

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07C 43/23, B41M 5/26	A1	(11) 国際公開番号 WO 92/18450
		(13) 国際公開日 1992年10月29日 (29. 10. 1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/00518	(81) 指定国	
(22) 国際出願日 1991年4月19日 (19. 04. 91)	AT (欧洲特許), BE (欧洲特許), CH (欧洲特許), DE (欧洲特許), DK (欧洲特許), ES (欧洲特許), FR (欧洲特許), GB (欧洲特許), GR (欧洲特許), IT (欧洲特許), KR, LU (欧洲特許), NL (欧洲特許), SE (欧洲特許), US.	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒104 東京都中央区銀座五丁目13番16号 Tokyo, (JP)	添付公開書類	国際調査報告書
(72) 発明者 ; および		
(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 宮崎 浩 (MIYAZAKI, Hiroshi) [JP/JP] 〒803 福岡県北九州市小倉北区中井2丁目4-5-204 Fukuoka, (JP) 古本正史 (KOMOTO, Tadashi) [JP/JP] 〒803 福岡県北九州市小倉北区中井2-13-3 Fukuoka, (JP) 箭内裕志 (YANAI, Hiroshi) [JP/JP] 〒803 福岡県北九州市小倉北区中井2-13-2 Fukuoka, (JP) 長谷部浩一 (HASEBE, Kohichi) [JP/JP] 〒803 福岡県北九州市小倉北区中井2丁目4-6-404 Fukuoka, (JP) 鎌田良枝 (KAMATA, Yoshie) [JP/JP] 〒829-03 福岡県築上郡椎田町湊425-35 Fukuoka, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 成瀬勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.) 〒105 東京都港区新橋3丁目8番8号 上一ビル5階 Tokyo, (JP)		

(54) Title : AROMATIC ETHER COMPOUND AND COLOR FORMATION PROMOTER

(54) 発明の名称 芳香族エーテル化合物及び発色促進剤

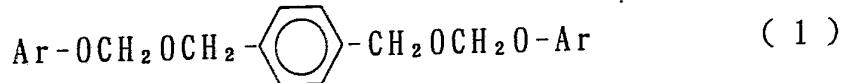


(57) Abstract

A new compound, p-xylyene glycol di(aryloxymethyl) ether of general formula (1), which is favorable for various uses, and a color formation promoter for thermal recording material comprising said compound excellent in thermal response and heat resistance. In formula (1) Ar represents phenyl optionally substituted with lower alkyl or lower alkoxy.

(57) 要約

本発明は、下記一般式(1)



(但し、式中Arはフェニル基又は低級アルキル基若しくは低級アルコキシ基を有するフェニル基を示す)で表される種々の用途に有望な新規な化合物、パラキシレンジリコールジアリールオキシメチルエーテルであり、またこの化合物からなる熱応答性や耐熱性に優れた感熱記録材料用発色促進剤である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	FI フィンランド	MN モンゴル
AU オーストラリア	FR フランス	MR モーリタニア
BB バルバードス	GA ガボン	MW マラウイ
BE ベルギー	GN ギニア	NL オランダ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NO ノルウェー
BG ブルガリア	GR ギリシャ	PL ポーランド
BJ ベナン	HU ハンガリー	RO ルーマニア
BR ブラジル	IE アイルランド	RU ロシア連邦
CA カナダ	IT イタリー	SD スーダン
CF 中央アフリカ共和国	JP 日本	SE スウェーデン
CG コンゴー	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SN セネガル
CH スイス	KR 大韓民国	SU ソヴィエト連邦
CI コート・ジボアール	LI リヒテンシュタイン	TD チャード
CM カメルーン	LK スリランカ	TG トーゴ
CS チェコスロバキア	LU ルクセンブルグ	UA ウクライナ
DE ドイツ	MC モナコ	US 米国
DK デンマーク	MG マダガスカル	
ES スペイン	ML マリ	

明細書

芳香族エーテル化合物及び発色促進剤

技術分野

この発明は、新規な化合物及びこの化合物からなる感熱記録材料用発色促進剤に関する。

背景技術

近年、情報の多様化に伴って情報量が増大し、これらの情報を記録するための情報記録の分野においても、種々の記録方式及び記録材料が研究されて実用に供されている。

なかでも、感熱記録方式は、①感熱記録材料を単に加熱するだけで記録画像を得ることができ、煩雑な現像工程を必要としない、②感熱記録材料の製造や保存管理は他の記録材料に比較して容易かつ安価である、③感熱記録材料の支持体として多くの場合に安価な紙が使用されるが、この場合には得られた記録材料が普通紙に近い感触になる等の利点があり、コンピューターのアウトプット、電卓等のプリンター、各種計測機器のレコーダー、ファクシミリ、自動発券機、感熱複写機等の多くの分野で採用されている。

そして、これらの目的で使用される感熱記録材料としては、従来より、常温で無色又は淡色であるロイコ染料と加熱により上記ロイコ染料と反応して発色せしめるフ

エノール性化合物等の有機酸性物質とを含有する感熱発色層を紙、合成紙、合成樹脂フィルム等の支持体上に設けたものが知られている。

しかしながら、これら従来の感熱記録材料は、その熱応答性が不足し、高速記録に使用した場合には十分な発色濃度が得られないという問題がある。この情報記録分野においても、感熱ヘッドを加熱する時間が短く、しかも低い電圧で十分な濃度を出すことができるようになり、これによって記録速度の向上を図り、高速記録に対応できるようにすることが要請されている。

そこで、このような従来の感熱記録材料における問題点を解決する試みとして、その感熱発色層中に熱可融性物質を添加し、熱応答性の向上を図ることも提案されている〔米国特許第 4,236,732号明細書（神崎）、米国特許第 4,672,401号明細書（PBBP）〕。

しかしながら、このような技術においても、近年における高速記録の要請が一段と高くなっていることから、その熱応答性について未だ十分満足し得る結果が得られていない。

そこで、本発明者らは、感熱記録材料の感熱発色層に添加し、この感熱発色層中のロイコ染料と有機酸性物質とによる発色を促進させることができ、これによって優れた熱応答性を有する感熱記録材料を提供することができる発色促進剤について鋭意研究を重ねた結果、パラキシレングリコールジハロメチルエーテルとフェノール類とを反応させて得られる新規な化合物のパラキシレング

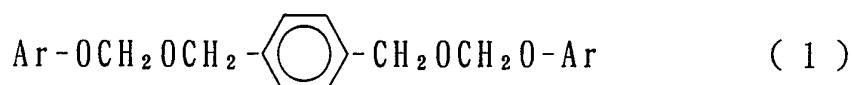
リコールジアリールオキシメチルエーテルが優れた発色促進作用を有することを見出し、本発明に到達した。

従って、本発明の目的は、新規化合物のパラキシレングリコールジアリールオキシメチルエーテルを提供することにある。

また、本発明の他の目的は、優れた熱応答性を有する感熱記録材料を得るために、その感熱発色層中に添加して使用される発色促進剤を提供することにある。

発明の開示

すなわち、本発明は、下記式(1)

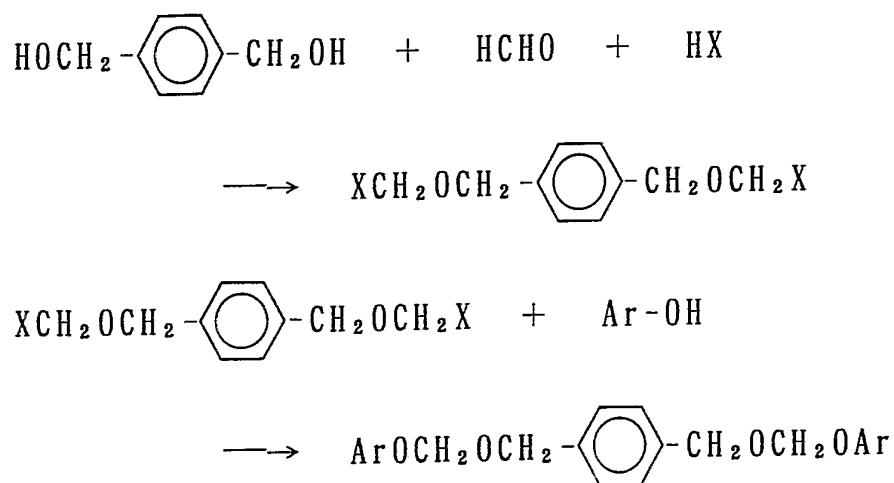


(但し、式中Arはフェニル基又は低級アルキル基若しくは低級アルコキシ基を有するフェニル基を示す)で表されるパラキシレングリコールジアリールオキシメチルエーテルである。

また、本発明は、上記一般式(1)で表されるパラキシレングリコールジアリールオキシメチルエーテルからなる感熱記録材料用発色促進剤である。

このパラキシレングリコールジアリールオキシメチルエーテルは、下記反応式に示すように、パラキシレングリコールをホルムアルデヒドと無水ハロゲン化水素とで反応させてパラキシレングリコールジハロメチルエーテルとし、次いで、適当な溶媒中水酸化ナトリウムの存在

下にフェノール類と反応させることにより得ることができる。



(但し、式中 X は Cl、Br 又は I のいずれかのハロゲン原子を示し、Ar はフェニル基又は低級アルキル基若しくは低級アルコキシ基を有するフェニル基を示す)

ここで、上記 Ar-OH で表されるフェノール類としては、例えばフェノール、o-、m- 又は p- クレゾール、キシレノール類、メトキシフェノール類等を挙げることができる。

この様にして製造されるパラキシレンジリコールジアリールオキシメチルエーテルのうち、特に好ましいのは、パラキシレンジリコールジクロロメチルエーテルとパラクレゾールとを反応させて得られるパラキシレンジリコールジパラトリロキシメチルエーテルであり、このものはその融点 (mp) が 98 °C であって、感熱記録材料の感熱発色層中に添加して使用される発色促進剤として最適である。

また、本発明において、発色剤として使用されるロイ

コ染料は、常温において無色又は淡色であり、加熱下に酸性物質と反応して発色する物質であり、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等のトリアリルメタン系染料や、4,4-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリドベンジルエーテル等のジフェニルメタン系染料や、ベンゾイルロイコメチレンブルー等のチアジン系染料や、3-メチル-スピロ-ジナフトピラン等のスピロ系染料や、その他フルオラン系、ロイコオーラミン系、インドリン系、インジゴ系の各染料等を挙げることができる。

上記ロイコ染料と共に使用される有機酸性物質は、加熱によりロイコ染料と接触し顕色剤となる物質であり、種々のフェノール化合物や有機酸類が挙げられる。

この目的で使用する有機酸性物質としては、常温では固体であって、50°C以上で液化又は気化するものが好ましい。このようなものの具体例としては、例えば、無水フタル酸、没食子酸、サリチル酸、4,4'-イソプロピリデンジフェノール(ビスフェノールA)、4,4'-イソプロピリデン(2-t-ブチルフェノール)、4,4'-sec-ブチリデンフェノール、4,4'-(1-メチル-n-ヘキシリデン)ジフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシドメチル-4-ヒドロキシベンゾエート、4-ヒドロキシアセトフェノンサリチル酸アニリド、4,4'-シクロヘキシリデンフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-ベンジリデンフェノール、4,4'-チオビス(6-t-ブチル-3-メチル

フェノール)、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、ノボラック型フェノール樹脂、ハロゲン化ノボラック型フェノール樹脂、 α -ナフトール、 β -ナフトール等を挙げることができる。

本発明のパラキシレングリコールジアリールオキシメチルエーテルは、上記ロイコ染料及び有機酸性物質の両者又はそのいずれか一方より低い融点を有し、ロイコ染料及び／又は有機酸性物質に対する溶解性を有してこれら一方又は双方を溶解せしめ、これら両者の反応を促進する作用、即ち、発色促進剤としての作用を發揮する。この発色促進剤としてのパラキシレングリコールジアリールオキシメチルエーテルの使用量については、使用するロイコ染料や有機酸性物質あるいはパラキシレングリコールジアリールオキシメチルエーテルの種類によっても異なるが、ロイコ染料1重量部に対して通常0.5～3.0重量部、好ましくは1～1.0重量部である。

さらに、本発明の感熱記録材料には、その用途等に応じて種々の添加剤を添加することができる。このような添加剤としては、例えば、微粒子状に分散したロイコ染料と有機酸性物質とを互いに隔離させて固着させるポリビニルアルコール(PVA)、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ガゼイン、ゼラチン、デンプンあるいはこれらの誘導体等の結着剤や、感熱発色層の白色度、筆記具の滑り性、スティッキングの防止を目的に添加される炭酸カルシウム、カオリין、クレー、タルク、酸化チタン等の白色顔料や脂肪族金属

塩等がある。これらの添加剤は、混合されて又は別個に、紙、フィルム等の支持体上に塗布されて感熱発色層を形成する。

本発明のパラキシレンクリコールジアリールオキシメチルエーテルは、それが感熱記録材料の感熱発色層中に発色促進剤として使用された場合、このパラキシレンクリコールジアリールオキシメチルエーテルがこの感熱発色層を構成するロイコ染料及び有機酸性物質の両者又はそのいずれか一方より低い融点を有し、また、これらロイコ染料及び／又は有機酸性物質の双方に対して優れた溶解性を發揮し、これによってこれらロイコ染料と有機酸性物質との反応を促進するものと考えられる。

図面の簡単な説明

第1図は赤外吸収スペクトルを示すグラフ図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

パラキシレンクリコール 20 g にパラホルムアルデヒド 9.6 g を加え、ベンゼン 50 ml 中に分散し、0 ~ 5 °C の温度を保ちながら無水塩化水素ガスを約 1 時間かけて吹き込み、ゆっくりと反応させた。反応終了後、反応混合物を静置して 2 層に分離させ、上層を分取した。

次にパラクレゾール 33.4 g と水酸化ナトリウム 2

5. 5 g とをテトラヒドロフラン (T H F) 5 0 ml と水 1 0 0 ml の混合溶媒中に溶解し、この溶液中に上記上層を滴下し、滴下終了後、約 1 ~ 2 時間室温で反応させた。

反応終了後、反応混合物を静置し、有機層と水層とを分離し、有機層中の溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をエタノールで再結晶し、パラキシレングリコールジパラトリロキシメチルエーテル 2 7. 2 g (融点 9 8 °C) を得た。

得られたパラキシレングリコールジパラトリロキシメチルエーテルについて N M R 分析を行った結果を下記に示す。

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):

7. 30 (4H, s)、7. 09 (4H, d, J=8. 54Hz)、
6. 97 (4H, d, J=8. 54Hz)、5. 24 (4H, s)、
4. 70 (4H, s)、2. 29 (6H, s)

また、赤外吸収スペクトル分析 (KBr) の結果を第 1 図に示す。

実施例 2

上記実施例 1 で合成したパラキシレングリコールジパラトリロキシメチルエーテルを使用し、以下のようにして感熱記録紙を調製し、その性能を測定した。

[1] A 液の調製

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン (ODB-2) 1 0 重量部、炭酸カルシウム 5 0 重量部、5wt% -PVA 水溶液 1 0 0 重量部、及び水 1 4 0 重量部とをサンドミルを用いて粉碎混合し、平均粒径 2 μ m の A 液を調

製した。

[2] B 液の調製

ビスフェノール A 10 重量部、パラキシレングリコールジパラトリロキシメチルエーテル 10 重量部、5wt%-PVA水溶液 50 重量部、及び水 30 重量部とをサンドミルを用いて粉碎混合し、平均粒径 3 μm の B 液を調製した。

[3] 感熱記録紙の調製

A 液 30 重量部、B 液 20 重量部、及びパラフィンワックスエマルジョン（中京油脂（株）製：ハイドリン P-7）5 重量部を混合して塗液を調製し、この塗液を基紙上に塗布して乾燥し、乾燥後の塗布量 6 g / m² の感熱記録紙を得た。

この様にして得られた感熱記録紙について、動的発色試験及び 70 °C における静的発色試験とを行った。結果を第 1 表に示す。

なお、動的発色試験は印字試験機（大倉電気（株））を使用し、また、静的発色試験はスタンプ式発色試験機（大栄科学精器（株）製）を使用し、発色濃度を反射濃度計（小西六写真工業（株）製：サクラデジタル反射濃度計 PDA-45）を使用して測定する方法で行った。

比較例 1

B 液の調製の際に、上記パラキシレングリコールジパラトリロキシメチルエーテルに代えてステアリン酸アミドを用いた以外は、上記実施例 2 と全く同様にして感熱記録紙を調製し、上記実施例 2 の場合と同様に発色試験を行った。結果を第 1 表に示す。

比較例 2

B 液の調製の際に、上記パラキシレングリコールジパラトリロキシメチルエーテルに代えてパラベンジルビフェニルを用いた以外は、上記実施例 2 と全く同様にして感熱記録紙を調製し、上記実施例 2 の場合と同様に発色試験を行った。結果を第 1 表に示す。

第 1 表

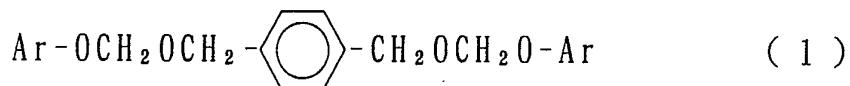
		実施例 2	比較例 1	比較例 2
動的発色試験	パルス幅 ms	1.30	0.81	0.45
		1.20	0.73	0.41
		1.10	0.53	0.35
		1.00	0.26	0.22
		0.90	0.13	0.12
		0.80	0.02	0.00
		0.70	0.03	0.03
		静的発色試験 (70°C)	0.00	0.08
地肌		0.04	0.04	0.04

産業上の利用可能性

本発明のパラキシレングリコールジアリールオキシメチルエーテルは、感熱記録材料の発色促進剤を始めとして種々の用途に有望な新規な化合物である。また、このパラキシレングリコールジアリールオキシメチルエーテルからなる本発明の感熱記録材料用発色促進剤は優れた熱応答性や耐熱性を有するものである。

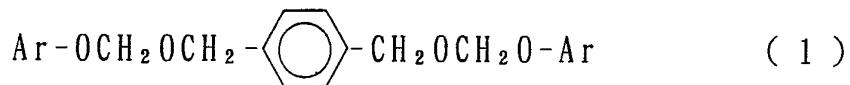
請 求 の 範 囲

(1) 下記一般式 (1)



(但し、式中Arはフェニル基又は低級アルキル基若しくは低級アルコキシ基を有するフェニル基を示す)で表されるパラキシレングリコールジアリールオキシメチルエーテル。

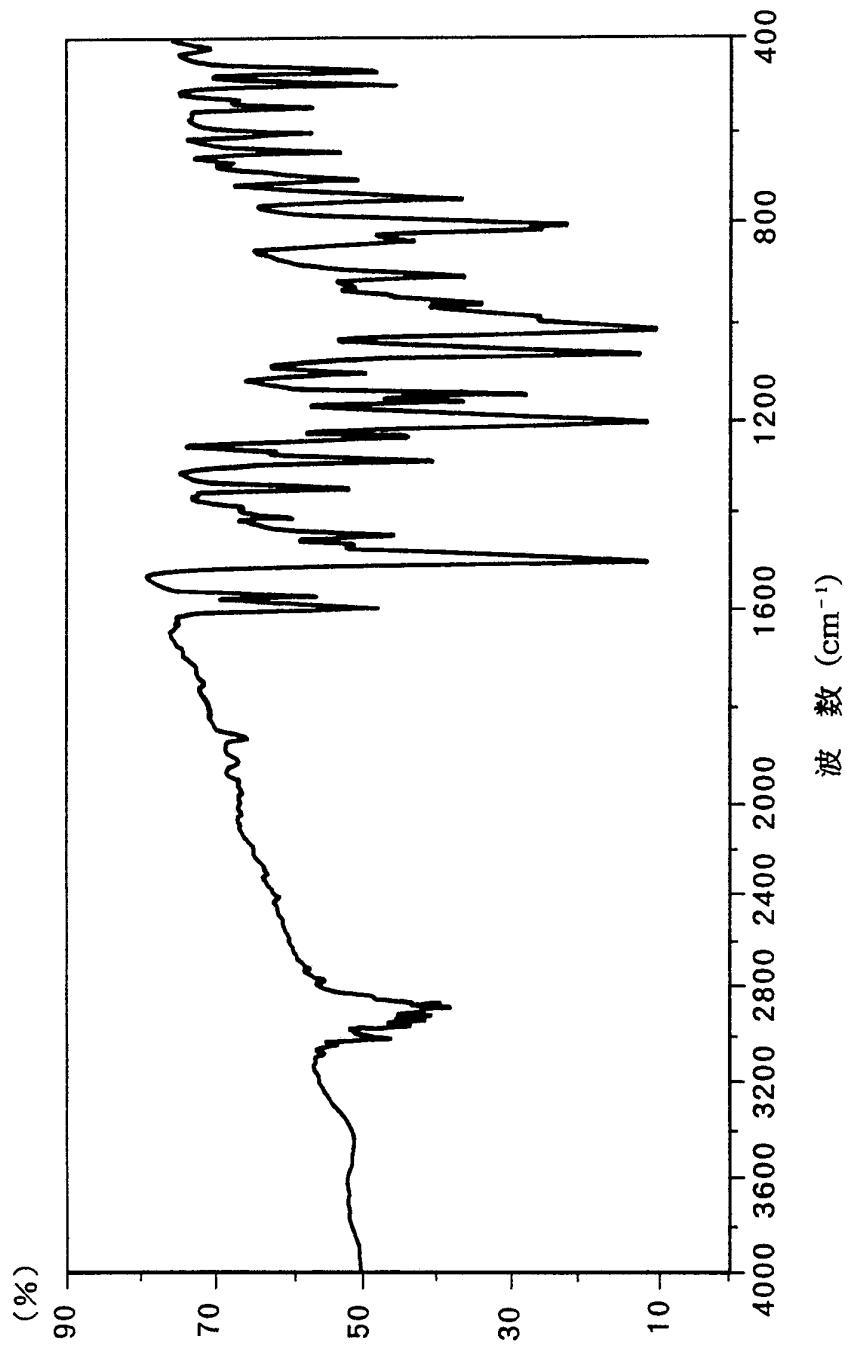
(2) 下記一般式 (1)



(但し、式中Arはフェニル基又は低級アルキル基若しくは低級アルコキシ基を有するフェニル基を示す)で表されるパラキシレングリコールジアリールオキシメチルエーテルからなる感熱記録材料用発色促進剤。

1 / 1

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/00518

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl⁵ C07C43/23, B41M5/26

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
IPC	C07C43/23, 43/20, 43/02, B41M5/26
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 4,236,732 (Kanzaki Paper Manufacturing Co., Ltd.), December 2, 1980 (02. 12. 80), Columns 15 to 16 & JP, B2, 57-49037	1-2
A	US, A, 4,672,401 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), June 9, 1987 (09. 06. 87), Columns 4 to 6 & JP, B2, 2-11437	1-2
A	JP, A, 56-75895 (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), June 23, 1981 (23. 06. 81), Pages 1 to 4 & US, A, 4,355,070	1-2
A	JP, A, 57-89994 (Honshu Paper Co., Ltd.), June 4, 1982 (04. 06. 82), Pages 1 to 4 (Family: none)	1-2

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document 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
- "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

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
June 28, 1991 (28. 06. 91)	July 8, 1991 (08. 07. 91)
International Searching Authority Japanese Patent Office	Signature of Authorized Officer

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 91/00518

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁵ C 07 C 43/23, B 41 M 5/26		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C 07 C 43/23, 43/20, 43/02, B 41 M 5/26	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	U.S. A. 4,236,732 (Kanzaki Paper Manufacturing Co., Ltd.), 2. 12月. 1980 (02. 12. 80), 第15-16欄&JP, B2, 57-49037	1-2
A	U.S. A. 4,672,401 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 9. 6月. 1987 (09. 06. 87), 第4-6欄&JP, B2, 2-11437	1-2
A	JP, A. 56-75895 (神崎製紙株式会社), 23. 6月. 1981 (23. 06. 81), 第1-4頁&U.S. A. 4,355,070	1-2
A	JP, A. 57-89994 (本州製紙株式会社), 4. 6月. 1982 (04. 06. 82), 第1-4頁(ファミリーなし)	1-2
※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」先行文献ではあるが、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の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の文献		
IV. 認証		
国際調査を完了した日 28. 06. 91	国際調査報告の発送日 08.07.91	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 花田吉秋	4H 7188 