



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116034036 B

(45) 授权公告日 2025.06.17

(21) 申请号 202180052627.X

(22) 申请日 2021.08.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116034036 A

(43) 申请公布日 2023.04.28

(30) 优先权数据
2020-143245 2020.08.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.02.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/031491 2021.08.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/045287 JA 2022.03.03

(73) 专利权人 日本化药株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 柴垣皓辅 户田洋辅 新井秀洋

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
专利代理师 胡嵩麟 王海川

(51) Int.Cl.
B41M 5/333 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 115666957 A, 2023.01.31

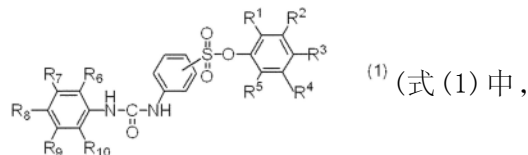
审查员 肖横洋

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

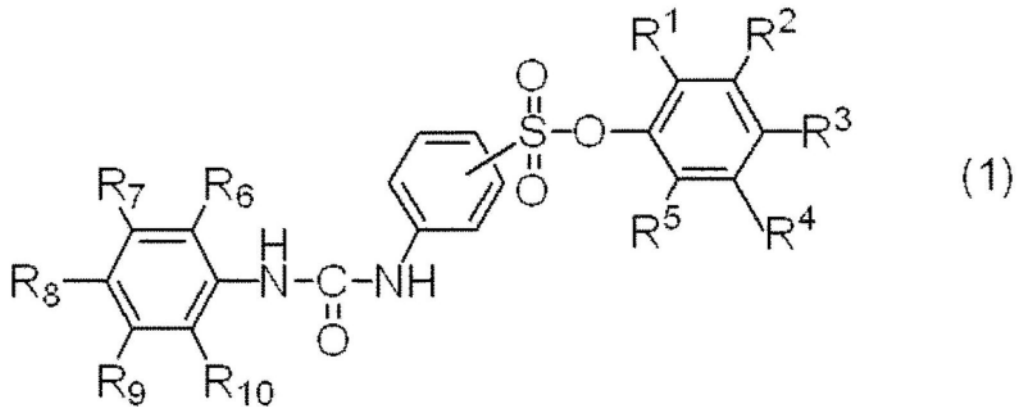
热敏记录材料

(57) 摘要



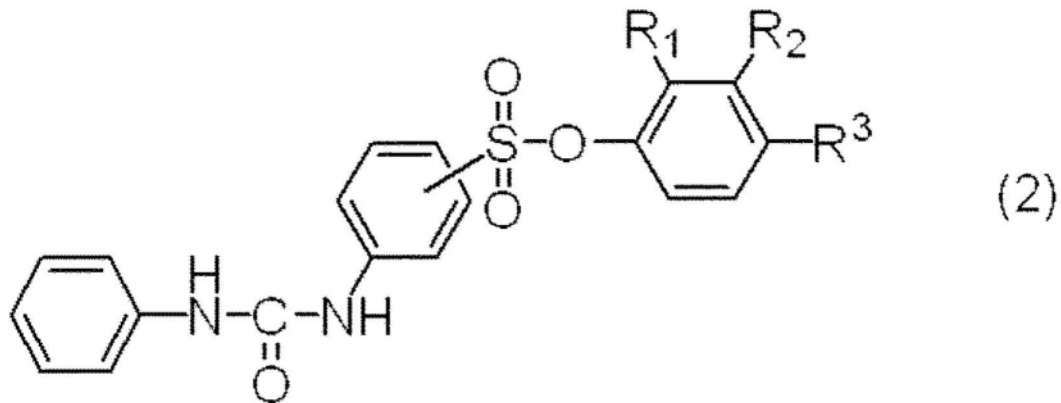
R¹ ~ R¹⁰各自独立地表示氢原子、卤素原子、硝基、氨基、烷基、烷氧基、芳氧基、烷基羰基氧基、芳基羰基氧基、烷基羰基氨基、芳基羰基氨基、烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、单烷基氨基、二烷基氨基或芳基氨基)。

1. 一种热敏记录材料,其中,所述热敏记录材料含有由下述通式(1)表示的化合物,



式(1)中, $R^1 \sim R^{10}$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、硝基、氨基、烷基、羟基、烷氧基、芳氧基、烷基羰基氧基、芳基羰基氧基、烷基羰基氨基、芳基羰基氨基、烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、单烷基氨基、二烷基氨基或芳基氨基。

2. 如权利要求1所述的热敏记录材料,其中,由通式(1)表示的化合物为由下述通式(2)表示的化合物,



式(2)中, $R^1 \sim R^3$ 与上述含义相同。

3. 如权利要求2所述的热敏记录材料,其中,在通式(2)中, $R^1 \sim R^3$ 各自独立地为氢原子或甲基。

4. 一种热敏记录层,其中,所述热敏记录层包含权利要求1~3中任一项所述的热敏记录材料。

5. 一种热敏记录纸,其中,所述热敏记录纸包含权利要求4所述的热敏记录层。

热敏记录材料

技术领域

[0001] 本发明涉及利用通过发色性染料和显色剂的反应而发色的热敏记录材料。

背景技术

[0002] 热敏记录材料通常通过将隐色染料和酚类化合物等显色剂各自单独分散为微粒状,然后将两者混合并向其中添加粘结剂、敏化剂、填充剂、润滑剂等添加剂而得到涂布液,并将该涂布液涂布在纸、膜、合成纸等上而得到,并且通过利用加热而使隐色染料和显色剂中的一者或两者熔融、接触而发生的化学反应,从而得到发色记录。为了使这样的热敏记录材料发色,使用内置有热敏头的热敏打印机等。与其它记录法相比,该热敏记录法由于(1)在记录时不产生噪音、(2)不需要显影、定影、(3)不需要维护、(4)机械比较廉价等特征,因此被广泛用于传真机、电脑的输出、计算器等的打印机、医疗检测用记录仪、自动售票机、热敏记录型标签等。

[0003] 近年来,随着热敏记录材料的使用用途的扩大,对高速记录的要求进一步提高,强烈期望开发能够充分应对高速记录的热响应性优良的热敏记录材料。为了应对这样的要求,进行了发色性染料、显色剂、保存稳定剂等的研究开发,但是还没有发现能够充分满足发色的灵敏度、图像的保存稳定性等的平衡的材料。

[0004] 通常,具有酚羟基的显色性化合物的显色能力高,其中,双酚类化合物由于发色浓度高而进行了大量的报道,并且提出了2,2-双(4-羟基苯基丙烷)(双酚A)(专利文献1)和4,4'-二羟基二苯砜(双酚S)(专利文献2)等。但是,由于它们的熔点高,因此热响应性差,而且具有打印部分的耐水性和本底(地肌)的耐热性差的缺点。

[0005] 针对此,公开了打印部分的耐水性优异且本底对热显示出高稳定性的使用了特定的显色性化合物的热敏记录材料(专利文献3),但是打印部分的耐增塑剂性不能说足够。另外,作为对增塑剂显示出高保存稳定性的显色性化合物,提出了二苯砜交联型化合物(专利文献4)、脲氨基甲酸酯化合物(专利文献5),但是存在热响应性低的问题。

[0006] 另一方面,公开了通过组合使用特定的显色性化合物和脲氨基甲酸酯化合物而提高打印部分的保存稳定性的热敏记录材料,但是在组合脲氨基甲酸酯化合物的情况下,在高湿度环境下保存的情况下产生的本底灰雾(地肌かぶり)显著,因此在热响应性的同时兼顾打印部分和本底的保存稳定性成为课题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:美国专利第3539375号

[0010] 专利文献2:日本特开昭57-11088号公报

[0011] 专利文献3:国际公开2017/111032号

[0012] 专利文献4:日本特开平08-333329号公报

[0013] 专利文献5:日本特开2000-143611号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献1:European Journal of Medicinal Chemistry(2017),125,865-880

发明内容

[0016] 发明所要解决的问题

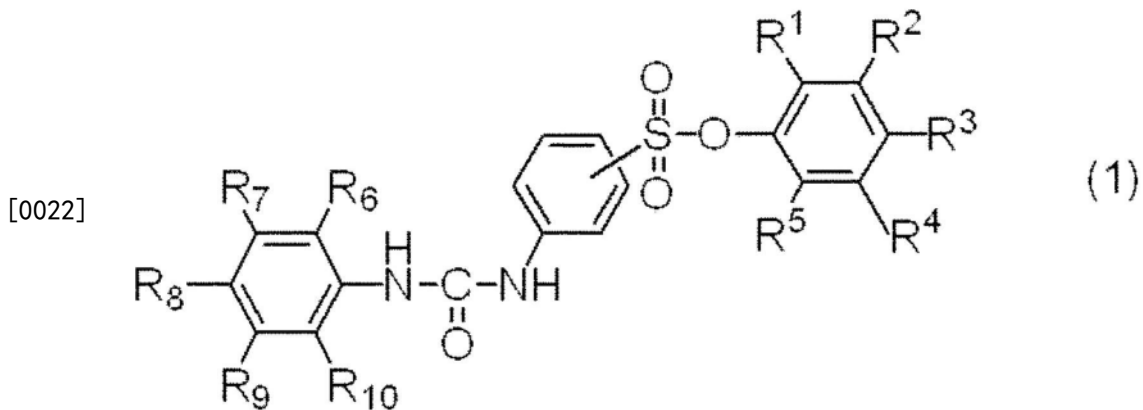
[0017] 本发明的目的在于提供相对于这样的现有技术,打印部分的耐水性优异并且本底部分的耐热性良好的使用非酚类化合物作为显色剂的记录材料和记录片。

[0018] 用于解决问题的手段

[0019] 本发明人为了实现上述目的而反复进行了深入研究,结果新发现使用由下述通式(1)表示的化合物作为显色性化合物的热敏记录材料的打印部分的耐水性优异,并且本底部分的耐热性优异,从而完成了本发明。

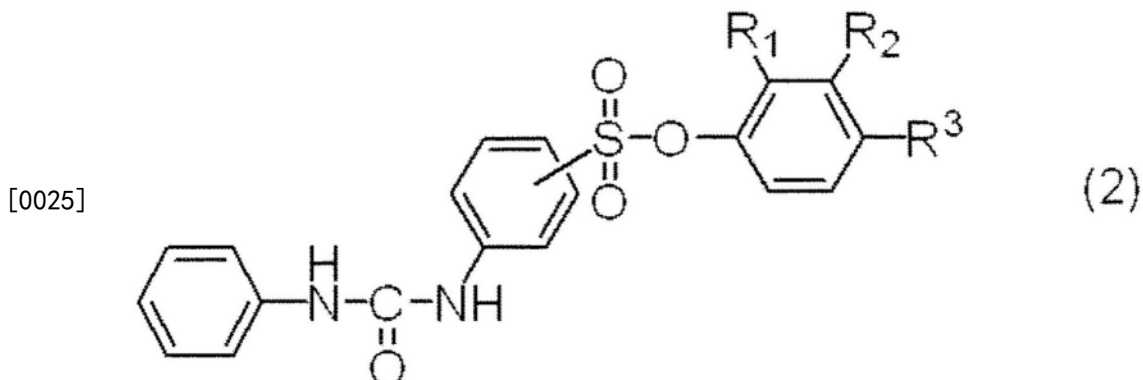
[0020] 即,本发明涉及如下内容:

[0021] [1]一种热敏记录材料,其中,所述热敏记录材料含有由下述通式(1)表示的化合物,



[0023] (式(1)中, $R^1 \sim R^{10}$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、硝基、氨基、烷基、羟基、烷氧基、芳氧基、烷基羰基氧基、芳基羰基氧基、烷基羰基氨基、芳基羰基氨基、烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、单烷基氨基、二烷基氨基或芳基氨基)。

[0024] [2]一种热敏记录材料,其中,由通式(1)表示的化合物为由下述通式(2)表示的化合物。



[0026] (式(2)中, $R^1 \sim R^3$ 与上述含义相同。)

[0027] [3]如[1]或[2]所述的热敏记录材料,其中,在通式(1)中, $R^1 \sim R^3$ 各自独立地为氢原子或甲基。

[0028] [4]一种热敏记录层,其中,所述热敏记录层包含[1]~[3]中任一项所述的热敏记

录材料。

[0029] [5]一种热敏记录纸,其中,所述热敏记录纸包含[4]所述的热敏记录层。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明,能够提供打印部分的发色性和耐水性优异并且本底部分的耐热性优异的热敏记录材料。

具体实施方式

[0032] 基于实施方式对本发明详细地进行说明,但是不限于以下所示的实施方式。本发明涉及包含由上述通式(1)表示的化合物作为显色性化合物的热敏记录材料、以及包含该热敏记录材料的热敏记录层和热敏记录纸。

[0033] 在本发明的一个实施方式中,作为通式(1)的 $R^1 \sim R^{10}$ 中的卤素原子,可以列举氟原子、氯原子或溴原子,优选氟原子或氯原子。

[0034] 在本发明的一个实施方式中,作为通式(1)的 $R^1 \sim R^{10}$ 中的烷基,可以列举直链烷基、支链烷基或环状烷基,其中优选直链烷基或支链烷基,更优选直链烷基。烷基的碳原子数的范围通常为 $C1 \sim C12$,优选为 $C1 \sim C8$,更优选为 $C1 \sim C6$,进一步优选为 $C1 \sim C4$ 。作为烷基的具体例子,可以列举:甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基等直链烷基;异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、异己基、异辛基等支链烷基;环丙基、环丁基、环戊基、环己基等环状烷基等。

[0035] 在本发明的一个实施方式中,作为通式(1)的 $R^1 \sim R^{10}$ 中的烷氧基,可以列举:直链烷氧基、支链烷氧基或环状烷氧基,其中优选直链烷氧基或支链烷氧基,更优选直链烷氧基。烷氧基的碳原子数的范围通常为 $C1 \sim C12$,优选为 $C1 \sim C8$,更优选为 $C1 \sim C6$,进一步优选为 $C1 \sim C4$ 。作为烷氧基的具体例子,可以列举:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基等直链烷氧基;异丙氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、异戊氧基、叔戊氧基、异己氧基、叔己氧基、异庚氧基、叔庚氧基、异辛氧基、叔辛氧基、2-乙基己氧基、异壬氧基、异癸氧基等支链(优选 $C3 \sim C10$)烷氧基;环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环庚氧基等环状(优选 $C3 \sim C7$)烷氧基等。

[0036] 在本发明的一个实施方式中,作为通式(1)的 $R^1 \sim R^{10}$ 中的芳氧基,优选 $C6 \sim C12$ 芳氧基,作为芳氧基的具体例子,可以列举:苯氧基、萘氧基、联苯氧基等。

[0037] 在本发明的一个实施方式中,作为通式(1)的 $R^1 \sim R^{10}$ 中的烷基羰基氧基,可以列举直链烷基羰基氧基、支链烷基羰基氧基或环状烷基羰基氧基。其中,优选 $C1 \sim C10$ 烷基羰基氧基。作为烷基羰基氧基的具体例子,可以列举:甲基羰基氧基、乙基羰基氧基、正丙基羰基氧基、正丁基羰基氧基、正戊基羰基氧基、正己基羰基氧基、正庚基羰基氧基、正辛基羰基氧基、正壬基羰基氧基、正癸基羰基氧基等直链烷基羰基氧基;异丙基羰基氧基、异丁基羰基氧基、仲丁基羰基氧基、叔丁基羰基氧基、异戊基羰基氧基、叔戊基羰基氧基、异己基羰基氧基、叔己基羰基氧基、异庚基羰基氧基、叔庚基羰基氧基、异辛基羰基氧基、叔辛基羰基氧基、2-乙基己基羰基氧基、异壬基羰基氧基、异癸基羰基氧基等支链(优选 $C3 \sim C10$)烷基羰基氧基;环丙基羰基氧基、环丁基羰基氧基、环戊基羰基氧基、环己基羰基氧基、环庚基羰基氧基等环状(优选 $C3 \sim C7$)烷基羰基氧基。其中,优选直链烷基羰基氧基或支链烷基羰基氧基,更优选直链烷基羰基氧基。

[0038] 在本发明的一个实施方式中,作为通式(1)的 $R^1 \sim R^{10}$ 中的芳基羰基氧基,优选C6~C12芳基羰基氧基,作为芳基羰基氧基的具体例子,可以列举:苯基羰基氧基、萘基羰基氧基、联苯基羰基氧基等。

[0039] 在本发明的一个实施方式中,作为通式(1)的 $R^1 \sim R^{10}$ 中的烷基羰基氨基,可以列举直链烷基羰基氨基、支链烷基羰基氨基或环状烷基羰基氨基。其中,优选C1~C10烷基羰基氨基。作为烷基羰基氨基的具体例子,可以列举:甲基羰基氨基、乙基羰基氨基、正丙基羰基氨基、正丁基羰基氨基、正戊基羰基氨基、正己基羰基氨基、正庚基羰基氨基、正辛基羰基氨基、正壬基羰基氨基、正癸基羰基氨基等直链烷基羰基氨基;异丙基羰基氨基、异丁基羰基氨基、仲丁基羰基氨基、叔丁基羰基氨基、异戊基羰基氨基、叔戊基羰基氨基、异己基羰基氨基、叔己基羰基氨基、异庚基羰基氨基、叔庚基羰基氨基、异辛基羰基氨基、叔辛基羰基氨基、2-乙基己基羰基氨基、异壬基羰基氨基、异癸基羰基氨基等支链(优选C3~C10)烷基羰基氨基;环丙基羰基氨基、环丁基羰基氨基、环戊基羰基氨基、环己基羰基氨基、环庚基羰基氨基等环状(优选C3~C7)烷基羰基氨基等。其中,优选直链烷基羰基氨基或支链烷基羰基氨基,更优选直链烷基羰基氨基。

[0040] 在本发明的一个实施方式中,作为通式(1)的 $R^1 \sim R^{10}$ 中的芳基羰基氨基,优选C6~C12芳基羰基氨基。作为芳基羰基氨基的具体例子,可以列举:苯基羰基氨基、萘基羰基氨基、联苯基羰基氨基等。

[0041] 在本发明的一个实施方式中,作为通式(1)的 $R^1 \sim R^{10}$ 中的烷基磺酰基氨基,可以列举直链烷基磺酰基氨基、支链烷基磺酰基氨基或环状烷基磺酰基氨基。其中,优选C1~C10烷基磺酰基氨基。作为烷基磺酰基氨基的具体例子,可以列举:甲基磺酰基氨基、乙基磺酰基氨基、正丙基磺酰基氨基、正丁基磺酰基氨基、正戊基磺酰基氨基、正己基磺酰基氨基、正庚基磺酰基氨基、正辛基磺酰基氨基、正壬基磺酰基氨基、正癸基磺酰基氨基等直链烷基磺酰基氨基;异丙基磺酰基氨基、异丁基磺酰基氨基、仲丁基磺酰基氨基、叔丁基磺酰基氨基、异戊基磺酰基氨基、叔戊基磺酰基氨基、异己基磺酰基氨基、叔己基磺酰基氨基、异庚基磺酰基氨基、叔庚基磺酰基氨基、异辛基磺酰基氨基、叔辛基磺酰基氨基、2-乙基己基磺酰基氨基、异壬基磺酰基氨基、异癸基磺酰基氨基等支链(优选C3~C10)烷基磺酰基氨基;环丙基磺酰基氨基、环丁基磺酰基氨基、环戊基磺酰基氨基、环己基磺酰基氨基、环庚基磺酰基氨基等环状(优选C3~C7)烷基磺酰基氨基等。其中,优选直链烷基磺酰基氨基或支链烷基磺酰基氨基,更优选直链烷基磺酰基氨基。

[0042] 在本发明的一个实施方式中,作为通式(1)的 $R^1 \sim R^{10}$ 中的芳基磺酰基氨基,优选C6~C12芳基磺酰基氨基。作为芳基磺酰基氨基的具体例子,可以列举:苯基磺酰基氨基、甲苯基磺酰基氨基、萘基磺酰基氨基、联苯基磺酰基氨基等。

[0043] 在本发明的一个实施方式中,作为式(1)的 $R^1 \sim R^{10}$ 中的单烷基氨基,可以列举直链单烷基氨基、支链单烷基氨基或环状单烷基氨基。其中,优选单C1~C10烷基氨基。作为单烷基氨基的具体例子,可以列举:甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基、正丁基氨基、正戊基氨基、正己基氨基、正庚基氨基、正辛基氨基、正壬基氨基、正癸基氨基等直链单烷基氨基;异丙基氨基、异丁基氨基、仲丁基氨基、叔丁基氨基、异戊基氨基、叔戊基氨基、异己基氨基、叔己基氨基、异庚基氨基、叔庚基氨基、异辛基氨基、叔辛基氨基、2-乙基己基氨基、异壬基氨基、异癸基氨基等支链(优选C3~C10)单烷基氨基;环丙基氨基、环丁基氨基、环戊基氨基、环己基

氨基、环庚基氨基等环状(优选C3~C7)单烷基氨基等。其中,优选直链单烷基氨基或支链单烷基氨基,更优选直链单烷基氨基。

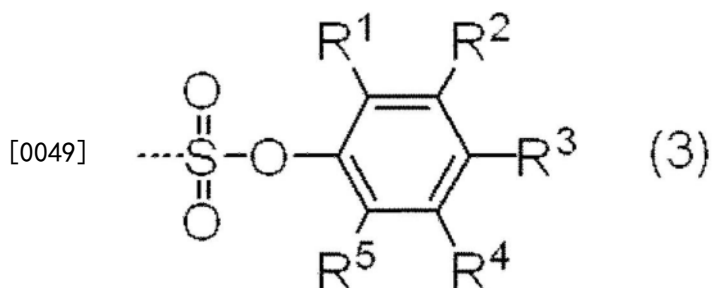
[0044] 在本发明的一个实施方式中,作为通式(1)的 $R^1 \sim R^{10}$ 中的二烷基氨基,可以列举直链二烷基氨基、支链二烷基氨基或环状二烷基氨基。其中,优选二C1~C10烷基氨基。作为二烷基氨基的具体例子,可以列举:二甲基氨基、二乙基氨基、二正丙基氨基、二正丁基氨基、二正戊基氨基、二正己基氨基、二正庚基氨基、二正辛基氨基、二正壬基氨基、二正癸基氨基等直链二烷基氨基;二异丙基氨基、二异丁基氨基、二仲丁基氨基、二叔丁基氨基、二异戊基氨基、二叔戊基氨基、二异己基氨基、二叔己基氨基、二异庚基氨基、二叔庚基氨基、二异辛基氨基、二叔辛基氨基、二-(2-乙基己基)氨基、二异壬基氨基、二异癸基氨基等支链(优选具有两个C3~C10支链)二烷基氨基;二环丙基氨基、二环丁基氨基、二环戊基氨基、二环己基氨基、二环庚基氨基等环状(优选具有两个C3~C7环状基团)二烷基氨基等。其中,优选直链二烷基氨基或支链二烷基氨基,更优选直链二烷基氨基。

[0045] 在本发明的一个实施方式中,作为通式(1)的 $R^1 \sim R^{10}$ 中的芳基氨基,可以列举:单芳基氨基或二芳基氨基。其中,优选单C6~C12芳基氨基。作为其具体例子,可以列举:苯基胺基(苯胺基)、萘基氨基、联苯基氨基等。同样地,作为芳基氨基,可以列举:二C6~C12芳基氨基。作为其具体例子,可以列举:二苯基氨基、二萘基氨基、二联苯基氨基等。

[0046] 在本发明的一个实施方式中,由通式(1)表示的化合物优选为上述通式(2)的化合物。

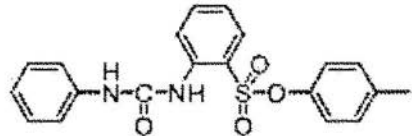
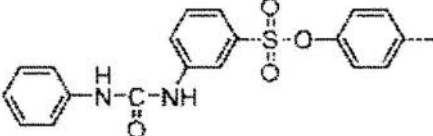
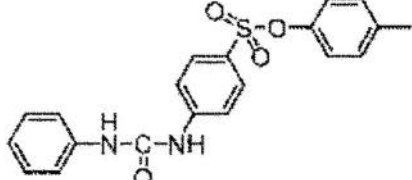
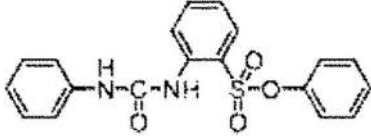
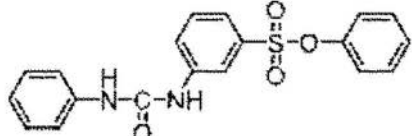
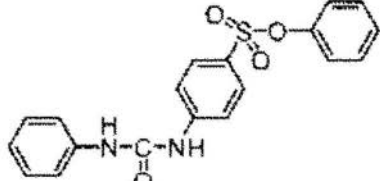
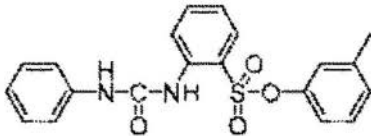
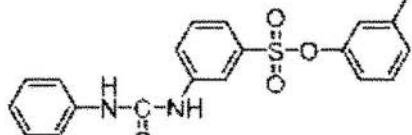
[0047] 上述通式(2)中的 $R^1 \sim R^3$ 优选为烷基或氢原子,进一步优选为直链C1~C4烷基或氢原子,特别优选为甲基或氢原子。

[0048] 在上述通式(1)中,作为由下述通式(3)表示的取代基的取代位置,可以列举邻位、间位和对位,优选对位或间位。



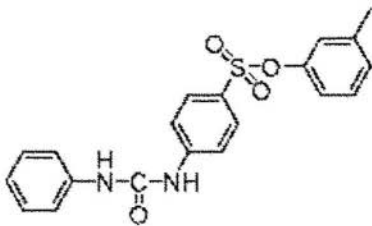
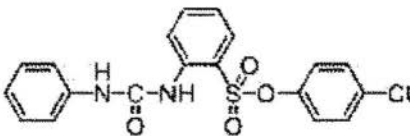
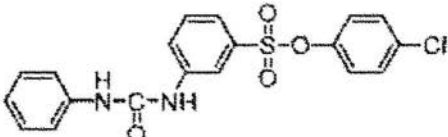
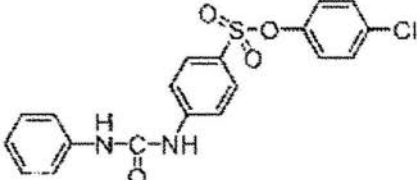
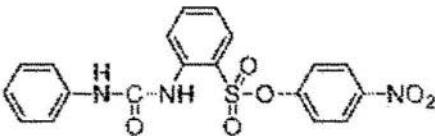
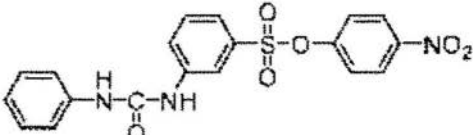
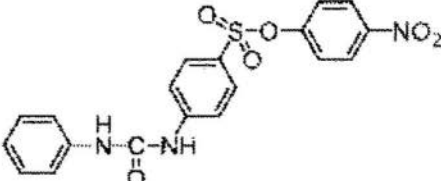
[0050] 作为本发明中的化合物,可以列举下述表1中的具体例子,但是不限于此。

[0051] 表1-1

化合物编号	结构式
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	

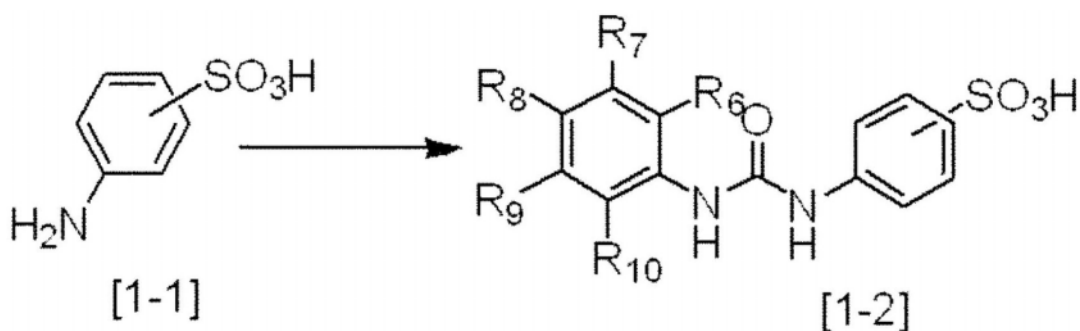
[0052]

[0053] 表1-2

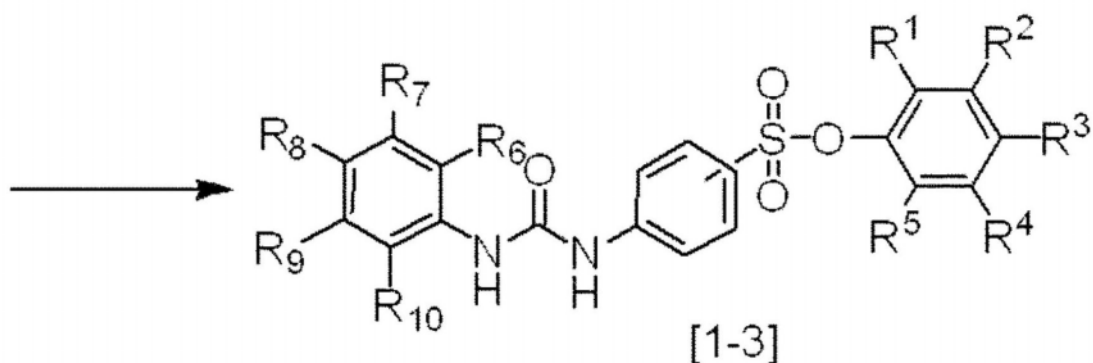
化合物编号	结构式
9	
10	
11	
[0054] 12	
13	
14	
15	

[0055] 本发明的上述通式(1)的化合物例如可以通过在European Journal of Medicinal Chemistry(2017),125,865-880(非专利文献1)中记载的公知的合成方法得到。

[0056] [制造工序]



[0057]

[0058] (式中, $R^1 \sim R^{10}$ 与上述含义相同。)

[0059] 上述通式[1-2]的化合物可以通过在碱的存在下或不存在碱的条件下使通式[1-1]的化合物与异氰酸苯酯化合物反应而制造。作为在该反应中使用的溶剂,只要是对反应没有影响的溶剂,就没有特别限制,例如可以列举:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮等酰胺化合物;二氯甲烷和氯仿等卤代烃化合物;苯、甲苯和二甲苯等芳香族烃化合物;二氧杂环己烷、四氢呋喃、苯甲醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四氢呋喃和二乙二醇二乙醚等醚化合物;乙腈等腈化合物;丙酮和2-丁酮等酮化合物;乙酸乙酯和乙酸丁酯等酯化合物;环丁砜等砜化合物;二甲基亚砜等亚砜化合物;水等,这些物质可以混合使用。

[0060] 在该反应中使用的异氰酸苯酯化合物的使用量相对于通式[1-1]的化合物通常为0.1倍摩尔~50倍摩尔,优选为0.5倍摩尔~3倍摩尔。

[0061] 作为在该反应中根据需要使用的碱,例如可以列举:氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸氢钾、碳酸钾和碳酸铯等无机碱;三乙胺和二异丙基乙胺等有机碱。这些碱的使用量相对于通式[1-1]的化合物为0.1倍摩尔~50倍摩尔,优选为0.5倍摩尔~5倍摩尔。

[0062] 该反应的反应温度通常为 $-78^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$,优选为 $-10^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。反应可以实施10分钟~24小时。

[0063] 上述通式[1-3]的化合物可以通过在碱的存在下或不存在碱的条件下使通式[1-2]的化合物与磷酰氯、亚硫酰氯、氯磺酸、草酰氯等反应而生成磺酰氯,接着使其与酚化合物反应的方法或者通过直接脱水缩合与酚化合物反应的方法制造。

[0064] 作为在该反应中使用的溶剂,只要是对反应没有影响的溶剂,就没有特别限制,例如可以列举:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮等酰胺化合物;二氯甲烷和氯仿等卤代烃化合物;苯、甲苯和二甲苯等芳香族烃化合物;二氧杂环己烷、四氢呋喃

喃、苯甲醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四氢呋喃和二乙二醇二乙醚等醚化合物；乙腈等腈化合物；丙酮和2-丁酮等酮化合物；乙酸乙酯和乙酸丁酯等酯化合物；环丁砜等砜化合物；二甲基亚砜等亚砜化合物；水等，这些物质可以混合使用。

[0065] 在该反应中使用的酚化合物的使用量相对于通式[1-2]的化合物为0.1倍摩尔~50倍摩尔，优选为0.7倍摩尔~3倍摩尔，反应温度通常为-78℃~100℃，优选为-20℃~80℃。反应时间可以实施10分钟~24小时。

[0066] 在形成本发明的热敏记录材料时，发色性化合物通常为1质量%~50质量%，优选为5质量%~30质量%，由上述通式(1)表示的化合物通常为1质量%~70质量%，优选为10质量%~50质量%，敏化剂为1质量%~80质量%，保存性提高剂通常为0质量%~30质量%，粘结剂通常为1质量%~90质量%，填充剂通常为0质量%~80质量%，其它润滑剂、表面活性剂、消泡剂、紫外线吸收剂各自以任意的比例、例如通常各自0质量%~30质量%（质量%为各成分在热敏发色层中所占的质量比）使用。

[0067] 作为更优选的方式，在上述组成中，各自的使用量以质量比计，相对于发色性化合物1，由式(1)表示的化合物通常各自在0.5倍~20倍、更优选1倍~5倍的质量比的范围内使用。在本发明的热敏记录材料中，除了上述成分以外，还可以并用自身公知的显色性化合物、敏化剂或其它添加物。

[0068] 在本发明中使用的发色性化合物只要是通常用于压敏记录纸、热敏记录纸的化合物即可，没有特别限制。作为所使用的发色性化合物的例子，例如可以列举：荧烷类化合物、三芳基甲烷类化合物、螺环类化合物、二苯基甲烷类化合物、噻嗪类化合物、内酰胺类化合物、茆类化合物，优选荧烷类化合物。

[0069] 作为荧烷类化合物的具体例子，例如可以列举：3-二乙基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-甲基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-异丁基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-[N-乙基-N-(3-乙氧基丙基)氨基]-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二戊基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-甲基-N-丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-四氢呋喃基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(对氯苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(对氟苯胺基)荧烷、3-[N-乙基-N-(对甲苯基)氨基]-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(对甲苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-7-(邻氯苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-7-(邻氯苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-7-(邻氟苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-7-(邻氟苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-7-(3,4-二氯苯胺基)荧烷、3-吡咯烷基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-氯-7-乙氧基乙基氨基荧烷、3-二乙基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-7-氯荧烷、3-二乙基氨基-7-甲基荧烷、3-二乙基氨基-7-辛基荧烷、3-[N-乙基-N-(对甲苯基)氨基]-6-甲基-7-苯乙基荧烷等，优选3-二丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷。

[0070] 作为三芳基甲烷类化合物的具体例子，例如可以列举：3,3-双(对二甲基氨基苯基)-6-二甲基氨基苯酞(别名：结晶紫内酯或CVL)、3,3-双(对二甲基氨基苯基)苯酞、3-(对二甲基氨基苯基)-3-(1,2-二甲基氨基吡啶-3-基)苯酞、3-(对二甲基氨基苯基)-3-(2-甲基吡啶-3-基)苯酞、3-(对二甲基氨基苯基)-3-(2-苯基吡啶-3-基)苯酞、3,3-双(1,2-二甲基吡啶-3-基)-5-二甲基氨基苯酞、3,3-双(1,2-二甲基吡啶-3-基)-6-二甲基氨基苯酞、3,

3-双(9-乙基咪唑-3-基)-5-二甲基氨基苯酞、3,3-(2-苯基咪唑-3-基)-5-二甲基氨基苯酞、3-对二甲基氨基苯基-3-(1-甲基吡咯-2-基)-6-二甲基氨基苯酞等。

[0071] 作为螺环类化合物的具体例子,例如可以列举:3-甲基螺二萘并吡喃、3-乙基螺二萘并吡喃、3,3-二氯螺二萘并吡喃、3-苄基螺二萘并吡喃、3-丙基螺苯并吡喃、3-甲基萘并-(3-甲氧基苯并)螺吡喃、1,3,3-三甲基-6-硝基-8'-甲氧基螺(二氢咪唑-2,2'-苯并吡喃)等;作为二苯基甲烷类化合物的具体例子,例如可以列举:N-卤代苯基隐色金胺、4,4-双(二甲基氨基苯基)二苯基苄基醚、N-2,4,5-三氯苯基隐色金胺等;作为噻嗪类化合物的具体例子,例如可以列举:苯甲酰基隐色亚甲基蓝、对硝基苯甲酰基隐色亚甲基蓝等;作为内酰胺类化合物的具体例子,例如可以列举:罗丹明B苯胺基内酰胺、罗丹明B-对氯苯胺基内酰胺等;作为茈类化合物的具体例子,例如可以列举:3,6-双(二甲基氨基)茈螺(9,3')-6'-二甲基氨基苯酞、3,6-双(二甲基氨基)茈螺(9,3')-6'-吡咯烷基苯酞、3-二甲基氨基-6-二乙基氨基茈螺(9,3')-6'-吡咯烷基苯酞等。这些发色性化合物可以单独使用或混合使用。

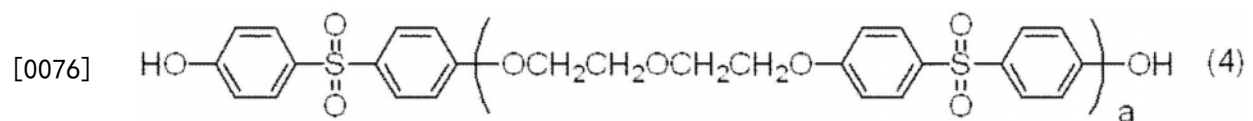
[0072] 作为可以在本发明中并用的显色性化合物,没有特别限制,只要是通常用于压敏记录纸、热敏记录纸的化合物即可,例如可以列举: α -萘酚、 β -萘酚、对辛基苯酚、4-叔辛基苯酚、对叔丁基苯酚、对苯基苯酚、1,1-双(对羟基苯基)丙烷、2,2-双(对羟基苯基)丙烷(别称:双酚A或BPA)、2,2-双(对羟基苯基)丁烷、1,1-双(对羟基苯基)环己烷、4,4'-硫代双酚、4,4'-亚环己基二苯酚、2,2'-双(2,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷、4,4'-亚异丙基双(2-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-氯苯酚)、4,4'-二羟基二苯砜、4-羟基-4'-甲氧基二苯砜、2,4'-二羟基二苯砜、4-羟基-4'-异丙氧基二苯砜、4-羟基-4'-乙氧基二苯砜、4-羟基-4'-丁氧基二苯砜、4-羟基-4'-苄氧基二苯砜、双(4-羟基苯基)乙酸甲酯、双(4-羟基苯基)乙酸丁酯、双(4-羟基苯基)乙酸苄酯、2,4-二羟基-2'-甲氧基苯甲酰苯胺等酚性化合物;对羟基苯甲酸苄酯、对羟基苯甲酸乙酯、4-羟基邻苯二甲酸二苄酯、4-羟基邻苯二甲酸二甲酯、5-羟基间苯二甲酸乙酯、3,5-二叔丁基水杨酸、3,5-二- α -甲基苄基水杨酸等芳香族羧酸衍生物、芳香族羧酸;或它们的多价金属盐等。

[0073] 作为在本发明中使用的敏化剂(热可熔性化合物)的具体例子,例如可以列举:动植物性蜡、合成蜡等蜡类;高级脂肪酸、高级脂肪酸酰胺、高级脂肪酸酰苯胺、萘衍生物、芳香族醚、芳香族羧酸衍生物、芳香族磺酸酯衍生物、碳酸或草酸二酯衍生物、联苯衍生物、三联苯衍生物、砜衍生物、芳香族酮衍生物、芳香族烃化合物等。

[0074] 作为蜡类的具体例子,例如可以列举:木蜡、巴西棕榈蜡、虫胶、石蜡、褐煤蜡、氧化石蜡、聚乙烯蜡、氧化聚乙烯等;作为高级脂肪酸,例如可以列举:硬脂酸、山萘酸等;作为高级脂肪酸酰胺,例如可以列举:硬脂酰胺、油酰胺、N-甲基硬脂酰胺、芥酰胺、羟甲基山萘酰胺、亚甲基双硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺等;作为高级脂肪酸酰苯胺,例如可以列举:硬脂酰苯胺、亚油酰苯胺等;作为萘衍生物,例如可以列举:1-苄氧基萘、2-苄氧基萘、1-羟基萘甲酸苄酯、2,6-二异丙基萘等;作为芳香族醚,例如可以列举:1,2-二苯氧基乙烷、1,4-二苯氧基丁烷、1,2-双(3-甲基苯氧基)乙烷、1,2-双(4-甲氧基苯氧基)乙烷、1,2-双(3,4-二甲基苯基)乙烷、1-苯氧基-2-(4-氯苯氧基)乙烷、1-苯氧基-2-(4-甲氧基苯氧基)乙烷、1,2-二苯氧基甲基苯、二苯基二醇醚等;作为芳香族羧酸衍生物,例如可以列举:对羟基苯甲酸苄酯、对苄氧基苯甲酸苄酯、对苯二甲酸二苄酯等;作为芳香族磺酸酯衍生物,例如可以列举:对甲苯磺酸苄酯、均三甲苯磺酸苄酯、均三甲苯磺酸4-甲基苄酯、均三甲苯磺酸4-甲

苯酯等；作为碳酸或草酸二酯衍生物，例如可以列举：碳酸二苄酯、草酸二苄酯、草酸二(4-氯苄基)酯、草酸二(4-甲基苄基)酯等；作为联苯衍生物，例如可以列举：对苄基联苯、对烯丙氧基联苯等；作为三联苯衍生物，例如可以列举：间三联苯等，作为砜衍生物，例如可以列举：对甲苯磺酰胺、苯磺酰苯胺、对甲苯磺酰苯胺、4,4'-二烯丙氧基二苯砜、二苯砜等；作为芳香族酮衍生物，例如可以列举：4,4'-二甲基二苯甲酮、二苯甲酰基甲烷等；作为芳香族烃化合物，例如可以列举：对乙酰甲苯胺等。

[0075] 作为在本发明中使用的保存性提高剂的具体例子，例如可以列举：2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基间甲酚)、1-[α -甲基- α -(4'-羟基苯基)乙基]-4-[α' , α' -双(4'-羟基苯基)乙基]苯、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-环己基苯基)丁烷、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、三(2,6-二甲基-4-叔丁基-3-羟基苄基)异氰脲酸酯、4,4'-硫代双(3-甲基苯酚)、4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四溴二苯砜、4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四甲基二苯砜、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷等受阻酚化合物；1,4-二环氧丙氧基苯、4,4'-二环氧丙氧基二苯砜、4-苄氧基-4'-(2-甲基环氧丙氧基)二苯砜、对苯二甲酸二缩水甘油酯、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A型环氧树脂等环氧化合物；N,N'-二(2-萘基)-对苯二胺、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯的钠盐或多价金属盐、双(4-亚乙基亚氨基羰基氨基苯基)甲烷、脲氨基甲酸酯化合物(Chemipro化成株式会社制造的显色剂UU等)和由下式(4)表示的二苯砜交联型化合物或它们的混合物等。



[0077] (式(4)中,a为0~6的整数。)

[0078] 作为在本发明中使用的粘结剂的具体例子，例如可以列举：甲基纤维素、甲氧基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、纤维素、聚乙烯醇(PVA)、羧基改性聚乙烯醇、磺酸基改性聚乙烯醇、甲硅烷基改性聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、淀粉及其衍生物、酪蛋白、明胶、水溶性异戊橡胶、苯乙烯-马来酸酐共聚物的碱金属盐、异丁烯(或二聚异丁烯)-马来酸酐共聚物的碱金属盐等水溶性聚合物；或(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、聚氨酯、聚酯型聚氨酯、聚醚型聚氨酯、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯(SB)共聚物、羧基化苯乙烯-丁二烯(SB)共聚物、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸类共聚物、丙烯腈-丁二烯(NB)共聚物、羧基化丙烯腈-丁二烯(NB)共聚物、胶体二氧化硅与(甲基)丙烯酸类树脂的复合物粒子等疏水性聚合物等。这些物质通常以乳液的形式利用。

[0079] 作为在本发明中使用的填充剂的具体例子，例如可以列举：碳酸钙、碳酸镁、氧化镁、二氧化硅、白炭黑、滑石、粘土、氧化铝、氢氧化镁、氢氧化铝、氧化铝、硫酸钡、聚苯乙烯树脂、脲醛树脂等。

[0080] 此外，在本发明中，可以使用除了上述以外的各种添加剂，例如可以列举：以防止

热敏头磨损、防止粘附等为目的的硬脂酸锌、硬脂酸钙等高级脂肪酸金属盐；用于赋予抗氧化或抗老化效果的酚衍生物、二苯甲酮类化合物、苯并三唑类化合物等紫外线吸收剂；或者各种表面活性剂、消泡剂等。

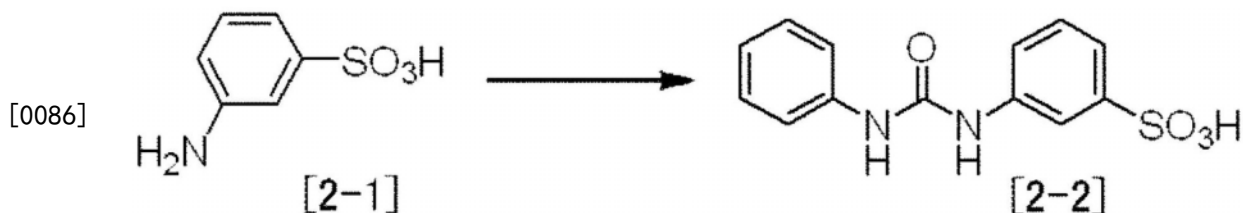
[0081] 接着,对本发明的热敏记录材料和热敏记录片的制备方法进行说明。利用球磨机、磨碎机、砂磨机等分散机将在本发明中使用的发色性化合物、由上述通式(1)表示的化合物分别单独地与粘结剂或根据需要的其它添加剂等一起粉碎、分散而制成分散液(通常在进行湿式粉碎、分散时,使用水作为介质),然后将分散液混合而制备热敏记录材料涂布液,利用刮棒涂布机、刮刀涂布机等在纸(可以使用普通纸、高级纸(上質紙)、铜版纸等)、塑料片、合成纸等支撑体上以使得通常以干燥质量计达到 $1\text{g}/\text{m}^2 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的方式进行涂布,并进行干燥,从而形成热敏记录层,由此制作热敏记录片。

[0082] 另外,可以根据需要在热敏记录层与支撑体之间设置中间层,或者在热敏记录层上设置外涂层(保护层)。中间层、外涂层(保护层)例如可以通过如下方式形成:与上述粘结剂或根据需要的其它添加物一起,以与热敏记录材料涂布液的制备中同样的方式根据需要进行粉碎、分散,从而制成中间层用涂布液或外涂层(保护层)用涂布液,然后以使得通常以干燥时的质量计达到约 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 的方式进行涂布,并进行干燥。

[0083] 实施例

[0084] 以下,通过实施例更具体地说明本发明,但本发明不限于以下实施例。在实施例中,“份”为质量份,溶液说明中的“%”为质量%。

[0085] [合成例1]表1的化合物编号2的合成(参照非专利文献1)



[0087] 在100份的DMF中加入100.0份的3-氨基苯磺酸[2-1](东京化成工业株式会社)并进行搅拌,接着在室温下滴加69份的异氰酸苯酯(东京化成工业株式会社)。在相同温度下搅拌4小时,然后将反应液滴加到250份的水中而使晶体析出,从而得到了[2-2]。接着,在 0°C 下滴加90份的磷酰氯(东京化成工业株式会社),并在室温下搅拌12小时。然后,在室温下滴加60份的苯酚(东京化成工业株式会社),缓慢加入80份的碳酸钾,并在室温下搅拌12小时。然后,通过将反应液滴加到200份的水中而使晶体析出,然后利用二氯甲烷、水依次进行清洗,并进行干燥,由此以白色固体的形式得到了200份的表1的化合物编号2。

[0088] MS(ESI): $[\text{M}-\text{H}]^{-}$: 计算值:381.4,测定值:381.4。

[0089] [实施例1]热敏记录材料的制作

[0090] 使用安井器械(株式会社)制造的多珠振荡器(型号:PV1001(S))将在合成例1中得到的表1中记载的化合物编号2按以下的组成进行1小时的粉碎、分散,从而制备了[A]液。

[0091] 表2

[0092] [A]液:在表1中记载的化合物编号2 15份

[0093] 25%PVA水溶液 20份

[0094] 水 65份

[0095] 利用砂磨机将下述组成的混合物粉碎、分散以使得利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置LA-950(堀场制作所株式会社)测得的中值粒径达到 $1\mu\text{m}$,从而制备了发色性化合物的分散液[B]。

[0096] 表3

[0097] [B]液:3-二丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基芘烷 35份

[0098] 15%PVA水溶液 40份

[0099] 水 25份

[0100] 接着,以下述组成混合上述得到的各液体和下述试剂,从而制备热敏记录材料涂布液,以使得干燥时的质量达到 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的方式将所述涂布液涂布在基重 $50\text{g}/\text{m}^2$ 的高级纸上并进行干燥,从而形成了热敏记录层。

[0101] 表4

[A]液	40.0 份
------	--------

[B]液	8.6 份
------	-------

[0102] 67%碳酸钙水分散液	9.0 份
-------------------	-------

48%改性苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳	6.3 份
-------------------	-------

水	36.1 份
---	--------

[0103] (保护层的形成)

[0104] 接着,将包含下述组成的保护层涂布液以使得干燥时的质量达到 $2\text{g}/\text{m}^2$ 的方式涂布在上述热敏记录层上并进行干燥,从而制作了带有保护层的热敏记录纸。

[0105] 表5

40%苯乙烯-丙烯酸酯共聚物乳液	115 份
------------------	-------

5%膨润土水分散液	17 份
-----------	------

[0106] 45%苯乙烯-丙烯酸类共聚物水性乳液	44 份
---------------------------	------

39%硬脂酸锌水分散液	103 份
-------------	-------

67%碳酸钙水分散液	15 份
------------	------

[0107] [比较例1]

[0108] 利用砂磨机将下述组成的混合物粉碎、分散以使得利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置LA-950(堀场制作所株式会社)测得的中值粒径达到 $1\mu\text{m}$,从而制备[C]液,使用[C]液代替在上述实施例1中记载的热敏记录层涂布液的组成中的[A]液,以下述组成比进行混合,从而制备了热敏记录材料涂布液,除此以外,与实施例1同样地得到了带有保护层的比较用热敏记录纸。

[0109] 表6

[0110] [C]液:双酚S(东京化成工业株式会社) 25份

[0111] 25%PVA水溶液 20份

[0112] 水 55份

[0113] [耐水性评价试验]

[0114] 使用Okura Engineering株式会社制造的热敏打印机 (TH-M2/PP) 以1.2毫秒的脉冲宽度对在实施例1和比较例1中得到的热敏记录纸进行打印,并将试样在25℃下浸渍在水中24小时。使用GRETAG-MACBETH公司制造的测色仪、商品名“SpectroEye”对试验前后的试样的发色部分的麦克贝思反射浓度进行测定。在进行测色时,均在光源为发光体C、浓度基准为ANSI A、视角为2度的条件下进行。将结果示于下表7中。需要说明的是,残留率越高,则耐水性越优异。残留率通过以下的计算式 (I) 求出。

[0115] 残留率 (%) = (试验后的试样的发色部分的麦克贝思反射浓度) / (试验前的试样的发色部分的麦克贝思反射浓度) × 100 (I)

[0116] 表7

[0117]	耐水性试验	实施例1	比较例1
	残留率 (%)	100	76

[0118] 由上述表7可知,与使用在专利文献2中记载的作为显色性化合物的双酚S的比较例1相比,使用本发明的化合物作为显色性化合物的实施例1的残留率较高,可以说本发明与现有技术相比,发色部分的耐水性更优异。

[0119] [本底的耐热性评价试验]

[0120] 使用雅马拓科学株式会社制造的送风定温恒温器、商品名DKN402,将在实施例1和比较例1中得到的热敏记录纸在90℃下保持1小时。使用GRETAG-MACBETH公司制造的测色仪、商品名SpectroEye对试验前后的本底的ISO白度进行测色。在进行测色时,均在光源为发光体C、浓度基准为ANSI A、视角为2度的条件下进行。将结果示于表8中。需要说明的是,可知试验前后的ISO白度的变化量越小,则本底的耐热性越优异。

[0121] 表8

	耐热性试验	实施例 1	比较例 1
[0122]	试验前	82.9	76.7
	试验后	77.1	64.4
	变化量	5.8	12.3

[0123] 由上述表8可知,使用了本发明的显色性化合物的实施例1由于耐热性试验前后的ISO白度的变化量小,因此与使用了专利文献2中记载的作为显色性化合物的双酚S的比较例1相比,本底的耐热性更优异。