(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3719299号
(P3719299)
(45)発行日　平成17年11月24日(2005.11.24)　(24)登録日　平成17年9月16日(2005.9.16)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C09B 1/28　C09B 1/28
B41M 5/38　B41M 5/26 101K

請求項の数 3　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平9-2889
(22)出願日　平成9年1月10日(1997.1.10)
(65)公開番号　特開平10-195316
(43)公開日　平成10年7月28日(1998.7.28)
審査請求日　平成14年5月24日(2002.5.24)

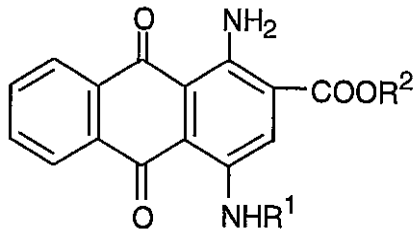
(73)特許権者　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝五丁目３３番８号
(74)代理人　100103997
弁理士　長谷川　曉司
(72)発明者　村田　勇吉
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72)発明者　石田　美織
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社横浜総合研究所内

審査官　吉住　和之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アントラキノン系化合物及び感熱転写シート

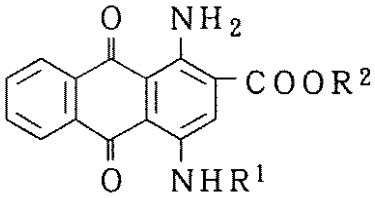
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（Ｉ）
【化１】



（Ｉ）

（式中、R^1 はｎ－ペンチル基又は１－メチルブチル基であり、R^2 は低級アルキル基である。）で表わされるアントラキノン系化合物。
【請求項２】
請求項１記載の一般式（Ｉ）で示されるアントラキノン系化合物を含む色材層を有することを特徴とする感熱転写シート。
【請求項３】
感熱転写記録用色素であることを特徴とする請求項１記載の一般式（Ｉ）で示されるアントラキノン系化合物。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、特に、色素転写型感熱転写記録用シアン色色素として優れた特性を有する、アントラキノン系化合物及びこれを使用した感熱転写シートに関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
従来、プリンター、複写機、ファクシミリなどに於いてカラー記録技術が要望され、電子写真、インクジェット、感熱転写等による技術が検討されている。
感熱転写方式は、装置の保守や操作が容易で、装置や消耗品が安価であるため、他の方法に比べ有利である。
【０００３】
感熱転写方式には、ベースフィルム上に熱溶融性インク層を形成させた転写シートを、熱ヘッドで加熱して、該インクを溶融し、被記録体上に転写記録する溶融転写方式と、ベースフィルム上に熱移行性色素を含有するインク層を形成させた転写シートを、熱ヘッドで加熱して、色素を昇華及び／又は熱拡散させ、被記録体上に転写記録する色素転写方式とがあるが、色素転写方式は熱ヘッドに与えるエネルギーを変えることにより、色素の転写量を制御することができるので、階調記録が容易となり、フルカラー記録には特に有利である。
【０００４】
色素をこの記録方式に適用する場合、色素としては以下のような条件が具備される必要がある。
▲１▼　熱記録ヘッドの作動条件で容易に昇華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、薬品などに対し安定なこと。
▲６▼　合成が容易なこと。
▲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。
このような記録方式に用いられるシアン色色素として、本発明者等は、先に、アントラキノン系色素化合物を提案したが（特開昭５９－２２７９４８、特開昭６０－１３１２９２、特開昭６０－１３１２９４号公報参照）、これらに具体的に記載された色素化合物は、必ずしも十分な性能を有するものではない。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は色素転写型感熱転写記録用の色素として上記の条件を満足し、更に性能の優れたシアン色色素化合物の提供をその目的とするものである。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明者らはアントラキノン系化合物について更に検討を重ねた結果、特定の置換基を有する化合物が類似構造を有する公知の色素に比し、熱転写記録用色素として優れた性能を示すことを知り、本発明を達成した。すなわち、本発明は、下記一般式（Ｉ）
【０００７】
【化２】



（Ｉ）

【０００８】
（式中、R^1 はｎ－ペンチル基又は１－メチルブチル基であり、R^2 は低級アルキル基である。）
で示されるアントラキノン系化合物およびこれを用いた感熱転写シートをその要旨とする。
【０００９】
【発明の実施の形態】
前記一般式（Ｉ）において、R^2 は低級アルキル基を示すが、低級とは、炭素数１～８、好ましくは１～６、更に好ましくは３～６である。
具体的には、R^2はメチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｉ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－オクチル、２－エチルヘキシル等の直鎖または分岐鎖アルキル基である。
【００１０】
本発明に関る前記一般式（Ｉ）で示されるアントラキノン系色素化合物は、例えば、１－アミノ－２－カルボキシ－４－ブロモアントラキノンを（ｎ）ペンチルアミン或は２－アミノペンタンと不活性溶媒中で脱酸剤及び場合により銅触媒の存在下、アミノ置換反応させることにより１－アミノ－２－カルボキシ－４－（ｎ）ペンチルアミノアントラキノン或は１－アミノ－２－カルボキシ－４－（１′－メチルブチル）アミノアントラキノンを得、次に１－アミノ－２－カルボキシ－４－（ｎ）ペンチルアミノアントラキノン或は１－アミノ－２－カルボキシ－４－（１′－メチルブチル）アミノアントラキノンを不活性溶媒中でエステル化することにより、合成することができる。
【００１１】
アミノ置換反応の反応溶媒としては、水或はＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどの有機溶媒を用いることが出来るが、水が好適である。水を溶媒とする場合、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどで原料アントラキノンのカルボキシ基を金属塩にし、溶解させると好都合である。反応温度は５０～１５０℃の範囲で実施できるが、７０～１２０℃で実施するのが有利である。アミンの使用量は理論量より過剰に使用することが反応の促進に有利である。脱酸剤としては、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウムなどが好適であり、それらの使用量は、アラトラキノン化合物に対し１～２倍モルで良い。また、銅触媒としては酢酸銅、硫酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、金属銅などを使用することができ、それらの使用量はアントラキノン化合物に対し、０．５～５重量％程度で良い。反応終了後、塩酸などの酸を加え反応液を弱酸性にすると、目的物が結晶として析出するので、それを濾過して取り出せば良い。
【００１２】
エステル化反応はエステル化剤として対応するトシルエステルを用い、塩基の存在下実施するのが好適である。エステル化反応の溶媒としては、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、ピリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどを用いることができるがクロロベンゼン、オルトジクロロベンゼンなどが好適である。反応温度は５０～２００℃の範囲で実施できるが、８０～１３０℃で実施することが有利である。塩基としては酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウムなどを用いることができる。トシルエステル及び塩基の使用量はアントラキノンに対して１～５倍モルであるが、反応を促進させるため３～５倍モル使用することが望ましい。反応終了後、通常、目的物は結晶として析出するので、それを濾過することにより得ることができるが、目的物の析出を促進させるため、反応終了後、反応液にメタノールなどを添加す

ることが有利である。

【００１３】

目的物は必要に応じて再結晶、カラムクロマトグラフィーなどにより精製することができる。

前記一般式（Ｉ）で示される、本発明のアントラキノン系化合物としては下記表－１に示されるものが具体的に挙げられるが、本発明は下記化合物に限定されるものではない。

【００１４】

【表１】

表　－　１

化合物 No.	一般式（Ｉ）		物　性　値		
	R^1	R^2	分子量	*1 λmax(nm)	融点（℃）
1	$-C_5H_{11}(n)$	$-C_4H_9(n)$	408	663	95～96
2	$-CH(CH_3)C_3H_7(n)$	$-C_4H_9(n)$	408	663	118～119
3	$-C_5H_{11}(n)$	$-C_3H_7(n)$	394	663	131～132
4	$-C_5H_{11}(n)$	$-C_6H_{13}(n)$	436	663	75～76

＊１：λmax はアセトン中での測定値

【００１５】

前記一般式（Ｉ）で示される本発明のアントラキノン系化合物はシアン色色素として優れており、特に感熱転写シートを用いる記録技術の色素として使用した場合、類似構造の色素に比し、優れた性能を有し、特に記録物の色濃度及び耐光性が優れている。本発明で感熱転写とは、この様な転写シートを用いる方式を意味する。

本発明のアントラキノン系色素化合物を感熱転写記録用色素として用いる場合、色素を結着剤と共に媒体中に溶解あるいは微粒子状に分散させることによりインクを調製し、該インクをベースフィルム上に塗布、乾燥し、本発明化合物を含有する色材層を有する転写シートを作製する。

【００１６】

インク調製のための結着剤としては、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及びアクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、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。

【００１７】

インク調製のための媒体としては水の他に、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有機溶剤が挙げられる。

【００１８】

インク中には上記の成分の他に必要に応じて有機、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、粘度調整剤などを添加することができる。

転写シート作製のためのインクを塗布するベースフィルムとしては、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適しているが、それらの厚さとしては３～５０μｍの範囲がよい。

【００１９】

上記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、経済性などを考慮すると特に有利である。しかし、場合によってはポリエチレンテレフタレートフィルムは必ずしも耐熱性が充分でなく、サーマルヘッドの走行性が不十分であるので色材層の反対面に潤滑剤、滑性の高い耐熱性粒子などを含む耐熱性樹脂の層を設け、サーマルヘッドの走行性を改良したものを用いることができる。

【００２０】

インクをベースフィルムに塗布する方法としては、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などを使用して実施することができ、インクの塗布層の厚さは乾燥後０．１～５μｍの範囲となるように塗布すれば良い。

本発明の感熱転写シートは、加熱手段としてサーマルヘッドのみならず赤外線、レーザー光なども利用することができる。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導電発熱フィルムを用いて、通電型染料転写シートとして用いることもできる。

【００２１】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。なお、以下の実施例における色素のＮｏ．は、表－１の化合物Ｎｏ．に対応する。また「部」は「重量部」を意味する。

【００２２】

実施例１

Ｎｏ．１色素化合物の合成

１－アミノ－２－カルボキシ－４－ブロモアントラキノン６．９ｇを水酸化ナトリウム（９６％）０．８３ｇと水１００ｍｌで調製した液中に仕込み、溶解し、その中に、炭酸水素ナトリウム１．４ｇ、ｎ－ペンチルアミン３．５ｇ、酢酸銅０．１ｇを加え、９５～１００℃で４時間反応させた。室温まで冷却後、塩酸を加え、ｐＨ４～５とし、析出した結晶を濾過し、水洗、乾燥して青色結晶の１－アミノ－２－カルボキシ－４－（ｎ）ペンチルアミノアントラキノン６．９ｇを得た。

【００２３】

上で得た１－アミノ－２－カルボキシ－４－（ｎ）ペンチルアミノアントラキノン３．５ｇ、炭酸水素ナトリウム４．３ｇ、ｐ－トルエンスルホン酸（ｎ）ブチルエステル９．８ｇ、ピリジン１．７ｇをクロロベンゼン２０ｍｌ中に仕込み、１００～１０５℃で２時間反応させた。室温まで冷却後、メタノール５０ｍｌを添加し、析出した結晶を濾過し、メタノール及び水で洗浄後、乾燥し、青色の結晶１．５ｇを得た。このものをシリカゲルを担体とし、トルエンを溶媒としてカラムクロマトグラフィーで精製した結果、表－１、Ｎｏ．１の色素に記載した物性を示した。また、このものはマススペクトルで親イオンピークが４０８であり、Ｎｏ．１の色素の分子量に一致した。

【００２４】

実施例２
Ｎｏ．２色素化合物の合成
１－アミノ－２－カルボキシ－４－ブロモアントラキノン１３．８ｇを水酸化ナトリウム（９６％）１．７ｇと水２００ｍｌで調製した液中に仕込み、溶解し、その中に、炭酸水素ナトリウム２．８ｇ、２－アミノペンタン７．０ｇ、酢酸銅０．２ｇを加え、９５～１００℃で１５時間反応させた。室温まで冷却後、塩酸を加え、ｐＨ４～５とし、析出した結晶を濾過し、水洗、乾燥して青色結晶の１－アミノ－２－カルボキシ－４－（１′－メチルブチル）アミノアントラキノン１３ｇを得た。
【００２５】
上で得た１－アミノ－２－カルボキシ－４－（１′－メチルブチル）アミノアントラキノン３．５ｇ、炭酸水素ナトリウム２．２ｇ、ｐ－トルエンスルホン酸（ｎ）ブチルエステル５．６ｇ、ピリジン１．８ｇをクロロベンゼン２０ｍｌ中に仕込み、１００～１０５℃で２時間反応させた。室温まで冷却後、メタノール５０ｍｌを添加し、析出した結晶を濾過し、メタノール及び水で洗浄後、乾燥し、青色の結晶１．８ｇを得た。このものをシリカゲルを担体とし、トルエンを溶媒としてカラムクロマトグラフィーで精製した結果、表－１、Ｎｏ．２の色素に記載した物性を示した。また、このものはマススペクトルで親イオンピークが４０８であり、Ｎｏ．２の色素の分子量に一致した。
【００２６】
実施例３～４
Ｎｏ．３～Ｎｏ．４色素化合物の合成
実施例１で合成した１－アミノ－２－カルボキシ－４－（ｎ）アミルアミノアントラキノンを用い、実施例１と同様の方法でトシルエステル類と反応させ、Ｎｏ．３～Ｎｏ．４の色素化合物を合成した。各々の物性値は表－１に示す通りであり、各々のマススペクトルの親イオンピークは各々の分子量に一致した。
【００２７】
実施例５
Ｎｏ．１色素化合物を使用して以下の転写記録試験を実施した。
ａ）インクの調製

Ｎｏ．１色素	６部
ＡＳ樹脂	１０部
（製品名；デンカＡＳ－Ｓ；電気化学工業株式会社製品）	
メチルエチルケトン	２４部
トルエン	６０部
合　計	１００部

上記組成の混合物をペイントコンディショナーで１０分間処理し、インクの調製を行った。
【００２８】
ｂ）転写シートの作製
ａ）のインクをワイヤバーを用いて背面が耐熱滑性処理のされたポリエチレンテレフタレートフィルム（６μｍ厚）上に塗布、乾燥し（乾燥膜厚約１μｍ）転写シートを得た。なお、ポリエチレンテレフタレートフィルムの耐熱滑性処理は、ポリエチレンテレフタレートフィルムにアクリル樹脂（商品名：ＢＲ－８０；三菱レーヨン株式会社製品）１０部、アミノ変性シリコンオイル（商品名：ＫＦ３９３；信越化学工業株式会社製品）１部、トルエン８９部からなる液を塗布、乾燥（乾燥膜厚約１μｍ）することにより行った。
【００２９】
ｃ）受像体の作製
ポリビニルフェニルアセタール樹脂７０部、塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール共重合樹脂（商品名：エスレックＡ；積水化学工業株式会社製品）３０部、シリコーンワニス（商品名：ＴＳＲ－１６０、固形分濃度６０％；東芝シリコーン株式会社製品）３０部、ヘキサメチレンジイソシアネート化合物（商品名：マイテックＮＹ－７１０Ａ、固形

分濃度７５％；三菱化学株式会社製品）１５部、アミノ変性シリコーン（製品名：ＫＦ３９３；信越化学工業株式会社製品）２．５部、メチルエチルケトン６００部、トルエン６００部からなる液を合成紙（製品名：ユポＦＰＧ１５０；王子油化株式会社製品）にワイヤバーで塗布、乾燥し（乾燥膜厚約５μｍ）、更にオーブン中で８０℃で３０分間処理した。

【００３０】

ｄ）転写記録

上記転写シートのインク塗布面を受像体と重ね、サーマルヘッドを用いて下記条件で記録し、シアン色の記録物を得た。記録物の色濃度はマクベス社製デンシトメーターＴＲ－９２７を用いて測定した。結果を表－２に示した。

記録条件

主走査、副走査の記録密度　　：６ドット／ｍｍ
記録電力　　：０．２Ｗ／ドット
通電時間　　：１３ミリ秒

【００３１】

ｆ）耐光性試験

ｄ）で得られた記録物の耐光性試験をキセノンランプフェードメーター（スガ試験機株式会社製造）を用いて実施し（ブラックパネル温度；６３±２℃）、８０時間照射後の記録物の変退色の程度｛ΔＥ（Ｌ＊ａ＊ｂ＊）｝を測定した。その結果を表－２に示した。

【００３２】

実施例６～８

実施例５の色素化合物の代りにＮｏ．２～Ｎｏ．４の色素化合物を用いて、インクの調製、転写シートの作製、転写記録、耐光性試験を実施例１と同様に実施した。その結果を表－２に示した。

比較例１～５

実施例５の色素化合物の代りに、特開昭５９－２２７９４８、特開昭６０－１３１２９２及び特開昭６０－１３１２９４の各実施例に記載の色素化合物を用いて、インクの調製、転写シートの作製、転写記録、耐光性試験を実施例５と同様に実施した。その結果を表－２に示した。

【００３３】

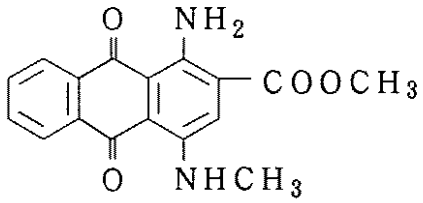
【表２】

表 － 2

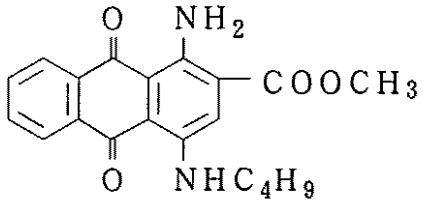
実施例No.	色素 No.	記録物の色濃度	記録物の耐光性（ΔE）
実施例5	No. 1	1．8	8
実施例6	No. 2	1．7	5
実施例7	No. 3	1．8	8
実施例8	No. 4	1．7	7
比較例1	特開昭59－227948 実施例1記載色素	1．3	12
比較例2	特開昭59－227948 実施例3記載色素	1．2	12
比較例3	特開昭60－131292 実施例1記載色素	1．2	11
比較例4	特開昭60－131294 実施例1記載色素	0．8	15
比較例5	特開昭59－227948 実施例5記載色素	1．2	10

【００３４】
表－２から明らかな様に、本発明に係るアントラキノン系色素は、公知の比較例色素に比し、記録物の色濃度及び耐光性に於て優れている。
なお比較例１～５で使用した色素の構造を以下に示した。
【００３５】
【化３】

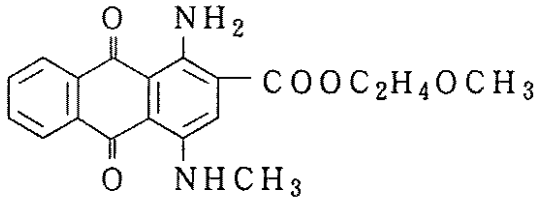
比較例１



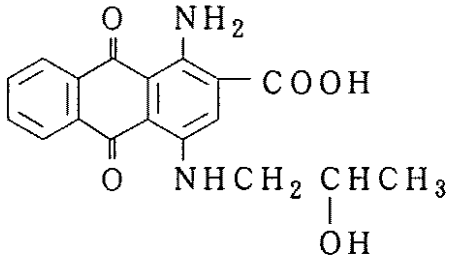
比較例２



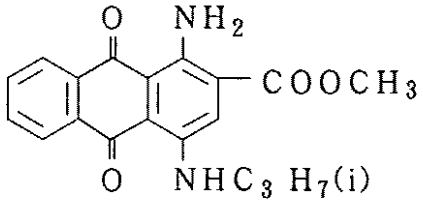
比較例３



比較例４



比較例５



【００３６】

【発明の効果】

本発明のアントラキノン系色素化合物は、シアン色系の新規色素化合物であり、色素転写型感熱転写記録に用いた場合、溶剤に対する溶解性が良好なので、インクの調製が容易であり、また、熱応答性が良好なので、低エネルギーで高い濃度の鮮明なシアン色の記録物を得ることができ、更に記録物の耐光性が良好である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６０－１３１２９２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２３４８９３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－２２７９４８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
CA(STN)
REGISTRY(STN)