

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0062795 (43) 공개일자 2012년06월14일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07D 493/10 (2006.01) C09B 11/28 (2006.01) C09B 67/48 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7007031 (22) 출원일자(국제) 2010년08월09일 심사청구일자 2012년03월19일 (85) 번역문제출일자 2012년03월19일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/061530 (87) 국제공개번호 WO 2011/020726 국제공개일자 2011년02월24일 (30) 우선권주장 09168288.0 2009년08월20일 유럽특허청(EPO)(EP)		(71) 출원인 바스프 에스이 독일 데-67056 루트빅샤펜 (72) 발명자 오네일, 로버트 몽고메리 영국 맨체스터 엠41 대비홀름 록스햄 애비뉴 7 (74) 대리인 위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란의 제조 방법

### (57) 요약

본 발명은 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란의 제조 방법 및 감열성 및 감압성 기록 물질을 청구한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

발연 황산 또는 발연 황산과 황산의 혼합물 중에서 4-메톡시-2-메틸디페닐아민을 2-(4'-디-n-부틸아미노-2'-히드록시벤조일)벤조산과 반응시키고, 반응 물질을 물, 비극성 용매 및 염기로 처리하고, 최종 생성물을 분리하는 것을 포함하며,

(i) 30℃ 미만의 온도에서 발연 황산 또는 발연 황산과 황산의 혼합물 중에서 4-메톡시-2-메틸디페닐아민과 2-(4'-디-n-부틸아미노-2'-히드록시벤조일)벤조산을 반응시키는 단계,

(ii) 이어서 물을 반응 물질에 첨가하는 단계,

(iii) 그 후 회석된 반응 물질에 비극성 용매를 첨가하는 단계,

(iv) 이어서 수득된 유기상을 분리시키는 단계,

(v) 그 후 유기상을 수성 염기로 처리하고, 이어서 50 내지 90℃의 온도에서 가열하는 단계, 및 마지막으로

(vi) 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란을 분리시키는 단계

를 수행하는 것을 특징으로 하는 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (v)에서 유기상을 수성 염기로 처리한 후, 단계 (vi) 전에 염기성 수성 상을 제거하고, 잔류하는 유기상을 두 번째로 수성 염기로 처리하는 추가의 단계를 수행하는 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 진한 황산 또는 발연 황산 또는 이들의 혼합물 중에서의 4-메톡시-2-메틸디페닐아민과 2-(4'-디-n-부틸아미노-2'-히드록시벤조일)벤조산의 반응을 10 내지 20℃의 온도에서 수행하는 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 물을 반응 물질에 첨가하는 것을 30 내지 70℃에서 수행하는 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 60 내지 80℃에서 비극성 용매를 회석된 반응 물질에 첨가하는 방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 65 내지 70℃에서 비극성 용매를 회석된 반응 물질에 첨가하는 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 수성 염기가 수산화나트륨 또는 수산화칼륨인 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 수성 염기 및 유기상을 70 내지 85℃의 온도에서 함께 가열하는 방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 유기 용매가 톨루엔 또는 크실렌인 방법.

## 명 세 서

## 기술 분야

본 발명은 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란의 제조 방법에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0001]

- [0002] 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란에 대한 제조 방법은 예를 들어 US 5,166,350에 공지되어 있다. US 5,166,350에는 제1 단계에서, 진한 황산 또는 발연 황산 또는 이들의 혼합물 중에서 케톤산을 치환된 페놀 유도체와 반응시키는 방법이 기재되어 있다. 제2 단계에서, 제1 단계의 반응 혼합물을 비극성 용매 및 염기를 함유하는 수성 혼합물에 첨가한다. 제3 단계에서, 유기상을 분리한 다음, 유기 용매를 이러한 유기 상으로부터 제거함으로써 플루오란 생성물을 수득한다.
- [0003] 색 형성제 중 임의의 유색 불순물은 감열성 기록 물질의 배경 백색의 감소를 초래할 수 있다. 마찬가지로, 감압성 기록 적용에서 색 형성제 중 유색 불순물의 존재는 이어 생성되는 CB 시트의 착색을 초래할 수 있는 마이크로캡슐화된 색 형성제 용액의 착색을 초래할 수 있다.
- [0004] 본 발명자들은 백색의 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란이 수득될 뿐만 아니라 사용된 황산을 회수 및 재사용할 수 있고, 보다 적은 유기 부산물이 관찰되고, 배경 백색이 개선됨을 발견하였다.

## 발명의 내용

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0005] 따라서, 본 발명은 발연 황산 또는 발연 황산과 황산의 혼합물 중에서 4-메톡시-2-메틸디페닐아민을 2-(4'-디-n-부틸아미노-2'-히드록시벤조일)벤조산과 반응시키고, 반응 물질을 물, 비극성 용매 및 염기로 처리하고, 최종 생성물을 단리하는 것을 포함하며,
- [0006] (i) 30℃ 미만의 온도에서 발연 황산 또는 발연 황산과 황산의 혼합물 중에서 4-메톡시-2-메틸디페닐아민과 2-(4'-디-n-부틸아미노-2'-히드록시벤조일)벤조산을 반응시키는 단계,
- [0007] (ii) 이어서 물을 반응 물질에 첨가하는 단계,
- [0008] (iii) 그 후 비극성 용매를 회석된 반응 물질에 첨가하는 단계,
- [0009] (iv) 이어서 수득된 유기상을 분리하는 단계,
- [0010] (v) 그 후 유기상을 수성 염기로 처리하고, 이어서 50 내지 90℃의 온도에서 가열하는 단계, 및 마지막으로
- [0011] (vi) 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란을 단리하는 단계
- [0012] 를 수행하는 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0013] 명백히, US 5,166,350의 방법과 달리, 염기의 첨가는 황산을 함유하는 수성 상의 분리 이후에 수행된다.
- [0014] 단계 (i)에서, 4-메톡시-2-메틸디페닐아민 및 2-(4'-디-n-부틸아미노-2'-히드록시벤조일)벤조산은 바람직하게는 몰량으로 사용되고, 본 발명의 보다 바람직한 실시양태에서, 몰비는 0.90:1 내지 1.10:1, 바람직하게는 0.95:1 내지 1.05:1 (4-메톡시-2-메틸디페닐아민 : 2-(4'-디-n-부틸아미노-2'-히드록시벤조일)벤조산)의 범위로 선택된다.
- [0015] 통상적으로, 올레움 (oleum) 또는 올레움과 황산의 혼합물을 사용하며, 여기서 황산은 50 내지 100 중량%, 바람직하게는 90 내지 98 중량% 범위의 황산 함량을 갖는다.
- [0016] 선택된 올레움의 SO<sub>3</sub> 함량은 바람직하게는 20 내지 22 중량%이다.
- [0017] 통상적으로, 올레움 또는 올레움과 황산의 혼합물은 2-(4'-디-n-부틸아미노-2'-히드록시벤조일)벤조산을 기준으로 2:1 내지 5:1의 중량 범위로 사용된다.
- [0018] 반응은 30℃ 미만, 바람직하게는 10 내지 29℃, 보다 바람직하게는 10 내지 20℃의 온도에서 수행된다.
- [0019] 바람직한 실시양태에서, 2'-카르복시-4-디부틸아미노-2-히드록시벤조페논은 첨가 전에 15 내지 25℃의 온도로 냉각된 올레움 (20% SO<sub>3</sub> 함유)과 황산 (98 중량%)의 혼합물에 첨가된다. 바람직하게는, 2'-카르복시-4-디부틸아미노-2-히드록시벤조페논의 첨가는 20℃ 이하, 즉 10 내지 20℃의 온도를 통상적으로 유지하면서 1 내지 10 시간 동안 수행한다.
- [0020] 추가의 바람직한 실시양태에서, 통상적으로 10 내지 20℃의 온도를 유지하면서 4-메톡시-2-메틸디페닐아민을 1 내지 10 시간, 바람직하게는 4 내지 6 시간에 걸쳐 바람직하게는 나누어 첨가하기 전에 추가의 30 내지 60 분 동안 2'-카르복시-4-디부틸아미노-2-히드록시벤조페논/올레움과 황산의 상기 혼합물을 10 내지 20℃의 온

도에 둔다.

- [0021] 단계 (ii)에서, 물을 반응 물질에 첨가한다. 일반적으로, 물 대 벤조페논의 양은 10:1 내지 1:1 (중량비)로 선택된다.
- [0022] 바람직한 실시양태에서, 물을 하나 초과와 단계, 바람직하게는 두 단계에서 첨가한다. 보다 바람직한 실시양태에서, 물의 온도는 15 내지 25℃로 유지한다. 가장 바람직한 실시양태에서, 30 내지 70℃의 온도를 유지하기 위해 반응 혼합물을 외부 냉각시키면서 1 내지 5 시간 동안 물의 양의 1/4을 첨가한다. 이어서, 반응 물질의 온도를 30 내지 70℃로 유지하면서 물의 나머지를 30 분에 걸쳐 첨가한다.
- [0023] 단계 (iii)에서, 비극성 용매를 희석된 반응 물질에 첨가한다. 비극성 용매로서, 예를 들어 톨루엔, o-, m-, p-크실렌, 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 니트로벤젠 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 톨루엔을 사용할 수 있다.
- [0024] 통상적으로, 비극성 용매 대 벤조페논의 중량비는 5:1 내지 1:1, 바람직하게는 2:1 내지 1.5:1로 선택된다.
- [0025] 일반적으로, 비극성 용매의 첨가 동안의 온도는 60 내지 80℃, 바람직하게는 65 내지 70℃로 선택된다. 바람직하게는, 반응 물질은 첨가 동안 교반된다.
- [0026] 바람직한 실시양태에서, 이와 같이 수득된 혼합물을 30 내지 240 분 동안 침강시키고, 이러한 시간 동안 유지되는 가장 바람직한 온도는 50 내지 70℃이다.
- [0027] 단계 (iv)에서, 유기상을 수성 상으로부터 분리한다. 이러한 분리는 모두 널리 공지된 수단, 예컨대 경사분리법 또는 적절한 장치, 예를 들어 저부에 노즐이 있는 반응 용기에서의 하부 층의 제거로 수행할 수 있다.
- [0028] 바람직한 실시양태에서, 하부 수성층을 제거하고, 그 후 수용성 극성 용매, 예컨대 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-알칸올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n- 또는 i-프로판올, 바람직하게는 메탄올을 잔류하는 유기상에 첨가한다. 통상적으로, 유기상을 50℃ 내지 수용성 알칸올의 비점, 예를 들어 65℃ (메탄올을 사용하는 경우)의 온도에서, 목적하는 시간, 예를 들어 15 내지 60 분 동안 교반한다.
- [0029] 단계 (v)에서, 수성 염기를 유기상에 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 50 내지 90℃, 바람직하게는 70 내지 85℃의 온도로 가열한다.
- [0030] 적합한 염기는 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아, 알칼리 금속 탄산염, 예컨대 탄산나트륨 또는 탄산칼륨, 알칼리 금속 중탄산염 (또는 탄산수소염), 예컨대 탄산수소나트륨 또는 탄산수소칼륨, 탄산암모늄 또는 중탄산암모늄, 디-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬- 또는 트리-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬아민, 예컨대 디에틸아민 또는 트리에틸아민, 또는 디-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알칸올- 또는 트리-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알칸올아민, 예컨대 디에탄올아민, 디이소프로판올아민, 트리에탄올아민 및 트리에탄올아민; 및 이들의 혼합물이다. 수산화나트륨이 가장 바람직하다.
- [0031] 통상적으로, 염기 대 2'-카르복시-4-디부틸아미노-2-히드록시벤조페논의 몰비는 1:1 내지 20:1, 바람직하게는 10:1 내지 15:1로 선택된다.
- [0032] 본 발명자의 관찰에 따르면 열처리의 기간은 중요하지 않다. 그러나, 통상적으로 열처리는 30 분 내지 4 시간, 바람직하게는 2 내지 3 시간의 기간 동안 수행한다.
- [0033] 일반적으로, 염기는 수용액의 형태로 첨가한다.
- [0034] 보다 바람직한 실시양태에서, 알칼리 금속 수산화물 용액은 그대로 사용한다. 유리하게는 이러한 용액 중의 알칼리 금속 수산화물의 농도는 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 25 내지 40 중량%이다.
- [0035] 더욱 더 바람직한 실시양태에서, 알칼리 금속 수산화물 용액과 상기 언급된 것 또는 이로부터의 혼합물과 같은 비극성 용매, 예를 들어 톨루엔의 혼합물을 사용한다. 통상적으로 물/알칼리 금속 수산화물의 중량비는 10:1 내지 1:1, 바람직하게는 5:1 내지 1.5:1의 범위로 선택되고, 비극성 용매 대 알칼리 금속 수산화물의 중량비는 5:1 내지 1:1, 바람직하게는 3:1 내지 2:1로 선택된다.
- [0036] 바람직하게는, 이러한 혼합물은 단계 (iv)로부터의 반응 혼합물을 첨가하기 전에 40 내지 80℃의 온도로 가열한다.
- [0037] 특히 바람직한 실시양태에서, 온도가 60 내지 80℃인 톨루엔, 물 및 수산화나트륨의 혼합물을 사용하며, 여기

서 물 대 수산화나트륨의 중량비는 5:1 내지 1.5:1로 선택되고, 톨루엔 대 수산화나트륨의 중량비는 3:1 내지 2:1로 선택된다. 이러한 혼합물에 단계 (iv)의 반응 혼합물을 30 분 내지 4 시간의 기간 동안 첨가한다.

- [0038] 목적하는 경우, 상기 언급된 바와 같은 극성 용매, 예컨대 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-알칸올, 바람직하게는 메탄올로 단계 (iv)의 반응 용기를 세척하여 수율을 증가시킬 수 있다. 통상적으로, 극성 용매는 가열된 형태, 예를 들어 그의 비점보다 5 내지 20℃ 낮은 온도로 가열된 형태로 사용한다. 극성 용매의 양은 사용되는 용기와 같은 여러 환경에 좌우되고, 현재까지의 관찰에 따르면 중요하지 않다. 그러나, 예를 들어 메탄올을 사용하는 경우, 단계 (iii)에서 사용하는 톨루엔 및 메탄올의 중량비는 30:1 내지 10:1로 선택될 수 있다. 이어서 이러한 세척 추출물을 상기 염기 혼합물에 첨가한다.
- [0039] 단계 (iv)의 반응 혼합물을, 임의로는 상기 기재된 바와 같은 세척 추출물과 함께, 첨가한 후, 이와 같이 수득된 혼합물을 70 내지 90℃, 바람직하게는 80 내지 85℃의 온도로 통상적으로 30 내지 120 분의 기간 동안 가열하는 것이 바람직하다. 그 후, 일반적으로 혼합물을 70 내지 90℃, 바람직하게는 75 내지 85℃의 온도에서 통상적으로 10 내지 90 분 동안 침강시킨다.
- [0040] 임의적인 그리고 바람직한 실시양태에서, 하부 수성층을 제거하고, 염기 처리를 반복한다. 특정 실시양태에서, 이와 같이 수득된 유기층을 승온, 바람직하게는 60 내지 90℃에서 30 분 내지 4 시간의 기간 동안 침강시킨다.
- [0041] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시양태는 단계 (v)에서 유기상을 수성 염기로 처리한 후, 단계 (vi) 전에 염기성 수성 상을 제거하고, 잔류하는 유기상을 두 번째로 수성 염기로 처리하는 추가의 단계에 관한 것이다.
- [0042] 즉, 이러한 특정 실시양태에서, 하기 단계를 수행한다:
- [0043] (i) 30℃ 미만에서 발연 황산 (올레움) 또는 발연 황산과 진한 황산의 혼합물 중에서 4-메톡시-2-메틸디페닐아민과 2-(4'-디-n-부틸아미노-2'-히드록시벤조일)벤조산을 반응시키는 단계,
- [0044] (ii) 물을 반응 물질에 첨가하는 단계,
- [0045] (iii) 비극성 용매를 희석된 반응 물질에 첨가하는 단계,
- [0046] (iv) 유기상을 분리하는 단계,
- [0047] (v-a) 수성 염기를 유기상에 첨가하고 이어서 50 내지 90℃의 온도에서 가열하는 단계,
- [0048] (v-b) 염기성 수성 상을 제거하고, 잔류하는 유기상에 수성 염기를 첨가하여 두 번째로 유기상을 처리하는 단계,
- [0049] (vi) 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란을 분리하는 단계.
- [0050] 본 발명의 단계 (vi)에서, 생성물을 분리한다. 원칙적으로, 후처리는 공지된 방법으로, 예를 들어 유기상으로부터 수성 상을 분리하고, 이어서 유기 용매(들)를 제거하고, 임의로 생성물을 세척 및/또는 재결정화함으로써 간단히 수행할 수 있다.
- [0051] 바람직한 실시양태에서, 비극성 용매를 바람직하게는 감압 분위기 하에 증류하여 제거하고, 여과와 임의적인 세척 및 재결정화 단계에 의해 생성물을 수득한다.
- [0052] 더욱 더 바람직한 실시양태에서, 증류를 수행하기 전에, 수성 염기를 반응 물질에 첨가한다.
- [0053] 전형적으로, 이전 단계(들)에서와 같이 동일한 수성 염기를 사용한다. 일반적으로, 2-(4'-디-n-부틸아미노-2'-히드록시벤조일)벤조산 대 염기의 건조 중량비는 50:1 내지 100:1이다. 그리고 통상적으로, 수성 염기는 10 내지 50 중량%의 농도로 사용한다.
- [0054] 유기 용매(들)의 제거 후, 통상적으로 생성물이 있는 고온의 수성 슬러리를 교반기가 장착된 필터로 이동시킨다. 이동을 완료하였을 때, 교반을 멈추고 슬러리를 여과한다. 임의로, 목적하는 경우 메탄올과 같은 극성 용매를 사용하여 세척을 수행할 수 있다. 바람직하게는, 여과를 완료한 후, 여과 잔류물을 바람직하게는 가열된 필터상에서 교반하면서 건조시킨다.
- [0055] 본 발명의 추가의 실시양태는 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란을 포함하는 감열성 또는 감압성 기록 물질에 관한 것이다.
- [0056] 본 발명의 감열성 기록 물질은 통상의 방법, 예를 들어 참조로 본원에 인용되는 EP 1,140,515에 기재된 방법



에 따라 제조할 수 있다. 추가의 상세한 기술은 하기 실시예에 주어지 있다. 예를 들어, 색 형성 화합물로서 적어도 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란, 적어도 1종의 현상제, 예컨대 N-(p-톨루엔술포닐)-N'-(3-p-톨루엔술포닐옥시페닐) 우레아 (시바 (Ciba)(등록상표)퍼가페스트 (Pergafast)(등록상표) 201로서 시판됨) 및, 목적하는 경우, 적어도 1종의 민감제 (sensitiser)를 물, 또는 수성 폴리비닐 알콜과 같은 적합한 분산 매질 중에서 개별적으로 분쇄하여 수성 또는 다른 분산액을 형성한다. 목적하는 경우, 안정화제를 동일한 방식으로 처리한다. 이와 같이 수득된 미세 입자 분산액을 합한 다음, 통상의 양의 결합제, 충전제 및 윤활제와 혼합한다.

[0057] 감열성 또는 감압성 기록 물질을 위해 사용되는 추가의 대표적인 현상제에는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 2,2-비스(4'-히드록시페닐)-4-메틸펜탄, 벤질-4-히드록시벤조에이트, 4,4'-디히드록시디페닐술포, 2,4'-디히드록시디페닐술포, 4-히드록시-4'-이소프로폭시디페닐술포 (예를 들어 니폰 소다 (Nippon Soda)에 의해 상표명 D8하에 시판됨), 2,2'-디알릴-4,4'-술포닐디페놀 (니폰 카야쿠 (Nippon Kayaku)에 의해 상표명 TG-SA하에 시판됨), 페놀, 1,1'-옥소비스(2-클로로에탄)과의 4,4'-술포닐비스-중합체 (예를 들어 니폰 소다에 의해 상표명 D90하에 시판됨), 4-[(4-(1-메틸에톡시)페닐)술포닐]-페놀 및 카바산, N,N'-[술포닐비스[4,1-페닐렌]이미노카르보닐이미노(메틸페닐렌)]]비스-, C,C'-디페닐 에스테르 (아사히 덴카 코교 (Asahi Denka Kogyo)에 의해 상표명 UU하에 시판됨), 4,4'-비스(p-톨루엔술포닐아미노카르보닐아미노)디페닐메탄 (예를 들어 상표명 B-TUM하에 시판됨), 아연 비스[(4-n-옥틸옥시카르보닐아미노)살리실레이트] 이수화물 (예를 들어 미쯔이 케미컬즈 (Mitsui Chemicals)에 의해 상표명 SZ-110하에 시판됨), 예를 들어 아사히 덴카 코교에 의해 상표명 K5하에 시판되는 CAS 번호 378244-93-0의 폴리펜타에리트리톨 화합물의 4-히드록시벤조에이트 유도체, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0058] 대표적인 민감제에는 스테아라미드, 아미드 왁스, p-벤질비페닐, 1,2-디페녹시에탄, 1,2-비스(3-메틸페녹시)에탄, 벤질-2-나프틸 에테르, 디벤질 옥살레이트 및 디-(4-메틸벤질) 옥살레이트가 포함된다.

[0059] 감열성 기록 물질을 위해 사용되는 대표적인 결합제에는 (완전히 및 부분적으로 가수분해된) 폴리비닐 알콜, 카르복시, 아미드, 술포, 실란올 및 부티랄 변형된 폴리비닐 알콜, 셀룰로스의 유도체, 예컨대 히드록시에틸 셀룰로스, 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스, 카르복시메틸 셀룰로스 및 아세틸 셀룰로스, 스티렌-말레산 무수물의 공중합체, 스티렌-부타디엔의 공중합체, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아크릴아미드, 폴리아미드 수지 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0060] 사용될 수 있는 예시적인 충전제에는 분쇄 및 침전 탄산칼슘, 카올린, 하소된 카올린, 수산화알루미늄, 활석, 이산화티타늄, 산화아연, 무정형 실리카, 폴리스티렌 수지, 우레아-포름알데히드 수지, 중공 플라스틱 안료 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0061] 감열성 기록 물질에서 사용하기 위한 대표적인 윤활제에는 스테아라미드, 메틸렌 비스스테아라미드, 폴리에틸렌, 카나우바 (carnauba) 왁스, 파라핀 왁스, 아연 스테아레이트 또는 칼슘 스테아레이트의 분산액 또는 유화액 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0062] 필요에 따라, 다른 첨가제를 또한 사용할 수 있다. 이러한 첨가제는 예를 들어 형광 증백제 및 자외선 흡수제이다.

[0063] 이에 따라 수득된 코팅 조성물을 적합한 기재, 예컨대 종이, 플라스틱 시트 및 수지 코팅된 종이에 적용하고, 감열성 기록 물질로서 사용할 수 있다. 본 발명의 시스템을 색 형성 물질, 예를 들어 온도 지표 물질을 사용하는 다른 최종 사용 적용을 위해 사용할 수 있다.

[0064] 코팅의 양은 통상적으로 1 내지 10 g/m<sup>2</sup>이고, 가장 흔히 2 내지 5 g/m<sup>2</sup>이다.

[0065] 이러한 열민감성 착색 층을 함유하는 기록 물질은 보호층 및 목적하는 경우, 언더코트 층을 또한 함유할 수 있다. 언더코트 층은 기재와 열민감성 착색 층 사이에 삽입될 수 있다.

[0066] 보호층은 열민감성 착색 층을 보호하기 위해 수용성 수지를 통상적으로 포함한다. 목적하는 경우, 보호층은 수불용성 수지와 함께 수용성 수지를 함유할 수 있다.

[0067] 이러한 수지로서 통상의 수지를 사용할 수 있다. 특정 예에는 폴리비닐 알콜; 전분 및 전분 유도체; 셀룰로스 유도체, 예컨대 메톡시셀룰로스, 히드록시에틸셀룰로스, 카르복시메틸셀룰로스, 메틸셀룰로스 및 에틸셀룰로스; 소듐 폴리아크릴레이트; 폴리비닐 피롤리돈; 폴리아크릴아미드/아크릴산 에스테르 공중합체; 아크릴아미드/아크릴산 에스테르/메타크릴산 공중합체; 스티렌/말레산 무수물 공중합체의 알칼리 금속염; 이소부틸렌/

말레산 무수물 공중합체의 알칼리 금속염; 폴리아크릴아미드; 소듐 알기네이트; 젤라틴; 카제인; 수용성 폴리 에스테르 및 카르복실기-변형된 폴리비닐 알콜이 있다.

[0068] 보호층은 내수성제 (water-resisting agent), 예컨대 폴리아미드 수지, 폴리아미드-에피클로로히드린 수지, 멜라민 수지, 포름알데히드, 글리옥살 또는 크롬 알럼 (alum)을 또한 함유할 수 있다.

[0069] 게다가, 보호층은 예를 들어 탄산칼슘, 무정형 실리카, 산화아연, 산화티타늄, 수산화알루미늄, 수산화아연, 황산바륨, 점토, 활석, 표면-처리된 칼슘 또는 실리카의 미분된 무기 분말, 또는 예를 들어, 우레아-포름알데 히드 수지, 스티렌/메타크릴산 공중합체 또는 폴리스티렌의 미분된 유기 분말과 같은 충전재를 함유할 수 있 다.

[0070] 언더코트 층은 그의 주요 성분으로서 결합제 수지 및 충전재를 통상적으로 함유한다.

[0071] 언더코트 층에 사용하기 위한 결합제 수지의 특정 예에는 폴리비닐 알콜; 전분 및 전분 유도체; 셀룰로스 유 도체, 예컨대 메톡시셀룰로스, 히드록시에틸셀룰로스, 카르복시메틸셀룰로스, 메틸셀룰로스 및 에틸셀룰로스; 소듐 폴리아크릴레이트; 폴리비닐 피롤리돈; 폴리아크릴아미드/아크릴산 에스테르 공중합체; 아크릴아미드/아 크릴산 에스테르/메타크릴산 공중합체; 스티렌/말레산 무수물 공중합체의 알칼리 금속염; 이소부틸렌/말레산 무수물 공중합체의 알칼리 금속염; 폴리아크릴아미드; 소듐 알기네이트; 젤라틴; 카제인; 수용성 중합체, 예 컨대 수용성 폴리에스테르 및 카르복실기-변형된 폴리비닐 알콜; 폴리비닐 아세테이트; 폴리우레탄; 스티렌/ 부타디엔 공중합체; 폴리아크릴산; 폴리아크릴산 에스테르; 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 공중합체; 폴리 부틸메타크릴레이트; 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체 및 스티렌/부타디엔 아크릴산 유도체 공중합체가 있다.

[0072] 언더코트 층에 사용하기 위한 충전재의 특정 예에는 예를 들어 탄산칼슘, 실리카, 산화아연, 산화티타늄, 수 산화알루미늄, 수산화아연, 황산바륨, 점토, 활석, 표면-처리된 칼슘, 실리카 또는 하소된 점토 (예를 들어, 안실렉스 (Ansilex) (엔겔하드 코포레이션 (Engelhard Corp.))의 미분된 무기 분말, 및 예를 들어 우레아-포 림알데히드 수지, 스티렌/메타크릴산 공중합체, 폴리스티렌 및 중공 플라스틱 안료의 미분된 유기 분말이 있 다.

[0073] 또한, 언더코트 층은 내수성제를 함유할 수 있다. 이러한 내수성제의 예는 상기 주어져 있다.

[0074] 본 발명의 방법은 백색 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란이 수득되고, 사용된 황산을 용이하게 회수 할 수 있고, 더 적은 부산물이 관찰된다는 이점을 갖는다. 게다가, 베이지색 및 분홍색의 3-디부틸아미노-6- 메틸-7-아닐리노플루오란을 피할 수 있고, 이에 따라 기록 물질의 배경 백색이 개선될 수 있다.

#### [0075] 실시예

[0076] 실시예 1: 98% 황산 (6.000 kg)에 이어서 20% SO<sub>3</sub>을 함유하는 올레움 (1.953 kg)에 이어서 98% 황산 (2.060 kg)을 교반하면서 유리 용기에 충전하였다. 산 혼합물을 17℃로 냉각시키고 2'-카르복시-4-디부틸아미노- 2-히드록시벤조페논 (3.106 kg)을 20℃ 미만의 온도를 유지하면서 6 시간에 걸쳐 나누어 첨가하였다. 이어서 혼합물을 45 분에 걸쳐 15℃로 냉각시키고 온도를 20℃ 미만으로 유지하면서 4-메톡시-2-메틸디페닐아민 (1.848 kg)을 5 시간에 걸쳐 나누어 첨가하였다. 이어서 47℃ 미만의 온도를 유지하면서 물 (1.458 kg, 온도 는 20℃임)을 3 시간에 걸쳐 외부 냉각된 반응 혼합물에 첨가하였다. 이어서 70℃ 미만의 반응 물질 온도를 유지하면서 추가의 물 (4.572 kg, 20℃)을 30 분에 걸쳐 첨가하였다. 65 내지 70℃의 온도를 유지하면서 톨 루엔 (4.848 kg)을 첨가하였다. 이어서 교반을 멈추고, 혼합물을 65℃에서 165 분 동안 침강시켰다.

[0077] 그 후 이어서 하부 산 층을 분리한 후, 메탄올 (0.450 kg)을 톨루엔 층에 첨가하고 이어서 65±2℃에서 30 분 동안 교반하였다.

[0078] 고온의 물 (6.255 kg)에 이어서 32 중량%의 수산화나트륨 용액 (11.953 kg)에 이어서 톨루엔 (9.043 kg)을 별 도의 용기에 충전하였다. 이러한 혼합물을 75±2℃로 유지하면서, 이어서 이전 단계로부터의 톨루엔 / 메탄 올 / 프탈리드 혼합물을 150 분의 기간에 걸쳐 용기로 주입하였다. 메탄올 (0.250 kg, 60℃)을 사용하여 용 기로부터 프탈리드 혼합물을 세척하여 제거하고, 세척액을 톨루엔 / 수성 염기 혼합물로 이동시켰다. 이어서 이와 같이 수득된 혼합물을 82±2℃로 90 분 동안 가열하였다. 교반을 멈추고 혼합물을 80±2℃에서 30 분 동안 침강시켰다.

[0079] 이어서 하부 수성층을 제거하고 물 (3.776 kg, 60℃) 및 32 중량% 수산화나트륨 용액 (0.294 kg)을 첨가하면 서 톨루엔 층을 교반하였다. 온도를 80±2℃로 조정하고 15 분 동안 두었다. 교반을 멈추고 혼합물을 80±2 ℃에서 2 시간 동안 침강시켰다. 하부 수성층을 분리하였다.

[0080] 물 (0.953 kg, 60℃) 및 32 중량% 수산화나트륨 용액 (0.147 kg)을 물을 복귀시키기 위한 분리기 및 증류를 위해 장착된 별도의 용기에 충전하였다. 이어서 이전 단계로부터의 톨루엔 용액을 용기로 주입하였다. 별도로, 톨루엔 (0.400 kg, 60℃) 및 물 (1.000 kg, 60℃)을 사용하여 이전 단계에서의 용기를 세척하고 세척액을 수성 염기 혼합물로 이동시켰다. 혼합물을 교반하고 온도를 75℃로 조정하였다.

[0081] 용기의 압력을 300 mbar로 감소시키고 증류에 의한 톨루엔 제거를 시작하였다. 반응 혼합물 중량의 대략 1/3이 제거되었을 때, 등량의 물을 용기에 첨가하여 대략적으로 일정한 중량을 유지하였다. 온도가 65℃에 도달하였을 때, 압력을 400 mbar로 증가시키고 증류를 지속하였다. 온도가 75℃에 도달하였을 때, 톨루엔 제거를 완료하고, 그 후 진공을 방출시켰다.

[0082] 이어서 생성물의 고온의 수성 슬러리를 교반기가 장착된 필터로 이동시켰다. 이동을 완료하였을 때, 교반을 멈추고 슬러리를 여과하였다. 고온의 메탄올 (4.580 kg)을 사용하여 이전 단계에서의 용기를 세척하고, 세척액을 필터로 이동시켰다. 이어서 생성된 슬러리를 필터 상에서 교반하면서 30 분 동안 63℃로 가열하였다. 이어서 교반기를 멈추고 슬러리를 여과하였다. 교반하면서 메탄올 (3.500 kg)을 필터 잔류물에 첨가하고, 슬러리를 다시 여과하였다. 최종 세척으로서 추가의 3.500 kg의 메탄올을 사용하여 이러한 절차를 반복하였다. 최종 여과 전에 슬러리를 필터 상에 25 분 동안 두었다. 여과를 완료한 후, 필터 잔류물을 교반하면서 가열된 필터 상에서 건조시켰다. 3-(디부틸아미노)-6-메틸-7-아닐리노플루오란을 융점이 184℃인 백색 고체로서 수득하였다. 수율은 4.000 kg (89.6%)이었다.

[0083] 실시예 2: 감열성 기록 물질의 제조

[0084] 쿨터 (Coulter) LS 230 레이저 회절 입도 분석기를 사용하여 평균 입도를 측정하였다.

[0085] 분산액 A (색 형성제)의 제조

	부
3-디-부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란 (실시예 1의 생성물)	10.0
10% PVA 203 <sup>(1)</sup> 용액	20.0
습윤제 (서피놀 (Surfynol) 104 <sup>(2)</sup> )	0.1
물	9.9

<sup>1</sup> 쿠라레 컴퍼니, 리미티드, (Kuraray Co. Ltd.)의 부분적으로 가수분해된 폴리 비닐알콜

<sup>2</sup> 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈 인크, (Air Products & Chemicals Inc.)에 의해 제조된 2,4,7,9-테트라메틸테크-5-인-4,7-디올

[0086]

[0087] 상기 성분들의 혼합물을 평균 입도가 1.0 μm가 되도록 수평 비드 밀에서 밀링하였다.

[0088] 분산액 B (색 현상제)의 제조

	부
비스페놀 A	20.0
10% PVA 203 용액	13.3
소듐 나프탈렌 술포네이트, 중합제와 포름알데히드 용액 <sup>(3)</sup>	0.5
물	46.2

<sup>3</sup> 예를 들어 바스프 (BASF)로부터 제조된 타몰 (Tamol) NN 9401로서 상업적으로 입수가 가능함

[0089]

[0090] 상기 성분들의 혼합물을 평균 입도가 1.0 μm가 되도록 수평 비드 밀에서 밀링하였다.

[0091] 분산액 C (민감제)의 제조

	부
1,2-디(3-메틸페녹시)에탄 <sup>(4)</sup>	20.0
10% PVA 203 용액	6.7
45% 소듐 나프탈렌 술포네이트, 중합제와 포름알데히드 용액	0.5
물	52.8

<sup>4</sup> 예를 들어 시바 (Ciba)(등록상표) 퍼가스피드 (Pergaspeed) (상표명) 307로서 상업적으로 입수가 가능함

[0092]

[0093] 상기 성분들의 혼합물을 평균 입도가 1.0 μm가 되도록 수평 비드 밀에서 밀링하였다.



[0094] 분산액 D (안료)의 제조

	부
침전 탄산칼슘 <sup>(5)</sup>	40.0
40% 소듐 폴리아크릴레이트 용액	0.4
물	59.6

<sup>5</sup> 예를 들어 솔베이 에스.에이. (Solvay S.A.)에 의해 제조된 소칼 (Socal) P3로서 상업적으로 입수가능함(즉, 코팅되지 않은 칼사이트 (calcite), 결정 종류: 편삼각면체 (scalenohedral) 시가 (cigar)형 결정 형상, 평균 입도: 200 내지 300 nm, 비표면적: 6 내지 10 m<sup>2</sup>/g, 휘도: 97 내지 98%, 유동점: 15 내지 45 cm<sup>3</sup>/15 g)

[0095]

상기 성분들의 혼합물을 평균 입도가 1.0  $\mu$ m가 되도록 수평 비드 밀에서 밀링하였다.

[0096]

[0097]

분산액 A 80 부, 분산액 B 160 부, 분산액 C 160 부, 분산액 D 75 부, 30% 아연 스테아레이트 분산액 (주교 유럽 (Chukyo Europe)에 의해 제조된 히도린 (Hidorin) Z-7) 21.7 부, 20% PVA 203 용액 48.4 부 및 형광 증백제 (시바(등록상표) 티노팔 (Tinopal)(등록상표) ABP-Z 리퀴드 (Liquid)) 2.2 부를 교반하면서 함께 혼합하였다.

[0098]

이와 같이 수득된 코팅 조성물을 4.7 g/m<sup>2</sup>의 건조 코팅중량으로 50 g/m<sup>2</sup>으로 칭량된 기재 종이 (하소된 점토로 미리 코팅됨)에 적용하였다. 건조 후, 베크 (Bekk) 평활도가 400 초가 되도록 생성된 감열성 종이를 캘린더링하였다.

[0099]

실시예 3: 감열성 기록 물질의 평가

[0100]

상기 제조된 감열성 기록 물질을 하기 기재된 바와 같이 평가하였다.

[0101]

열적 인쇄

[0102]

열적 시험기 (아틀란테크 인크. (Atlantek Inc.)에 의해 제조된 아틀란테크 모델 (Atlantek Model) 200)를 사용하여, 감열성 기록 물질을 0.50 mJ/dot의 적용 에너지로 인쇄하였다.

[0103]

광학 밀도 측정

[0104]

감열성 물질의 이미지 및 배경 부분의 광학 밀도를 그레타그 (Gretag) SPM50 분광광도계를 사용하여 측정하였다.

[0105]

정적 감도

[0106]

감열성 기록 물질을 5초의 고정된 기간 동안 여러 온도 범위에 노출시켰다. 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 110, 120 및 130℃에서 개별적으로 가열된 12개의 블록을 종이에 적용하여 이미지를 생성하였다. 각각의 이미지의 광학 밀도를 측정하였다.

온도 (°C)	60	65	70	75	80	85	90	95	100	110	120	130
광학 밀도	0.02	0.02	0.03	0.06	0.14	0.31	0.76	0.83	0.85	0.94	0.92	0.91

[0107]

[0108]

동적 감도

[0109]

10개의 개별 1cm x 1cm 정사각형을 아틀란테크 열적 반응 시험기, 모델 200을 사용하여 증가되는 양의 에너지로 인쇄하였다. 각각의 이미지의 광학 밀도를 측정하였다.

에너지 (mJ/dot)	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.30	0.40	0.45	0.50
광학 밀도	0.03	0.06	0.24	0.58	1.02	1.22	1.29	1.30	1.26	1.25

[0110]

[0111]

열 / 습도 내성

[0112]

인쇄 후, 감열성 기록 물질을 40℃ 및 90% 상대 습도가 유지되는 오븐에서 24 시간 동안 저장하였다. 이어서 이미지 및 배경 부분의 광학 밀도를 측정하였다.

	이미지	배경
초기	1.25	0.03
24 시간/ 40℃/ 90% 상대 습도 후	1.18	0.03

[0113]

[0114] 실시예 4: 감압성 기록 물질의 제조

[0115] 실시예 1의 생성물의 4 중량% 용액을 KMC 오일 (알케이에스 게엠베하 (RKS GmbH)에 의해 제조된 디이소프로필 나프탈렌의 혼합물, 점도: 16mPas (20℃), 탄소를 함유하지 않은 복사지에 사용되는 용매) 중에 용해시키고 W003/035245 A1의 실시예 1에 기재된 바와 같이 멜라민-포름알데히드 벽 물질을 사용하여 캡슐화하여 35% 활성 함량의 마이크로캡슐 분산액을 제조하였다.

[0116] 코팅 조성물은 다음과 같이 제조하였다:

	중량부
마이크로캡슐 분산액	73.1
아르보셀 (Arbocel)(등록상표) BE 600 / 30 <sup>(6)</sup>	10.2
결합제 (DL 950 <sup>(7)</sup> )	10.2
물	156.5

<sup>6</sup> 레텐마이어 운트 쾨네 게엠베하 (Rettenmaier & Soehne GmbH)에 의해 공급된

셀룰로스 섬유 스페이서

<sup>7</sup> 다우 케미컬 컴퍼니 리미티드, (Dow Chemical Company Ltd.)에 의해 공급된

카르복실화된 스티렌-부타디엔 공중합체의 50% 수성 분산액

[0117]

[0118] 상기 조성물을 기재 종이에  $5g/m^2$ 의 코팅 중량으로 적용하였다. 생성된 CB (코팅된 뒷면) 시트를 시판되는 점토의 시트의 상부 상에 코팅된 면이 아래로 오게 두고, CF 종이 (코팅된 앞면)의 코팅된 면이 위로 오게 두었다. 이어서 CB 내지 CF 인쇄물을 도트 매트릭스 프린터를 사용하여 제조하였다. CF 시트 상에 생성된 이미지의 광학 밀도 및 색조를 그레테그 SPM 50 분광광도계를 사용하여 2 분, 1 시간 및 24 시간 후에 각각 측정하였다.

광학 밀도

2 분	1 시간	24 시간
0.45	0.47	0.48

[0119]

색조

2 분			1 시간			24 시간		
L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
70.6	0.3	-3.5	69.8	-0.5	-3.4	69.0	-0.1	-3.7

[0120]

[0121] 실시예 5: KMC / 엑스솔 (Exxsol)(등록상표) D-100 (70/30 중량비)의 혼합물 중에서 색 형성제의 3 중량% 용액을 제조하였다. 용액의 흡수성을 히타치 (Hitachi) U-2800A UV/VIS 분광광도계를 사용하여 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

파장 (nm)	흡수성		
	실시예 1의 생성물	비교 실시예 1 <sup>(*)</sup>	비교 실시예 2 <sup>(**)</sup>
400	0.06	0.40	0.19
425	0.06	0.35	0.17
450	0.06	0.25	0.15
475	0.06	0.23	0.14
500	0.05	0.22	0.09
525	0.03	0.21	0.09
550	0.03	0.20	0.06
575	0.03	0.18	0.05
600	0.03	0.17	0.04
625	0.03	0.15	0.03
650	0.03	0.14	0.03
675	0.03	0.12	0.03
700	0.03	0.11	0.03

(\*) US 5,166,350의 실시예 11에 상응하는 용점이 183.4 내지 184.3℃인 연베이지색의 생성물

(\*\*) US 5,166,350의 실시예 12에 상응하는 용점이 183.6 내지 184.4℃인 연분홍색의 생성물

[0122]

[0123]

400-700 nm 범위에서 용액의 흡수성은 샘플에 존재하는 유색 불순물의 직접적인 측정을 제공하였다. 결과는 본 발명의 방법에 의해 제조된 3-디부틸아미노-6-메틸-7-아닐리노플루오란의 우수한 품질을 분명하게 증명하였다.

[0124]