



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월21일

(11) 등록번호 10-1668231

(24) 등록일자 2016년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 309/75 (2006.01) *B41M 5/333* (2006.01)
B41M 5/337 (2006.01) *C07C 309/77* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7014350
 (22) 출원일자(국제) 2012년10월31일
 심사청구일자 2014년05월28일
 (85) 번역문제출일자 2014년05월28일
 (65) 공개번호 10-2014-0080557
 (43) 공개일자 2014년06월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/078096
 (87) 국제공개번호 WO 2013/065704
 국제공개일자 2013년05월10일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-239763 2011년10월31일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP60054884 A
 US06440897 B1
 W01996008483 A1
 KR1020130054425 A

(73) 특허권자
 닛뽀세이시가부시키가이샤
 일본국도쿄도기타구오오지1쵸메4-1
 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
 (72) 발명자
 오기노 아키히토
 일본 도쿄도 기타쿠 오지 5쵸메 21방 1고 닛뽀세이
 이시가부시키가이샤 소고겐큐쇼 나이
 미도리카와 요시미
 일본 도쿄도 기타쿠 오지 5쵸메 21방 1고 닛뽀세이
 이시가부시키가이샤 소고겐큐쇼 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

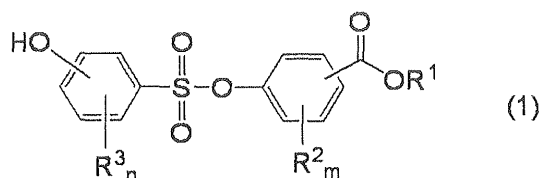
심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 페놀술폰산 아릴 에스테르, 현색제 및 감열 기록 재료

(57) 요약

본 발명은 식 (1) 로 나타내는 화합물을 제공한다.
 및 화상 보존성이 모두 우수한 현색제이다.

식 (1) 로 나타내는 화합물은 저에너지에서의 발색 감도



[식 중, R^1 은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아르알킬기이고,

m 개의 R^2 는 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아르알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 히드록시기, 시아노기, 니트로기, 카르복시기 또는 아미노기이고,

n 개의 R^3 은 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아르알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 히드록시기, 시아노기, 니트로기, 카르복시기 또는 아미노기이고,

m 및 n 은 각각 독립적으로 0 내지 4 의 정수임]

(72) 발명자

사토 유키코

일본 도쿄도 기타쿠 오지 5쵸메 21방 1고 닛뽀세이
시가부시끼가이샤 소고깡큐쇼 나이

이나다 게이이치로

일본 후쿠오카켄 지쿠조군 요시토미마치 오아자고
이와이 955반치 미쓰비시 가가꾸 가부시끼가이샤
나이

히구치 마이

일본 후쿠오카켄 지쿠조군 요시토미마치 히로츠
92-2-201

스가 마모루

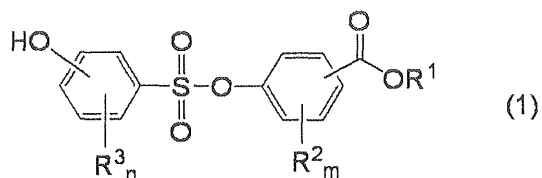
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
미쓰비시 가가꾸 가부시끼가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

식 (1) 로 나타내는 화합물(단, 메틸 5-(((3,5-디클로로-2-히드록시페닐)술포닐)옥시)-3,4-디히드록시벤조에이트를 제외함):



[식 중, R^1 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 8 의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알킬기, 탄소수 2 ~ 8 의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알케닐기, 탄소수 6 ~ 14 의 단고리 또는 축합 고리인 아릴기 또는 탄소수 7 ~ 15 의 아르알킬기이고,

m 개의 R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 8 의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알킬기, 탄소수 2 ~ 8 의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알케닐기, 탄소수 6 ~ 14 의 단고리 또는 축합 고리인 아릴기, 탄소수 7 ~ 15 의 아르알킬기, 탄소수 1 ~ 8 의 직쇄형 또는 분지쇄형 알콕시기, 할로젠 원자, 히드록시기, 시아노기, 니트로기, 카르복시기 또는 아미노기이고,

n 개의 R^3 은 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 8 의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알킬기, 탄소수 2 ~ 8 의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알케닐기, 탄소수 6 ~ 14 의 단고리 또는 축합 고리인 아릴기, 탄소수 7 ~ 15 의 아르알킬기, 탄소수 1 ~ 8 의 직쇄형 또는 분지쇄형 알콕시기, 할로젠 원자, 히드록시기, 시아노기, 니트로기, 카르복시기 또는 아미노기이고,

m 및 n 은 각각 독립적으로 0 내지 4 의 정수임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, $-CO-OR^1$ 가 벤젠 고리의 2-위치 또는 4-위치의 탄소 원자와 결합하고 있는 화합물.

청구항 3

제 1 항에 따른 화합물을 포함하는 감열 기록 재료용 현색제.

청구항 4

지지체, 및 지지체 상에 형성된 감열 기록층을 포함하는 감열 기록 재료로서,

감열 기록층이 무색 또는 옅은 색의 염기성 류코 염료와 염기성 류코 염료를 발색시키기 위한 현색제를 포함하고,

현색제가 제 1 항에 따른 화합물을 포함하는 감열 기록 재료.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 감열 기록층이 제 1 항에 따른 화합물과는 상이한 제 2 현색제를 포함하는 감열 기록 재료.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 제 2 현색제가 비스페놀 술포계 화합물, 비스페놀계 화합물, 우레아계 화합물 및 노볼락형 페놀계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 감열 기록 재료.

청구항 7

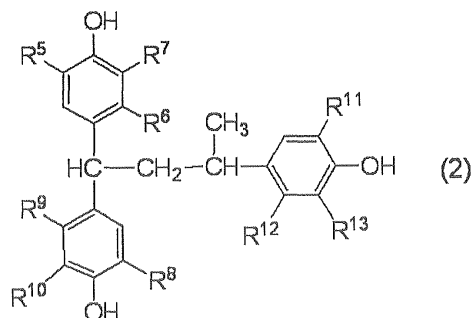
제 4 항에 있어서, 감열 기록층이 1,2-디-(3-메틸페녹시)에탄, 탄소수 10 내지 21 의 지방산 아마이드, β -벤질옥시나프탈렌, 디페닐술폰 및 p-톨루엔술폰아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 증감제를 포함하는 감열 기록 재료.

청구항 8

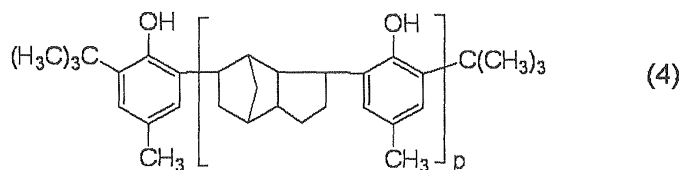
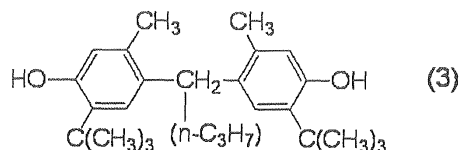
제 4 항에 있어서, 감열 기록층이 힌더드 페놀계 화합물을 포함하는 감열 기록 재료.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 힌더드 페놀계 화합물이 식 (2) 로 나타내는 화합물, 식 (3) 으로 나타내는 화합물 및 식 (4) 로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 감열 기록 재료:



[식 중, R^5 , R^8 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 8 의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알킬기이고, R^6 , R^7 , R^9 , R^{10} , R^{12} 및 R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 8 의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알킬기임]



[식 중, p 는 1 또는 2 임].

청구항 10

제 9 항에 있어서, R^5 , R^8 및 R^{11} 이 tert-부틸기 또는 시클로헥실기이며, R^6 , R^9 및 R^{12} 가 메틸기이고, R^7 , R^{10} 및 R^{13} 이 수소 원자인 감열 기록 재료.

청구항 11

청구항 11은(는) 실정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 식 (1) 중의 -OH 기의 위치가, -OH 기를 갖는 벤젠 고리 내 술폰닐기 (-SO₂-) 가 결합하고 있는 탄소 원자를 1-위치로 했을 경우, 4-위치인 화합물.

청구항 12

청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, m 이 0 또는 1 인 화합물.

청구항 13

청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, n 이 0 또는 1 인 화합물.

청구항 14

청구항 14은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, R^2 가 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 직쇄형 또는 분지쇄형 알콕시기 또는 카르복시기인 화합물.

청구항 15

청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, R^3 가 탄소수 1 ~ 6 의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 직쇄형 또는 분지쇄형 알콕시기 또는 카르복시기인 화합물.

청구항 16

청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서,

R^1 이 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알킬기 또는 탄소수 7 ~ 8 의 아르알킬기이며,

R^2 가 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 직쇄형 또는 분지쇄형 알콕시기 또는 카르복시기이며,

R^3 이 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 직쇄형 또는 분지쇄형 알콕시기 또는 카르복시기이며,

m 및 n 이 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수인 화합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 현색제로서 유용한 페놀술폰산 아릴 에스테르에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 또한 상기 페놀술폰산 아릴 에스테르를 함유하는 현색제 및 감열 기록 재료에도 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 무색 내지 옅은 색의 염기성 (전자 공여성) 류코 염료 (이하 "염료" 라고 약칭하기도 함) 및 염료와 가열했을 때에 반응하여 발색시키는 전자 수용성 현색제 (이하 "현색제" 라고 약칭하기도 함) 를 주성분으로 하는 감열 기록층을 갖는 감열 기록 재료가 널리 실용화되어 있다. 상기 감열 기록 재료에 기록을 실시하기 위해서는, 써멀 헤드 (thermal head) 를 내장한 써멀 프린터 등이 사용된다. 이 감열 기록 방식은, 종래 실용화된 다른 기록 방식에 비해, (a) 기록시에 소음이 없고, (b) 현상 및 정착이 필요하지 않고, (c) 메인テナンス 작업이 자유롭고, (d) 기기가 비교적 저렴하고, (e) 컴팩트하고, (f) 얻어진 이미지의 발색이 매우 선명하다는 것과 같은 특징이 있어 유리하여, 팩시밀리, 컴퓨터의 단말 프린터, 자동 매표기, 계측용 레코더, 옥외 사용 핸드 터미널 등에 광범위하게 사용되고 있다. 최근에는, 이들 기기의 소형화에 의해 소비 전력의 저감을 도모하기 위해, 보다 저에너지에서도 발색 감도가 높고, 백그라운드 흐려짐 (background fog) (보존시의 가열 등에

의한 백지부의 의도하지 않는 발색)이 없고, 화상 보존성이 우수한 재료가 요구되고 있다.

[0003] 발색 감도에 큰 영향을 주는 요소는 감열 기록층을 구성하는 염료 및 현색제 (특히 현색제)의 선택이다. 지금까지, 여러 가지 현색제가 연구되고 있다. 예를 들어, 한때 고감도 현색제로서 기대된 p-히드록시벤조산 벤질은 화상 보존성이 현저하게 낮기 때문에, 현재는 더 이상 사용되지 않는다. 또한, 비스페놀 A (즉, 4,4'-이소프로필리덴디페놀)는 발색 감도가 충분하지 않고 내가소제성 및 내열성 등의 화상 보존성도 만족할 수 있는 것은 아니다. 나아가, 비스페놀 A는 환경 호르몬 활성을 갖기 쉬워, 전세계적으로 사용 금지 경향이 강해지고 있다. 실제로 비스페놀 A를 사용한 감열 기록 재료를 사용 금지로 한 나라도 있다. 이 문제를 해결하기 위해서, 비스페놀 S (즉, 4,4'-디히드록시디페닐술폰)가 현색제로서 사용되는 경우가 있다. 그러나, 비스페놀 S는 용점이 높고 발색 감도가 낮다고 하는 결점을 가진다.

[0004] 또한, 특허문헌 1에는, 치환기(들)를 임의로 갖는 아릴옥시술폰닐기 함유 페놀 유도체를 전자 수용성 화합물 (현색제)로서 사용하는 것이 기재되어 있으며, 아릴기의 치환기로서 염소 원자, 알킬기 등을 언급하고 있다. 그러나, 특허문헌 1에는, 아릴기의 치환기로서 알콕시카르보닐기 또는 카르복시기는 기재되어 있지 않다. 특허문헌 1에 기재되어 있는, 아릴기의 치환기로서 염소 원자 또는 알킬기를 갖는 아릴옥시술폰닐기-함유 페놀 유도체는, 발색 감도는 양호하지만, 백그라운드 흐려짐이 열등하고 백지부와 기록부와의 콘트라스트가 분명하지 않다는 결점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) JP-A-S60-54884

발명의 내용

해결하려는 과제

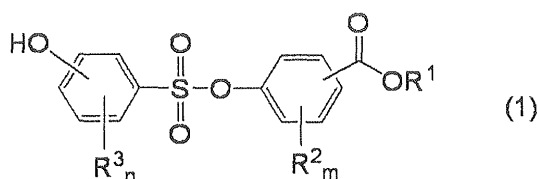
[0006] 최근, 기기의 소형화 등에 의해, 감열 기록 재료 (특히 이것을 구성하는 현색제)에는, 저에너지에서도 양호하게 발색하는 것 (즉, 저에너지에서도 양호한 발색 감도를 나타내는 것)이 요구되고 있다. 그러나, 저에너지에서의 발색 감도가 높은 현색제는, 백그라운드 흐려짐 및 화상 보존성 (내열성, 내가소제성 등)이 열등하다. 한편, 현색제의 백그라운드 흐려짐 및 화상 보존성을 개선하고자 하면, 현색제의 분자량이 커지고 현색제의 용점이 증가한다는 문제, 및 저에너지에서의 발색 감도가 저하한다는 문제가 발생한다. 따라서, 저에너지에서의 발색 감도, 백그라운드 흐려짐 및 화상 보존성 (내열성, 내가소제성 등)의 밸런스가 뛰어난 현색제는 지금까지 존재하지 않았다.

[0007] 본 발명은 상기와 같은 사정에 주목하여 이루어진 것으로서, 그 목적은 저에너지에서의 발색 감도, 백그라운드 흐려짐 및 화상 보존성의 밸런스가 뛰어난 현색제를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 식 (1)로 나타내는 특정 구조의 페놀술폰산 아릴 에스테르가, 저에너지에서의 발색 감도, 백그라운드 흐려짐 및 화상 보존성의 밸런스가 뛰어난 현색제인 것을 알아냈다. 이러한 견지에 근거하는 본 발명은 이하와 같다.

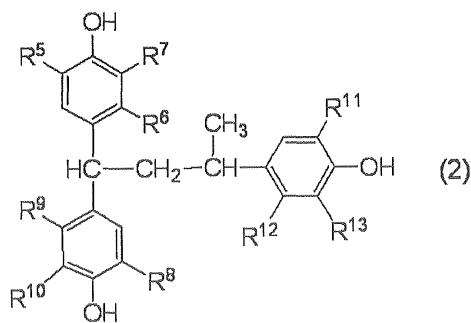
[0009] [1] 식 (1)로 나타내는 화합물.



[0010]

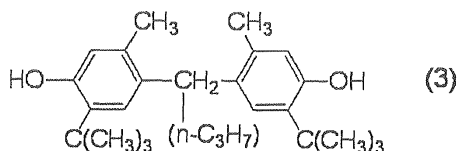
[0011] [식 중, R^1 은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아르알킬기이고,

- [0012] m 개의 R^2 는 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아르알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 히드록시기, 시아노기, 니트로기, 카르복시기 또는 아미노기이고,
- [0013] n 개의 R^3 은 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아르알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 히드록시기, 시아노기, 니트로기, 카르복시기 또는 아미노기이고,
- [0014] m 및 n 은 각각 독립적으로 0 내지 4 의 정수임]
- [0015] [2] $-CO-OR^1$ 가 벤젠 고리의 2-위치 또는 4-위치의 탄소 원자와 결합하고 있는 상기 [1] 의 화합물.
- [0016] [3] 상기 [1] 또는 [2] 의 화합물을 포함하는 감열 기록 재료용 현색제.
- [0017] [4] 지지체 및 지지체 상에 형성된 감열 기록층을 포함하는 감열 기록 재료로서,
- [0018] 감열 기록층이 무색 또는 옅은 색의 염기성 류코 염료와 염기성 류코 염료를 발색시키기 위한 현색제를 포함하고,
- [0019] 현색제가 상기 [1] 또는 [2] 의 화합물을 포함하는 감열 기록 재료.
- [0020] [5] 감열 기록층이 상기 [1] 또는 [2] 의 화합물과는 상이한 제 2 현색제를 포함하는 상기 [4] 의 감열 기록 재료.
- [0021] [6] 제 2 현색제가 비스페놀 술포계 화합물, 비스페놀계 화합물, 우레아계 화합물 및 노볼락형 페놀계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 상기 [5] 의 감열 기록 재료.
- [0022] [7] 감열 기록층이 1,2-디-(3-메틸페녹시)에탄, 탄소수 10 내지 21 의 지방산 아마이드, β -벤질옥시나프탈렌, 디페닐술포 및 p-톨루엔술포아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 증감제를 포함하는 상기 [4] 내지 [6] 중 어느 하나의 감열 기록 재료.
- [0023] [8] 감열 기록층이 힌더드 페놀계 화합물을 포함하는 상기 [4] 내지 [7] 중 어느 하나의 감열 기록 재료.
- [0024] [9] 힌더드 페놀계 화합물이 식 (2) 로 나타내는 화합물, 식 (3) 으로 나타내는 화합물 및 식 (4) 로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 상기 [8] 의 감열 기록 재료.

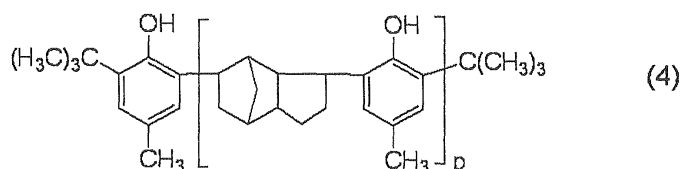


[0025]

- [0026] [식 중, R^5 , R^8 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 알킬기이고, R^6 , R^7 , R^9 , R^{10} , R^{12} 및 R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기임]



[0027]



[0028]

[0029]

[식 중, p 는 1 또는 2 임]

[0030]

[10] R^5 , R^8 및 R^{11} 이 tert-부틸기 또는 시클로헥실기이며, R^6 , R^9 및 R^{12} 가 메틸기이고, R^7 , R^{10} 및 R^{13} 이 수소 원자인 상기 [9] 의 감열 기록 재료.

[0031]

이하, "식 (1) 로 나타내는 화합물" 을 "화합물 (1)" 이라고 약칭하기도 한다. 또한, 다른 식으로 나타내는 화합물도 동일하게 약칭하기도 한다.

발명의 효과

[0032]

현색제로서 본 발명의 화합물 (1) (페놀술폰산 아릴 에스테르) 을 사용하면, 저에너지에서의 발색 감도, 백그라운드 흐려짐 및 화상 보존성 (내열성, 내가소제성 등) 의 밸런스가 뛰어난 감열 기록 재료가 얻어질 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033]

<화합물 (1)>

[0034]

먼저, 본 발명의 화합물 (1) 을 설명한다. 식 (1) 중의 R^1 은 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아르알킬기이다.

[0035]

R^1 의 알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 1 ~ 8, 보다 바람직하게는 1 ~ 6, 더욱 바람직하게는 1 ~ 4 이다. R^1 의 알킬기는, 선형, 분지쇄형 또는 고리형일 수 있다. R^1 의 알킬기는 바람직하게는 선형 또는 분지쇄형이다. 알킬기로서는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, 2-메틸부틸기, 헥실기, 이소헥실기, sec-헥실기, tert-헥실기, 시클로헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 이소옥틸기, sec-옥틸기, tert-옥틸기, 2-에틸헥실기 등을 들 수 있다.

[0036]

R^1 의 알케닐기의 탄소수는, 바람직하게는 2 ~ 8, 보다 바람직하게는 2 ~ 6, 더욱 바람직하게는 2 ~ 4 이다. R^1 의 알케닐기는, 선형, 분지쇄형 또는 고리형일 수 있다. R^1 의 알케닐기는 바람직하게는 선형 또는 분지쇄형이다. 알케닐기로서는, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기, 1-프로페닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1,3-부탄디에닐기, 2-메틸-2-프로페닐기 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 비닐기 및 알릴기가 바람직하다.

[0037]

아릴기는 단고리 또는 축합 고리일 수 있다. R^1 의 아릴기의 탄소수는, 바람직하게는 6 ~ 14, 보다 바람직하게는 6 ~ 10 이다. 아릴기로서는, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기 등을 들 수 있다. 이 중에서도 페닐기가 바람직하다. 또한, 아릴기는, 1 종 이상의 치환기(들)을 가질 수 있다. 아릴기의 치환기로서는, 예를 들어, 알킬기, 알릴기, 히드록시기, 할로젠 원자, 니트로기, 카르복시기, 아미노기 등을 들 수 있다.

[0038]

R^1 의 아르알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 7 ~ 15, 보다 바람직하게는 7 ~ 8 이다. 아르알킬기로서는, 예를 들어, 페닐메틸기 (벤질기), 페닐에틸기 (페네틸기), 디페닐메틸기, 3-페닐프로필기, 2-페닐프로필기, 4-페닐부틸기, 바이페닐메틸기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 벤질기 및 페네틸기가 바람직하다.

[0039]

식 (1) 중의 R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아르알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 히드록시기, 시아노기, 니트로기, 카르복시기 또는 아미노기이다. R^2 및 R^3 의 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 아르알킬기의 설명은 상기와 같다.

- [0040] R^2 또는 R^3 의 알콕시기의 탄소수는, 바람직하게는 1 ~ 8, 보다 바람직하게는 1 ~ 4이다. 알콕시기는, 선형 또는 분지쇄형일 수 있다. 알콕시기로서는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기, 펜톡시기, 이소펜톡시기, 네오펜톡시기, tert-펜톡시기, 헥실옥시기, 이소헥실옥시기 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기 및 tert-부톡시기가 바람직하다.
- [0041] 할로젠 원자로서는, 예를 들어, 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다. 이 중에서도, 염소 원자 및 브롬 원자가 바람직하다.
- [0042] 식 (1) 중의 m 및 n은 각각 독립적으로 0 ~ 4의 정수이다. m 및 n이 0인 경우, 각각 R^2 및 R^3 이 존재하지 않는 것을 의미한다. 또한, m이 2 이상일 때, m개의 R^2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 동일하게, n이 2 이상일 때, n개의 R^3 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. m은, 바람직하게는 0 또는 1이며, 보다 바람직하게는 0이다. n은, 바람직하게는 0 ~ 2의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1이며, 더욱 바람직하게는 0이다.
- [0043] $R^1 \sim R^3$, m 및 n의 조합으로서는,
- [0044] R^1 이 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기 또는 탄소수 7 ~ 8의 아르알킬기이며,
- [0045] m개의 R^2 가 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4의 알콕시기 또는 카르복시기이며,
- [0046] n개의 R^3 이 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4의 알콕시기 또는 카르복시기이며,
- [0047] m 및 n이 각각 독립적으로 0 ~ 2의 정수인 조합이 바람직하고;
- [0048] R^1 이 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기 또는 탄소수 7 ~ 8의 아르알킬기이며,
- [0049] R^2 가 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4의 알콕시기 또는 카르복시기이며,
- [0050] n개의 R^3 이 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4의 알콕시기 또는 카르복시기이며,
- [0051] m이 0 또는 1이며,
- [0052] n이 0 ~ 2의 정수인 조합이 보다 바람직하고;
- [0053] R^1 이 탄소수 1 ~ 6의 알킬기이며,
- [0054] R^2 가 탄소수 1 ~ 6의 알킬기이며,
- [0055] R^3 이 탄소수 1 ~ 6의 알킬기 또는 카르복시기이며,
- [0056] m 및 n이 각각 독립적으로 0 또는 1인 조합이 더욱 더 바람직하고;
- [0057] R^1 이 탄소수 1 ~ 6의 알킬기이며,
- [0058] m 및 n이 0인 조합이 특히 바람직하다.
- [0059] 식 (1) 중의 $-CO-OR^1$ 기의 위치는 $-CO-OR^1$ 기를 갖는 벤젠 고리 내 옥시기(-O-)가 결합하고 있는 탄소 원자를 1-위치로 했을 경우, 바람직하게는 2-위치 또는 4-위치이며, 보다 바람직하게는 2-위치이다. 본 발명에 있어서, 식 (1) 중의 R^2 의 위치에 대해서는 특별히 한정되지 않는다.
- [0060] 식 (1) 중의 $-OH$ 기의 위치는 $-OH$ 기를 갖는 벤젠 고리 내 술폰닐기($-SO_2-$)가 결합하고 있는 탄소 원자를 1-위치로 했을 경우, 바람직하게는 4-위치이다. R^3 의 위치는 바람직하게는 3-위치, 또는 3-위치 및 5-위치이다.
- [0061] 본 발명의 화합물 (1) 중에서도,

[0062] R^1 이 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기이며,

[0063] R^2 가 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기이며,

[0064] n 개의 R^3 이 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 카르복시기이며,

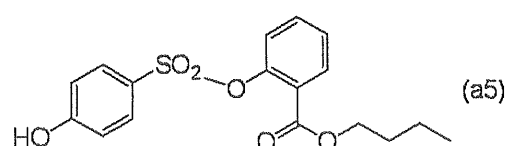
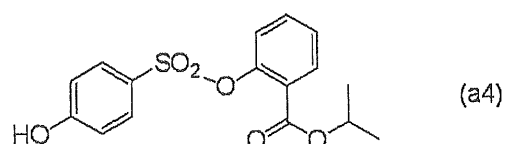
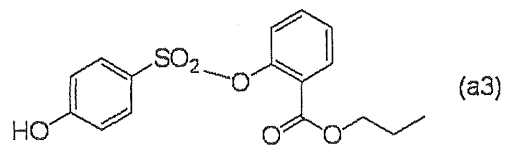
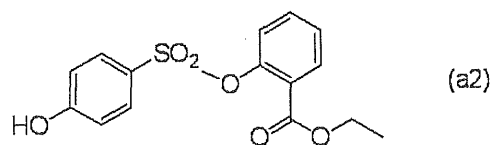
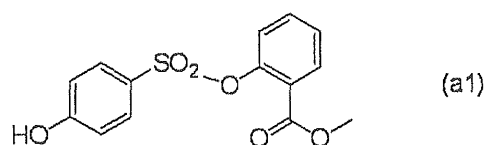
[0065] m 이 0 또는 1 의 정수이며,

[0066] n 이 0 ~ 2 의 정수이며,

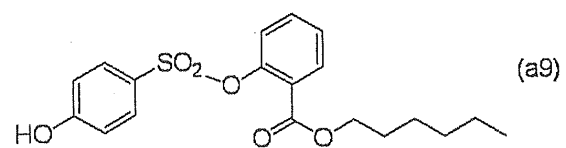
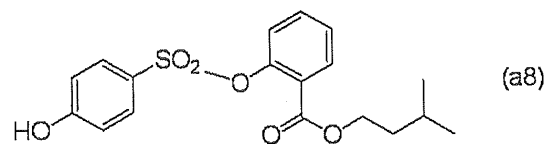
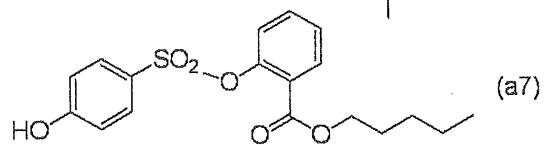
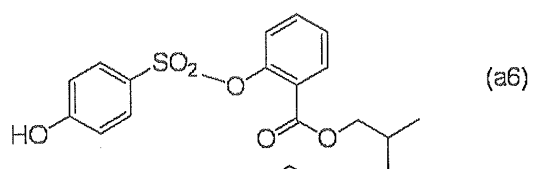
[0067] $-CO-OR^1$ 기를 갖는 벤젠 고리 내 옥시기 ($-O-$) 가 결합하고 있는 탄소 원자를 1-위치로 했을 경우, $-CO-OR^1$ 기의 위치가 2-위치 또는 4-위치이며,

[0068] $-OH$ 기를 갖는 벤젠 고리 내 술폰닐기 ($-SO_2-$) 가 결합하고 있는 탄소 원자를 1-위치로 했을 경우, $-OH$ 기의 위치가 4-위치인 화합물이 바람직하고;

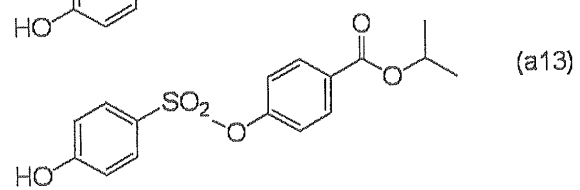
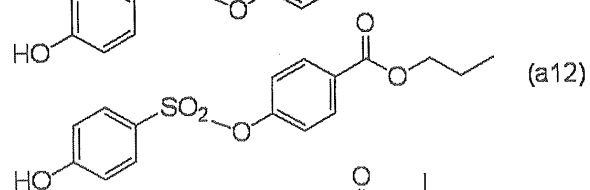
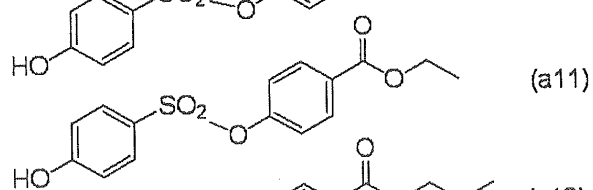
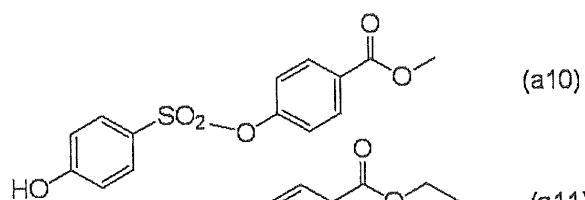
[0069] 이하의 식 (a1) ~ (a26) 으로 나타내는 화합물이 보다 바람직하다.



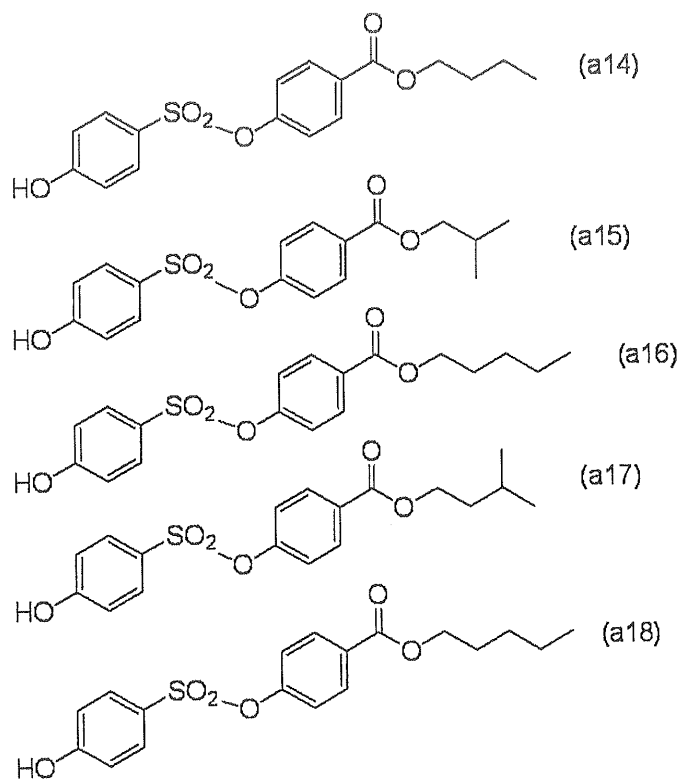
[0070]



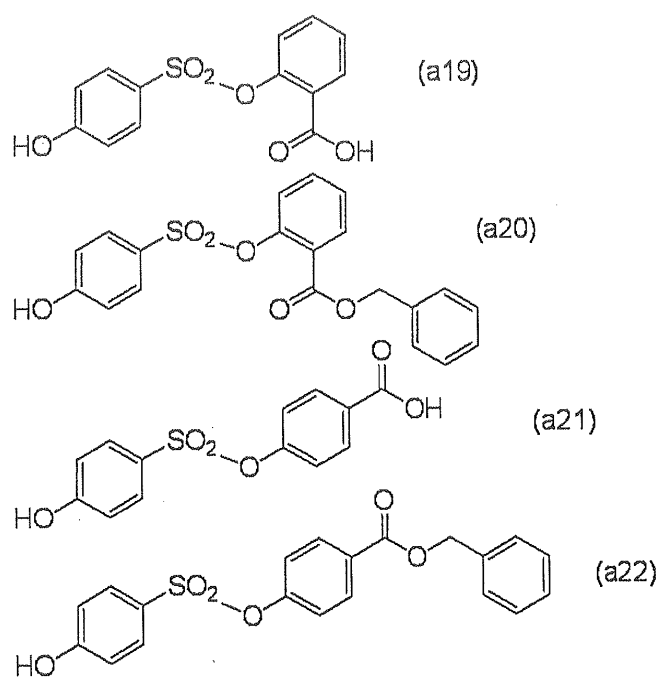
[0071]



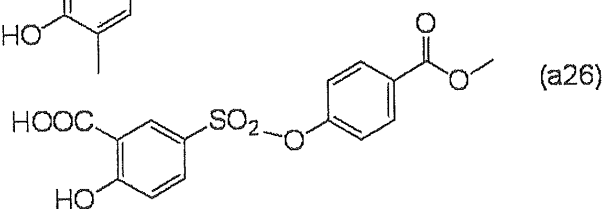
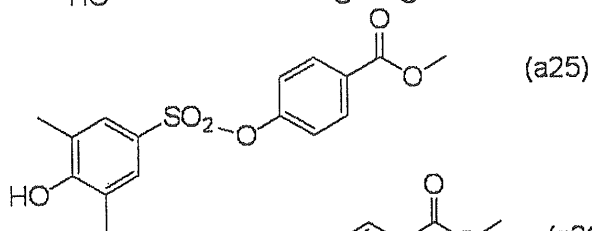
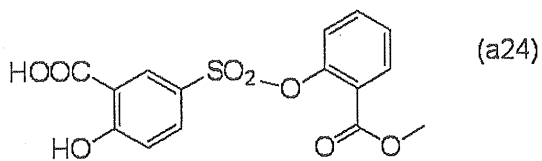
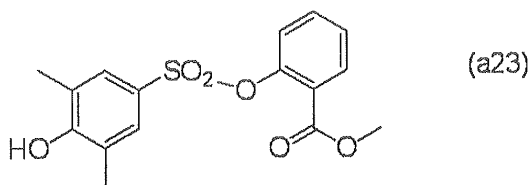
[0072]



[0073]



[0074]



[0075]

[0076]

이들 중에서도, 발색 감도, 백그라운드 흐려짐 및 화상 보존성의 밸런스의 관점으로부터, 화합물 (a1) ~ 화합물 (a5) 및 화합물 (a10) 이 더욱 더 바람직하고, 화합물 (a1) ~ 화합물 (a3) 및 화합물 (a5) 이 특히 바람직하다.

[0077]

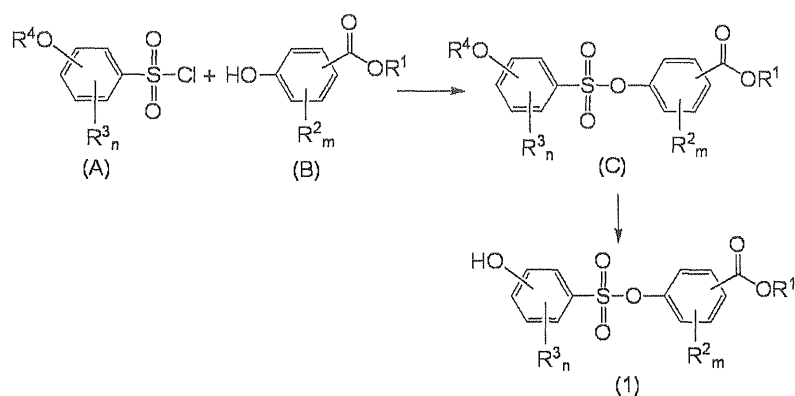
화합물 (1) 의 순도는 이것을 현색제로서 사용하는 경우, 통상 80 면적% 이상, 바람직하게는 90 면적% 이상, 보다 바람직하게는 94 면적% 이상이다. 또한, 여기서의 "면적%" 는 고속 액체 크로마토그래피 분석 결과에 있어서의 "면적%" 를 의미한다.

[0078]

<화합물 (1) 의 제조 방법>

[0079]

본 발명의 화합물 (1) 은, 예를 들어 이하에 나타내는 바와 같이, 식 (A) 로 나타내는 화합물과 식 (B) 로 나타내는 화합물을 반응시켜 식 (C) 로 나타내는 화합물을 제조하고 (에스테르화), 그 다음에 R^4 기를 제거함으로써 (탈보호), 제조할 수 있다.



[0080]

[0081]

화합물 (A) 와 화합물 (B) 의 에스테르화는 공지된 방법 (예를 들어 일본 공개특허공보 2010-53128 에 기재된 방법) 에 준해 실시할 수 있다. R^4 는 히드록시기의 보호기이며, 예를 들어 아세틸기 등을 들 수 있다. 화합물 (C) 의 탈보호도 또한 공지된 방법에 준해 실시할 수 있다.

[0082]

<감열 기록 재료용 현색제>

[0083]

본 발명은 또한 화합물 (1) 을 함유하는 감열 기록 재료용 현색제 (이하 "본 발명의 현색제" 라고 약칭하기도

함)도 제공한다. 화합물 (1)은 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 본 발명의 현색제는, 화합물 (1) 이외의 현색제 (예를 들어, 후술하는 제 2 현색제)를 함유할 수 있다. 본 발명의 현색제 중의 화합물 (1)의 함유량은, 바람직하게는 50 중량% 이상, 보다 바람직하게는 60 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 중량% 이상이다.

[0084] <감열 기록 재료>

[0085] 본 발명은 또한 지지체, 및 지지체 상에 형성된 감열 기록층 (감열 발색층)을 갖는 감열 기록 재료도 제공한다. 본 발명의 감열 기록 재료에서는, 감열 기록층이, 무색 또는 옅은 색의 염기성 (전자 공여성) 류코 염료와 염기성 류코 염료를 발색시키기 위한 현색제를 함유하고, 현색제가 화합물 (1)을 함유한다. 본 발명의 감열 기록 재료에 있어서, 화합물 (1)은, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 감열 기록층 중의 화합물 (1)의 함유량은, 염기성 류코 염료 1 중량부에 대해, 통상 0.1 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 8 중량부, 특히 바람직하게는 1 ~ 5 중량부이다.

[0086] 이하, 감열 기록층을 형성하기 위해서 사용할 수 있는, 화합물 (1) 이외의 성분 (제 2 현색제, 염기성 류코 염료, 증감제, 안정제, 바인더, 가교제, 안료, 활제, 그 밖의 첨가제)을 순서대로 설명한다. 화합물 (1) 이외의 성분은, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 또한, 바인더, 가교제, 안료 등은, 감열 기록층 뿐만 아니라, 본 발명의 감열 기록 재료가 있을 수 있는 감열 기록층 이외의 층 (예를 들어, 후술하는 보호층) 중에도 사용할 수 있다.

[0087] <제 2 현색제>

[0088] 감열 기록층은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 본 발명의 화합물 (1)과는 상이한 제 2 현색제 (바람직하게는 전자 수용성 현색제)를 함유할 수 있다. 제 2 현색제로서는, 종래의 감압 또는 감열 기록지의 분야에 공지된 것은 모두 사용 가능하고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 제 2 현색제는, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 제 2 현색제를 사용하는 경우, 그 사용량은, 화합물 (1) 1 중량부에 대해, 바람직하게는 0.005 ~ 1 중량부, 보다 바람직하게는 0.01 중량부 ~ 0.8 중량부, 더욱 바람직하게는 0.02 중량부 ~ 0.7 중량부이다.

[0089] 제 2 현색제를 사용함으로써, 높은 발색 감도를 유지함과 함께, 내열성, 내습성 및 내수성 등의 화상 보존성이 더욱 향상한 우수한 감열 기록 재료를 제공할 수 있다.

[0090] 본 발명의 제 2 현색제로서는, 비스페놀 술포계 화합물, 비스페놀계 화합물, 우레아계 화합물 및 노볼락형 페놀계 화합물이 바람직하다. 대표적인 현색제의 구체예는 다음과 같다.

[0091] <비스페놀 술포계 화합물>

[0092] 4,4'-디히드록시디페닐술포, 2,4'-디히드록시디페닐술포, 4-히드록시-4'-프로폭시디페닐술포, 4-히드록시-4'-이소프로폭시디페닐술포, 4-히드록시-4'-알릴옥시디페닐술포, 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술포, 4-히드록시페닐-4'-벤질옥시페닐 술포, 3,4-디히드록시페닐-4'-메틸페닐술포, JP-B-3913820 에 기재된 비스페놀 술포 가교형 화합물, 및 JP-B-4004289 에 기재된 비스페놀 술포 유도체.

[0093] <비스페놀계 화합물>

[0094] 4,4'-이소프로필리덴디페놀, 2,2'-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-4-메틸펜탄, JP-B-4216325 에 기재된 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 4,4'-디히드록시디페닐술포이드, 디(4-히드록시-3-메틸페닐)술포이드, 2,2'-티오비스(3-tert-옥틸페놀), 2,2'-티오비스(4-tert-옥틸페놀).

[0095] <우레아계 화합물>

[0096] 4,4'-비스(3-(페녹시카르보닐아미노)메틸페닐)우레이도디페닐술포, JP-B-4601174 에 기재된 N-(p-톨루엔술포닐)-N'-(3-p-톨루엔술포닐옥시페닐)우레아 및 그 유도체, 4,4'-비스(p-톨루엔술포닐아미노카르보닐아미노)디페닐메탄.

[0097] <노볼락형 페놀계 화합물>

[0098] WO 02/098674 에 기재된 페놀-포르말린 축합물.

[0099] <그 외>

- [0100] 활성 백토, 아타폴자이트, 콜로이달 실리카, 규산 알루미늄 등의 무기 산성 물질, 히드로퀴논 모노벤질 에테르, 4-히드록시벤조산 벤질, 일본 공개특허공보 평8-59603 에 기재된 아미노벤젠술폰아미드 유도체, 비스(4-히드록시페닐티오에톡시)메탄, 1,5-디(4-히드록시페닐티오)-3-옥사펜탄, 비스(p-히드록시페닐)아세트산부틸, 비스(p-히드록시페닐)아세트산메틸, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,4-비스[α -메틸- α -(4'-히드록시페닐)에틸]벤젠, 1,3-비스[α -메틸- α -(4'-히드록시페닐)에틸]벤젠, WO 02/081229호 또는 일본 공개특허공보 2002-301873 에 기재된 화합물, N,N'-디-m-클로로페닐티오우레아 등의 티오우레아 화합물, p-클로로벤조산, 갈산 스테아릴, 비스[4-(옥틸옥시카르보닐아미노)살리실산 아연] 2 수화물, 4-[2-(p-메톡시페녹시)에틸옥시]살리실산, 4-[3-(p-톨릴술포닐)프로필옥시]살리실산, 5-[p-(2-p-메톡시페녹시에톡시)쿠밀]살리실산의 방향족 카르복실산, 및 이들의 방향족 카르복실산의 아연, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘, 티탄, 망간, 주석, 니켈 등의 다가 금속염과의 염; 티오시안산 아연 안티피린 착물, 테레프탈알데히드산과 다른 방향족 카르복실산과의 복합 아연 염, 일본 공개특허공보 평10-258577 에 기재된 고급 지방산 금속 복염 및 다가 히드록시 방향족 화합물 등의 금속 킬레이트 착물 등.
- [0101] 상기 서술한 제 2 현색제 중에서, 4,4'-디히드록시디페닐술폰, 2,4'-디히드록시디페닐술폰, 4-히드록시-4'-프로폭시디페닐술폰, 4-히드록시-4'-이소프로폭시디페닐술폰, 4-히드록시-4'-알릴옥시디페닐술폰, 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술폰, 4,4'-이소프로필렌디페놀, 2,2'-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, JP-B-3913820 에 기재된 디페닐술폰 가교형 화합물, JP-B-4004289 에 기재된 디페닐술폰 유도체, WO 02/098674 에 기재된 페놀-포르말린 축합물, 4,4'-비스(3-(페녹시카르보닐아미노)메틸페닐우레이도)디페닐술폰, JP-B-4601174 에 기재된 N-(p-톨루엔술포닐)-N'-(3-p-톨루엔술포닐옥시페닐)우레아 및 그 유도체가 바람직하고, 4,4'-디히드록시디페닐술폰, 2,4'-디히드록시디페닐술폰, 4-히드록시-4'-프로폭시디페닐술폰, 4-히드록시-4'-이소프로폭시디페닐술폰, 4-히드록시-4'-알릴옥시디페닐술폰, 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술폰, JP-B-3913820 에 기재된 비스페놀 술폰 가교형 화합물, JP-B-4004289 에 기재된 비스페놀 술폰 유도체가 보다 바람직하다. 이들을 사용하면, 감열 기록재료의 발색 감도를 유지하면서, 화상 보존성 (내열성, 내가소제성, 내습성, 내수성) 등을 향상시킬 수 있다.
- [0102] <염기성 류코 염료>
- [0103] 무색 내지 옅은 색의 염기성 (전자 공여성) 류코 염료로서는, 종래의 감압 또는 감열 기록지 분야에서 공지된 것은 모두 사용 가능하다. 특별히 제한되는 것은 아니지만, 트리페닐메탄계 류코 염료, 플루오란계 류코 염료, 플루오렌계 류코 염료, 디비닐계 류코 염료 등이 바람직하다. 이하에 대표적인 무색 내지 옅은 색의 염료 (염료 전구체) 의 구체예를 나타낸다. 이들 염료 (염료 전구체) 는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0104] <트리페닐메탄계 류코 염료>
- [0105] 3,3-비스(p-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드 [별명, 크리스탈 바이올렛 락톤]; 3,3-비스(p-디메틸아미노페닐)프탈리드 [별명 말라카이트 그린 락톤]
- [0106] <플루오란계 류코 염료>
- [0107] 3-디에틸아미노-6-메틸플루오란; 3-디에틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(o,p-디메틸아닐리노)플루오란; 3-디에틸아미노-6-메틸-7-클로로플루오란; 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(m-트리플루오로메틸아닐리노)플루오란; 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(o-클로로아닐리노)플루오란; 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(p-클로로아닐리노)플루오란; 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(o-플루오로아닐리노)플루오란; 3-디에틸아미노-6-메틸-7-(m-메틸아닐리노)플루오란; 3-디에틸아미노-6-메틸-7-옥틸아닐리노플루오란; 3-디에틸아미노-6-메틸-7-옥틸아미노플루오란; 3-디에틸아미노-6-메틸-7-벤질아미노플루오란; 3-디에틸아미노-6-메틸-7-디벤질아미노플루오란;
- [0108] 3-디에틸아미노-6-클로로-7-메틸플루오란; 3-디에틸아미노-6-클로로-7-아닐리노플루오란; 3-디에틸아미노-6-클로로-7-p-메틸아닐리노플루오란; 3-디에틸아미노-6-에톡시에틸-7-아닐리노플루오란; 3-디에틸아미노-7-메틸플루오란; 3-디에틸아미노-7-클로로플루오란; 3-디에틸아미노-7-(m-트리플루오로메틸아닐리노)플루오란; 3-디에틸아미노-7-(o-클로로아닐리노)플루오란; 3-디에틸아미노-7-(p-클로로아닐리노)플루오란; 3-디에틸아미노-7-(o-플루오로아닐리노)플루오란; 3-디에틸아미노벤조[a]플루오란;
- [0109] 3-디에틸아미노벤조[c]플루오란; 3-디부틸아미노-6-메틸-플루오란; 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 3-디부틸아미노-6-메틸-7-(o,p-디메틸아닐리노)플루오란; 3-디부틸아미노-6-메틸-7-(o-클로로아닐리노)플루오란; 3-디부틸아미노-6-메틸-7-(p-클로로아닐리노)플루오란; 3-디부틸아미노-6-메틸-7-(o-플루오로아닐리노)플루오란; 3-디부틸아미노-6-메틸-7-(m-트리플루오로메틸아닐리노)플루오란;

노)플루오란; 3-디부틸아미노-6-메틸-클로로플루오란; 3-디부틸아미노-6-에톡시메틸-7-아닐리노플루오란; 3-디부틸아미노-6-클로로-7-아닐리노플루오란; 3-디부틸아미노-6-메틸-7-p-메틸아닐리노플루오란; 3-디부틸아미노-7-(o-클로로아닐리노)플루오란; 3-디부틸아미노-7-(o-플루오로아닐리노)플루오란; 3-디-펜틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 3-디-펜틸아미노-6-메틸-7-(p-클로로아닐리노)플루오란; 3-디-펜틸아미노-7-(m-트리플루오로메틸아닐리노)플루오란; 3-디-펜틸아미노-6-클로로-7-아닐리노플루오란; 3-디-펜틸아미노-7-(p-클로로아닐리노)플루오란; 3-피페리디노-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 3-피페리디노-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 3-(N-메틸-N-프로필아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 3-(N-메틸-N-시클로헥실아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 3-(N-에틸-N-시클로헥실아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 3-(N-에틸-N-자일릴아미노)-6-메틸-7-(p-클로로아닐리노)플루오란; 3-(N-에틸-p-톨루이디노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 3-(N-에틸-N-이소아밀아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 3-(N-에틸-N-이소아밀아미노)-6-클로로-7-아닐리노플루오란; 3-(N-에틸-N-테트라히드로푸르푸릴아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 3-(N-에틸-N-이소부틸아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 3-(N-에틸-N-에톡시프로필아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 3-시클로헥실아미노-6-클로로플루오란; 2-(4-옥사헥실)-3-디메틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 2-(4-옥사헥실)-3-디에틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 2-(4-옥사헥실)-3-디프로필아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란; 2-메틸-6-p-(p-디메틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란; 2-메톡시-6-p-(p-디메틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란; 2-클로로-3-메틸-6-p-(p-페닐아미노페닐)아미노아닐리노플루오란; 2-클로로-6-p-(p-디메틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란; 2-니트로-6-p-(p-디에틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란; 2-아미노-6-p-(p-디에틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란; 2-디에틸아미노-6-p-(p-디에틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란; 2-페닐-6-메틸-6-p-(p-페닐아미노페닐)아미노아닐리노플루오란; 2-벤질-6-p-(p-페닐아미노페닐)아미노아닐리노플루오란; 2-히드록시-6-p-(p-페닐아미노페닐)아미노아닐리노플루오란; 3-메틸-6-p-(p-디메틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란; 3-디에틸아미노-6-p-(p-디에틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란; 3-디에틸아미노-6-p-(p-디부틸아미노페닐)아미노아닐리노플루오란; 2,4-디메틸-6-[(4-디메틸아미노)아닐리노]플루오란

[0110] <플루오렌계 류코 염료>

[0111] 3,6,6'-트리스(디메틸아미노)스피로[플루오렌-9,3'-프탈리드]; 3,6,6'-트리스(디에틸아미노)스피로[플루오렌-9,3'-프탈리드]

[0112] <디비닐계 류코 염료>

[0113] 3,3-비스[2-(p-디메틸아미노페닐)-2-(p-메톡시페닐)에테닐]-4,5,6,7-테트라브로모프탈리드; 3,3-비스[2-(p-디메틸아미노페닐)-2-(p-메톡시페닐)에테닐]-4,5,6,7-테트라클로로프탈리드; 3,3-비스[1,1-비스(4-피롤리디노페닐)에틸렌-2-일]-4,5,6,7-테트라브로모프탈리드; 3,3-비스[1-(4-메톡시페닐)-1-(4-피롤리디노페닐)에틸렌-2-일]-4,5,6,7-테트라클로로프탈리드

[0114] <그 밖의 류코 염료>

[0115] 3-(4-디에틸아미노-2-에톡시페닐)-3-(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)-4-아자프탈리드; 3-(4-디에틸아미노-2-에톡시페닐)-3-(1-옥틸-2-메틸인돌-3-일)-4-아자프탈리드; 3-(4-시클로헥실에틸아미노-2-메톡시페닐)-3-(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)-4-아자프탈리드; 3,3-비스(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)프탈리드; 3,6-비스(디에틸아미노)플루오란-8-(3'-니트로)아닐리노락탐; 3,6-비스(디에틸아미노)플루오란-8-(4'-니트로)아닐리노락탐; 1,1-비스[2',2',2'',2''-테트라키스(p-디메틸아미노페닐)-에테닐]-2,2-디니트릴에탄; 1,1-비스[2',2',2'',2''-테트라키스(p-디메틸아미노페닐)-에테닐]-2-β-나프토일에탄; 1,1-비스[2',2',2'',2''-테트라키스(p-디메틸아미노페닐)에테닐]-2,2-디아세틸에탄; 비스[2,2,2',2'-테트라키스(p-디메틸아미노페닐)에테닐]-메틸말론산 디메틸 에스테르.

[0116] <증감제>

[0117] 본 발명에서는, 공지된 증감제를 사용할 수 있다. 증감제로서는 특별히 한정은 없지만, 예를 들어, 1,2-디(3-메틸페녹시)에탄, β-벤질옥시나프탈렌, 탄소수 10 ~ 21 의 지방산 아마이드 (예를 들어, 스테아르산 아마이드, 팔미트산 아마이드 등), 방향족 술폰아מיד (예를 들어, 벤젠술폰아מיד, m-톨루엔술폰아מיד, o-톨루엔술폰아מיד, p-톨루엔술폰아מיד, 2-에틸벤젠술폰아מיד, 3-에틸벤젠술폰아מיד, 4-에틸벤젠술폰아מיד, 2-프로필벤젠술폰아מיד, 3-프로필벤젠술폰아מיד, 4-프로필벤젠술폰아מיד, 2-이소프로필벤젠술폰아מיד, 3-이소프로필벤젠술폰아מיד, 4-이소프로필벤젠술폰아מיד, 2-클로로벤젠술폰아מיד, 3-클로로벤젠술폰아מיד, 4-클로로벤젠술폰아מיד, 2-브로모벤젠술폰아מיד, 3-브로모벤젠술폰아מיד, 4-브로모벤젠술폰아מיד, 2-메톡시벤젠술폰아מיד, 3-메톡시벤젠술폰아מיד, 4-메톡시벤젠술폰아מיד, 2-에톡시벤젠술폰아מיד, 3-에톡시벤젠술폰아מיד, 4-에톡시벤

젠술폰아미드, 2,3-디클로로벤젠술폰아미드, 3,4-디클로로벤젠술폰아미드, 2,5-디클로로벤젠술폰아미드, 4-브로모-2-메톡시벤젠술폰아미드, 5-브로모-2-메톡시벤젠술폰아미드 등), 에틸렌비스아미드, 몬탄산 왁스, 폴리에틸렌 왁스, p-벤질바이페닐, 디페닐술폰, 4-비페닐-p-톨릴 에테르, m-터페닐, 1,2-디페녹시에탄, 옥살산 디벤질, 옥살산 디(p-클로로벤질), 옥살산 디(p-메틸벤질), 테레프탈산 디벤질, p-벤질 옥시벤조산 벤질, 디-p-톨릴 카보네이트, 페닐- α -나프틸 카보네이트, 1,4-디에톡시나프탈렌, 1-히드록시-2-나프토산 페닐에스테르, o-자일렌-비스(페닐 에테르), 4-(m-메틸페녹시메틸)바이페닐, 4,4'-에틸렌디옥시-비스-벤조산 디벤질 에스테르, 디벤조일 옥시메탄, 1,2-디(3-메틸페녹시)에틸렌, 비스[2-(4-메톡시-페녹시)에틸]에테르, p-니트로벤조산메틸, p-톨루엔술폰산페닐 등을 이용할 수 있다. 이 중에서도, 1,2-디(3-메틸페녹시)에탄, β -벤질옥시나프탈렌, 탄소수 10 ~ 21 의 지방산 아미드 (예를 들어, 스테아르산 아미드, 팔미트산 아미드 등), 디페닐술폰 및 p-톨루엔술폰 아미드가 바람직하고, 1,2-디(3-메틸페녹시)에탄, 디페닐술폰 및 p-톨루엔술폰아미드가 보다 바람직하고, 저에너지에서도 높은 발색 감도를 나타내는 1,2-디(3-메틸페녹시)에탄이 특히 바람직하다. 이들 증감제는, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 특히, 1,2-디(3-메틸페녹시)에탄과 p-톨루엔술폰아미드 또는 디페닐술폰을 병용하면, 한층 더 내가소제성 및 내열성이 향상된다. 증감제를 사용하는 경우, 그 사용량은, 염기성 류코 염료 1 중량부에 대해, 통상 0.1 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 8 중량부, 특히 바람직하게는 1 ~ 5 중량부이다.

[0118] <안정제>

[0119] 본 발명에 있어서, 감열 기록 재료의 화상 보존성을 향상시키기 위해 안정제를 사용할 수 있다. 안정제란, 화상의 보존성을 향상시키는 효과가 있는 것을 말한다. 안정제로서는, 예를 들어, 힌더드 페놀계 화합물, UV 흡수제 (예를 들어, 벤조페논계 화합물, 트리아졸계 화합물), 산화 방지제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 힌더드 페놀계 화합물이, 기록부의 화상 보존성 (내열성, 내습성, 내수성, 내가소제성 등) 을 향상시키는 점 및 기록부의 퇴색 (즉, 장기 보관에 의한 시간 경과적 소색) 을 개선시키는 점에서 바람직하다. 이하, 힌더드 페놀계 화합물에 대해 설명한다.

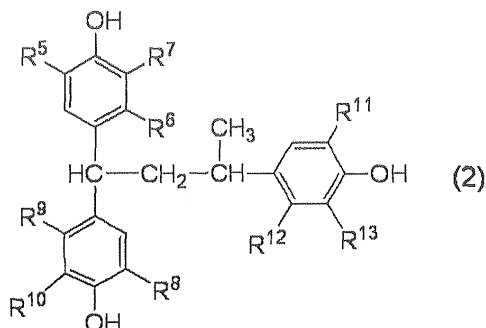
[0120] <힌더드 페놀계 화합물>

[0121] 힌더드 페놀계 화합물은, 1 분자 중에, 통상 1 개 이상 15 개 이하, 바람직하게는 2 개 이상 6 개 이하의 히드록시페닐기를 갖는 화합물이다. 힌더드 페놀계 화합물의 분자량은, 통상 200 이상 2000 이하, 바람직하게는 250 이상 1800 이하, 보다 바람직하게는 300 이상 1500 이하이다. 힌더드 페놀계 화합물의 융점은, 바람직하게는 100 °C 이상 300 °C 이하이다.

[0122] 게다가, 힌더드 페놀계 화합물에 포함되는 히드록시페닐기 중 적어도 1 개에 있어서, 페놀성 수산기의 위치를 1-위치로 했을 경우, 2-위치 또는 6-위치의 탄소 원자가 수소 원자와 결합하고 있는 것 (즉, 2-위치 또는 6-위치에 치환기가 존재하지 않는 것) 이 바람직하다.

[0123] 힌더드 페놀계 화합물로서는, 예를 들어 JP-B-S39-4469 또는 JP-A-S56-40629 에 기재되어 있는 트리스(히드록시페닐)알칸, 1,1,3-트리스-치환 부탄계 화합물 등을 들 수 있다.

[0124] 힌더드 페놀계 화합물로서는, 식 (2) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.



[0125]

[0126] [식 중, R^5 , R^8 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 알킬기이고,

[0127] R^6 , R^7 , R^9 , R^{10} , R^{12} 및 R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기임]

[0128] $R^5 \sim R^{13}$ 의 알킬기는, 선형, 분지쇄형 또는 고리형일 수 있다. $R^5 \sim R^{13}$ 의 알킬기의 구체예로서는, R^1 의

알킬기의 구체예를 들 수 있다. $R^5 \sim R^{13}$ 의 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 8 이다. R^5, R^8 또는 R^{11} 의 알킬기의 탄소수는, 보다 바람직하게는 1 ~ 6 이다. $R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{12}$ 또는 R^{13} 의 알킬기의 탄소수는, 보다 바람직하게는 1 ~ 5 이다.

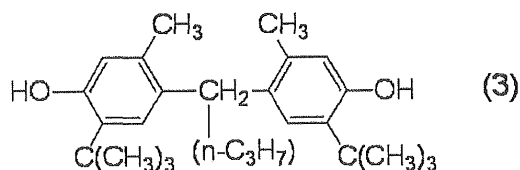
[0129] $R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{12}$ 및 R^{13} 이 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5의 알킬기인 조합이 바람직하다.

또한, R^6, R^9 및 R^{12} 가 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5의 알킬기이며, R^7, R^{10} 및 R^{13} 중 적어도 1개가 수소 원자인 조합이 보다 바람직하다.

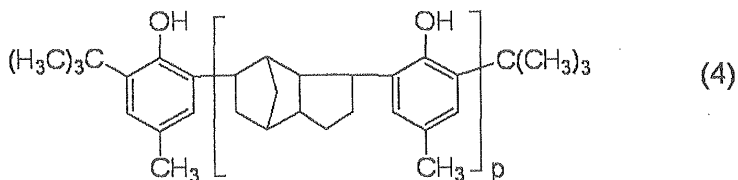
[0130] R^5, R^8 및 R^{11} 이 같거나, 또는 R^6, R^9 및 R^{12} 가 같거나, 또는 R^7, R^{10} 및 R^{13} 이 같은 것이 바람직하다. R^5, R^8 및 R^{11} 이 같고, 또한 R^6, R^9 및 R^{12} 가 같고, 또한 R^7, R^{10} 및 R^{13} 이 같은 것이 보다 바람직하다. 또한, R^5, R^8 및 R^{11} 이 tert-부틸기 또는 시클로헥실기이며, R^6, R^9 및 R^{12} 가 메틸기이며, R^7, R^{10} 및 R^{13} 이 수소 원자인 것이 더욱 바람직하다.

[0131] R^5, R^8 및 R^{11} 이 tert-부틸기이며, R^6, R^9 및 R^{12} 가 메틸기이며, R^7, R^{10} 및 R^{13} 이 수소 원자인 화합물 (2)로서는, 예를 들어, ADEKA CORPORATON 제의 ADEKA STAB AO-30 (상품명) 및 OSAKA SHINYAKU CO., LTD. 제의 OS-930 (상품명)이 시판되고 있다. R^5, R^8 및 R^{11} 이 시클로헥실기이며, R^6, R^9 및 R^{12} 가 메틸기이며, R^7, R^{10} 및 R^{13} 이 수소 원자인 화합물 (2)로서는, 예를 들어, ADEKA CORPORATON 제의 ADEKA ARKLS DH-43 (상품명)이 시판되고 있다. 화합물 (2)로서는, 이들의 시판품을 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0132] 힌더드 페놀계 화합물로서는, 이하의 식 (3) ~ 식 (9)로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

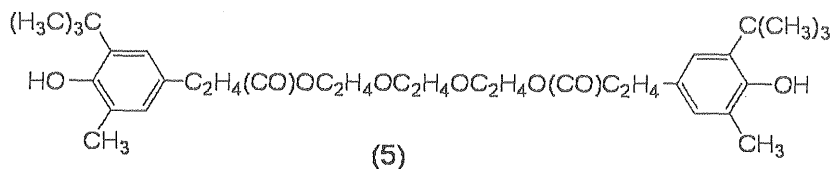


[0133]

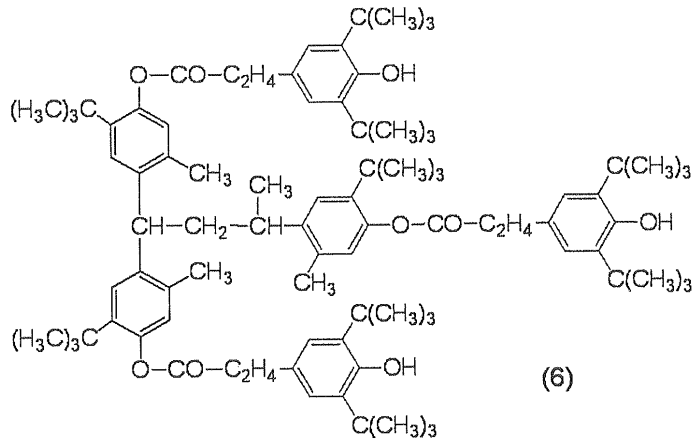


[0134]

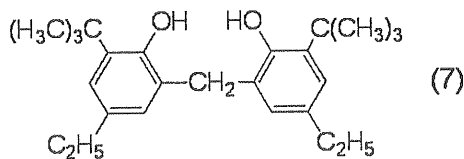
[0135] [식 중, p는 1 또는 2임]



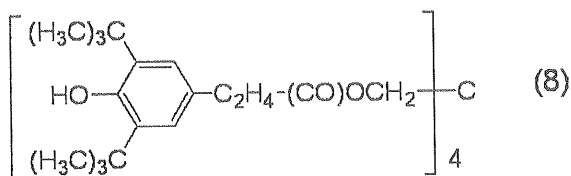
[0136]



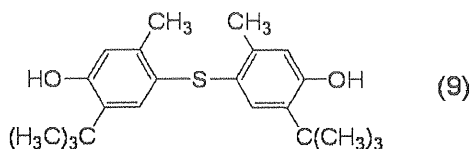
[0137]



[0138]



[0139]



[0140]

[0141] 상기 서술한 힌더드 페놀계 화합물 중에서, 화합물 (2) (특히, R^5 , R^8 및 R^{11} 이 tert-부틸기 또는 시클로헥실기이며, R^6 , R^9 및 R^{12} 가 메틸기이며, R^7 , R^{10} 및 R^{13} 이 수소 원자인 화합물 (2)), 화합물 (3) 및 화합물 (4) 가 바람직하다. 화합물 (2) ~ 화합물 (4) 를 사용하면, 백그라운드 흐려짐을 개선할 수 있다. 여기서, 백그라운드 흐려짐의 개선이란, 가열 등에 의한 백지부의 의도하지 않는 발색을 억제하는 것을 의미한다.

[0142] 힌더드 페놀계 화합물은 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 본 발명의 감열 기록 재료에 있어서 힌더드 페놀계 화합물을 사용하는 경우, 그 함유량은, 화합물 (1) 1 중량부에 대해, 바람직하게는 0.001 ~ 2 중량부, 보다 바람직하게는 0.005 ~ 1 중량부, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 0.5 중량부이다. 힌더드 페놀계 화합물의 함유량이 상기 범위보다 적은 경우에는, 기록부의 내습성, 내수성 및 내열성이 저하할 가능성, 시간 경과적 변화에 의한 기록부의 퇴색 가능성, 및 가열에 의한 백지부의 발색을 억제할 수 없을 가능성이 있다. 또 이러한 범위보다 많은 경우에는, 발색 감도의 저하 및 기록부의 내가소제성이 저하할 가능성이 있다.

[0143] <바인더>

[0144] 감열 기록층을 형성하는 경우 바인더를 사용하는 것이 바람직하다. 바인더로서는, 예를 들어, 완전 비누화 폴리비닐 알코올, 부분 비누화 폴리비닐 알코올, 아세트아세틸화 폴리비닐 알코올, 카복시 변성 폴리비닐 알코올, 아미드 변성 폴리비닐 알코올, 술폰산 변성 폴리비닐 알코올, 부티랄 변성 폴리비닐 알코올, 올레핀 변성 폴리비닐 알코올, 니트릴 변성 폴리비닐 알코올, 피롤리돈 변성 폴리비닐 알코올, 실리콘 변성 폴리비닐 알코올, 그 밖의 변성 폴리비닐 알코올, 히드록시 에틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 카복시 메틸 셀룰로오스, 폴리스티렌, 스티렌-무수 말레산 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체 등의 스티렌 공중합체,

에틸셀룰로오스 및 아세틸셀룰로오스등의 셀룰로오스 유도체, 카세인, 아라비아고무, 산화 전분, 에테르화 전분, 디알데이드 전분, 에스테르화 전분, 폴리염화비닐, 폴리아세트산비닐, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산 에스테르, 폴리비닐 부티랄, 폴리아미드 수지, 실리콘 수지, 석유 수지, 테르펜 수지, 케톤 수지, 쿠마론 수지 등을 들 수 있다. 바인더의 사용량은, 감열 기록층의 고형분 중 약 5 ~ 25 중량% 이다.

[0145] 바인더는, 일반적으로, 용액, 유탁액, 분산액, 페이스트 또는 이들의 조합으로서 사용된다. 용액, 유탁액 또는 분산액의 용매, 혹은 페이스트의 매체로서는, 예를 들어, 물, 알코올류, 케톤류, 에스테르류, 탄화수소류 등을 들 수 있다.

[0146] <가교제>

[0147] 가교제로서는, 예를 들어, 글리옥살, 메틸올멜라민, 멜라민 포름알데히드 수지, 멜라민 우레아 수지, 폴리아민 에피클로로히드린 수지, 폴리아미드 에피클로로히드린 수지, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 염화제2 철, 염화마그네슘, 붕사, 붕산, 명반, 염화암모늄 등을 들 수 있다. 가교제를 사용하는 경우, 그 사용량은, 염기성 류코 염료 1 중량부에 대해, 바람직하게는 0.01 ~ 10 중량부이다.

[0148] <안료>

[0149] 안료로서는, 예를 들어, 실리카 (콜로이달 실리카를 제외함), 탄산칼슘, 카올린, 소성 카올린, 규조토, 탱크, 산화 티탄, 수산화 알루미늄 등의 무기 또는 유기 안료 등을 들 수 있다. 안료를 사용하는 경우, 그 사용량은, 염기성 류코 염료 1 중량부에 대해, 통상 0.1 ~ 20 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 10 중량부이다.

[0150] <활제>

[0151] 활제로서는, 예를 들어, 스테아르산 아연, 스테아르산 칼슘 등의 지방산 금속염, 왁스류, 실리콘 수지류 등을 들 수 있다. 활제를 사용하는 경우, 그 사용량은, 염기성 류코 염료 1 중량부에 대해, 바람직하게는 0.01 ~ 10 중량부이다.

[0152] <그 밖의 첨가제>

[0153] 그 밖의 첨가제로서는, 예를 들어, 분산제, 소포제, 형광 염료 등을 들 수 있다. 그 밖의 첨가제를 사용하는 경우, 그 사용량은, 염기성 류코 염료 1 중량부에 대해, 바람직하게는 0.01 ~ 10 중량부이다.

[0154] <지지체>

[0155] 본 발명의 감열 기록 재료로 사용하는 지지체의 형상, 구조, 크기, 재료 등에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다. 지지체의 형상으로서, 예를 들어, 시트상, 롤상, 평판상 등을 들 수 있다. 지지체는, 단층 구조이어도 적층 구조이어도 되고, 지지체의 크기는, 목적으로 하는 감열 기록 재료의 용도 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 지지체의 재료로서는, 예를 들어, 플라스틱 필름, 합성지, 상질지, 재생필름, 재생지, 광택지, 방유지, 코트지, 아트지, 캐스트 코트지, 미도공지, 수지 래미네이트지, 이형지 등을 들 수 있다. 또 이들을 조합한 복합 시트를 지지체로서 사용해도 된다.

[0156] 지지체의 두께로서는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다. 30 ~ 2,000 μm 가 바람직하고, 50 ~ 1,000 μm 가 보다 바람직하다.

[0157] <보호층>

[0158] 본 발명의 감열 기록 재료에 있어서, 감열 기록층 상에, 보호층을 설치할 수 있다. 일반적으로, 감열 기록층 상에 보호층을 형성하여, 감열 기록 재료의 화상 보존성을 향상시키면, 저에너지에서의 발색 감도가 저하한다. 그러나, 본 발명의 감열 기록 재료에서는, 화합물 (1) 을 현색제로서 사용하기 때문에, 감열 기록층 상에 보호층을 형성해도, 저에너지에서의 발색 감도가 양호하다. 보호층에 사용하는 각종 성분의 종류 및 양은, 요구되는 성능 및 기록 적성에 따라 결정되며, 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0159] <언더층, 백층, 중간층>

[0160] 본 발명의 감열 기록 재료에 있어서는, 발색 감도를 한층 더 높이는 목적으로, 주로 안료 및 바인더로 구성되는 언더층을, 지지체와 감열 기록층과의 사이에 또한 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 감열 기록 재료의 컬러 제거를 도모하기 위해, 지지체의 감열 기록층과는 반대층의 면에 백층을 형성할 수 있다. 게다가, 지지체와 상기 언더층과의 사이, 감열 기록층과 상기 보호층과의 사이, 지지체와 상기 백층과의 사이에, 중간층을 형성할 수 있다.

- [0161] <감열 기록 재료의 제조 방법>
- [0162] 본 발명의 감열 기록 재료는 염기성 류코 염료 및 화합물 (1), 그리고 필요에 따라 제 2 현색제, 힌더드 페놀계 화합물, 증감제 등을 함유하는 도포액을 지지체의 적어도 편면 위에 도포 및 건조하여 감열 기록층을 형성함으로써 제조할 수 있다. 이 도포액은, 주지 관용 기술에 따라 도포할 수 있다. 도포 수단으로는 특별히 한정은 없고, 예를 들어, 에어 나이프 코터, 로드 블레이드 코터, 벤트 블레이드 코터, 베벨 블레이드 코터, 롤 코터 및 커튼 코터 등의 각종 코터를 구비한 오프 머신 도공기 또는 온 머신 도공기를 사용할 수 있다.
- [0163] 감열 기록층을 형성하기 위한 도포액은, 예를 들어, 염기성 류코 염료, 및 화합물 (1), 그리고 필요에 따라 제 2 현색제, 힌더드 페놀계 화합물, 증감제 등을, 볼 밀, 애틀라이터, 샌드 글라이더 등의 분쇄기 또는 적당한 유화 장치에 의해 수 마이크로미터 이하의 입자 크기가 될 때까지 미립화하고, 여기에 바인더 등을 첨가해 형성할 수 있다. 이 도포액의 용매로서는, 물, 알코올류 등을 사용할 수 있다. 도포액의 고형분은, 통상, 약 20 ~ 40 중량% 이다.
- [0164] 감열 기록층의 도포량은, 그 조성, 감열 기록 재료의 용도 등에 의해 적절히 선택할 수 있다. 통상, 건조 중량으로 1 ~ 20 g/m², 바람직하게는 2 ~ 12 g/m² 이다.
- [0165] 또한, 보호층, 언더층, 백층 및 중간층도 또한 상기 서술한 감열 기록층과 마찬가지로, 그 구성 성분을 함유한 도포액을 도포 및 건조함으로써 형성할 수 있다. 게다가, 각층을 형성한 후의 본 발명의 감열 기록 재료에, 그 분야에서 공지된 처리 (예를 들어, 슈퍼캘린더 등에 의한 평활화 처리) 를 실시할 수 있다.
- [0166] 실시예
- [0167] 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0168] [합성예 1] 화합물 (a1) 의 합성
- [0169] 4-아세톡시벤젠술포닐 클로라이드 (10 g), 살리실산 메틸 (6.2 g) 및 톨루엔 (50 g) 을 100 mL 4 구 플라스크에 넣고, 교반 하에 트리에틸아민 (5.2 g) 을 적가하고, 실온에서 3 시간 반응을 실시했다. 반응 종료 후, 반응액에, 2 N 염산으로 중화하고, 유기 층을 수 차례 수선했다. 이 유기 층에 메탄올 (30 g) 을 첨가하고, 염화 티오닐 (10 g) 을 적가하고, 혼합물을 30 ℃ 에서 1 시간 교반하고, 탈아세틸화 반응을 실시했다. 반응 종료 후, 반응액을 탄산수소나트륨 수용액으로 중화하고, 유기 층을 수 차례 수선했고, 유기 층에서 톨루엔을 증류시키고, 얻어진 잔사를 재결정법에 의해 정제하여 목적으로 하는 화합물 (a1) 을 백색 결정으로서 얻었다.
- [0170] HPLC 분석의 결과, 화합물 (a1) 의 순도는 98 면적% 였다. 또한, 고속 액체 크로마토그래피에 의한 분석 (HPLC 분석) 의 조건은 이하와 같았다.
- [0171] 칼럼: GL Sciences Inc. 제의 Inertsil ODS-2
- [0172] 입자 크기: 5 μm
- [0173] 내경×길이: 내경 4.6 mm×길이 75 mm
- [0174] 용리액: 아세토니트릴/0.05 vol% 인산 수용액 = 63/37
- [0175] 유속: 0.8 mL/min
- [0176] 파장: 220 nm
- [0177] 주입량: 1 μL
- [0178] 칼럼 온도: 40 ℃
- [0179] 분석 시간: 30 min
- [0180] 샘플 농도: 약 10 ppm
- [0181] 얻어진 화합물 (a1) 의 물성은 이하와 같다.
- [0182] <용점>

- [0183] 135 °C (JIS K 0064 에 준해 측정, 이하 동일)
- <IR 스펙트럼 (ATR)>
 3385 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$), 1712 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), 1294, 1135 cm^{-1} ($\nu\text{CO-O-}$)
 < $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 (270 MHz, DMSO- d_6)>
 10.9 ppm (1H, s), 7.78 ppm (1H, dd), 7.63 ppm (1H, ddd), 7.56 ppm (2H, d), 7.45 ppm (1H, ddd), 7.11 ppm (1H, dd), 6.94 ppm (2H, d), 3.72 ppm (3H, s)
- [0184]
- [0185] <LC-MS (APCI/Negative)>
- [0186] $m/z=307(\text{M-H})^-$
- [0187] [합성예 2] 화합물 (a2) 의 합성
- [0188] 4-아세톡시벤젠술포닐 클로라이드 (10 g), 살리실산 에틸 (6.7 g) 및 톨루엔 (50 g) 을 100 mL 4 구 플라스크에 넣고, 교반 하에 트리에틸아민 (5.2 g) 을 적가하고, 실온에서 3 시간 반응을 실시했다. 그 후, 합성예 1 에 준해 처리를 실시하여, 목적으로 하는 화합물 (a2) 를 백색 결정으로서 얻었다. HPLC 분석의 결과, 화합물 (a2) 의 순도는 98 면적% 였다. 얻어진 화합물 (a2) 의 물성은 이하와 같았다.
- [0189] <용점>
- [0190] 114 °C
- <IR 스펙트럼 (ATR)>
 3371 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$), 1697 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), 1288, 1140 cm^{-1} ($\nu\text{CO-O-}$)
 < $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 (270 MHz, DMSO- d_6)>
 10.9 ppm (1H, s), 7.77 ppm (1H, dd), 7.58 ppm (3H, m), 7.43 ppm (1H, ddd), 7.04 ppm (1H, dd), 6.93 ppm (2H, d), 4.18 ppm (2H, q), 1.26 ppm (3H, s)
- [0191]
- [0192] <LC-MS(APCI/Negative)>
- [0193] $m/z=321(\text{M-H})^-$
- [0194] [합성예 3] 화합물 (a3) 의 합성
- [0195] 4-아세톡시벤젠술포닐 클로라이드 (10 g), 살리실산 프로필 (7.3 g) 및 톨루엔 (50 g) 을 100 mL 4 구 플라스크에 넣고, 교반 하에 트리에틸아민 (5.2 g) 을 적가하고, 실온에서 3 시간 반응을 실시했다. 그 후, 합성예 1 에 준해 처리를 실시하여, 목적으로 하는 화합물 (a3) 을 백색 결정으로서 얻었다. HPLC 분석의 결과, 화합물 (a3) 의 순도는 99 면적% 였다. 또, 얻어진 화합물 (a3) 의 물성은, 이하와 같았다.
- [0196] <용점>
- [0197] 121 °C
- <IR 스펙트럼 (ATR)>
 3347 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$), 1699 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), 1283, 1169 cm^{-1} ($\nu\text{CO-O-}$)
 < $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 (270 MHz, DMSO- d_6)>
 10.9 ppm (1H, s), 7.77 ppm (1H, dd), 7.59 ppm (3H, m), 7.44 ppm (1H, ddd), 7.06 ppm (1H, dd), 6.93 ppm (2H, d), 4.08 ppm (2H, t), 1.66 ppm (2H, sextet), 0.94 ppm (3H, t)
- [0198]
- [0199] <LC-MS (APCI/Negative)>
- [0200] $m/z=335(\text{M-H})^-$

- [0201] [합성예 4] 화합물 (a5) 의 합성
- [0202] 4-아세톡시벤젠술폰닐 클로라이드 (10 g), 살리실산 부틸 (7.9 g) 및 톨루엔 (50 g) 을 100 mL 4 구 플라스크에 넣고, 교반 하에 트리에틸아민 (5.2 g) 을 적가하고, 실온에서 3 시간 반응을 실시했다. 그 후, 합성예 1 에 준해 처리를 실시하여, 목적으로 하는 화합물 (a5) 를 백색 결정으로서 얻었다. HPLC 분석의 결과, 화합물 (a5) 의 순도는 99 면적% 였다. 또, 얻어진 화합물 (a5) 의 물성은 이하와 같았다.
- [0203] <용점>
- [0204] 110 °C
- <IR 스펙트럼 (ATR)>
3364 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$), 1698 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), 1286, 1169 cm^{-1} ($\nu\text{CO-O-}$)
< $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 (270 MHz, DMSO- d_6)>
10.9 ppm (1H, s), 7.77 ppm (1H, dd), 7.62, 7.56 ppm (3H, m),
7.44 ppm (1H, td), 7.06 ppm (1H, dd), 6.94 ppm (2H, ddd), 4.12
ppm (2H, t), 1.62 ppm (2H, m), 1.39 ppm (2H, m), 0.92 ppm (3H,
t)
- [0205]
- [0206] <LC-MS (APCI/Negative)>
- [0207] $m/z=349(\text{M-H})^-$
- [0208] [합성예 5] 화합물 (a10) 의 합성
- [0209] 4-아세톡시벤젠술폰닐 클로라이드 (10 g), p-히드록시벤젠카르복실산 메틸 (6.2 g) 및 톨루엔 (50 g) 을 100 mL 4 구 플라스크에 넣고, 교반 하에 트리에틸아민 (5.2 g) 을 적가하고, 실온에서 3 시간 반응을 실시했다. 그 후, 합성예 1 에 준해 처리를 실시하여, 목적으로 하는 화합물 (a10) 을 백색 결정으로서 얻었다. HPLC 분석의 결과, 화합물 (a10) 의 순도는 99 면적% 였다. 얻어진 화합물 (a10) 의 물성은 이하와 같았다.
- [0210] <용점>
- [0211] 131 °C
- <IR 스펙트럼 (ATR)>
3392 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$), 1717 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), 1284, 1193 cm^{-1} ($\nu\text{CO-O-}$)
< $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 (270 MHz, DMSO- d_6)>
10.9 ppm (1H, s), 7.96 ppm (2H, d), 7.67 ppm (2H, d), 7.17 ppm
(2H, d), 6.95 ppm (2H, d), 3.84 ppm (3H, s)
- [0212]
- [0213] <LC-MS (APCI/Negative)>
- [0214] $m/z=307(\text{M-H})^-$
- [0215] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 지지체의 편면에 언더층, 감열 기록층 (감열 발색층) 을 형성했다. 이하의 실시예 및 비교예에 있어서의 "부" 및 "%" 는, 특별한 기재가 없는 한, 각각 "중량부" 및 "중량%" 를 의미한다. 감열 기록 재료의 평활도는 JIS P8119 (Beck 법) 로 측정했다. 이 평활도 (초) 가 높을 수록 표면은 평활하다는 것을 의미한다.
- [0216] <언더층의 도포액>
- [0217] 소성 카울린 (BASF 사제, 상품명: ANSILEX 90) 100.0 부
- [0218] 스티렌-부타디엔 공중합체 라텍스 (고형분 50%) 30.0 부
- [0219] 물 170.0 부
- [0220] 상기 조성의 혼합물을 교반 하에 혼합하여 언더층의 도포액을 제조했다.

[0221]	<감열 기록층의 도포액>		
[0222]	하기의 A 액 ~ E 액을, 각각 따로 따로, 각 성분의 평균 입자 크기가 0.5 μm 가 될 때까지, 샌드 글라인더로 습식 분쇄했다. 여기서의 평균 입자 크기는, 체적 기준 분포에서의 평균 직경이며, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치로 측정했다.		
[0223]	<A 액 (현색제의 분산액)>		
[0224]	(화합물 a1)	6.0 부	
[0225]	폴리비닐 알코올 (10% 수용액)	18.8 부	
[0226]	물	11.2 부	
[0227]	<B 액 (무색의 염기성 류코 염료의 분산액)>		
[0228]	3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란		
[0229]	(YAMAMOTO CHEMICALS INC. 제, 상품명: ODB-2)	2.0 부	
[0230]	폴리비닐 알코올 (10% 수용액)	4.6 부	
[0231]	물	2.6 부	
[0232]	<C 액 (증감제의 분산액)>		
[0233]	1,2-디-(3-메틸페녹시)에탄		
[0234]	(SANKO CO., LTD. 제, 상품명: KS-232)	6.0 부	
[0235]	폴리비닐 알코올 (10% 수용액)	18.8 부	
[0236]	물	11.2 부	
[0237]	<D 액 (제 2 현색제의 분산액)>		
[0238]	비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술폰		
[0239]	(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제, 상품명 "TGSA")	6.0 부	
[0240]	폴리비닐 알코올 (10% 수용액)	18.8 부	
[0241]	물	11.2 부	
[0242]	<E 액 (힌더드 페놀계 화합물의 분산액)>		
[0243]	1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄		
[0244]	(OSAKA SHINYAKU CO., LTD. 제, 상품명: OS-930)	6.0 부	
[0245]	폴리비닐 알코올 (10% 수용액)	18.8 부	
[0246]	물	11.2 부	
[0247]	<F 액 (제 2 증감제의 분산액)>		
[0248]	p-톨루엔술폰아미드	6.0 부	
[0249]	폴리비닐 알코올 (10% 수용액)	18.8 부	
[0250]	물	11.2 부	
[0251]	[실시예 1]		
[0252]	하기의 비율로 각 액을 혼합하여 감열 기록층의 도포액 1 을 수득했다.		
[0253]	A 액 (현색제의 분산액)	36.0 부	
[0254]	B 액 (무색의 염기성 류코 염료의 분산액)	18.0 부	

- [0255] 실리카 (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD. 제, 상품명: P537, 25% 분산액)
40.0 부
- [0256] 폴리비닐 알코올 (10% 수용액) 25.0 부
- [0257] 그 다음에, 지지체인 상질지 (47 g/m^2 의 기재지) 의 편면에, 언더층의 건조 중량이 10 g/m^2 가 되도록, 언더층의 도포액을 마이어 바로 도포하고, 건조 (송풍 건조기, 60°C , 2 분) 하여 언더층을 형성했다. 이 언더층 상에, 감열 기록층의 건조 중량이 3.5 g/m^2 가 되도록, 감열 기록층의 도포액 1 을 도포 및 건조 (송풍 건조기, 60°C , 2 분) 하여 감열 기록층을 형성했다. 언더층 및 감열 기록층을 형성한 지지체를, 슈퍼캘린더로 평활도가 500 ~ 1000 초가 되도록 처리하여 감열 기록 재료를 얻었다.
- [0258] [실시에 2]
- [0259] A 액 중의 화합물 (a1) 을 화합물 (a2) 로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0260] [실시에 3]
- [0261] A 액 중의 화합물 (a1) 을 화합물 (a3) 으 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0262] [실시에 4]
- [0263] A 액 중의 화합물 (a1) 을 화합물 (a5) 로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0264] [실시에 5]
- [0265] A 액 중의 화합물 (a1) 을 화합물 (a10) 으로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0266] [비교예 1]
- [0267] A 액 중의 화합물 (a1) 을 비스페놀 A (즉, 4,4'-이소프로필리덴디페놀) 로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0268] [비교예 2]
- [0269] A 액 중의 화합물 (a1) 을 4-히드록시-4'-이소프로폭시디페닐술폰으로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0270] [비교예 3]
- [0271] A 액 중의 화합물 (a1) 을 비스페놀 S (즉, 4,4'-디히드록시디페닐술폰) 로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0272] [비교예 4]
- [0273] A 액 중의 화합물 (a1) 을 4-히드록시-4'-알릴옥시디페닐술폰으로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0274] [비교예 5]
- [0275] A 액 중의 화합물 (a1) 을 4-히드록시벤젠술폰산 4'-메틸페닐로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0276] [비교예 6]
- [0277] A 액 중의 화합물 (a1) 을 4-히드록시벤젠술폰산 4'-tert-부틸페닐로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0278] [비교예 7]
- [0279] A 액 중의 화합물 (a1) 을 4-히드록시벤젠술폰산 4'-클로로페닐로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 마찬가지로

하여 감열 기록 재료를 제조했다.

- [0280] [실시예 6]
- [0281] 하기의 비율로 각 액을 혼합하여 감열 기록층의 도포액 2 를 수득했다.
- [0282] A 액 (현색제의 분산액) 36.0 부
- [0283] B 액 (무색의 염기성 류코 염료의 분산액) 18.0 부
- [0284] C 액 (증감제의 분산액) 36.0 부
- [0285] 실리카 (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD. 제, 상품명: P537, 25% 분산액) 40.0 부
- [0286] 폴리비닐 알코올 (10% 수용액) 25.0 부
- [0287] 그 다음에, 지지체인 상질지 (47 g/m^2 의 기재지) 의 편면에, 언더층의 건조 중량이 10 g/m^2 가 되도록, 언더층의 도포액을 마이어 바로 도포하고, 건조 (송풍 건조기, 60°C , 2 분) 하여 언더층을 형성했다. 이 언더층 상에, 감열 기록층의 건조 중량이 3.5 g/m^2 가 되도록, 감열 기록층의 도포액 2 를 도포 및 건조 (송풍 건조기, 60°C , 2 분) 하여 감열 기록층을 형성했다. 언더층 및 감열 기록층을 형성한 지지체를, 슈퍼캘린더로 평활도가 500 ~ 1000 초가 되도록 처리하여 감열 기록 재료를 얻었다.
- [0288] [실시예 7]
- [0289] C 액 중의 1,2-디(3-메틸페녹시)에탄을 β -벤질옥시나프탈렌으로 변경한 것 이외에는 실시예 6 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0290] [실시예 8]
- [0291] C 액 중의 1,2-디(3-메틸페녹시)에탄을 디페닐술폰으로 변경한 것 이외에는 실시예 6 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0292] [실시예 9]
- [0293] C 액 중의 1,2-디(3-메틸페녹시)에탄을 스테아르산아미드로 변경한 것 이외에는 실시예 6 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0294] [비교예 8]
- [0295] A 액 중의 화합물 (a1) 을 4-히드록시-4'-이소프로폭시디페닐술폰 (NIPPON SODA CO., LTD. 제, 상품명: "D-8") 으로 변경한 것 이외에는 실시예 7 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0296] [비교예 9]
- [0297] A 액 중의 화합물 (a1) 을 4-히드록시-4'-이소프로폭시디페닐술폰 (NIPPON SODA CO., LTD. 제, 상품명: "D-8") 으로 변경한 것 이외에는 실시예 8 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0298] [비교예 10]
- [0299] A 액 중의 화합물 (a1) 을 4-히드록시-4'-이소프로폭시디페닐술폰 (NIPPON SODA CO., LTD. 제, 상품명: "D-8") 으로 변경한 것 이외에는 실시예 9 와 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0300] [비교예 11]
- [0301] A 액 중의 화합물 (a1) 을 JP-B-2500532 에 기재된 방법으로 얻은 4-히드록시-4'-알릴옥시디페닐술폰으로 변경한 것 이외에는 실시예 6 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0302] [비교예 12]
- [0303] A 액 중의 화합물 (a1) 을 4-히드록시-4'-이소프로폭시디페닐술폰 (NIPPON SODA CO., LTD. 제, 상품명: "D-8"), 및 C 액 중의 1,2-디(3-메틸페녹시)에탄을 p-톨루엔술폰아미드로 변경한 것 이외에는 실시예 6 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.

- [0304] [실시예 10]
- [0305] 하기의 비율로 각 액을 혼합하여 감열 기록층의 도포액 3 을 제조했다.
- [0306] A 액 (현색제의 분산액) 25.2 부
- [0307] B 액 (무색의 염기성 류코 염료의 분산액) 18.0 부
- [0308] C 액 (증감제의 분산액) 36.0 부
- [0309] D 액 (제 2 현색제의 분산액) 10.8 부
- [0310] 실리카 (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD. 제, 상품명: P537, 25% 분산액) 40.0 부
- [0311] 폴리비닐 알코올 (10% 수용액) 25.0 부
- [0312] 그 다음에, 지지체인 상질지 (47 g/m^2 의 기재지) 의 편면에, 언더층의 건조 중량이 10 g/m^2 가 되도록, 언더층의 도포액을 마이어 바로 도포하고, 건조 (송풍 건조기, 60°C , 2 분) 하여 언더층을 형성했다. 이 언더층 상에, 감열 기록층의 건조 중량이 3.5 g/m^2 가 되도록, 감열 기록층의 도포액 3 을 도포 및 건조 (송풍 건조기, 60°C , 2 분) 하여 감열 기록층을 형성했다. 언더층 및 감열 기록층을 형성한 지지체를, 슈퍼캐린더로 평활도가 500 ~ 1000 초가 되도록 처리하여 감열 기록 재료를 얻었다.
- [0313] [실시예 11]
- [0314] D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술포를 JP-B-2500532 에 기재된 방법으로 얻은 4-히드록시-4'-알릴옥시디페닐술포로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0315] [실시예 12]
- [0316] D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술포를 4-히드록시-4'-프로폭시디페닐술포 (API Corporation 제, 상품명: "TOMILAC KN") 으로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0317] [실시예 13]
- [0318] D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술포를 비스페놀 S (4,4'-디히드록시디페닐술포) 로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0319] [실시예 14]
- [0320] D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술포를 비스페놀 C (2,2'-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판) 으로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0321] [실시예 15]
- [0322] D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술포를 비스페놀 A (4,4'-이소프로필리덴디페놀) 로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0323] [실시예 16]
- [0324] D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술포를 WO 02/098674 에 기재된 페놀-포르말린 축합물 (API Corporation 제, 상품명: "TOMILAC 224") 로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0325] [실시예 17]
- [0326] D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술포를 JP-B-4004289 에 기재된 디페닐술포 화합물 (API Corporation 제, 상품명: "TOMILAC 214") 로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0327] [실시예 18]
- [0328] A 액량을 36.0 부로 변경하고, D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술포를 JP-B-4004289 에 기재된 디페닐술포

폰 화합물 (API Corporation 제, 상품명: "TOMILAC 214") 로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.

[0329] [실시예 19]

[0330] A 액량을 32.4부 로 변경하고, D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술폰을 JP-B-4004289 에 기재된 디페닐술폰 화합물 (API Corporation 제, 상품명: "TOMILAC 214") 로 변경하고, D 액량을 3.6 부로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.

[0331] [실시예 20]

[0332] D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술폰을 JP-B-3913820 에 기재된 디페닐술폰 가교형 화합물 (NIPPON SODA CO., LTD. 제, 상품명: "D-90") 로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.

[0333] [실시예 21]

[0334] A 액량을 36.0 부로 변경하고, D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술폰을 JP-B-3913820 에 기재된 디페닐술폰 가교형 화합물 (NIPPON SODA CO., LTD. 제, 상품명: "D-90") 로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.

[0335] [실시예 22]

[0336] A 액량을 32.4 부로 변경하고, D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술폰을 JP-B-3913820 에 기재된 디페닐술폰 가교형 화합물 (NIPPON SODA CO., LTD. 제, 상품명: "D-90") 로 변경하고, D 액량을 3.6 부로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.

[0337] [실시예 23]

[0338] A 액량을 36.0 부로 변경하고, D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술폰을 4,4'-비스(3-(페녹시카르보닐아미노)메틸페닐우레이도)디페닐술폰으로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.

[0339] [실시예 24]

[0340] A 액량을 36.0 부로 변경하고, D 액 중의 비스(3-알릴-4-히드록시페닐)술폰을 JP-B-4601174 에 기재된 N-(p-톨루엔술폰닐)-N'-(3-p-톨루엔술폰닐옥시페닐)우레아로 변경한 것 이외에는 실시예 10 과 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.

[0341] [실시예 25]

[0342] 하기의 비율로 각 액을 혼합하여 감열 기록층의 도포액 4 를 제조했다.

[0343] A 액 (현색제의 분산액) 36.0 부

[0344] B 액 (무색의 염기성 류코 염료의 분산액) 18.0 부

[0345] C 액 (증감제의 분산액) 36.0 부

[0346] E 액 (힌더드 페놀계 화합물의 분산액) 3.6 부

[0347] 실리카 (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD. 제, 상품명 "P537", 25% 분산액) 40.0 부

[0348] 폴리비닐 알코올 (10% 수용액) 25.0 부

[0349] 그 다음에, 지지체인 상질지 (47 g/m^2 의 기재지) 의 편면에, 언더층의 건조 중량이 10 g/m^2 가 되도록, 언더층의 도포액을 마이어 바로 도포하고, 건조 (송풍 건조기, 60°C , 2 분) 하여 언더층을 형성했다. 이 언더층 상에, 감열 기록층의 건조 중량이 3.5 g/m^2 가 되도록, 감열 기록층의 도포액 4 를 도포 및 건조 (송풍 건조기, 60°C , 2 분) 하여 감열 기록층을 형성했다. 언더층 및 감열 기록층을 형성한 지지체를, 슈퍼캘린더로 평활도가 500 ~ 1000 초가 되도록 처리하여 감열 기록 재료를 얻었다.

[0350] [실시예 26]

- [0351] E 액 중의 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄을 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)부탄 (ADEKA CORPORATON 제, 상품명: DH-43) 으로 변경한 것 이외에는 실시예 25 와 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0352] [실시예 27]
- [0353] E 액 중의 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄을 4,4'-부틸리덴비스(6-t-부틸-3-메틸페놀)(API Corporation 제, 상품명: YOSHINOX BB) 로 변경한 것 이외에는 실시예 25 와 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0354] [실시예 28]
- [0355] E 액 중의 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄을 올리고머형 힌더드 페놀 (ELIOCHEM 제, 상품명: WINGSTAY L) 로 변경한 것 이외에는 실시예 25 와 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0356] [실시예 29]
- [0357] E 액량을 1.8 부로 변경한 것 이외에는 실시예 25 와 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0358] [실시예 30]
- [0359] A 액량을 35.64 부로 변경하고, E 액량을 0.36 부로 변경한 것 이외에는 실시예 25 와 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0360] [실시예 31]
- [0361] A 액량을 34.92 부로 변경하고, E 액량을 1.08 부로 변경한 것 이외에는 실시예 25 와 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0362] [실시예 32]
- [0363] A 액량을 34.2 부로 변경하고, E 액량을 1.8 부로 변경한 것 이외에는 실시예 25 와 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0364] [실시예 33]
- [0365] A 액량을 33.48 부로 변경하고, E 액량을 2.52 부로 변경한 것 이외에는 실시예 25 와 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0366] [실시예 34]
- [0367] 하기의 비율로 각 액을 혼합하여 감열 기록층의 도포액 5 를 제조했다.
- [0368] A 액 (현색제의 분산액) 36.0 부
- [0369] B 액 (무색의 염기성 류코 염료의 분산액) 18.0 부
- [0370] C 액(증감제의 분산액) 18.0 부
- [0371] E 액 (힌더드 페놀계 화합물의 분산액) 1.8 부
- [0372] F 액 (제 2 증감제의 분산액) 18.0 부
- [0373] 실리카 (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD. 제, 상품명 "P537", 25% 분산액) 40.0 부
- [0374] 폴리비닐 알코올 (10% 수용액) 25.0 부
- [0375] 그 다음에, 지지체인 상질지 (47 g/m^2 의 기재지) 의 편면에, 언더층의 건조 중량이 10 g/m^2 가 되도록, 언더층의 도포액을 마이어 바로 도포하고, 건조 (송풍 건조기, 60°C , 2 분) 하여 언더층을 형성했다. 이 언더층 상에, 감열 기록층의 건조 중량이 3.5 g/m^2 가 되도록, 감열 기록층의 도포액 5 를 도포 및 건조 (송풍 건조기, 60°C , 2 분) 하여 감열 기록층을 형성했다. 언더층 및 감열 기록층을 형성한 지지체를, 슈퍼캘린더로 평활도가 500 ~ 1000 초가 되도록 처리하여 감열 기록 재료를 얻었다.

- [0376] [실시예 35]
- [0377] C 액 중의 1,2-디(3-메틸페녹시)에탄을 디페닐술포스로 변경한 것 이외에는 실시예 34 와 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0378] [실시예 36]
- [0379] F 액 중의 p-톨루엔술포아미드를 디페닐술포스로 변경한 것 이외에는 실시예 34 와 마찬가지로 하여 감열 기록 재료를 제조했다.
- [0380] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 감열 기록 재료에 대해 다음과 같은 평가를 실시했다.
- [0381] <발색 감도>
- [0382] OHKURA ELECTRIC CO., LTD. 제의 감열 프린터 (TH-PMD) 를 사용하여, 그라데이션 패턴 인자를 행했다. 인가 에너지 0.26 mJ/dot 및 0.35 mJ/dot 에서의 화상 농도 및 백지부 농도를 Macbeth 농도계 (RD-914, 앰버 필터 사용) 로 측정했다. 결과를 표 1 및 3 ~ 5 에 나타낸다.
- [0383] <내열성>
- [0384] 감열 기록 재료를 OHKURA ELECTRIC CO., LTD. 제의 감열 프린터 (TH-PMD) 를 사용하여, 인가 에너지 0.35 mJ/dot 로 체크 무늬 (인자부의 한 변이 0.8 cm) 를 가지도록 인자하고, 60 ℃ 에서 24 시간 방치하였다. 화상 농도를 Macbeth 농도계 (RD-914, 앰버 필터 사용) 로 측정했다. 표 2 에는 화상 농도 및 하기 식으로 산출한 화상 잔존율을 나타내고, 표 6 및 7 에는 화상 잔존율을 나타낸다.
- [0385] $\text{화상 잔존율 (\%)} = 100 \times (\text{시험 후의 화상 농도}) / (\text{시험 전의 화상 농도})$
- [0386] <백그라운드 흐려짐>
- [0387] 감열 기록 재료를 OHKURA ELECTRIC CO., LTD. 제의 감열 프린터 (TH-PMD) 를 사용하여 인가 에너지 0.35 mJ/dot 로 체크 무늬 (인자부의 한 변이 0.8 cm) 를 가지도록 인자하고, 60 ℃ 에서 24 시간 방치하였다. 백지부 농도를 Macbeth 농도계 (RD-914, 앰버 필터 사용) 로 측정했다. 결과를 표 2 및 8 에 나타낸다.
- [0388] <내가소제성>
- [0389] 감열 기록 재료를 OHKURA ELECTRIC CO., LTD. 제의 감열 프린터 (TH-PMD) 를 사용하여, 인가 에너지 0.35 mJ/dot 로 체크 무늬 (인자부의 한 변이 0.8 cm) 를 가지도록 인자하고, 상기 재료의 표리에, Mitsubishi Plastics, Inc. 제의 DIAWRAP 을 접촉시켜 23 ℃ 에서 2 시간 방치하였다. 화상 농도 및 백지부 농도를 Macbeth 농도계 (RD-914, 앰버 필터 사용) 로 측정했다. 표 2 에는 백지부 농도 및 화상 농도, 및 하기 식으로 산출한 화상 잔존율을 나타내고, 표 6 및 7 에는 화상 잔존율을 나타낸다.
- [0390] $\text{화상 잔존율 (\%)} = 100 \times (\text{시험 후의 화상 농도}) / (\text{시험 전의 화상 농도})$
- [0391] <내습성>
- [0392] 감열 기록 재료를 OHKURA ELECTRIC CO., LTD. 제의 감열 프린터 (TH-PMD) 를 사용하여, 인가 에너지 0.35 mJ/dot 로 체크 무늬 (인자부의 한 변이 0.8 cm) 를 가지도록 인자하고, 온도 40 ℃ 및 습도 90% 의 환경 하에서 24 시간 방치하였다. 화상 농도를 Macbeth 농도계로 측정했다. 표 6 및 7 에 하기 식으로 산출한 화상 잔존율을 나타낸다.
- [0393] $\text{화상 잔존율 (\%)} = 100 \times (\text{시험 후의 화상 농도}) / (\text{시험 전의 화상 농도})$
- [0394] <내수성>
- [0395] 감열 기록 재료를 OHKURA ELECTRIC CO., LTD. 제의 감열 프린터 (TH-PMD) 를 사용하여, 인가 에너지 0.35 mJ/dot 로 체크 무늬 (인자부의 한 변이 0.8 cm) 를 가지도록 인자하고, 온도 20 ℃ 의 수돗물에 담그어 24 시간 방치하였다. 화상 농도를 Macbeth 농도계로 측정했다. 표 6 및 7 에 하기 식으로 산출한 화상 잔존율을 나타낸다.
- [0396] $\text{화상 잔존율 (\%)} = 100 \times (\text{시험 후의 화상 농도}) / (\text{시험 전의 화상 농도})$
- [0397] <퇴색>

[0398] 감열 기록 재료를 OHKURA ELECTRIC CO., LTD. 제의 감열 프린터 (TH-PMD) 를 사용하여, 인가 에너지 0.26 mJ/dot 로 인자하여, 온도 20 ℃ 에서 1 ~ 2 개월 방치하였다. 화상 농도를 Macbeth 농도계 (RD-914, 앰버 필터 사용) 로 측정했다. 표 9 에 하기 식으로 산출한 화상 잔존율을 나타낸다.

[0399] 화상 잔존율 (%) = 100 × (시험 후의 화상 농도)/(시험 전의 화상 농도)

표 1

발색 감도 (증감제 없음)

	백지부 농도	화상 농도	
		0.26 mJ/dot	0.35 mJ/dot
실시에 1	0.06	0.85	1.29
실시에 2	0.07	0.87	1.26
실시에 3	0.07	0.90	1.28
실시에 4	0.07	1.01	1.35
실시에 5	0.07	0.87	1.32
비교예 1	0.07	0.57	1.30
비교예 2	0.07	0.65	1.22
비교예 3	0.09	0.17	0.65
비교예 4	0.06	0.43	1.13

[0400]

표 2

백그라운드 흐려짐, 내열성 및 내가소제성 (증감제 없음)

	시험 전		백그라운드 흐려짐	내열성		내가소제성		
	백지부 농도	화상 농도		화상 농도	화상 잔존율 (%)	백지부 농도	화상 농도	화상 잔존율 (%)
실시에1	0.06	1.29	0.15	1.22	95	0.06	1.11	86
실시에2	0.06	1.26	0.16	1.21	95	0.05	1.07	84
실시에3	0.07	1.28	0.16	1.17	91	0.05	0.97	76
실시에4	0.06	1.35	0.22	1.20	88	0.05	1.10	81
실시에5	0.07	1.32	0.19	1.29	96	0.06	0.88	66
비교예5	0.21	1.35	1.06	1.21	90	0.29	1.03	76
비교예6	0.13	1.27	0.92	1.13	89	0.16	0.71	56
비교예7	0.23	1.26	1.11	1.27	101	0.32	0.85	68

[0401]

표 3

발색 감도 (증감제 있음)

	백지부 농도	화상 농도	
		0.26 mJ/dot	0.35 mJ/dot
실시에 6	0.06	1.28	1.38
실시에 7	0.06	1.21	1.28
실시에 8	0.06	1.17	1.32
실시에 9	0.06	1.08	1.32
실시에 10	0.08	1.32	1.42
실시에 11	0.06	1.30	1.39
실시에 12	0.07	1.27	1.37
실시에 13	0.08	1.28	1.39
실시에 14	0.07	1.29	1.34
실시에 15	0.07	1.29	1.36
실시에 16	0.06	1.27	1.34
실시에 17	0.06	1.24	1.31
실시에 18	0.07	1.27	1.35
실시에 19	0.07	1.29	1.36
실시에 20	0.06	1.23	1.32
실시에 21	0.07	1.28	1.36
실시에 22	0.06	1.30	1.34

[0402]

표 4

발색 감도 (증감제 있음)

	백지부 농도	화상 농도	
		0.26 mJ/dot	0.35 mJ/dot
실시에 23	0.06	1.24	1.38
실시에 24	0.07	1.30	1.38
실시에 25	0.06	1.28	1.38
실시에 26	0.06	1.31	1.37
실시에 27	0.06	1.25	1.33
실시에 28	0.05	1.29	1.34
실시에 29	0.06	1.26	1.36
실시에 30	0.06	1.27	1.36
실시에 31	0.06	1.26	1.35
실시에 32	0.06	1.26	1.35
실시에 33	0.06	1.26	1.34
실시에 34	0.06	1.20	1.35
실시에 35	0.06	1.18	1.38
실시에 36	0.06	1.27	1.37

[0403]

표 5

발색 감도 (증감제 있음)

		백지부 농도	화상 농도	
			0.26 mJ/dot	0.35 mJ/dot
비교예	8	0.06	1.16	1.22
비교예	9	0.06	1.01	1.21
비교예	10	0.06	0.97	1.23
비교예	11	0.06	1.06	1.30
비교예	12	0.06	0.99	1.41

[0404]

표 6

내열성, 내가소제성, 내습성 및 내수성 (증감제 있음)

	시험 전		내열성	내가소제성	내습성	내수성
	백지부 농도	화상 농도	화상 잔존율 (%)	화상 잔존율 (%)	화상 잔존율 (%)	화상 잔존율 (%)
실시예 6	0.06	1.38	85	84	86	50
실시예 7	0.06	1.28	85	85	86	43
실시예 8	0.06	1.32	90	93	84	48
실시예 9	0.06	1.32	86	80	89	52
실시예 10	0.06	1.42	92	88	97	75
실시예 11	0.06	1.39	89	91	93	66
실시예 12	0.06	1.37	90	87	93	66
실시예 13	0.07	1.39	91	91	94	68
실시예 14	0.07	1.34	87	81	93	76
실시예 15	0.07	1.36	86	77	88	60
실시예 16	0.06	1.34	90	75	92	69
실시예 17	0.06	1.31	92	86	93	71
실시예 18	0.06	1.35	92	90	93	69
실시예 19	0.06	1.36	88	87	89	59
실시예 20	0.06	1.32	96	88	95	75
실시예 21	0.06	1.36	93	90	94	71
실시예 22	0.06	1.34	91	87	92	62

[0405]

표 7

내열성, 내가소제성, 내습성 및 내수성 (증감제 있음)

	시험 전		내열성	내가소제성	내습성	내수성
	백지부 농도	화상 농도	화상 잔존율 (%)	화상 잔존율 (%)	화상 잔존율 (%)	화상 잔존율 (%)
실시예 23	0.06	1.36	89	80	93	70
실시예 24	0.07	1.36	95	90	95	65
실시예 25	0.06	1.38	91	83	94	75
실시예 26	0.06	1.37	91	78	90	72
실시예 27	0.06	1.33	90	77	86	65
실시예 28	0.06	1.34	90	84	93	71
실시예 29	0.06	1.36	92	85	92	75
실시예 30	0.06	1.36	87	79	84	72
실시예 31	0.06	1.35	90	79	91	73
실시예 32	0.06	1.35	92	77	91	76
실시예 33	0.06	1.34	92	81	94	77
실시예 34	0.06	1.35	98	97	83	72
실시예 35	0.06	1.38	96	97	70	72
실시예 36	0.06	1.37	85	93	70	70

[0406]

표 8

백그라운드 흐려짐 (증감제 있음)

	시험 전		백그라운드 흐려짐
	백지부 농도	화상 농도	백지부 농도
실시예 25	0.06	1.38	0.10
실시예 26	0.06	1.37	0.13
실시예 27	0.06	1.33	0.14
실시예 28	0.06	1.34	0.13
실시예 29	0.06	1.36	0.14
실시예 30	0.06	1.36	0.15
실시예 31	0.06	1.35	0.13
실시예 32	0.06	1.35	0.12
실시예 33	0.06	1.34	0.11
실시예 6	0.06	1.38	0.16

[0407]

표 9

퇴색 (증감제 있음)

	시험 전		내열성	
	백지부 농도	화상 농도	화상 농도	화상 잔존율 (%)
실시에 6	0.06	1.28	1.02	80
실시에 13	0.08	1.28	1.12	88
실시에 20	0.06	1.23	1.06	86
실시에 25	0.06	1.28	1.23	96
실시에 28	0.05	1.29	1.19	92
실시에 29	0.08	1.26	1.23	98
실시에 31	0.06	1.26	1.24	98
실시에 32	0.06	1.26	1.24	98

[0408]

[0409]

표 1의 결과로부터 분명한 바와 같이, 현색제로서 본 발명의 화합물 (1)을 사용한 실시예 1 ~ 5는, 종래의 범용 현색제를 사용한 비교예 1 ~ 4에 비해, 저에너지 (인가 에너지 0.26 mJ/dot)에서의 발색 감도가 높았다.

[0410]

표 2의 결과로부터 분명한 바와 같이, 현색제로서 본 발명의 화합물 (1)을 사용한 실시예 1 ~ 5는, $-CO-OR^1$ 기 대신에 알킬기 또는 염소 원자를 갖는 아릴옥시술폰닐기-함유 페놀 유도체 (특허문헌 1에 기재된 현색제에 상당)를 사용한 비교예 5 ~ 7에 비해, 백그라운드 흐려짐 면에서 양호하고, 백지부와 기록부의 콘트라스트가 명료했다. 또한, 내가소제성의 시험 후에도, 실시예 1 ~ 8은, 비교예 5 ~ 7과 비교해 화상 잔존율이 높고, 가소제에 대한 내구성이 우수하였다.

[0411]

표 3 ~ 5의 결과로부터 분명한 바와 같이, 증감제를 사용한 감열 기록 재료의 경우에도, 현색제로서 본 발명의 화합물 (1)을 사용한 실시예 6 ~ 36은, 공지된 현색제를 사용한 비교예 8 ~ 12에 비해, 저에너지 (인가 에너지 0.26 mJ/dot)에서의 발색 감도가 높았다.

[0412]

표 6 및 7의 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 화합물 (1)에 더하여 증감제를 사용한 실시예 6 ~ 9도, 비교예 5 ~ 7과 비교해 내가소제성이 우수하였다. 또한, 본 발명의 화합물 (1)에 더하여, 제 2 현색제를 사용한 실시예 10 ~ 24, 힌더드 페놀계 화합물을 사용한 실시예 25 ~ 33, 및 2종의 증감제를 사용한 실시예 34 ~ 36은, 한층 더 내열성, 내습성 및 내수성이 우수했다. 또한, 실시예 34 ~ 36은 특히 내열성 및 내가소제성이 우수하였다.

[0413]

표 8의 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 화합물 (1)에 더하여 힌더드 페놀계 화합물을 사용한 실시예 25 ~ 33은 백그라운드 흐려짐에 있어서 특히 우수했다.

[0414]

표 9의 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 화합물 (1)에 더하여 제 2 현색제를 사용한 실시예 13 및 20에서는 기록부의 퇴색이 억제되었다. 또한, 본 발명의 화합물 (1)에 더하여 힌더드 페놀계 화합물을 사용한 실시예 25, 28, 29, 31 및 32는 기록부의 퇴색 억제가 특히 우수하였다.

[0415]

이상과 같이, 본 발명의 화합물 (1)은, 저에너지의 발색 감도, 백그라운드 흐려짐 및 화상 보존성 (내열성, 내가소제성, 내습성, 내수성)의 밸런스가 뛰어난 현색제이며, 기록부의 퇴색 억제 등이 우수한 감열 기록 재료를 제공할 수 있다.