシ等の直鎖Ｃ１～Ｃ１０アルコキシ基；イソプロポキシ、イソブトキシ、ｓｅｃ－ブトキシ、ｔ－ブトキシ、イソアミロキシ、ｔ－アミロキシ、イソヘキシロキシ、ｔ－ヘキシロキシ、イソヘプトキシ、ｔ－ヘプトキシ、イソオクチロキシ、ｔ－オクチロキシ、２－エチルヘキシロキシ、イソノニロキシ、イソデシロキシ等のＣ３～Ｃ１０分岐鎖アルコキシ基；シクロプロポキシ、シクロブトキシ、シクロペントキシ、シクロヘキシロキシ、シクロヘプトキシ等のＣ３～Ｃ７環状アルコキシ基；フェノキシ、ナフチロ

キシ、ビフェニロキシ等のＣ６～Ｃ１２アリールオキシ基；フェニル、ナフチル、ビフェニル等のＣ６～Ｃ１２アリール基（これらアリール基は、上記Ｃ１～Ｃ１０の直鎖アルキル基（好ましくはＣ１～Ｃ１０の直鎖アルキル基）及び後述するＣ２～Ｃ１０の直鎖アルケニル基（好ましくはＣ２～Ｃ６直鎖アルケニル基）からなる群から選択される基で置換されているものが好ましい）；ヒドロキシル基；シアノ基；ニトロ基；メチルアミノ、エチルアミノ、ｎ－プロピルアミノ、ｎ－ブチルアミノ、ｎ－ペンチルアミノ、ｎ－ヘキシルアミノ、ｎ－ヘプチルアミノ、ｎ－オクチルアミノ、ｎ－ノニルアミノ、ｎ－デシルアミノ等のモノＣ１～Ｃ１０直鎖アルキルアミノ基；イソプロピルアミノ、イソブチルアミノ、ｓｅｃ－ブチルアミノ、ｔ－ブチルアミノ、イソアミルアミノ、ｔ－アミルアミノ、イソヘキシルアミノ、ｔ－ヘキシルアミノ、イソヘプチルアミノ、ｔ－ヘプチルアミノ、イソオクチルアミノ、ｔ－オクチルアミノ、２－エチルヘキシルアミノ、イソノニルアミノ、イソデシルアミノ等のモノＣ３～Ｃ１０分岐鎖アルキルアミノ基；シクロプロピルアミノ、シクロブチルアミノ、シクロペンチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、シクロヘプチルアミノ等のモノＣ３～Ｃ７環状アルキルアミノ基；ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ－ｎ－プロピルアミノ、ジ－ｎ－ブチルアミノ、ジ－ｎ－ペンチルアミノ、ジ－ｎ－ヘキシルアミノ、ジ－ｎ－ヘプチルアミノ、ジ－ｎ－オクチルアミノ、ジ－ｎ－ノニルアミノ、ジ－ｎ－デシルアミノ等のジＣ１～Ｃ１０直鎖アルキルアミノ基；ジイソプロピルアミノ、ジイソブチルアミノ、ジ－ｓｅｃ－ブチルアミノ、ジ－ｔ－ブチルアミノ、ジイソアミルアミノ、ジ－ｔ－アミルアミノ、ジイソヘキシルアミノ、ジ－ｔ－ヘキシルアミノ、ジイソヘプチルアミノ、ジ－ｔ－ヘプチルアミノ、ジイソオクチルアミノ、ジ－ｔ－オクチルアミノ、ジ－（２－エチルヘキシル）アミノ、ジイソノニルアミノ、ジイソデシルアミノ等のジＣ３～Ｃ１０分岐鎖アルキルアミノ基；ジシクロプロピルアミノ、ジシクロブチルアミノ、ジシクロペンチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、ジシクロヘプチルアミノ等のジＣ３～Ｃ７環状アルキルアミノ等が挙げられる。

[0016] Ｒにおけるアルキル基の置換基としては、Ｃ１～Ｃ６の直鎖アルコキシ基、Ｃ３～Ｃ６の分岐アルコキシ基、ヒドロキシル基またはアミノ基が特に好ましい。

[0017] Ｒにおけるアルケニル基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のアルケニル基が挙げられ、具体的には、ビニル、１－プロペニル、２－プロペニル、アリル、２－ペンテニル、３－ブテニル等の直鎖アルケニル基（好ましくはＣ２～Ｃ１０）；イソプロペニル、１－メチルアリル、３－メチル－２－ブテニル、２－メチル－１－プロペニル等のＣ２～Ｃ６の分岐鎖アルケニル基（好ましくはＣ４～Ｃ１０）；又は２－シクロペンテン－１－イル、３－シクロヘキセン－１－イル等の環状アルケニル基（好ましくはＣ４～Ｃ７）が挙げられる。

Ｒにおけるアルケニル基としては、直鎖又は分岐鎖アルケニル基が好ましく、直鎖アルケニル基が特に好ましい。中でも、Ｃ２～Ｃ６の直鎖アルケニル基が好ましく、Ｃ２～Ｃ４の直鎖アルケニル基が特に好ましい。

Ｒにおけるアルケニル基の置換基としては、上記アルキル基の置換基と同様のものを挙げることができるが、非置換のアルケニル基が好ましい。

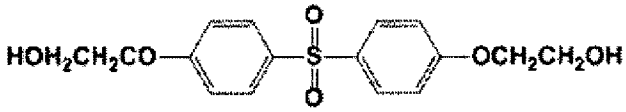
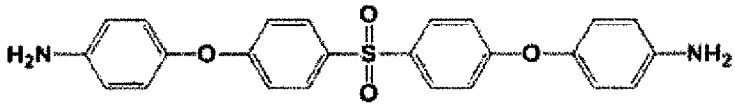
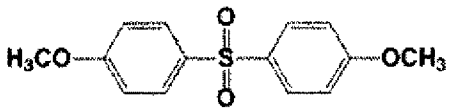
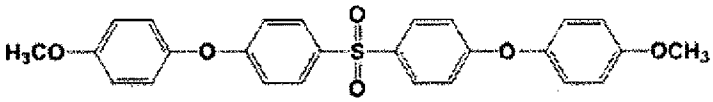
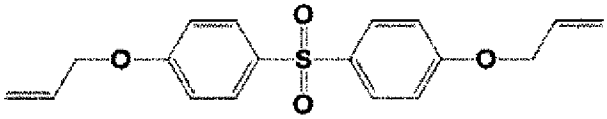
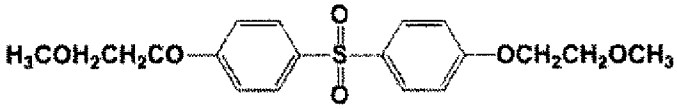
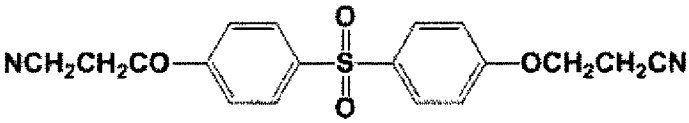
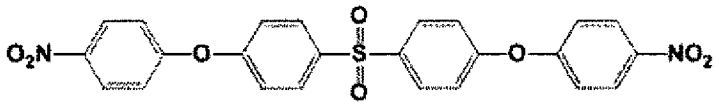
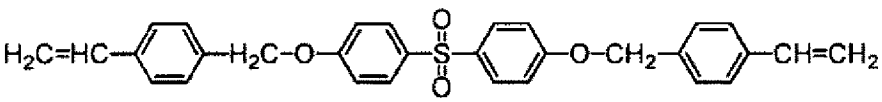
[0018] Ｒにおけるアリール基としては、具体例として、フェニル、ナフチル、ビフェニル等のＣ６～Ｃ１２アリール基が挙げられ、フェニル基が特に好ましい。

[0019] Ｒにおけるアリール基は置換基を有してもよく、置換基としては上述したアルキル基が有してもよい置換基を挙げることができる。

[0020] 上記式（１）で表される化合物の具体例を下記表１に示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

[0021]

[表1]

化合物	構造
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	

[0022] 本発明において用いられる発色性化合物は、特に制限されないが、一般に

感圧記録紙や感熱記録紙に用いられるものであればよく、例えばフルオラン系化合物、トリアリールメタン系化合物、スピロ系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、ラクタム系化合物、フルオレン系化合物等が挙げられる。

[0023] フルオラン系化合物の具体例としては、例えば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－イソブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－［Ｎ－エチル－Ｎ－（３－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－ヘキシルアミノ）－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－（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－テトラヒドロフリルアミノ）－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－（ｐ－クロロアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（ｐ－フルオロアニリノ）フルオラン、３－［Ｎ－エチル－Ｎ－（ｐ－トリル）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－（ｐ－トルイジノ）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－ジエチルアミノ－７－（ｏ－フルオロアニリノ）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－（３，４－ジクロロアニリノ）フルオラン、３－ピロリジノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－エトキシエチルアミノフルオラン、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－クロロフルオラン、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－オクチルフルオラン、３－［Ｎ－エチル－Ｎ－（ｐ－トリル）アミノ］－６－メチル－７－フェネチルフルオラン等が挙げられる。

[0024] トリアリールメタン系化合物の具体例としては、例えば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又はＣＶＬ）、３，３－ビス（ｐ－ジメチルアミノフェニル）フタリド、３－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－３－（１，２－ジメチルアミノインドール－３－イル）フタリド、３－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－３－（２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－３－（２－フェニルインドール－３－イル）フタリド、３，３－ビス（１，２－ジメチルインドール－３－イル）－５－ジメチルアミノフタリド、３，３－ビス（１，２－ジメチルインドール－３－イル）－６－ジメチルアミノフタリド、３，３－ビス（９－エチルカルバゾール－３－イル）－５－ジメチルアミノフタリド、３，３－（２－フェニルインドール－３－イル）－５－ジメチルアミノフタリド、３－ｐ－ジメチルアミノフェニル－３－（１－メチルピロール－２－イル）－６－ジメチルアミノフタリド等が挙げられる。

[0025] スピロ系化合物の具体例としては、例えば３－メチルスピロジナフトピラン、３－エチルスピロジナフトピラン、３，３’－ジクロロスピロジナフトピラン、３－ベンジルスピロジナフトピラン、３－プロピルスピロベンゾピラン、３－メチルナフト－（３－メトキシベンゾ）スピロピラン、１，３，３－トリメチル－６－ニトロ－８’－メトキシスピロ（インドリン－２，２’－ベンゾピラン）等が挙げられる。ジフェニルメタン系化合物の具体例としては、例えばＮ－ハロフェニル－ロイコオーラミン、４，４－ビス－ジメチルアミノフェニルベンズヒドリルベンジルエーテル、Ｎ－２，４，５－トリクロロフェニルロイコオーラミン等が挙げられる。チアジン系化合物の具体例としては、例えばベンゾイルロイコメチレンブルー、ｐ－ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等が挙げられる。ラクタム系化合物の具体例とし

ては、例えばローダミンＢアニリノラクタム、ローダミンＢ－ｐ－クロロアニリノラクタム等が挙げられる。フルオレン系化合物の具体例としては、例えば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、３，６－ビス（ジメチルアミノ）フルオレンスピロ（９，３’）－６’－ピロリジノフタリド、３－ジメチルアミノ－６－ジエチルアミノフルオレンスピロ（９，３’）－６’－ピロリジノフタリド等が挙げられる。これらの発色性化合物は単独もしくは混合して用いられる。

[0026] 本発明において併用可能な顕色性化合物としては、特に制限されないが、一般に感圧記録紙や感熱記録紙に用いられているものであればよく、例えばα－ナフトール、β－ナフトール、ｐ－オクチルフェノール、４－ｔ－オクチルフェノール、ｐ－ｔ－ブチルフェノール、ｐ－フェニルフェノール、１，１－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）プロパン（別名：ビスフェノールＡ又はＢＰＡ）、２，２－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）ブタン、１，１－ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、４，４’－チオビスフェノール、４，４’－シクロ－ヘキシリデンジフェノール、２，２’－ビス（２，５－ジブロム－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、４，４’－イソプロピリデンビス（２－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－クロロフェノール）、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、４－ヒドロキシ－４’－メトキシジフェニルスルホン、２，４’－ジヒドロ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、４－ヒドロキシ－４’－エトキシジフェニルスルホン、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、ビス（４－ヒドロキシフェニル）酢酸メチル、ビス（４－ヒドロキシフェニル）酢酸ブチル、ビス（４－ヒドロキシフェニル）酢酸ベンジル、２，４－ジヒドロキシ－２’－メトキシベンズアニリド等のフェノール性化合物；ｐ－ヒドロキシ安息香酸ベンジル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸エチル

、４－ヒドロキシフタル酸ジベンジル、４－ヒドロキシフタル酸ジメチル、５－ヒドロキシイソフタル酸エチル、３，５－ジ－ｔ－ブチルサリチル酸、３，５－ジ－α－メチルベンジルサリチル酸等の芳香族カルボン酸誘導体；芳香族カルボン酸又はその多価金属塩等が挙げられる。

[0027] 本発明において用いられる増感剤（熱可融性化合物）の具体例としては、例えば動植物性ワックス、合成ワックスなどのワックス類、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸アニリド、ナフタレン誘導体、芳香族エーテル、芳香族カルボン酸誘導体、芳香族スルホン酸エステル誘導体、炭酸又はシュウ酸ジエステル誘導体、ビフェニル誘導体、ターフェニル誘導体、スルホン誘導体等が挙げられ、中でも常温では固体で、融点が６０℃以上のものが好ましく使用される。

[0028] ワックス類の具体例としては、例えば木ろう、カルナウバろう、シェラック、パラフィン、モンタンろう、酸化パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン等が挙げられる。高級脂肪酸としては、例えばステアリン酸、ベヘン酸等が挙げられる。高級脂肪酸アミドとしては、例えばステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、Ｎ－メチルステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、メチロールベヘン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド等が挙げられる。高級脂肪酸アニリドとしては、例えばステアリン酸アニリド、リノール酸アニリド等が挙げられる。ナフタレン誘導体としては、例えば１－ベンジルオキシナフタレン、２－ベンジルオキシナフタレン、１－ヒドロキシナフトエ酸フェニルエステル等が挙げられる。芳香族エーテルとしては、例えば１，２－ジフェノキシエタン、１，４－ジフェノキシブタン、１，２－ビス（３－メチルフェノキシ）エタン、１，２－ビス（４－メトキシフェノキシ）エタン、１，２－ビス（３，４－ジメチルフェニル）エタン、１－フェノキシ－２－（４－クロロフェノキシ）エタン、１－フェノキシ－２－（４－メトキシフェノキシ）エタン、１，２－ジフェノキシメチルベンゼン等が挙げられる。芳香族カルボン酸誘導体としては、例えばｐ－ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、ｐ－ベン

ジルオキシ安息香酸ベンジルエステル、テレフタル酸ジベンジルエステル等が挙げられる。芳香族スルホン酸エステル誘導体としては、例えばｐ－トルエンスルホン酸フェニルエステル、フェニルメシチレンスルホナート、４－メチルフェニルメシチレンスルホナート等が挙げられる。炭酸又はシュウ酸ジエステル誘導体としては、例えば炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジルエステル、シュウ酸ジ（４－クロロベンジル）エステル、シュウ酸ジ（４－メチルベンジル）エステル類が挙げられる。ビフェニル誘導体としては、例えばｐ－ベンジルビフェニル、ｐ－アリルオキシビフェニル等が挙げられ、ターフェニル誘導体としては、例えばｍ－ターフェニル等が挙げられ、スルホン誘導体としては、例えばジフェニルスルホン等が挙げられる。

[0029] 本発明に用いられる結合剤の具体例としては、例えばメチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、セルロース、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、スルホン酸基変性ポリビニルアルコール、シリル基変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、デンプン及びその誘導体、カゼイン、ゼラチン、水溶性イソプレンゴム、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソ（又はジイソ）ブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性の結合剤；並びに（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン／（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン、ポリエステル系ポリウレタン、ポリエーテル系ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン／ブタジエン（ＳＢ）共重合体、カルボキシル化スチレン／ブタジエン（ＳＢ）共重合体、スチレン／ブタジエン／アクリル酸系共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン（ＮＢ）共重合体、カルボキシル化アクリロニトリル／ブタジエン（ＮＢ）共重合体、コロイダルシリカと（メタ）アクリル樹脂の複合体粒子等の疎水性高分子エマルジョン等が挙げられる。

[0030] 本発明に用いられる充填剤の具体例としては、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、クレー、アルミナ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ポリスチレン樹脂、尿素－ホルマリン樹脂等が挙げられる。

[0031] 更に本発明においては上記以外の種々の添加剤を使用することができる。例えばサーマルヘッド磨耗防止、スティッキング防止等の目的でのステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩を使用することができる。また、酸化防止あるいは老化防止効果を付与する為にフェノール誘導体、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等の紫外線吸収剤を使用することができる。また、各種の界面活性剤、消泡剤等を使用してもよい。

[0032] 本発明における感熱記録材料中に含まれる主な各成分の含有率であるが、発色性化合物は通常１～５０重量%、好ましくは５～３０重量%である。顕色性化合物であるα型の結晶を有するビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホンと式（１）で示される化合物の総量は通常１～７０重量%、好ましくは１０～５０重量%である。増感剤は通常１～８０重量%であり、結合剤は通常１～９０重量%であり、充填剤は通常０～８０重量%である。更に、α型の結晶を有するビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホンと式（１）で示される化合物の総量は発色性化合物に対して、通常０．５～２０重量倍であり、好ましくは１～５重量倍の範囲である。また、α型の結晶を有するビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホンと式（１）で示される化合物との重量比は９：１～１：９、好ましくは９：１～５：５、更に好ましくは８：２～６：４である。式（１）の混合比率が４０重量%を超えると添加による改善が見られない場合がある。その他、滑剤、界面活性剤、消泡剤、紫外線吸収剤等は各々任意の割合で通常０～３０重量%の範囲で使用するのが好ましい。本発明の感熱記録材料は、これらの成分以外にも、他の顕色性化合物や増感剤又はその他の添加物を併用しても

よい。

[0033] 次に、本発明の感熱記録材料の調製方法を説明する。本発明に用いられる、発色性化合物、α型の結晶を有するビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、式（１）で示される化合物を、それぞれ別々に結合剤あるいは必要に応じてその他の添加剤等と共にボールミル、アトライター、サンドミル等の分散機にて粉砕、分散化した後（通常、粉砕や分散を湿式で行うときは水を媒体として用いる）、混合して本発明の感熱記録材料の塗布液を調製する事ができる。得られた塗布液を紙（普通紙、上質紙、コート紙等が使用出来る）、プラスチックシート、合成紙等の支持体上に通常乾燥重量で１～２０ｇ／ｍ^{2}になるようにバーコーター、ブレードコーター等により塗布、乾燥して本発明の感熱記録層からなる試料を作製する事ができる。

[0034] また、必要に応じて感熱記録層と支持体の間に中間層を設けたり、感熱記録層上にオーバーコート層（保護層）を設けても良い。中間層、オーバーコート層（保護層）は、例えば前記の結合剤あるいは必要に応じてその他の添加物と共に、感熱記録材料塗布液の調製におけるのと同様に必要に応じて粉砕、分散して中間層用塗布液又はオーバーコート層（保護層）用塗布液とした後、乾燥時の重量で通常０．１～１０ｇ／ｍ^{2}程度となるように塗布し、乾燥することにより設けられる。

実施例

[0035] 本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明がこれらに限定されるものではない。実施例中「部」は重量部、溶液の説明における「％」は重量％である。

[0036] ［実施例１］ （感熱記録層の作製）

表１における化合物７を下記組成でサンドグラインダーを用いて平均粒径が１μｍ以下になるように粉砕、分散化して［Ａ］液を調製した。

[0037] ［Ａ］液:表１における化合物７（特開昭６１－８９０９０号を参照） ２５部

２５％ＰＶＡ水溶液 ２０部

水 ５５部

[0038] 下記組成の混合物をサンドグラインダーを用いて平均粒径が１μｍ以下になるように粉砕、分散化してそれぞれ［Ｂ］液及び［Ｃ］液を調製した。

［Ｂ］液:３－ジブチルアミノ－６－メチル－７-アニリノフルオラン　５部

１５％ＰＶＡ水溶液　４０部

水　２５部

［Ｃ］液:α型結晶のビス(３－アリル－４－ヒドロキシフェニル)スルホン

(特開平１１－２９５４９号を参照)　２５部

２５％ＰＶＡ水溶液　２０部

水　５５部

[0039] 次いで、上記で得られた各液を下記の組成で混合して感熱記録材料の塗布液を調製し、坪量５０ｇ／ｍ^{2}の上質紙上に乾燥時の重量が５ｇ／ｍ^{2}となるように塗布、乾燥して本発明の感熱記録層を有する試料を作製した。

［Ａ］液　７．２部

［Ｂ］液　８．６部

［Ｃ］液　１６．８部

６７％炭酸カルシウム水分散液　９．０部

４８％変性スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス　６．３部

水　５２．１部

[0040] （保護層の形成）

次に下記組成からなる保護層塗布液を前記の感熱記録層上に乾燥時の重量が２ｇ／ｍ^{2}となるように塗布、乾燥して保護層付きの感熱記録層を有する試料を得た。

４０％スチレン／アクリル酸エステル共重合体エマルジョン　１１５部

５％ベントナイト水分散液　１７部

４５％スチレン・アクリル共重合体水性エマルジョン　４４部

３９％ステアリン酸亜鉛水分散液　１０３部

６７％炭酸カルシウム水分散液　１５部

[0041] ［比較例１］

実施例１の［Ｃ］液のα型結晶のビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホンの代わりに特開昭６１－８９０９０号に記載の方法により得られるα型の結晶とは異なるビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホンを使用する以外は実施例１と同様にして比較用の試料を得た。

[0042] ［耐熱性試験］

上記の実施例１及び比較例１で得られた感熱記録材層を有する両試料を、イシダ社製のサーマルプリンター（型式：Ｌ－２０００）で印字し、通常の加熱発色性を確認すると共に、両試料を７０℃の恒温器中に１時間放置した。試験前後の試料の未記録部（地肌）のマクベス反射濃度をマクベス社製のマクベス反射濃度計（型式：ＲＤ－９１４）で測定した。評価結果を下表２及び表３に示す。

尚、試験前後の試料の未記録部のマクベス反射濃度の変化量が少ない程、地肌かぶりが少なく耐熱性に優れていることがわかる。変化量は以下の計算式で求めた。

変化量＝試験後の試料の未記録部のマクベス反射濃度－試験前の試料の未記録部のマクベス反射濃度

[0043] [表2]

	実施例１	比較例１
変化量	０．０２	０．０７

[0044] 表２の結果から耐熱性において、実施例１は比較例１と比べ極めて優れる結果を示した。

[0045] 実施例２～６

実施例１の［Ａ］液に用いられている、表１における化合物７の代わりに、各々、表１における化合物２、化合物３、化合物４、化合物５、化合物１１を用いた以外は実施例１と同様にして、本発明の感熱記録材料を得た。

[0046] 比較例２～６

実施例１の［Ｃ］液のα型結晶のビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェ

ニル）スルホンの代わりに特開昭６１－８９０９０号に記載の方法により得られるα型の結晶とは異なるビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホンを使用する以外は、各々実施例２～６と同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

[0047] 上記実施例２～６及び比較例２～６で得られた感熱記録材料を、実施例１と同様にして耐熱性試験を実施した。結果を下表３に示す。

[表3]

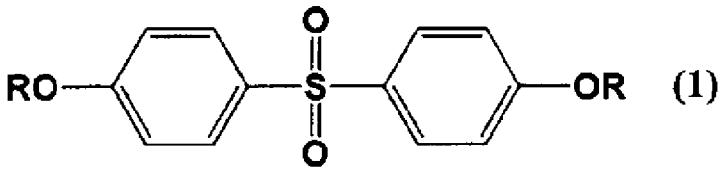
	変化量		変化量
実施例２	０．０２	比較例２	０．０６
実施例３	０．０２	比較例３	０．０５
実施例４	０．０４	比較例４	０．１４
実施例５	０．０２	比較例５	０．０９
実施例６	０．０２	比較例６	０．０６

[0048] 本発明の、発色性化合物、α型の結晶を有するビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン及び式（１）で示される化合物を含有する感熱記録材料は、従来公知のものに比べて発色性に優れ、且つ乾熱及び湿熱に対する未記録部の地肌かぶりが少なく、保存安定性に優れていると言える。

請求の範囲

[請求項1] 発色性化合物、α型の結晶を有するビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン及び下記式（１）で示される化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

[化1]

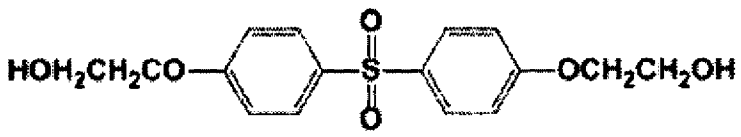


（式１においてＲは置換若しくは非置換のＣ１～Ｃ１０のアルキル基、置換若しくは非置換のＣ２～Ｃ１０のアルケニル基、又は置換若しくは非置換のアリール基を表す）

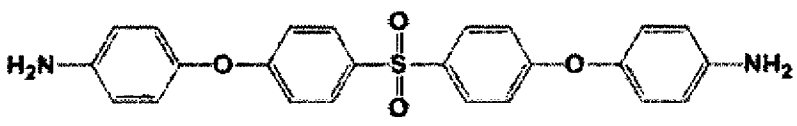
[請求項2] 式（１）のＲは、非置換Ｃ１～Ｃ１０のアルキル基、非置換のアリール基、非置換のＣ２～Ｃ６のアルケニル基、又はヒドロキシル基、アミノ基、Ｃ３～Ｃ１０直鎖アルコキシ基、ニトロ基及びＣ２～Ｃ１０の直鎖アルケニル基から選択される置換基で置換された、Ｃ１～Ｃ１０のアルキル基又はアリール基を表す、請求項１に記載の感熱記録材料。

[請求項3] 式（１）に示す化合物が式（２）乃至式（７）の何れかで示される化合物である、請求項１に記載の感熱記録材料。

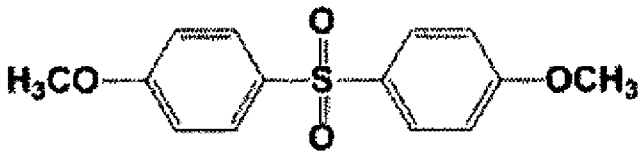
[化2]



[化3]



[化4]



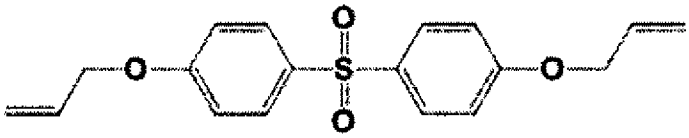
(4)

[化5]



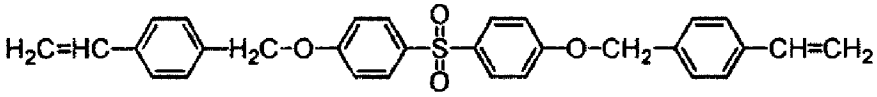
(5)

[化6]



(6)

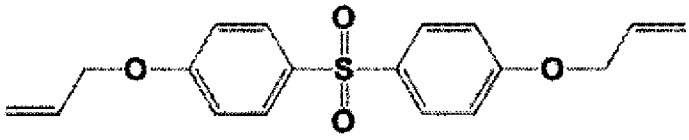
[化7]



(7)

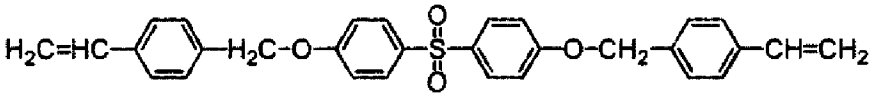
[請求項4] 式（１）で示される化合物が式（６）または式（７）に示される化合物である、請求項１に記載の感熱記録材料。

[化8]



(6)

[化9]



(7)

[請求項5] 式（１）に示す化合物が式（６）に示す化合物である、請求項１に記載の感熱記録材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/051152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B41M5/333(2006.01)i, *B41M5/337*(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)
B41M5/333, B41M5/337

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 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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	JP 11-208122 A (Oji Paper Co., Ltd.), 03 August 1999 (03.08.1999), claim 1; paragraphs [0010], [0026], [0028], [0029] (Family: none)	1
Y	JP 11-29549 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 02 February 1999 (02.02.1999), claims 1, 3; paragraphs [0004], [0009], [0010], [0014], [0030] to [0048] & US 6114282 A & EP 913267 A1 & WO 1998/051511 A1 & DE 69821189 T2 & AU 7236498 A & CA 2260146 A & AU 725956 B & KR 10-2000-0023758 A & CN 1226857 A	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	Date of mailing of the international search report
20 March 2015 (20.03.15)	31 March 2015 (31.03.15)
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/JP2015/051152

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 2008-188926 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 21 August 2008 (21.08.2008), claim 2; paragraphs [0021], [0025], [0040], [0045] (Family: none)	1
Y	JP 2002-79758 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 19 March 2002 (19.03.2002), claim 1; paragraphs [0023] to [0032] (Family: none)	1-5
Y	JP 2005-66881 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 17 March 2005 (17.03.2005), claim 1; paragraphs [0019], [0060], [0065] (Family: none)	1-5
Y	JP 8-175024 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 09 July 1996 (09.07.1996), claim 1; paragraphs [0027], [0034] (Family: none)	1-5
A	JP 61-89090 A (Nicca Chemical Industry Co., Ltd.), 07 May 1986 (07.05.1986), claims; specification, page 2, lower right column, line 2 to page 4, upper right column, line 10 & US 4608580 A & EP 181698 A1 & DE 3567834 D	1-5
A	JP 61-89087 A (Nicca Chemical Industry Co., Ltd.), 07 August 1986 (07.08.1986), claims; specification, page 42, table 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2002-274058 A (Ricoh Co., Ltd.), 25 September 2002 (25.09.2002), claim 1; paragraph [0021] (Family: none)	1-3
A	JP 60-72788 A (Shin Nisso Kako Kabushiki Kaisha), 24 April 1985 (24.04.1985), claims; specification, page 5, upper right column, table 3; page 6, upper right column, line 2 to lower right column, line 8 (Family: none)	1-5
A	JP 8-169180 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 02 July 1996 (02.07.1996), claim 2; paragraph [0076](example 1) (Family: none)	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/051152

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 64-42447 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 14 February 1989 (14.02.1989), claim 1; specification, page 7, lower left column (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５１１５２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B41M5/333(2006.01)i, B41M5/337(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B41M5/333, B41M5/337

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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	JP 11-208122 A（王子製紙株式会社） 1999.08.03,【請求項１】,段落【0010】,【0026】,【0028】,【0029】 （ファミリーなし）	1
Y	JP 11-29549 A（日本化薬株式会社） 1999.02.02,【請求項１】,【請求項３】,段落【0004】,【0009】,【0010】,【0014】,【0030】－【0048】 & US 6114282 A & EP 913267 A1 & WO 1998/051511 A1 & DE 69821189 T2 & AU 7236498 A & CA 2260146 A & AU 725956 B	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	国際調査報告の発送日
２０．０３．２０１５	３１．０３．２０１５

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）　２Ｈ　３１５５
川村　大輔
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	関連する請求項の番号
	& KR 10-2000-0023758 A & CN 1226857 A	
Y	JP 2008-188926 A（日本化薬株式会社） 2008.08.21,【請求項2】, 段落【0021】,【0025】,【0040】,【0045】 （ファミリーなし）	1
Y	JP 2002-79758 A（日本化薬株式会社） 2002.03.19,【請求項1】, 段落【0023】-【0032】（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2005-66881 A（三菱製紙株式会社） 2005.03.17,【請求項1】, 段落【0019】,【0060】,【0065】 （ファミリーなし）	1-5
Y	JP 8-175024 A（三菱製紙株式会社） 1996.07.09,【請求項1】, 段落【0027】,【0034】（ファミリーなし）	1-5
A	JP 61-89090 A（日華化学工業株式会社） 1986.05.07, 特許請求の範囲, 明細書第2頁右下欄第2行-第4頁右上欄第10行 & US 4608580 A & EP 181698 A1 & DE 3567834 D	1-5
A	JP 61-89087 A（日華化学工業株式会社） 1986.08.07, 特許請求の範囲, 明細書第42頁表1（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2002-274058 A（株式会社リコー） 2002.09.25,【請求項1】, 段落【0021】（ファミリーなし）	1-3
A	JP 60-72788 A（新日曹化工株式会社） 1985.04.24, 特許請求の範囲, 明細書第5頁右上欄第3表, 第6頁右上欄第2行-右下欄第8行（ファミリーなし）	1-5
A	JP 8-169180 A（三井東圧化学株式会社） 1996.07.02,【請求項2】, 段落【0076】（実施例1） （ファミリーなし）	1-3
A	JP 64-42447 A（徳山曹達株式会社） 1989.02.14, 請求項1, 明細書第7頁左下欄（ファミリーなし）	1-4