

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-143078

(P2010-143078A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
**B 4 1 M 5/333 (2006.01)** B 4 1 M 5/18 1 0 8 2 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-322758 (P2008-322758)	(71) 出願人	000226161 日華化学株式会社 福井県福井市文京4丁目2番1号
(22) 出願日	平成20年12月18日 (2008.12.18)	(74) 代理人	100075351 弁理士 内山 充
		(72) 発明者	斎藤 一 福井県福井市文京4丁目2番1号 日華化学株式会社内
		(72) 発明者	谷口 範洋 福井県福井市文京4丁目2番1号 日華化学株式会社内
		Fターム(参考)	2H026 AA28 BB02 BB24 BB25 BB35 DD17 DD19 DD42 DD53 FF01

(54) 【発明の名称】 ジフェニルスルホン誘導体及び該ジフェニルスルホン誘導体を含有する感熱記録材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】画像部の保存性、特に耐油性、耐可塑剤性に優れ、さらに、未発色部の保存性、特に耐熱性に優れた感熱記録材料を与えることのできる顕色剤及び画像安定化剤を提供し、さらに、該顕色剤と該画像安定化剤とを用いてなる上記の保存性に優れた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】ジヒドロキシジフェニルスルホンと、4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニルとの反応生成物であって、末端基の少なくとも一方がハロゲン化メチル基であるジフェニルスルホン誘導体、及びジフェニルスルホン架橋型化合物との混合物である顕色剤、ロイコ染料、画像安定化剤として構造の異なるジフェニルスルホン誘導体とを含有する感熱発色層を支持体上に設けてなる感熱記録材料。

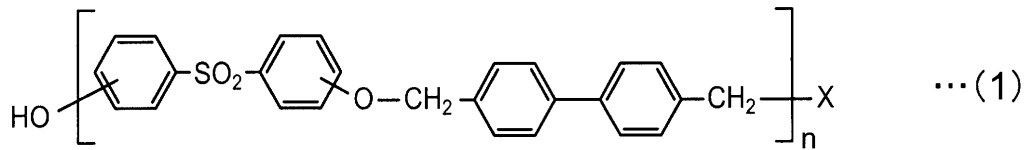
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ジヒドロキシジフェニルスルホンと、4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニルとの反応生成物であって、末端基の少なくとも一方がハロゲン化メチル基である、下記一般式(1)又は一般式(2)で表されるジフェニルスルホン誘導体。

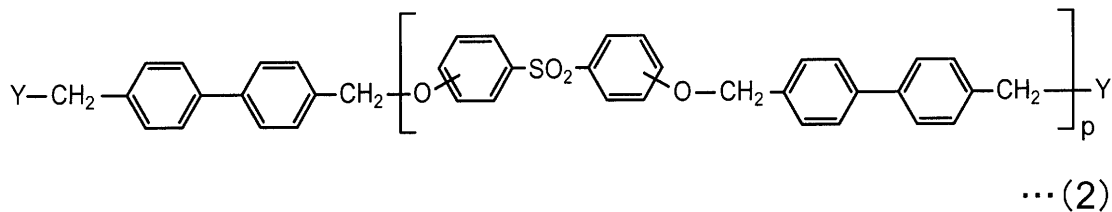
## 【化 1】



10

(式中、Xはハロゲン原子を表し、nは1以上の整数を表す。)

## 【化 2】



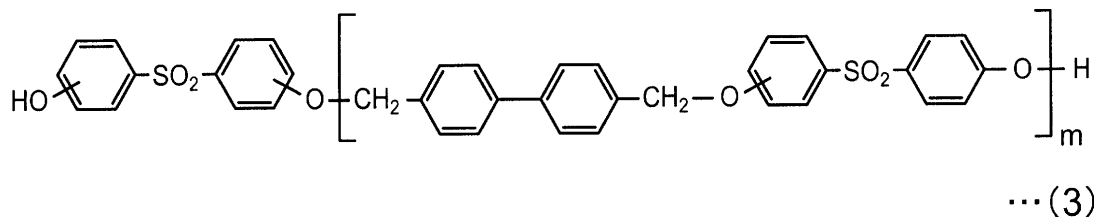
20

(式中、Yはハロゲン原子を表し、pは1以上の整数を表す。)

## 【請求項 2】

請求項1に記載のジフェニルスルホン誘導体と、下記一般式(3)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物との混合物。

## 【化 3】



30

(式中、mは1以上の整数を表す。)

## 【請求項 3】

無色又は淡色のロイコ染料からなる発色物質と顕色剤とを含有する感熱発色層を支持体上に設けてなる感熱記録材料であって、前記顕色剤として、前記一般式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体と前記一般式(3)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物との混合物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

40

## 【請求項 4】

無色又は淡色のロイコ染料からなる発色物質と顕色剤及び画像安定化剤とを含有する感熱発色層を支持体上に設けてなる感熱記録材料であって、上記画像安定化剤として、前記一般式(2)で表されるジフェニルスルホン誘導体を含有することを特徴とする感熱記録材料。

## 【請求項 5】

無色又は淡色のロイコ染料からなる発色物質、顕色剤及び画像安定化剤とを含有する感熱発色層を支持体上に設けてなる感熱記録材料であって、上記顕色剤として、前記一般式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体と上記一般式(3)で表されるジフェニルス

50

ルホン架橋型化合物との混合体を用い、かつ画像安定化剤として、前記一般式(2)で表されるジフェニルスルホン誘導体を含むことを特徴とする感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、顕色剤としての効果を有するジフェニルスルホン誘導体、顕色剤、感熱記録用画像安定化剤及び感熱記録材料に関する。さらに詳しくは、画像部の保存性と未発色部の保存性に優れた感熱記録材料を提供することができる顕色剤として有用なジフェニルスルホン誘導体(a)、感熱記録用画像安定化剤として有用なジフェニルスルホン誘導体、上記ジフェニルスルホン誘導体(a)とジフェニルスルホン架橋型化合物からなる感熱記録用顕色剤を用いてなる、前記の優れた性状を有する感熱記録材料に関する。

10

【背景技術】

【0002】

感熱記録材料は、一般に支持体上に電子供与性の無色若しくは淡色の染料前駆体と電子受容性の顕色物質とを主成分とする感熱発色層を設けたもので、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と顕色物質とが瞬時に反応し、記録材料が得られる。このような感熱記録材料は、古くより開発が進められ、例えば、紙面に特殊な塗被を施して、通常は無色であるが、加熱又は赤外線照射により顕色する組成物からなる熱感応性複写シートとして、反応顕色成分がラクトン、ラクタム又はサルトン型の無着色染料ベース、有機酸及び熱可融性物質よりなる熱感応複写シートが提案されている(特許文献1参照)。また、耐湿性及びプリント安定性が改良され、耐湿性の改良により塗布された記録形成成分の乾燥及び作製中における着色を防ぐことができる感熱記録材料として、記録形成ユニットがクリスタル・バイオレット・ラクトン及びフェノール性物質を有する支持体シート材料よりなり、該フェノール性物質は室温では固体、サーモグラフ温度では液化又は気化し、ラクトンと反応して記録を生じ、該ラクトン及びフェノール性物質はポリビニルアルコール中に分散している感熱記録材料が提案されている(特許文献2参照)。

20

【0003】

このような感熱記録材料は、比較的簡易な装置で記録が得られ、保守が容易であること、騒音の発生が少ないことなどの利点があり、各種携帯端末などのサーマルプリンター、超音波エコーなどに付属する医療画像プリンター、心電図や分析機器などのサーモペンレコーダー、航空券、乗車券、商品のPOSラベルなどに利用されている。

30

感熱記録材料には、発色性に優れ、低熱量で高濃度に発色すること、得られた画像の保存性に優れること、未発色部の白度が保持されることなどのさまざまな特性が要求される。特に、電子レンジ加工食品ラベル、駐車券、配送ラベル、チケットなどには、記録画像の信頼性が重視されるため、耐可塑剤性、耐湿性、耐熱性などの保存安定性が要求される。このために、感熱記録材料の顕色剤として、さまざまな化合物が検討されている。

【0004】

例えば高感度で地肌のかぶりが少なく、記録像の保存性、とりわけ耐水性、耐可塑剤性に優れた感熱記録材料が得られる顕色剤として、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-(SO}_2\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ -ビス[4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-p-キシレン、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-(SO}_2\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ -ビス[4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-m-キシレン若しくは $\text{C}_6\text{H}_4\text{-(SO}_2\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ -ビス[4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-o-キシレンを含む感熱記録材料が提案されている(特許文献3参照)。また、発色画像の保存安定性、特に耐可塑剤性、耐油性、耐光性、耐湿熱性に優れた感熱記録材料の顕色剤として、ジヒドロキシジフェニルスルホンとアルキレンジクロライドや、 $\text{C}_6\text{H}_4$ -ジクロロキシレンなどとの反応物であるジフェニルスルホン架橋型化合物が例示されている(特許文献4参照)。しかしながら、これらの化合物は、未発色部の耐熱性が不十分であり、また、顕色剤の高保存性という要求が十分に満たされていない。

40

【特許文献1】特公昭43-4160号公報

50

【特許文献2】特公昭45-14039号公報

【特許文献3】特開平7-149713号公報

【特許文献4】特開平10-29969号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、このような事情のもとで、画像部の保存性、特に耐油性、耐可塑剤性に優れ、さらに、未発色部の保存性、特に耐熱性に優れた感熱記録材料を与えることのできる顕色剤及び画像安定化剤を提供し、さらに、該顕色剤と該画像安定化剤とを用いてなる上記の保存性に優れた感熱記録材料を提供することを目的となされたものである。

10

【課題を解決するための手段】

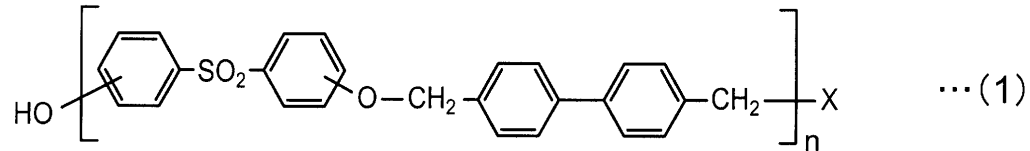
【0006】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するジフェニルスルホン誘導体により、その課題を解決し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

[1] ジヒドロキシジフェニルスルホンと、4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニルとの反応生成物であって、末端基の少なくとも一方がハロゲン化メチル基である、下記一般式(1)又は一般式(2)で表されるジフェニルスルホン誘導体、

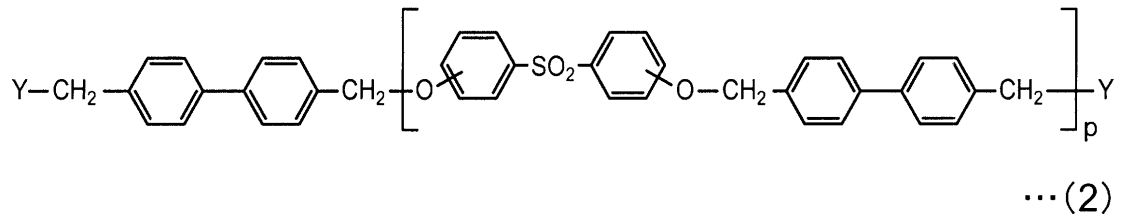
【化1】



20

(式中、Xはハロゲン原子を表し、nは1以上の整数を表す。)

【化2】

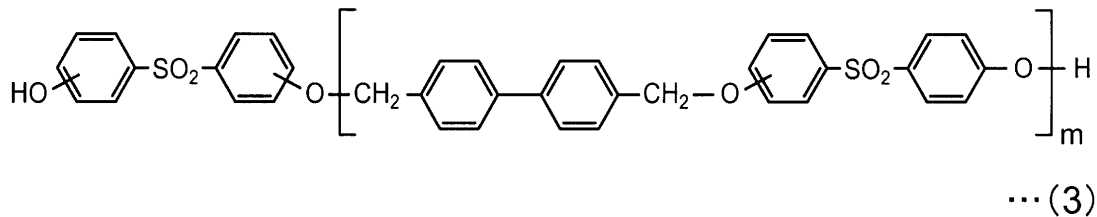


30

(式中、Yはハロゲン原子を表し、pは1以上の整数を表す。)

[2] 上記[1]項に記載のジフェニルスルホン誘導体と、下記一般式(3)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物との混合物、

【化3】



40

(式中、mは1以上の整数を表す。)

[3] 無色又は淡色のロイコ染料からなる発色物質と顕色剤とを含有する感熱発色層を支持体上に設けてなる感熱記録材料であって、前記顕色剤として、前記一般式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体と前記一般式(3)で表されるジフェニルスルホン架橋型

50

化合物との混合物を含有することを特徴とする感熱記録材料、

[ 4 ] 無色又は淡色のロイコ染料からなる発色物質と顕色剤及び画像安定化剤とを含有する感熱発色層を支持体上に設けてなる感熱記録材料であって、上記画像安定化剤として、前記一般式( 2 )で表されるジフェニルスルホン誘導体を含有することを特徴とする感熱記録材料、及び

[ 5 ] 無色又は淡色のロイコ染料からなる発色物質、顕色剤及び画像安定化剤とを含有する感熱発色層を支持体上に設けてなる感熱記録材料であって、上記顕色剤として、前記一般式( 1 )で表されるジフェニルスルホン誘導体と上記一般式( 3 )で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物との混合物を用い、かつ画像安定化剤として、前記一般式( 2 )で表されるジフェニルスルホン誘導体を含有することを特徴とする感熱記録材料、  
を提供するものである。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明のジフェニルスルホン誘導体によれば、画像部の保存性、特に耐油性、耐可塑剤性に優れ、さらに未発色部の保存性、特に耐熱性にも優れた感熱記録材料を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

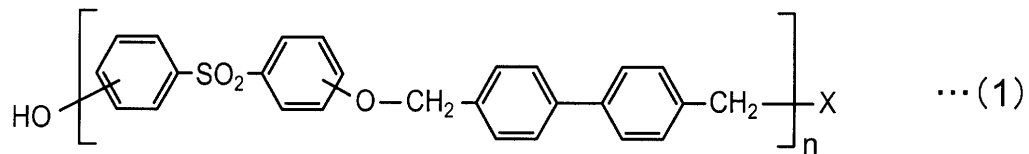
【0008】

[ ジフェニルスルホン誘導体( a ) ]

本発明の下記一般式( 1 )で表されるジフェニルスルホン誘導体( a )は、感熱記録材料における顕色剤として有用な化合物であり、一般式( 3 )で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物との混合物は、顕色剤として特に有効に作用する。この混合物を無色又は淡色のロイコ染料からなる発色物質と共に感熱記録材料に用いることにより、画像保存性を顕著に向上させることができる。

20

【化4】



30

( 式中、X はハロゲン原子を表し、n は1以上の整数を表す。 )

この一般式( 1 )で表されるジフェニルスルホン誘導体( a )は、末端基の一方がフェノール性水酸基からなり、もう一方がハロゲン化メチル基からなるジフェニルスルホン系誘導体であり、後述の一般式( 2 )で表されるジフェニルスルホン誘導体( b )又は4, 4' - ビス(ハロメチル)ビフェニル、あるいはこれらの混合物と、ジヒドロキシジフェニルスルホン又は後述の一般式( 3 )で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物( c )、あるいはこれらの混合物との脱ハロゲン化水素反応により得ることができる。

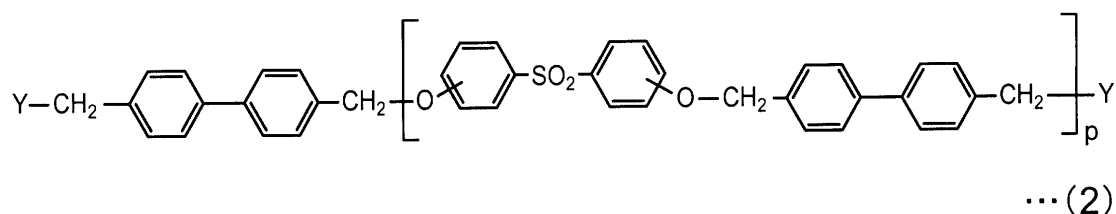
【0009】

[ ジフェニルスルホン誘導体( b ) ]

本発明のジフェニルスルホン誘導体( b )は、新規物質であって下記一般式( 2 )で表されるように、末端基がいずれもハロゲン化メチル基からなる構造を有しており、p はジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ビス(ハロメチル)ビフェニル及び塩基性物質の反応比率を調整することにより、調節することができる。

40

## 【化5】



(式中、Yはハロゲン原子を表し、pは1以上の整数を表す。)

このジフェニルスルホン誘導体(b)は、特に感熱記録材料における画像安定化剤として有用である。

10

前記一般式(2)で表されるジフェニルスルホン誘導体(b)の製造方法に特に制限はなく、例えば、ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニル(ハロメチルとしては、クロロメチル又はプロモメチルが好ましい)とを、塩基性物質の存在下、溶媒を用いて脱ハロゲン化水素反応させることにより製造することができる。このとき副生成物として、前記一般式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体(a)を生じる場合がある。反応温度としては50以上、溶媒の還流温度以下であることが好ましい。用いるジヒドロキシジフェニルスルホンとしては、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、これらの混合物を挙げることができる。

20

## 【0010】

前記塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ピリジンなどを挙げることができる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、溶媒としては、アセトン等のケトン類；アセトニトリル等のニトリル類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸メチル、炭酸ジメチル、炭酸プロピレン等のエステル類；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族系炭化水素類、及びこれらの混合溶媒などを挙げることができる。

30

## 【0011】

一般式(2)で表されるジフェニルスルホン誘導体(b)の製造において、ジヒドロキシジフェニルスルホンとビス(ハロメチル)ビフェニルとのモル比は、1:10~8:10であることが好ましい。

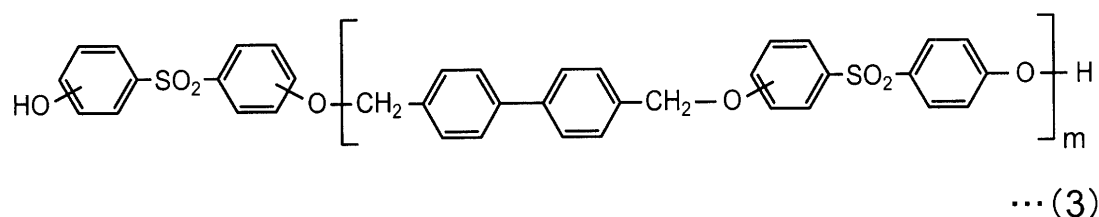
ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニルの縮合反応を、4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニルが過剰の状態で行うと、反応混合物には未反応の4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニルが混在する場合があるが、混在する未反応の4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニルは、精製により目的とするジフェニルスルホン誘導体(b)から、容易に分離除去することができる。

## 【0012】

[ジフェニルスルホン架橋型化合物(c)]

40

## 【化6】



(式中、mは1以上の整数を表す。)

この一般式(3)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物(c)は、ジヒドロキシ

50

ジフェニルスルホンと4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニル(ハロメチルとしては、クロロメチル又はプロモメチルが好ましい)とを塩基の存在下、溶媒を用いて脱ハロゲン化水素反応させることにより製造することができ、mはジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニル及び塩基性物質の反応比率を調整することにより、調節することができる。このとき、副生成物として、前記一般式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体(a)を生じる場合がある。反応温度としては50以上、溶媒の還流温度以下であることが好ましい。用いるジヒドロキシジフェニルスルホンとしては、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン及びこれらの混合物を挙げることができる。これらの中で、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、画像部の保存性、特に耐湿熱性、耐可塑剤性に優れ、さらに未発色部の耐熱性に優れた顕色物質を得ることができるので特に好適に用いることができる。

10

#### 【0013】

前記塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ピリジンなどを挙げることができる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール類；グリコール類のモノアルキルエーテル類；グリコール類のジアルキルエーテル類；アセトン等のケトン類；アセトニトリル等のニトリル類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸メチル、炭酸ジメチル、炭酸プロピレン等のエステル類；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族系炭化水素類、及びこれらの混合溶媒などを挙げることができるが、さらに水との混合溶媒を用いることもできる。水との混合溶媒には、アルコール類及び芳香族炭化水素類が好ましい。アルコールとしては、イソプロパノール、エタノール、メタノールが好ましく、中でもエタノール及びイソプロパノールが特に好ましい。

20

#### 【0014】

一般式(3)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物(c)の製造において、ジヒドロキシジフェニルスルホンとビス(ハロメチル)ビフェニルとのモル比は、10:3~10:8であることが好ましい。ジヒドロキシジフェニルスルホン10モルに対するビス(ハロメチル)ビフェニルの量が3モル未満であると、得られる架橋型化合物の縮合度が上がりやすく、反応混合物中の未反応のジヒドロキシジフェニルスルホンの量が増加するおそれがある。ジヒドロキシジフェニルスルホン10モルに対するビス(ハロメチル)ビフェニルの量が8モルを超えると、反応生成物中の末端ヒドロキシル基の濃度が低下する恐れがある。

30

#### 【0015】

##### [ジフェニルスルホン誘導体(a)の合成]

一般式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体(a)は、前述の通り、末端基の一方がフェノール性水酸基からなり、もう一方がハロゲン化メチル基からなるジフェニルスルホン系誘導体である。ジフェニルスルホン誘導体(a)は、一般式(2)で表されるジフェニルスルホン誘導体(b)又は4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニル、あるいはこれらの混合物と、ジヒドロキシジフェニルスルホン又は一般式(3)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物、あるいはこれらの混合物との脱ハロゲン化水素反応により得ることができる。

40

#### 【0016】

具体的には、まず、ジヒドロキシジフェニルスルホン又はジフェニルスルホン架橋型化合物(c)あるいはこれらの混合物(以下、これらを総称してジヒドロキシフェニル系化合物という)を溶媒に溶解し、添加する4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニル(ハロメチ

50

ルとしては、クロロメチル又はプロモメチルが好ましい)又はジフェニルスルホン誘導体 (b)、あるいはこれらの混合物(以下、これらを総称してジハロメチル系化合物という)のハロゲン化メチル基に対して0.5~0.7当量の塩基性物質を添加し、さらにジハロメチル系化合物を添加することにより得ることができる。この反応において、ジヒドロキシフェニル系化合物のフェノール性水酸基の一部が活性化され、ジハロメチル系化合物との間で脱ハロゲン化水素反応が進行し、塩基性物質が反応に消費された時点で脱ハロゲン化水素反応が終結して、一般式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体(a)を得ることができる。

#### 【0017】

ジヒドロキシフェニル系化合物とジハロメチル系化合物の組み合わせでは、ジヒドロキシフェニル系化合物として、ジヒドロキシジフェニルスルホンを用いる場合には、ジハロメチル系化合物として、4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニル、又は4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニルとジフェニルスルホン誘導体(b)の混合物を用いることが好ましく、ジハロメチル系化合物として4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニルを用いる場合には、ジヒドロキシフェニル系化合物として、ジヒドロキシジフェニルスルホンとジフェニルスルホン架橋型化合物(c)との混合物を用いることが好ましい。ジヒドロキシフェニル系化合物としてジフェニルスルホン架橋型化合物(c)を、ジハロメチル系化合物としてジフェニルスルホン誘導体(b)を用いた場合、それぞれの重合度によってはジフェニルスルホン誘導体(a)の重合度が高くなりすぎて、反応生成物中のフェノール性水酸基の含有量が低下するおそれがある。前記組み合わせとして特に好ましいのは、ジヒドロキシフェニル系化合物として、ジヒドロキシジフェニルスルホンとジフェニルスルホン架橋型化合物(c)との混合物、ジハロメチル系化合物としては4,4'-ビス(ハロメチル)ビフェニルの組み合わせである。

#### 【0018】

本発明のジフェニルスルホン誘導体(a)を合成する際の反応温度としては50以上、溶媒の還流温度以下であることが好ましい。用いるジヒドロキシジフェニルスルホンとしては、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン及びこれらの混合物を挙げることができる。塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ピリジンなどを挙げることができる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール類；グリコール類のモノアルキルエーテル類；グリコール類のジアルキルエーテル類；アセトン等のケトン類；アセトニトリル等のニトリル類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸メチル、炭酸ジメチル、炭酸プロピレン等のエステル類；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族系炭化水素類、及びこれらの混合溶媒などを挙げることができるが、さらに水との混合溶媒を用いることもできる。水との混合溶媒には、アルコール類及び芳香族炭化水素類が好ましい。アルコールとしては、イソプロパノール、エタノール、メタノールが好ましく、中でもエタノール及びイソプロパノールが特に好ましい。

#### 【0019】

一般式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体(a)の製造において、ジヒドロキシフェニル系化合物とジハロメチル系化合物との反応モル比は、20:1~10:8であることが好ましい。ジヒドロキシ系化合物に対するジハロメチル系化合物の反応モル比が前記範囲より下回ると一般式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体(a)の含有量が少なくなるおそれがあり、反応モル比が前記範囲を上回ると、一般式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体(a)の重合度が大きくなるため、反応生成物中のフェノール

10

20

30

40

50

性水酸基の含有量が低下するおそれがある。

【0020】

[感熱記録材料]

本発明の感熱記録材料は、前記一般式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体(a)と一般式(3)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物からなる感熱記録用顕色剤と、無色又は淡色のロイコ染料からなる発色物質とを含有する感熱発色層を支持体上に設けてなることを特徴とするものであり、さらに、前記一般式(2)で表されるジフェニルスルホン誘導体(b)を画像安定化剤として用いることを特徴とするものである。

【0021】

(発色物質)

本発明において、感熱発色層に含有させる発色物質として用いる無色又は淡色のロイコ染料に特に制限はなく、例えば、フルオラン誘導体、キナゾリン誘導体、フタリド誘導体、トリフェニルメタン誘導体、フェノチアジン誘導体などを挙げることができる。これらのロイコ染料の中で、フルオラン誘導体は、発色性が良好なので特に好適に用いることができる。フルオラン誘導体であるロイコ染料としては、例えば、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2',4'-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジアミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-アミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-アミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-[N-エチル-N-(4-メチルフェニル)]アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-ペンチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-ヘキシル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチル-N-ブチルアミノ-7-(2'-フルオロアニリノ)フルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-クロロフルオラン、3-ピロジリル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ビス(ジフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2'-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(2'-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ブチルアミノ-7-(2'-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオランなどを挙げることができる。

これらのロイコ染料は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いても良く、また感熱発色層に含有させる発色物質の量は、目的とする感熱記録材料の特性に応じて、適宜選択することができる。

【0022】

(顕色剤)

本発明においては、前記一般式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体(a)を、又はジフェニルスルホン誘導体(a)と一般式(3)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物(c)との混合物を、顕色剤として用いることができるが、さらに、従来公知な顕色物質を併用することもできる。本発明で用いる前記一般式(1)で表されるジフェニルスルホン誘導体(a)、又はジフェニルスルホン誘導体(a)と一般式(3)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物(c)との混合物と従来公知な顕色物質とを併用することで、従来公知な顕色物質の発色性を損なうことなく、画像部の保存性と未発色部の保存性をより向上させることが可能となる。使用できる従来公知の顕色物質に特に制限はな

10

20

30

40

50

いが、例えば次のようなものが挙げられる。

【0023】

- ナフトール、 - ナフトール、4 - オクチルフェノール、p - t - オクチルフェノール、p - t - ブチルフェノール、p - フェニルフェノール、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(2, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メチルペンタン、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 6 - ビス(4 - ヒドロキシベンゾイルオキシメチル)ヘキサシ、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサシ、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、ビス(2 - ヒドロキシ - 4 - クロロフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、1, 3 - ビス(4 - ヒドロキシクミル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - ヒドロキシクミル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4' - ヒドロキシベンゾイルオキシメチル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - ヒドロキシベンゾイルオキシメチル)シクロヘキサシ、1, 3 - ビス(3' - ヒドロキシベンゾイルオキシメチル)シクロヘキサシ、1, 2 - ビス(2' - ヒドロキシベンゾイルオキシ)シクロヘキサシ、 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - - メチルトルエン、4, 4' - チオビスフェノール、4, 4' - チオビス(2 - メチルフェノール)、4, 4' - チオビス(2 - クロロフェノール)、4, 4' - チオビス(6 - t - ブチル - 2 - メチルフェノール)、1, 7 - ビス(4 - ヒドロキシフェニルチオ) - 3, 5 - ジオキサヘブタン、1, 5 - ビス(4 - ヒドロキシフェニルチオ) - 3 - オキサペンタン、1, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニルチオ) - 2 - ヒドロキシプロパン、4, 4' - ジフェノールスルホキシド、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' - ジアリル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4 - アリルオキシ - 4' - ヒドロキシジフェニルスルホン、4 - ベンジルオキシ - 4' - ヒドロキシジフェニルスルホン、4 - イソプロポキシ - 4' - ヒドロキシジフェニルスルホン、4 - エトキシ - 4' - ヒドロキシジフェニルスルホン、4 - プロポキシ - 4' - ヒドロキシジフェニルスルホン、4 - メチル - 4' - ヒドロキシジフェニルスルホン、4 - メチル - 3', 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス - 2, 4 (フェニルスルホニル)フェノール、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンジエチルエーテル縮合物、4, 4' - ビス[(4 - メチル - 3 - フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド]ジフェニルスルホン、N - (p - トルエンスルホニル) - N' - (3 - p - トルエンスルホニルオキシフェニル)尿素、N - (4' - ヒドロキシフェニルチオ)アセチル - 2 - ヒドロキシアニリン、N - (4' - ヒドロキシフェニルチオ)アセチル - 4 - ヒドロキシアニリン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジル、p - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p - ヒドロキシ安息香酸エチル、p - ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4 - ヒドロキシフタル酸ジベンジル、4 - ヒドロキシフタル酸ジメチル、5 - ヒドロキシイソフタル酸エチル、3, 5 - ジ - t - ブチルサリチル酸、没食子酸ステアリル、没食子酸ラウリル、没食子酸オクチル、N, N' - ジフェニルチオ尿素、N, N' - ジ(m - クロロフェニル)チオ尿素、N - (p - トルエンスルホニル) - N' - (3 - p - ブトキシフェニル)尿素、N - (p - トルエンスルホニル) - N' - (p - ブトキシフェニル)尿素、N - (p - トルエンスルホニル) - N' - フェニル尿素、2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトエ酸、2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトエ酸、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸などを挙げることができる。

【0024】

(増感剤)

感熱記録材料に用いる一般的増感剤として、例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン

10

20

30

40

50

酸アミドなどの脂肪酸アミド類；1,2-ジフェノキシエタン、1,2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン、1,3-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン、1,4-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシメチル)ベンゼン、1,3-ビス(3-メチルフェノキシメチル)ベンゼン、1,4-ビス(3-メチルフェノキシメチル)ベンゼン、1,2-ビス(4-メチルフェノキシメチル)ベンゼン、1,3-ビス(4-メチルフェノキシメチル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルフェノキシメチル)ベンゼン、2-ベンジルオキシナフタレン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)、4-アセチルベンジル、N-フェニルトルエンスルホンアミド、トルエンスルホンサンナフチル、p-ベンジルピフェニル、m-テルフェニル、4,4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、4,4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン、2,4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、2,4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、2,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、テレフタル酸ベンジルなどを挙げる事ができる。

10

20

30

40

50

#### 【0025】

(画像安定化剤)

本発明の感熱記録材料においては、感熱発色層にさらに画像安定化剤として一般式(2)で表されるジフェニルスルホン誘導体(b)を含有させることができ、従来の公知の画像安定化剤を併用することもできる。併用可能な画像安定化剤に特に制限はなく、例えば、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)-ジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジメチル-4,4'-スルホンジフェノール、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、ポリヒドロキシ安息香酸などのポリエステル構造を有する化合物、ウレアウレタンなどのウレタン構造を有する物質、ポリ(フェニルスルホン)エーテルなどのポリエーテル構造を有する物質などを挙げる事ができる。これらの画像安定化剤は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせることもできる。

#### 【0026】

(填料、その他添加剤)

本発明の感熱記録材料においては、必要に応じて、感熱発色層に填料を含有させることができる。該填料としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、クレー、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、表面処理されたシリカなどの無機填料や、ポリスチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、シリコーン樹脂粒子、セルロース粉末、スチレン/メタクリル酸共重合体粒子、塩化ビニリデン系樹脂粒子、スチレン/アクリル共重合体粒子、プラスチック球状中空微粒子などの有機填料などを挙げる事ができる。これらの填料は1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせることもできる。

#### 【0027】

本発明の感熱記録材料においては、必要に応じて、他の添加剤を感熱発色層に含有させることができる。含有させる添加剤としては、例えば、ステアリン酸エステルワックス、ポリエチレンワックス、ステアリン酸亜鉛などの滑剤、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのトリアゾール系紫外線吸収剤、グリオキサールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料などを挙げる事ができる。

#### 【0028】

[感熱記録材料の製造]

本発明の感熱記録材料の製造方法に特に制限がなく、例えば、発色物質、顕色剤、及び必要に応じて添加する増感剤、画像安定化剤、その他の成分を適当な結合剤と共に、水媒体などの媒体中に分散させて感熱発色層の塗布液を調製し、この塗布液を支持体上に塗布し、乾燥することにより製造することができる。発色物質、顕色剤、増感剤を含有する分散液は、発色物質を含有する分散液、顕色剤を含有する分散液及び増感剤を含有する分散液をそれぞれ個別に調製したのち、これらの分散液を混合することにより調製することが好ましい。各分散液中において、発色物質、顕色剤及び増感剤は、微粒子化して分散していることが望ましいので、これらの分散液の調製には、サンドミル、ボールミルなどを用いることが好ましい。

(結合剤)

前記結合剤に特に制限はなく、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、メトキシセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体；ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、スルホン変性ポリビニルアルコール、シリコーン変性ポリビニルアルコール、アマイド変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類；ゼラチン、カゼイン、澱粉、アルギン酸などの天然高分子類；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/アクリル酸エステル共重合体、ポリアクリルアミド、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体、スチレン/アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体、カルボキシ変性ポリエチレン、ポリビニルアルコール/アクリルアミドブロック共重合体、ポリビニルピロリドン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂などを挙げることができる。これらの結合剤は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせることもできる。

【0029】

(支持体、アンダーコート層、バックコート層)

本発明の感熱記録材料に使用する支持体には特に制限はなく、例えば、中性紙や酸性紙などの紙、合成紙、古紙パルプを用いた再生紙、フィルム、不織布、織布などを挙げることができる。

本発明の感熱記録材料においては、支持体上に、さらに、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、クレー、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、表面処理されたシリカなどの無機填料や、ポリスチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、シリコーン樹脂粒子、セルロース粉末、スチレン/メタクリル酸共重合体粒子、塩化ビニリデン系樹脂粒子、スチレン/アクリル共重合体粒子、プラスチック球状中空微粒子などの有機填料などを含むアンダーコート層やバックコート層を設けることが好ましい。アンダーコート層やバックコート層を設けることにより、断熱層として作用し、サーマルヘッド等からの熱エネルギーの効率的活用による感度向上をもたらすことができる。特に、プラスチック球状中空微粒子を含むアンダーコート層やバックコート層は、熱感度を効果的に向上させることができるので好適に用いられる。

【0030】

なお、プラスチック球状中空微粒子とは、熱可塑性樹脂を殻としており、内部に空気その他の気体を含有してすでに発泡状態となっている微小中空粒子であり、平均粒子径は0.2~20 $\mu\text{m}$ 程度のものである。この平均粒子径(粒子外径)が0.2 $\mu\text{m}$ より小さいものは、任意の中空率にすることが難しいなどの生産上の問題があってコスト面で難点があり、逆に20 $\mu\text{m}$ より大きいものは塗布乾燥後の表面平滑性が低下するためにサーマルヘッドとの密着性が低下し、熱感度向上効果が低下する。したがって、該粒子は粒子径が前

10

20

30

40

50

記範囲にあると共に粒子径のバラツキが少ないものが好ましい。さらにこのプラスチック球状中空粒子は、その断熱効果を勘案すると中空率は、40%以上のものが好ましく、90%以上のものがさらに好ましい。中空率が低いものは、断熱効果が不十分なためサーマルヘッドからの熱エネルギーが支持体を通じて感熱記録材料の外へ放出され、熱感度向上効果が劣る。なお、ここで言う「中空率」とは、中空微粒子の外径と内径の比であり、下記で表されるものである。

中空率(%) = [(中空微粒子の内径) / (中空微粒子の外径)] × 100

プラスチック球状中空微粒子は、前記したように熱可塑性樹脂を殻とするものであるが、該樹脂としては、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエンあるいはそれらの共重合体樹脂などが挙げられる。これらの中でも、特に塩化ビニリデンとアクリロニトリルを主体とする共重合体樹脂が好ましい。

#### 【0031】

アンダーコート層やバックコート層に使用する結合剤に特に制限はなく、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、メトキシセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導體；ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、スルホン変性ポリビニルアルコール、シリコーン変性ポリビニルアルコール、アמיד変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類；ゼラチン、カゼイン、澱粉、アルギン酸などの天然高分子類；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/アクリル酸エステル共重合体、ポリアクリルアミド、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体、スチレン/アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体、カルボキシ変性ポリエチレン、ポリビニルアルコール/アクリルアミドブロック共重合体、ポリビニルピロリドン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂などを挙げることができる。

#### 【0032】

本発明の感熱記録材料においては、さらに必要に応じて、感熱発色層の上に、セルロース誘導體、ポリビニルアルコール類などの水溶性樹脂や、スチレン-ブタジエン共重合体、テルペン樹脂などの水溶性エマルジョンや非水溶性樹脂、それらの樹脂に填料、イソシアネート類、不飽和化合物などのモノマーやオリゴマーと架橋剤を加えてオーバーコート層を形成することができる。

本発明の感熱記録材料は、色調の異なる発色物質をそれぞれ感熱発色層として多層形成した多色感熱記録材料とすることができる。

#### 【実施例】

#### 【0033】

次に実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によって、なんら限定されるものではない。

なお、実施例において、反応物組成及び化合物組成は、以下の条件にて測定した。

(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定条件)

クロマトグラフ：東ソー(株)製、「HLC-8020」

カラム：東ソー(株)製、TSK gel G2000H x L + TSK gel G3000H x L

カラム温度：40

移動層：ジメチルホルムアミド

流量：1.0 ml / 分

検出器：RI

(<sup>1</sup>H-NMRの測定条件)

10

20

30

40

50

核磁気共鳴装置：日本電子(株)製、「AL-300」

溶媒：重ジメチルスルホキシド

内部標準：テトラメチルシラン

(DSCの測定条件)

DSC本体：(株)島津製 DSC-50

昇温条件(ファーストラン)：室温から250、10 /分

降温条件(ファーストラン)：250 から室温、30 /分

昇温条件(セカンドラン)：室温から250、10 /分

【0034】

また、実施例及び比較例において、作製した感熱記録材料の性能は、次の方法により評価した。 10

(1) 耐油性

作製した感熱記録材料に、感熱印字装置[(株)大倉電気製]を用いて、印字電圧20V、パルス巾3msで発色させ、発色させた部分(画像部)の色濃度を反射濃度計[マクベス社製、「RD-918」]を用いて測定した。次に、画像部に綿実油を一滴垂らし、20、65%RHで24時間放置したのち、色濃度を測定した。

(2) 耐可塑剤性

作製した感熱記録材料に、感熱印字装置[(株)大倉電気製]を用いて、印字電圧20V、パルス巾3msで発色させ、発色させた部分(画像部)の色濃度を反射濃度計[マクベス社製、「RD-918」]を用いて測定した。次に、画像部に塩ビラップを3枚重ね、さらに一般紙10枚を重ね、約1.96N/cm<sup>2</sup>となるように重りをのせたものを、20、65%RHで24時間放置したのち、色濃度を測定した。 20

(3) 耐熱性

作製した感熱記録材料の、発色させていない部分(未発色部)の色濃度を反射濃度計[マクベス社製、「RD-918」]を用いて測定した。次に80又は100で24時間放置した後、色濃度を測定した。

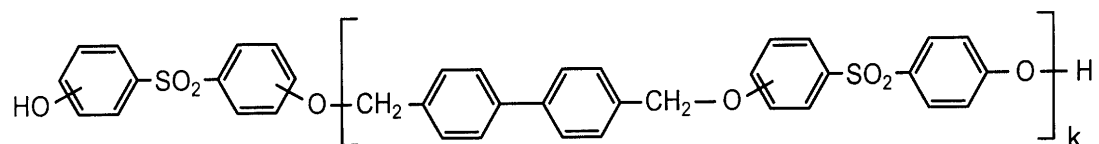
【0035】

合成例1 [ジフェニルスルホン架橋型化合物(c)の合成]

攪拌機、還流冷却管、温度計を備えた4ツ口フラスコに、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン[日華化学社製、商品名「BPS-P(T)」]100g、イソプロパノール200gを入れ、溶解させた。続いて、水酸化ナトリウム16gを溶解させた水溶液300gを加え、60まで加熱した後、4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニル50gを添加し、加熱還流状態で3時間攪拌した。その後、水酸化ナトリウム4gを追加し、さらに2時間攪拌した。50まで冷却して希塩酸水溶液を滴下し中和した後加熱し、イソプロパノールを留去した。60で結晶を減圧ろ過し、60の熱水100gで結晶を洗浄した。得られた結晶に60gのメタノールと240gの水を加え、3時間加熱還流後、40まで冷却し、結晶を減圧ろ過により単離した。乾燥したところ白色の反応生成物が95g得られた。 30

DSC測定の際セカンドランでT<sub>g</sub>は118であった。また、このものをゲルパーミエーションクロマトグラフィー[東ソー社製]により測定し、次のような組成であることを確認した。 40

【化7】



k = 0 : 保持時間 19.2分 : 面積% 2.5

k = 1 : 保持時間 17.5分 : 面積% 29.5

k = 2	: 保持時間	16.5分	: 面積%	19.3
k = 3	: 保持時間	15.8分	: 面積%	12.7
k = 4	: 保持時間	15.3分	: 面積%	35.0

## 【0036】

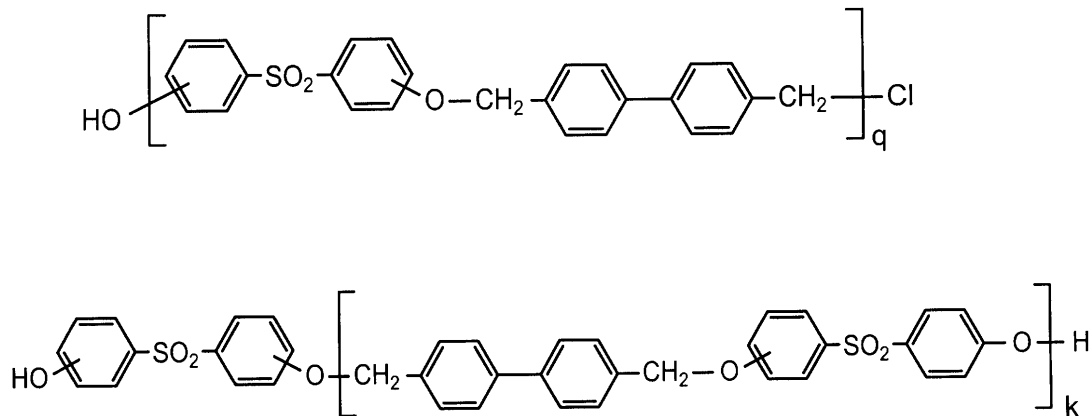
実施例1 [ジフェニルスルホン誘導体(a)とジフェニルスルホン架橋型化合物(c)の混合物の合成]

攪拌機、還流冷却管、温度計を備えた4ツ口フラスコに、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン[日華化学社製、商品名「BPS-P(T)」]5g、合成例1で得られたジフェニルスルホン架橋型化合物(c)45g、イソプロパノール100g及び水酸化ナトリウム1.6gを溶解させた水溶液100gを加え、加熱還流状態で1時間攪拌した。

60℃まで冷却し、4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニル7.5gを添加し、加熱還流状態で2時間攪拌した。内容液のpHが中性になったことを確認後、減圧ろ過し60℃の熱水200gで結晶を洗浄した。乾燥したところ、収量51gで混合物が得られた。

DSC測定ファーストランで融点は154℃であった。また、このものをゲルパーミエーションクロマトグラフィー[東ソー社製]により測定し、次のような組成であることを確認した。

## 【化8】



(式中、kは1以上の整数を表す。)

q = 1	: 保持時間	18.1分	: 面積%	1.2
q = 2とk = 1の和	: 保持時間	17.2分	: 面積%	27.1
q = 3とk = 2の和	: 保持時間	16.2分	: 面積%	21.8
q = 4とk = 3の和	: 保持時間	15.5分	: 面積%	12.5
q = 5とk = 4の和	: 保持時間	15.1分	: 面積%	9.9

また、<sup>1</sup>H-NMR(重ジメチルスルホキシド)での測定結果、5.2ppmにシングレットピーク(-CH<sub>2</sub>O-)、4.8ppmにシングレットピーク(-CH<sub>2</sub>-Cl)を確認した。それぞれの積分比(-CH<sub>2</sub>O-)/(-CH<sub>2</sub>-Cl)は、10/1であった。

## 【0037】

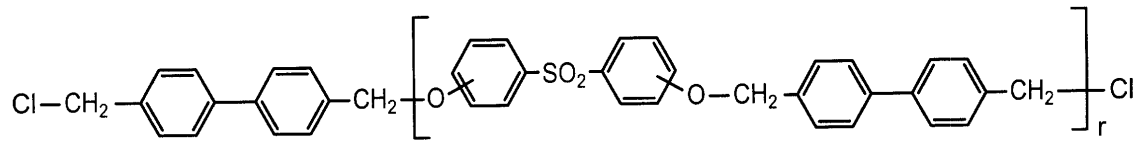
実施例2 [ジフェニルスルホン誘導体(b)の合成]

攪拌機、還流冷却管、温度計を備えた4ツ口フラスコに、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン[日華化学社製、商品名「BPS-P(T)」]50g、イソプロパノール100gを入れ、溶解させた。続いて、水酸化ナトリウム8.4gを溶解させた水溶液200gを加え、60℃まで加熱した後、4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニル100gを添加し、加熱還流状態で2時間攪拌した。反応溶液が中性になったことを確認後、冷却し60℃で結晶を減圧ろ過しメタノール100gで洗浄した。得られた結晶に、メチルエチルケトン300gを加え、1時間加熱還流後、25℃で結晶を減圧ろ過し、メチルエチルケトン50gで洗浄した。さらに、得られた結晶にメタノール50gを含む水溶液300gを加え、加熱し1時間還流状態で攪拌後、50℃で結晶を減圧ろ過し、6

0 の熱水 100 g で洗浄し、乾燥したところ、収量 85 g 得られた。

DSC 測定ファーストランで融点は 167 であった。また、このものをゲルパーミエーションクロマトグラフィー [東ソー社製] により測定した結果、次のような組成であることを確認した。

【化 9】



10

r = 1	: 保持時間	17.1分	: 面積%	37.1
r = 2	: 保持時間	16.1分	: 面積%	24.0
r = 3	: 保持時間	15.5分	: 面積%	16.1
r = 4	: 保持時間	14.6分	: 面積%	9.5
r > 5	: 保持時間	15.0分	: 面積%	12.8

また、<sup>1</sup>H-NMR (重ジメチルスルホキシド) での測定結果、5.2 ppm にシングレットピーク (-CH<sub>2</sub>O-)、4.8 ppm にシングレットピーク (-CH<sub>2</sub>-Cl) を確認した。それぞれの積分比 (-CH<sub>2</sub>O-) / (-CH<sub>2</sub>-Cl) は、4 / 1 であった。

【0038】

実施例 3

20

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 10 質量部、10 質量% ポリビニルアルコール水溶液 10 質量部、水 30 質量部を、サンドミルを用いて 4 時間微粉碎して分散させることにより、発色物質分散液 (A 液) を調製した。実施例 1 で得られた化合物 10 質量部、10 質量% ポリビニルアルコール水溶液 10 質量部、水 30 質量部を、サンドミルを用いて 3 時間微粉碎して分散させることにより、顕色剤分散液 (B 液) を調製した。シリカゲル [水沢化学(株)製、「P527」] 10 質量部、10 質量% ポリビニルアルコール水溶液 10 質量部、水 30 質量部を、サンドミルを用いて 3 時間微粉碎して分散させることにより、シリカゲル分散液 (C 液) を調製した。ステアリン酸亜鉛 10 質量部、10 質量% ポリビニルアルコール水溶液 10 質量部、水 30 質量部を、サンドミルを用いて 3 時間微粉碎して分散させることにより、ステアリン酸亜鉛分散液 (D 液) を調製した。非発泡性プラスチック微小中空粒子 (固形分 24 質量%、平均粒径 3 μm、中空度 90%) 40 質量部、スチレン/ブタジエン共重合体ラテックス [日本ゼオン(株)製、「Nipol (登録商標) LX438C」] 10 質量部、水 50 質量部を、ディスパーを用いて攪拌混合させることにより、樹脂液 (E 液) を調製した。

30

次に、A 液 5 質量部、B 液 20 質量部、C 液 20 質量部及び D 液 2.5 質量部を、ディスパーを用いて攪拌混合し発色層の塗布液を調製した。また、C 液 5 質量部及び E 液 10 質量部を、ディスパーを用いて攪拌混合しアンダーコート層の塗布液を調製した。

坪量 60 g / m<sup>2</sup> の上質紙に、アンダーコート層の塗布液を乾燥塗布量が 3 g / m<sup>2</sup> となるように塗布し、乾燥してアンダーコート塗布紙を得た。このアンダーコート層上に、発色層の塗布液を乾燥塗布量が 5 g / m<sup>2</sup> となるように塗布し、乾燥し、0.98 MPa の圧力でカレンダー処理して感熱記録紙を作製し、評価を行った。結果を第 1 表に示す。

40

【0039】

実施例 4

実施例 1 で得られた反応生成物 10 質量部の代わりに、合成例 1 で得られた反応生成物 5 質量部及び実施例 1 で得られた反応生成物 5 質量部を用いて顕色物質分散液 (B 液) を調製した以外は、実施例 3 と同様にして感熱記録紙を作製し、評価を行った。結果を第 1 表に示す。

【0040】

実施例 5

実施例 1 で得られた反応生成物 10 質量部の代わりに、合成例 1 で得られた反応生成物

50

7質量部及び実施例2で得られた反応生成物3質量部を用いて顕色物質分散液(B液)を調製した以外は、実施例3と同様にして感熱記録紙を作製し、評価を行った。結果を第1表に示す。

【0041】

実施例6

実施例1で得られた反応生成物10質量部の代わりに、合成例1で得られた反応生成物5質量部、実施例1で得られた反応生成物3質量部及び実施例2で得られた反応生成物2質量部を用いて顕色物質分散液(B液)を調製した以外は、実施例3と同様にして感熱記録紙を作製し、評価を行った。結果を第1表に示す。

【0042】

比較例1

実施例1で得られた反応生成物の代わりに、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとビス(2-クロロエチル)エーテルの重縮合物[日本曹達(株)製、「D-90」]を用いて顕色物質分散液(B液)を調製した以外は、実施例3と同様にして感熱記録紙を作製し、評価を行った。結果を第1表に示す。

【0043】

【表1】

第1表

	画像部濃度			未発色部色濃度		
	試験前	耐油性	耐可塑剤性	試験前	80℃ 耐熱性	100℃ 耐熱性
実施例3	0.91	0.90	0.91	0.09	0.09	0.12
実施例4	0.95	0.92	0.94	0.09	0.09	0.13
実施例5	0.93	0.92	0.92	0.09	0.09	0.14
実施例6	0.92	0.92	0.92	0.09	0.09	0.15
比較例1	0.98	0.96	0.94	0.09	0.10	0.64

【0044】

第1表の結果から、本発明の化合物を顕色剤として用いた感熱記録材料は画像の耐油性、耐可塑剤、地肌の耐熱性に優れていることが明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明の末端基としてフェノール性水酸基とハロゲン化メチル基を有するジフェニルスルホン誘導体は、保存性のよい顕色剤として有効に用いることができ、両末端基がフェノール性水酸基であるジフェニルスルホン架橋型化合物と併用したとき、特に有効に作用する。また、両末端基が共にハロゲン化メチル基であるジフェニルスルホン誘導体は、保存安定性のよい画像安定化剤として有効に用いることができる。本発明によるこれらの化合物を用いた感熱記録材料は、画像部の耐熱保存性、耐水性に優れるので、印刷後に乾熱や湿熱がかかる厳しい環境下で、例えば、電子レンジ加熱食品ラベル、駐車券、配送ラベルなどに使用されても、記録された情報を安定して保持することができる。