

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810081167.X

[51] Int. Cl.

B41M 5/42 (2006.01)

B41M 5/44 (2006.01)

[43] 公开日 2008年9月24日

[11] 公开号 CN 101269593A

[22] 申请日 2008.3.18

[21] 申请号 200810081167.X

[30] 优先权

[32] 2007.3.19 [33] JP [31] 2007-071256

[71] 申请人 株式会社理光

地址 日本东京

[72] 发明人 折原基 稻叶宪彦

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 赵蓉民 路小龙

权利要求书2页 说明书24页

[54] 发明名称

热敏记录材料

[57] 摘要

提供热敏记录材料，包括基底；位于所述基底上的热敏显色层，所述热敏显色层含有无色染料和显色剂；在所述热敏显色层上的第一保护层，所述第一保护层含有水溶性树脂和交联剂；和在所述第一保护层上的第二保护层，所述第二保护层含有水溶性树脂、交联剂和颜料，其中所述热敏显色层、所述第一保护层和所述第二保护层通过幕涂方法同时形成，并且所述第二保护层含有双丙酮-改性聚乙烯醇和丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂。

1. 热敏记录材料，包括：

基底；

在所述基底上的热敏显色层，所述热敏显色层含有无色染料和显色剂；

在所述热敏显色层上的第一保护层，所述第一保护层含有水溶性树脂和交联剂；和

在所述第一保护层上的第二保护层，所述第二保护层含有水溶性树脂、交联剂和颜料，

其中所述热敏显色层、所述第一保护层和所述第二保护层通过幕涂法同时形成，并且所述第二保护层含有双丙酮-改性的聚乙烯醇和丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂。

2. 根据权利要求 1 所述的热敏记录材料，其中在所述第一保护层中的所述水溶性树脂是双丙酮-改性的聚乙烯醇，并且所述第一保护层含有丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂。

3. 根据权利要求 1 所述的热敏记录材料，其中在所述第二保护层中的所述丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂是二异丁烯-马来酸酐共聚物的水溶性盐。

4. 根据权利要求 2 所述的热敏记录材料，其中在所述第一保护层中所述丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂是二异丁烯/马来酸酐共聚物的水溶性盐。

5. 根据权利要求 2 所述的热敏记录材料，其中在所述第一保护层中的所述丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂是丙烯酸阳离子聚合物的水溶液。

6. 根据权利要求 1 所述的热敏记录材料，其中所述第二保护层含

有氢氧化铝和碳酸钙的至少一种作为碱性填料。

7. 根据权利要求 1 所述的热敏记录材料, 其中所述第二保护层含有有机硅树脂颗粒。

8. 根据权利要求 1 所述的热敏记录材料, 进一步包括在所述基底和所述热敏显色层之间提供的下层, 其中所述下层含有平均粒径为 $2\mu\text{m}$ 到 $5\mu\text{m}$ 和空心率为 80%到 95%的塑性空心颗粒。

9. 根据权利要求 1 所述的热敏记录材料, 进一步包括在所述基底背表面上的背层, 其中所述背层含有染料、水溶性树脂和交联剂。

10. 根据权利要求 9 所述的热敏记录材料, 进一步包括在所述背层的表面或所述基底的背表面上顺序提供的粘合层和分隔纸。

11. 根据权利要求 9 所述的热敏记录材料, 进一步包括在所述背层的表面或所述基底的背表面上提供的热敏粘合层, 其中所述热敏粘合层在加热时施加粘合性。

12. 根据权利要求 9 所述的热敏记录材料, 进一步包括在所述背层的表面或所述基底的背表面上提供的磁性记录层。

热敏记录材料

背景技术

技术领域

[01] 本发明涉及可用于广泛领域中的热敏记录材料，所述领域包括计算机输出和计算器的打印机、医疗仪器的记录仪、低速和高速传真机、自动售票机、热敏照像术、便携式终端和 POS 系统用标签。

相关技术描述

[02] 已经提出各种类型的记录材料，其中在基底如纸、合成纸、塑料膜或类似物上提供热敏记录层，所述热敏记录层含有无色或浅色的无色染料和显色剂作为主要成分，所述显色剂在与染料接触时产生颜色，以便利用通过施用热或压力而在所述无色染料与显色剂之间进行显色反应。这类热敏记录材料无需进行繁杂的处理如显色和定色，其提供如下优点：在相对简单的装置的情况下较短的记录时间、低噪音水平和低成本。这些优点使得它们不仅能够用于复印书籍和文件，而且作为记录材料可用于包括计算机、传真机、售票机、标签打印机、记录仪和便携式终端在内的很多领域。

[03] 对于热敏记录材料所要求的是在显色图像和背景中以高坚固性迅速、高密度显色。

[04] 关于对实现增加的灵敏性的尝试，已经提出了一种方法(参见日本专利申请公开(JP-A)第 59-5093 号和 59-225987 号)，其中基底的热导率是 $0.04\text{kcal/m}\cdot\text{hr}\cdot^{\circ}\text{C}$ ，以及如在 JP-A 第 55-164192 号公开的，使用多种类型的空心微粒(树脂、玻璃、硅铝酸盐或类似物)作为中间层。然而，在这些情况中，很难形成均匀中间层并且表面容易变得不匀，导致所形成图像中的分辨率差(点再现性(dot reproducibility))。此外，已经

提出了一种方法(参见 JP-A 第 63-281886 号), 其中使用苯乙烯丙烯酸类树脂和聚苯乙烯树脂作为上述空心微粒的隔离材料, 并形成中间层, 其主要成分是具有 30%或以上空心率(hollow ratio)的不起泡的空心微粒(JP-A 第 02-214688 号)。然而, 甚至在这种情况下, 因为空心率低, 所以不能得到足够的绝缘效果, 以致不能得到目前寻找的高度灵敏的热敏记录材料。

[05] 而且, 近年来, 这些记录材料已开始大量地用于已记录图像的可靠性被认为是关键的领域, 如标签和收据领域。因此, 对食物中的水和酸性物质以及对包装中所用的有机聚合物材料中的油和增塑剂具有高抵抗性的记录材料是需要的。

[06] 已经通过例如在热敏记录层上提供保护层来尝试克服上述缺陷。特别地, 已经提出, 聚乙烯醇或改性的聚乙烯醇被用作保护层的树脂, 并且这些聚乙烯醇和防水剂被一起用作保护层。

[07] 例如, JP-A 第 08-151412 号公开了使用胍化合物和含有双丙酮基团的聚乙烯醇, 但是当它们在热敏记录材料的外涂层(overcoat)中使用, 在它们的涂布溶液中防水反应被促进, 之后粘度随时间不期望地增加。另外, JP-A 第 11-314457 号提出双丙酮改性的聚乙烯醇被用于保护层的树脂中, 并且胍化合物被包含在热敏显色层中, 但是出现了下列问题: 保护层的防水能力不足, 热敏显色层上涂布溶液的粘度增加, 并且热敏显色层的显色被酰胍化合物抑制。另外, 在 JP-A 第 10-87936 号中提出了防水方法: 使用含有双丙酮丙烯酰胺作为单体的水溶性胺、酰胍化合物和聚乙烯醇共聚物。然而, 当它们在热敏记录材料的外涂层中使用, 胺不期望地影响热敏显色层, 引起背景着色, 用胺控制 pH 变得困难, 并且根据加入的胺的量, 粘度相反地增加。

[08] 关于粘度的增加, JP-A 第 2002-283717 号尝试通过使用酰胍化合物作为具有活性羰基基团的聚乙烯醇的交联剂以及还通过引入碱性填料来解决这个问题。

[09] 然而, 当使用热敏记录材料——其利用酰胍化合物和含有活性羰基基团的聚乙烯醇——时, 用柔性版印刷用水性油墨印刷的图像在长时间暴露于水之后, 容易在外力下剥落(peel off)。

[10] 同时, 幕涂法因为其优点已经受到关注, 所述优点包括干燥

装备所涉及的花费和能量方面的显著降低，它们通过与近来增加生产率的要求相关的涂布速度增加和同时多层涂布来实现。JP-A 第2003-182229号公开了为了得到具有优良灵敏性、质量和与热敏头(thermal head)的匹配性能的热敏记录材料，通过幕涂产生热敏记录层。然而，关于提供良好的印刷适性(printing suitability)和头匹配特性的热敏记录材料——使用该热敏记录材料进行高速涂布时可能的，该专利文献没有提到。

发明内容

[11] 本发明的目的是解决本领域有关的上述问题，并且提供具有高灵敏性、良好的储存性能、印刷适性和头匹配特性的热敏记录材料，使用该热敏记录材料，高速涂布是可能的。

[12] 通过本发明的下列方面 1)到 12)，解决上述问题。

[13] 1) 热敏记录材料，包括：基底；位于所述基底上的热敏显色层，所述热敏显色层含有无色染料和显色剂；在所述热敏显色层上的第一保护层，所述第一保护层含有水溶性树脂和交联剂；和在所述第一保护层上的第二保护层，所述第二保护层含有水溶性树脂、交联剂和颜料，其中所述热敏显色层、所述第一保护层和所述第二保护层通过幕涂的方法同时形成，并且所述第二保护层含有双丙酮-改性聚乙烯醇和丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂。

[14] 2) 根据 1)所述的热敏记录材料，其中在所述第一保护层中的所述水溶性树脂是双丙酮-改性聚乙烯醇，并且所述第一保护层含有丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂。

[15] 3) 根据 1)和 2)中任一项所述的热敏记录材料，其中在所述第二保护层中的所述丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂是二异丁烯-马来酸酐共聚物的水溶性盐。

[16] 4) 根据 2)和 3)中任一项所述的热敏记录材料，其中在所述第一保护层中的所述丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂是二异丁烯/马来酸酐共聚物的水溶性盐。

[17] 5) 根据 2)和 3)中任一项所述的热敏记录材料，其中在所述第一保护层中的所述丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂是丙烯酸阳

离子聚合物的水溶液。

[18] 6) 根据 1)至 5)中任一项所述的热敏记录材料, 其中所述第二保护层含有氢氧化铝和碳酸钙的至少一种作为碱性填料。

[19] 7) 根据 1)至 6)中任一项所述的热敏记录材料, 其中所述第二保护层含有有机硅树脂颗粒。

[20] 8) 根据 1)至 7)中任一项所述的热敏记录材料, 进一步包括在所述基底和所述热敏显色层之间提供的下层, 其中所述下层包含具有 $2\mu\text{m}$ 到 $5\mu\text{m}$ 平均粒径和 80%到 95%空心率的塑性空心颗粒。

[21] 9) 根据 1)至 8)中任一项所述的热敏记录材料, 进一步包括在所述基底背表面上的背层(back layer), 其中所述背层含有颜料、水溶性树脂和交联剂。

[22] 10) 根据 1)至 9)中任一项所述的热敏记录材料, 进一步包括在所述背层的表面或所述基底的背表面上顺序提供的粘合层和分隔纸(separation paper)。

[23] 11) 根据 1)至 10)中任一项所述的热敏记录材料, 进一步包括在所述背层的表面或所述基底的背表面上提供的热敏粘合层, 其中所述热敏粘合层在加热时施加粘合性。

[24] 12) 根据 1)至 9)中任一项所述的热敏记录材料, 进一步包括在所述背层的表面或所述基底的背表面上提供的磁记录层。

具体实施方式

本发明详述如下。

[25] 在本发明中, 热敏显色层、第一保护层和第二保护层通过幕帘涂布(幕涂)同时形成。这减少了过程步骤数量以及设备成本, 并且容易产生多个层。因此, 能够隔离各个层的功能。

[26] 在幕涂中使用的涂布溶液的粘度(如用 B-型粘度计在 25°C 下测量)优选为 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 到 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$, 更优选为 $150\text{mPa}\cdot\text{s}$ 到 $400\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。当涂布溶液的粘度在 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下时, 涂布溶液被混合在一起, 引起灵敏性下降。另外, 当粘度高于 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 时, 在幕帘喷嘴长度上, 中心部分和靠近边缘导向装置的部分之间的涂层溶液的流速上出现差异, 由此在涂层边缘处沉积的量增加, 在涂层上产生凸起的部分。

[27] 第二保护层含有水溶性树脂、交联剂和颜料。

[28] 作为颜料，能够使用无机细粒，如，例如氢氧化铝、碳酸钙、二氧化硅、氧化锌、二氧化钛、氢氧化锌、硫酸钡、粘土、滑石或表面处理的钙或二氧化硅。特别地，当长时间印刷时，氢氧化铝和碳酸钙相对于热敏头具有良好的耐磨性。

[29] 作为水溶性树脂(粘结剂用树脂)，可被引用的实例包括聚乙烯醇；淀粉及其衍生物；纤维素衍生物，如甲氧基纤维素、羟乙基纤维素或羧甲基纤维素；或者水溶性聚合物，例如聚丙烯酸钠、聚乙烯吡咯烷酮、苯乙烯/马来酸酐共聚物的碱金属盐、异丁烯/马来酸酐共聚物的碱金属盐、聚丙烯酰胺、明胶或酪蛋白。然而，不能热分解或软化的、具有高耐热性的树脂有益于提高粘性，从该观点看，优选含有活性羰基基团的聚乙烯醇。在这些物质中，在本发明中，双丙酮改性聚乙烯醇总是被使用。

[30] 含有活性羰基基团的聚乙烯醇可通过常规已知的方法生产，所述方法如通过含有活性羰基基团的乙烯基单体和脂肪酸乙烯基酯的共聚合得到的聚合物的皂化。作为含有活性羰基基团的乙烯基单体，含有酯键的基团和含有丙酮基团的基团可被引用，但是为得到双丙酮改性的聚乙烯醇，使用双丙酮丙烯酸胺、间双丙酮丙烯酸胺或类似物。作为脂肪酸乙烯基酯，甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和类似物可被引用，但是优选乙酸乙烯酯。

[31] 双丙酮改性的聚乙烯醇也可以是通过乙烯基单体共聚合形成的物质。作为能够进行共聚合的乙烯基单体，例如酯丙烯酸酯、丁二烯、乙烯、丙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸和类似物可被引用。

[32] 在双丙酮改性的聚乙烯醇中的双丙酮基团的量应该在聚合物整体的约 0.5mol%到 20mol%，但是当考虑防水性时，2mol%到 10mol%的范围是优选的。当其在 2mol%以下时，真实的防水性不足，而当其超过 10%mol 时，经济成本提高，而没有观察到防水性的提高。

[33] 双丙酮改性的聚乙烯醇的聚合度优选为 300 到 3,000，更优选是在 500 到 2,200 的范围内。另外，皂化度优选 80%或更高。

[34] 作为在第二保护层中使用的交联剂，可引用多元胺化合物如

1,2-乙二胺；多元醛化合物如乙二醛、戊二醛（glutaldehyde）和二醛以及类似物；二酰肼化合物如二酰肼己二酸酯、二酰肼邻苯二甲酸酯或类似物；水溶性羟甲基化合物(脲、蜜胺、苯酚)；多官能环氧化合物；多价金属盐(Al、Ti、Zr、Mg 和类似物)；乳酸钛；硼酸和类似物，但是这意欲为说明性的而不是限制性的。另外，这些交联剂可与其他常见已知的交联剂联合使用。

[35] 而且，所述第二保护层含有丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂。

[35-1] 作为包含在第二保护层中的丙烯酸类树脂，可以引用含乙烯/丙烯酸共聚物的水溶性盐的水溶性丙烯酸类树脂；或具有丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯作为共聚物成分，或具有丙烯酸 2-乙基己酯作为共聚物成分，或者具有酯甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯腈、乙酸乙烯酯或类似物作为共聚物成分的水溶性丙烯酸类树脂。作为顺丁烯二酸共聚物树脂，可以引用二异丁烯/马来酸酐共聚物的水溶性盐、苯乙烯/马来酸酐共聚物的水溶性盐和类似物。在这些物质中，二异丁烯/马来酸酐共聚物的水溶性盐是特别优选的。

[36] 另外，利用上述丙烯酸类树脂和顺丁烯二酸共聚物树脂，水溶性类型和乳液类型都产生相同的印刷图像防水效果，但是优选的是使用水溶性类型，这是因为当使用乳液类型时，遮断性(barrier property)如抗增塑剂性和防油性降低。

[37] 所加入的丙烯酸类树脂和顺丁烯二酸共聚物树脂的量适宜为每 100 重量份粘结剂用树脂 1 到 50 重量份。当其量为 1 重量份以下时，对于以水性柔性版印刷油墨（苯胺印刷油墨，flexographic ink）印刷的图像，观察不到防水效果。当其超过 50 重量份时，其在低温、低湿度环境中导致差的粘着性。

[37-1] 第二保护层可以含有氢氧化铝和/或碳酸钙作为碱性填料，或者含有有机硅树脂颗粒。

[37-2] 作为碱性填料的氢氧化铝和碳酸钙是颗粒，其平均粒径不受特别限制；然而，考虑到头匹配特征和显色特征，平均粒径优选为 0.1 μm 至 2 μm 左右。

[37-3] 有机硅树脂颗粒是通过固化有机硅树脂粉碎成细粒制备

的，并且根据它们的形状具有两种类型：球状型和无规状类型。对于本发明中所用的有机硅树脂，唯一必要的是，其为具有三维网络结构的聚合物，在其主链中具有硅氧烷键。可以广泛使用在其侧链中具有甲基基团、苯基基团、羧基基团、乙烯基基团、腈基团、烷氧基基团或氯原子的有机硅树脂。在这些有机硅树脂中，通常使用具有甲基基团的那些有机硅树脂。有机硅树脂的平均粒径不受特别限制；然而，考虑到头匹配特征和显色特征，其优选为 0.5 μm 至 10 μm 左右。

[38] 第一保护层含有水溶性树脂和交联剂。

[39] 作为在第一保护层中使用的水溶性树脂(粘结剂用树脂)和交联剂，能够使用与在第二保护层中使用的相同的水溶性树脂和交联剂。另外，双丙酮改性的聚乙烯醇优选作为水溶性树脂。

[40] 第一保护层可含有丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂。另外，作为第一保护层中含有的丙烯酸类树脂或顺丁烯二酸共聚物树脂，除了与在上述第二保护层情况中相同的树脂，丙烯酸阳离子聚合物的水溶液可被引用，但是二异丁烯/马来酸酐共聚物的水溶性盐和丙烯酸阳离子聚合物的水溶液是特别优选的。

[41] 作为丙烯酸阳离子聚合物的水溶液的阳离子基团，可以引用伯氨基至叔氨基基团、咪唑基基团、吡啶基基团、嘧啶基基团和它们的盐；季铵盐基团，以及此外铈基团和膦基团。

[42] 可以引入阳离子基团的单体的具体实例包括三甲基氯化铵、三甲基-对-乙烯基苄基氯化铵、三甲基-间-乙烯基苄基氯化铵、三乙基-对-乙烯基苄基氯化铵、三乙基-间-乙烯基苄基氯化铵、N,N-二甲基-N-乙基-N-对-乙烯基苄基氯化铵、N,N-二乙基-N-甲基-N-对-乙烯基苄基氯化铵、N,N-二甲基-N-正丙基-N-对-乙烯基苄基氯化铵、N,N-二甲基-N-正辛基-N-对-乙烯基苄基氯化铵、N,N-二甲基-N-苄基-N-对-乙烯基苄基氯化铵、N,N-二乙基-N-苄基-N-对-乙烯基苄基氯化铵、N,N-二甲基-N-(4-甲基)苄基-N-对-乙烯基苄基氯化铵、N,N-二甲基-N-苯基-N-对-乙烯基苄基氯化铵、N,N-二甲氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二

乙氨基丙基(甲基)丙烯酰胺的甲基氯化物、乙基氯、溴代甲烷、乙基溴、来源于甲基碘或乙基碘的季铵化物质、或者磺酸酯、烷基磺酸酯、乙酸酯或烷基羧酸酯或取代这些物质的阴离子的类似物；二芳基胺、二芳基甲胺、二芳基乙胺或它们的盐(例如氯化物、乙酸盐、亚硫酸盐和类似物)、二芳基二甲基氯化铵(氯化物、乙酸离子、硫酸离子和如与其盐相反阴离子的类似物)、以及乙烯基吡啶和 N-乙烯基咪唑和它们的盐。

[43] 热敏显色层含有无色染料和显色剂。

[44] 在本发明中使用的无色染料是表现给电子特性的化合物，并且可以单独使用或者两个或多个联合使用。然而，无色染料本身是无色的或是橙色染料母体，并且可使用通常已知的无色化合物，例如三苯甲烷 2-苯并[c]呋喃酮化合物、三芳甲烷化合物、茋烷化合物、吩噻嗪化合物、硫代茋烷化合物、吡吨化合物(xanthen compound)、吡啶基 2-苯并[c]呋喃酮化合物、螺吡喃(spiropyran)化合物、氮杂 2-苯并[c]呋喃酮化合物、chlormenopirazole 化合物、次甲基化合物、若丹明苯胺基 lactum 化合物、若丹明 lactum 化合物、喹啉化合物、二氮杂吡吨化合物、二内酯化合物和类似化合物。

[45] 考虑显色性能，以及由于湿气、热或光照射，背景部分雾化(fogging of the background)和图像部分褪色，这类的化合物的具体实例如下：

[46] 2-苯胺基-3-甲基-6-二乙氨基茋烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(二-正丁氨基)茋烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(二-正戊氨基)茋烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-正丙基-N-甲氨基)茋烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-异丙基-N-甲氨基)茋烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-异丁基-N-甲氨基)茋烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-正戊基-N-甲氨基)茋烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-仲-丁基-N-乙氨基)茋烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-正戊基-N-乙氨基)茋烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-异戊基-N-乙氨基)茋烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-环己基-N-乙氨基)茋烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-乙基-对-甲苯氨基]茋烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-甲基-对-甲苯氨基]茋烷、2-(间-三氯甲基苯胺基)-3-甲基-6-二乙氨基茋烷、2-(间-三氯甲基苯胺基)-3-甲基-6-二乙氨基茋烷、2-(间-三氯甲基苯胺基)-3-甲基-6-(N-环己基-N-甲氨基)茋烷、2-(2,4-二甲基苯胺

基)-3-甲基-6-二乙氨基苧烷、2-(N-乙基-对-甲苯氨基)-3-甲基-6-(N-乙基苯胺基)苧烷、2-(N-甲基-对-甲苯氨基)-3-甲基-6-(N-丙基-对-甲苯氨基)苧烷、2-苯胺基-6-(N-正己基-N-乙氨基)苧烷、2-(邻-氯苯胺基)-6-二乙氨基苧烷、2-(邻-溴苯胺基)-6-二乙氨基苧烷、2-(邻-氯苯胺基)-6-二丁氨基苧烷、2-(邻-氟苯胺基)-6-二丁氨基苧烷、2-(间-三氟甲基苯胺基)-6-二乙氨基苧烷、2-(对-乙酰苯胺基)-6-(N-正戊基-N-正丁氨基)苧烷、2-苄基氨基-6-(N-乙基-对-甲苯氨基)苧烷、2-苄基氨基-6-(N-甲基-2,4-二甲基苯胺基)苧烷、2-苄基氨基-6-(N-乙基-2,4-二甲基苯胺基)苧烷、2-二苄基氨基-6-(N-甲基-对-甲苯氨基)苧烷、2-二苄基氨基-6-(N-乙基-对-甲苯氨基)苧烷、2-(二-对-甲基苄基氨基)-6-(N-乙基-对-甲苯氨基)苧烷、2-(α -苯基乙基氨基)-6-(N-乙基-对-甲苯氨基)苧烷、2-甲氨基-6-(N-甲基苯胺)苧烷、2-甲氨基-6-(N-乙基苯胺)苧烷、2-甲氨基-6-(N-丙基苯胺)苧烷、2-乙氨基-6-(N-甲基-对-甲苯氨基)苧烷、2-甲氨基-6-(N-甲基-2,4-二甲基苯胺基)苧烷、2-乙氨基-6-(N-甲基-2,4-二甲基苯胺基)苧烷、2-二甲氨基-6-(N-甲基苯胺)苧烷、2-二甲氨基-6-(N-乙基苯胺)苧烷、2-二乙氨基-6-(N-甲基-对-甲苯氨基)苧烷、苯并无色亚甲基兰、2-[3,5-双(二乙氨基)]-6-(邻-氯苯胺基) 咕吨基苯甲酸内酯、2-[3,5-双(二乙氨基)]-9-(邻-氯苯胺基) 咕吨基苯甲酸内酯、3,3-双(对-二甲基氨苯基)苯并[c]呋喃酮、3,3-双(对-二甲基氨苯基)-6-二甲氨基 2-苯并[c]呋喃酮、3,3-双(对-二甲基氨苯基)-6-二乙氨基 2-苯并[c]呋喃酮、3,3-双(对-二甲基氨苯基)-6-氯 2-苯并[c]呋喃酮、3,3-双(对-二丁基氨苯基)2-苯并[c]呋喃酮、3-(2-甲氧基-4-二甲基氨苯基)-3-(2-羟基-4,5-二氯苯基)2-苯并[c]呋喃酮、3-(2-羟基-4-二甲基氨苯基)-3-(2-甲氧基-5-氯苯基)2-苯并[c]呋喃酮、3-(2-羟基-4-二甲氧基氨苯基)-3-(2-甲氧基-5-氯苯基)2-苯并[c]呋喃酮、3-(2-羟基-4-二甲氧基氨苯基)-3-(2-甲氧基-5-硝基苯基)2-苯并[c]呋喃酮、3-(2-羟基-4-乙基氨苯基)-3-(2-甲氧基-5-甲基苯基)2-苯并[c]呋喃酮、3,6-双(二甲氨基)苧烷螺(9,3')-6'-二甲氨基 2-苯并[c]呋喃酮、6'-氯-8'-甲氧基-苯并二氢吡啶并螺吡喃、6'-溴-2'-甲氧基苯并二氢吡啶并旋吡喃和类似物。

[47] 包含在热敏显色层中的无色染料的数量优选为按重量计 5%到按重量计 20%，更优选为按重量计 10%到按重量计 15%。

[48] 另外，作为在本发明中使用的显色剂，各种接受电子的物质是合适的，其在加热时与上述无色染料反应并且引起其显色；其具体的实例为酚化合物、有机或无机酸化合物和它们的酯或盐，包括：双酚 A、四溴双酚 A、鞣酸、水杨酸、水杨酸 3-异丙酯、水杨酸 3-环己酯、水杨酸 3,5-二-叔丁酯、水杨酸 3,5-二- α -甲基苄酯、4,4'-异亚丙基双酚、1,1'-异亚丙基双(2-氯苯酚)、4,4'-异亚丙基双(2,6-二溴苯酚)、4,4'-异亚丙基双(2,6-二氯苯酚)、4,4'-异亚丙基双(2-乙基苯酚)、4,4'-异亚丙基双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-异亚丙基双(2-叔丁基苯酚)、4,4'-仲亚丁基双酚、4,4'-亚环己基双酚、4,4'-亚环己基双(2-乙基苯酚)、4-叔丁基苯酚、4-苯基苯酚、4-羟基二酚盐、 α -萘酚、 β -萘酚、3,5-二甲苯酚、百里酚、甲基-4-羟基苯甲酸酯、4-羟基乙酰酮、酚醛清漆树脂 (novolac phenol resin)、2,2'-硫代双(4,6-二氯苯酚)、儿茶酚、间苯二酚、羟基酮、氢醌、连苯三酚、氟甘氨酸 (fluoroglycine)、氟甘氨酸碳酸酯、4-叔辛基儿茶酚、2,2'-亚甲基双(4-氯苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-二羟基联苯、对-羟基苯甲酸乙酯、对-羟基苯甲酸丙酯、对-羟基苯甲酸丁酯、对-羟基苯甲酸苄酯、对-羟基苯甲酸-对-氯苄基、对-羟基苯甲酸-邻-氯苄基、对-羟基苯甲酸-对-甲基苄基、对-羟基苯甲酸-正辛基、苯甲酸、水杨酸锌、1-羟基-2-萘甲酸、2-羟基-6-萘甲酸、2-羟基-6-萘甲酸锌、4-羟基二苯砜、4-羟基-4'-氯二苯砜、双(4-羟基苯基)硫醚、2-羟基-对-甲苯酸、3,5-二-叔丁基-水杨酸锌、3,5-二-叔丁基-水杨酸锡、酒石酸、乙二酸、马来酸、柠檬酸、丁二酸、硬脂酸、4-羟基苯二甲酸、硼酸、硫脲衍生物、4-羟基苯硫酚衍生物、双(4-羟基苯基)乙酸酯、乙酸双(4-羟基苯基)乙酯、乙酸双(4-羟基苯基)正丙酯、乙酸双(4-羟基苯基)正丁酯、乙酸双(4-羟基苯基)苯酯、乙酸双(4-羟基苯基)苄酯、乙酸双(4-羟基苯基)苯乙酯、双(3-甲基-4-羟基苯基)乙酸酯、乙酸双(3-甲基-4-羟基苯基)甲酯、乙酸双(3-甲基-4-羟基苯基)正丙酯、1,7-双(4-羟基苯硫基)-3,5-二噁庚烷 (dioxahseptane)、1,5-双(4-羟基苯硫基)-3-噁庚烷 (oxahseptane)、4-羟基邻苯二甲酸二甲酯、4-羟基-4'-甲氧基苯基砜、4-羟基-4'-乙氧基二苯砜、4-羟基-4'-异丙氧基二苯砜、4-羟基-4'-丙氧基二苯砜、4-羟基-4'-丁氧基二苯砜、4-羟基-4'-异丙氧基二苯砜、4-羟基-4'-仲丁氧基二苯砜、4-羟基-4'-叔丁氧基二苯砜、4-羟基-4'-

苄氧基二苯砒、4-羟基-4'-苄氧基二苯砒、4-羟基-4'-(间-甲基苄氧基)二苯砒、4-羟基-4'-(对-甲基苄氧基)二苯砒、4-羟基-4'-(邻-甲基苄氧基)二苯砒、4-羟基-4'-(对-氯苄氧基)二苯砒、4-羟基-4'-芳氧基(oxyaryl)二苯砒和类似物。

[49] 热敏纪录层中的无色染料和显色剂之间的混合比优选为，相对于1重量份无色染料，0.5重量份到10重量份显色剂，更优选为1重量份到5重量份显色剂。

[50] 除了上述无色染料和显色剂之外，在热敏记录层中，适当加入热敏记录材料中常规使用的其他材料是可能的，例如，粘结剂、填料、热熔物质、交联剂、颜料、表面活性剂、荧光增白剂、润滑剂等等。

[51] 粘结剂可根据需要使用，以便提高该层的粘合性和涂布能力。具体的实例包括：淀粉、羟乙基纤维素、甲基纤维素、羧甲基纤维素、明胶、酪蛋白、阿拉伯橡胶、聚乙烯醇、二异丁烯/马来酸酐共聚物的盐、苯乙烯/马来酸酐共聚物的盐、乙烯/马来酸酐共聚物的盐、苯乙烯/丙烯酸酯基共聚物的盐、苯乙烯/丁二烯共聚物的乳化盐和类似物。

[52] 作为填料，实例包括但不限于无机颜料，如碳酸钙、氧化铝、氧化锌、二氧化钛、二氧化硅、氢氧化铝、硫酸钡、滑石、高岭土、矾土(alumina)和粘土，以及通常已知的有机颜料。另外，当考虑防水性(对水引起的剥落的抵抗性)时，优选酸性颜料(在水溶液中表现出酸性的那些物质)，如二氧化硅、矾土和高岭土，并且从显色密度方面来说，特别优选二氧化硅。

[53] 也优选的是共同使用热熔材料，可被引用的这些物质的具体的实例包括：脂肪酸，如硬脂酸、山嵛酸和类似物；脂肪酸酰胺，如硬脂酸酰胺、芥酸酰胺、棕榈酸酰胺、山嵛酸酰胺、棕榈酸酰胺和类似物；N-取代酰胺，如N-月桂基月桂酸酰胺、N-硬脂基硬脂酸酰胺、N-油基硬脂酸酰胺和类似物；双-脂肪酸酰胺，如亚甲基双-硬脂酸酰胺、亚乙基双-硬脂酸酰胺、亚乙基双-月桂酸酰胺、亚乙基双-癸酸酰胺、亚乙基双-山嵛酸酰胺和类似物；羟基脂肪酸酰胺，如羟基硬脂酸酰胺、亚甲基双-羟基硬脂酸酰胺、亚乙基双-羟基硬脂酸酰胺、六亚甲基双-羟基硬脂酸酰胺和类似物；脂肪酸的金属盐，如硬脂酸锌、硬脂酸铝、

硬脂酸钙、棕榈酸锌、山嵛酸锌和类似物；或对-苄基联苯、三联苯、三苯甲烷、对-苄氧基苯甲酸苄酯 (p-benzyloxybenzoate benzyl)、 β -苄氧基萘 (β -benzyloxynaphthalene)、 β -萘甲酸苯酯、1-羟基-2-萘甲酸苯酯、1-羟基-2-萘甲酸甲酯、碳酸二苯酯、对苯二甲酸苄酯、1,4-二甲氧基萘、1,4-二乙氧基萘、1,4-二苄氧基萘(1,4-dibenzyloxy naphthalene)、1,2-二苄氧基乙烷、1,2-双(4-甲基苯氧基乙烷)、1,4-二苄氧基-2-丁烯、1,2-双(4-甲氧基苯硫基)乙烷、二苯甲酰甲烷、1,4-二苄硫基丁烷、1,4-二苄硫基-2-丁烯、1,3-双(2-乙烯氧基乙氧基)苯、1,4-双(2-乙烯氧基乙氧基)苯、对-(2-乙烯氧基乙氧基)联苯、对-芳氧基联苯、二苯甲酰氧甲烷(dibenzoyloxymethane)、二苯甲酰氧丙烷(dibenzoyloxypropane)、二苄化二硫、1,1-二苄基乙醇、1,1-二苄基丙醇(1,1-diphenylpropanol)、对-苄氧基苄醇、1,3-苄氧基-2-丙醇、N-十八烷基氨基甲酰基-对-甲氧羰基苯、N-十八烷基氨基甲酰基苯、1,2-双(4-甲氧基苯氧基)丙烷、1,5-双(4-甲氧基苯氧基)-3-噁戊烷(oxapentane)、草酸二苄酯、草酸双(4-甲基苄酯)、草酸双(4-氯苄酯)和类似物。这些可以单独或结合使用。

[54] 近些年里，荧光增白剂已被包括以增白背景区域并改善外观，但是从提高背景白度的效果和保护层溶液稳定性的角度来说，优选二氨基芪化合物。

[55] 而且，这是优选的，原因在于当双丙酮改性的聚乙烯醇被包含在热敏显色层中时，N-氨基聚丙烯酰胺作为交联剂被包含在保护层或者热敏显色层和保护层中时，交联反应容易发生并且防水性提高，而不需加入可妨碍颜色形成的其它交联剂。

[56] 可通过常规已知的方法形成热敏记录层，例如在无色染料和显色剂以及粘结剂和其它成分通过分散器如球磨机、超微磨碎机(Atriter)、砂磨机或类似物被粉碎并分散为 $1\mu\text{m}$ 到 $3\mu\text{m}$ 的粒径之后，这些连同填料和热熔材料(敏化剂)分散液或类似物，按照一致的配方混合在一起，以制备热敏记录层涂层溶液，并且通过将其涂布在基底上形成该层。

[57] 热敏记录层的厚度根据热敏记录层的组成和热敏记录材料的期望应用而变化，并且其不能被断然地规定，但是其优选为 $1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ ，更优选为 $3\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

[58] 下层含有粘结剂用树脂和塑性空心颗粒，而且此外根据需要优选含有其它成分。

[59] 塑性空心颗粒具有由热塑性树脂制成的外皮(hull)或壳(shell)，并且其中含有空气或其它气体。它们是已经处于发泡(foamed)状态的细空心颗粒，并且平均粒径(颗粒外径)优选为 0.2 μm 至 20 μm ，更优选为 2 μm 至 5 μm 。当平均粒径小于 0.2 μm 时，技术上难于生产空心颗粒，并且下层的功能变得不足。另一方面，当上述直径大于 20 μm 时，由于干燥涂层表面的平滑度下降，所以热敏记录层的涂层变得不均匀，并且需要施用比必需量更大量的热敏记录层涂层溶液，以便提供均匀的层。

[60] 因此，在平均粒径位于上述范围之内的时候，优选的是具有变化很小的均匀分布峰的颗粒。

[61] 而且，上述的细空心颗粒优选具有 30%到 95%的空心率，更优选具有 80%到 95%的空心率。特别地，对于 30%以下的空心率，绝热性能不足，因此源自加热的热能经过基底发散到热敏记录材料的外部，从而灵敏性改进效果变得不足。本文所称的空心率是空心颗粒的内径(空心部分的直径)与外径之比，并以下面的方程式表示：

$$[62] \text{ 空心率} = (\text{空心颗粒的内径}) / (\text{空心颗粒的外径}) \times 100$$

[63] 如上面提到的，上述细空心颗粒具有热塑性树脂外壳，并且此类热塑性树脂的实例包括苯乙烯-丙烯酸类树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯酸类树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚缩醛树脂、聚醚氯化物树脂(polyether chloride resin)、聚氯乙烯树脂(vinyl polychloride)及其主要成分为 1,2-二氯乙烯和丙烯腈的共聚物树脂。另外，作为热塑性材料，其实例包括：酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、呋喃树脂或类似物，或者通过另外的聚合反应产生的不饱和聚酯树脂、桥连甲基丙烯酸甲酯(MMA)树脂或类似物。在这些物质中，苯乙烯丙烯酸类树脂和其主要成分为 1,1-二氯乙烯和丙烯腈的共聚物树脂适于混合应用，这是因为空心率高并且粒径的变化小。

[64] 塑性空心颗粒的涂布量需要为每平方米的基底 1g 到 3g，以便保持灵敏性和涂层均匀性。当该量在 1g/m² 以下时，产生不足的灵敏性，当该量在 3g/m² 以上时，层的粘合性下降。

[65] 基底的形状、结构和大小可根据预期目的适当选择。基底的形状例如可以是平板形状，结构可以是单层结构或多层结构。大小可以根据热敏记录材料或类似物的大小适当选择。

[66] 基底的材料可根据目的适当选择，可以使用多种无机材料或有机材料。

[67] 作为无机材料，实例包括：玻璃、石英、硅、氧化硅、氧化铝、 SiO_2 、金属和类似物。作为有机材料，实例包括纸，例如优质纸、美术纸、涂布纸、合成纸或类似的纸；纤维素衍生物，如三乙酰纤维素或类似物；或选自聚酯树脂的聚合物膜——所述聚酯树脂如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯或类似物、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯或类似物。在这些物质中，优质纸、美术纸、涂布纸和聚合物膜是优选的。这些可以被单独或结合使用。

[68] 优选地对基底进行表面修饰处理，如电晕放电处理、氧化物反应处理(利用铬酸或类似物)、蚀刻处理、粘合处理、防充电处理和类似处理，以便改进涂布层的粘合性。另外，对于基底而言，优选地通过加入白色颜料例如二氧化钛或类似物进行增白。

[69] 可以根据目的适当地选择基底的厚度，但是该厚度优选为 50 μm 至 2000 μm ，更优选为 100 μm 至 1000 μm 。

[70] 对于本发明的热敏记录材料，优选地在基底表面上具有包含颜料、水溶性树脂(粘结剂用树脂)和交联剂的背层，该表面位于与上面提供有热敏记录层的一侧相反的一侧上(其背面)。

[71] 其它成分也可被包含在背层中，例如填料、润滑剂和类似物。

[72] 作为粘结剂用树脂，可以使用任何水分散性树脂或水溶性树脂，具体而言，通常已知的水溶性聚合物和含水聚合物乳液可被引用。

[73] 可被引用的水溶性聚合物包括：聚乙烯醇、淀粉及其衍生物；纤维素衍生物，如甲氧基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素和乙基纤维素；聚丙烯酸钠、聚乙烯吡咯烷酮、丙烯酰胺-酯丙烯酸酯的共聚物、丙烯酰胺-酯丙烯酸酯-共聚物、苯乙烯/马来酸酐共聚物的碱金属盐、异丁烯/马来酸酐共聚物的碱金属盐、聚丙烯酰胺、藻酸钠、明胶、酪蛋白和类似物。这些可以被单独或结合使用。

[74] 含水聚合物乳液的实例包括：胶乳，如丙烯酸酯共聚物、苯乙烯/丁二烯共聚物和苯乙烯/丁二烯/丙烯酰基的共聚物；或乙酸乙烯酯树脂的乳液、乙酸乙烯酯/丙烯酸酯共聚物的乳液、苯乙烯/酯丙烯酸酯共聚物的乳液、酯丙烯酸酯树脂的乳液、聚氨酯树脂的乳液和类似物的乳液。这些可以被单独使用，或两个或多个结合使用。

[75] 作为交联剂，可以使用用于上述第二保护层的那些交联剂。作为填料，可以使用无机填料或有机填料。

[76] 无机填料的实例包括：碳酸盐、硅酸盐、金属酸性化合物、硫酸盐化合物和类似物。有机填料的实例包括：有机硅树脂、纤维素树脂、环氧树脂、锦纶树脂、酚树脂、聚氨酯树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、聚酯类树脂、聚碳酸酯树脂、苯乙烯树脂、丙烯酸类树脂、聚乙烯树脂、甲醛树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂和类似物。

[77] 根据预期目的可以适当地选择形成背层的方法，但是通过将背层涂布溶液涂布在基底上形成该层的方法是适合的。

[78] 根据预期目的可以适当地选择涂布方法；例如，可以使用旋转涂布、浸涂、揉面机涂布 (kneader coating)、幕涂或刮刀涂布。

[79] 根据预期目的可以适当地选择背层的厚度，但是优选地为 0.1 μm 至 10 μm ，更优选为 0.5 μm 至 5 μm 。

[80] 作为第一个实施方式的热敏记录标签——其为热敏记录材料使用形式的一种，具有在热敏记录材料基底的背表面或背层表面上顺序提供的粘合层和分隔纸，并且根据需要具有其它成分。

[81] 根据预期目的可以适当地选择粘合层的材料，其实例包括脲树脂、三聚氰胺树脂、酚树脂、环氧树脂、乙酸乙烯酯树脂、乙酸乙烯酯/丙烯酸共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯的共聚物、丙烯酸类树脂、聚乙烯醚树脂、氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚苯乙烯树脂、聚酯类树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、氯化聚烯烃树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、酯丙烯酸酯共聚物、酯甲基丙烯酸酯共聚物、天然橡胶、氰基丙烯酸酯树脂、有机硅树脂。这些可以被单独或结合使用。

[82] 作为第二个实施方式，热敏记录层具有在加热时施加粘合性的热敏粘合层，其位于热敏记录材料基底的背表面或背层表面上，并且根据需要具有其它成分。

[83] 热敏记录层含有热塑性树脂和热熔材料，而且根据需要含有粘结剂。热塑性树脂提供具有粘性和粘合力。热熔物质在室温下为固体，因此不提供塑性，但是当加热时其熔化，引起树脂膨胀和软化，因而施加粘合性。另外，粘合剂具有增强粘合性的作用。

[84] 热敏记录磁性纸，其为热敏记录材料的另一种使用形式，具有位于热敏记录材料基底的背表面或背层表面上的磁记录层，并且根据需要具有其它成分。

[85] 利用氧化铁和钡铁氧体或类似物以及氯乙烯树脂、氨基甲酸乙酯树脂、锦纶树脂或类似物一起，通过涂布方法，或者通过不使用树脂的气相沉积或溅射，在基底上形成磁记录层。

[86] 磁记录层优选被提供在与热敏显色层相反的基底一侧的表面上，但是也可以被提供在基底与热敏显色层之间，或者提供在部分热敏显色层上。

[87] 根据预期目的可以适当地选择本发明的热敏记录材料的形状，但是标签形状、片形或卷形是适合的。

[88] 根据预期目的，利用热笔(thermal pen)、热敏头、激光加热或类似物可以实施使用本发明热敏记录材料的记录，并且没有具体的限定。

[89] 本发明的热敏记录材料可以适当地用在很多领域中，包括POS领域(如用于易腐食物、盒装午餐(box lunch)、配菜的标签);复印领域(例如文件);通信领域(如传真);票证领域(如售票机、收据;和航空业中的包装标签)。

[90] 根据本发明，可提供热敏记录材料，其可在高速下应用、具有高灵敏性和储存稳定性，另外，其具有优异的印刷适性和头匹配性能(head matching property)。

实施例

[91] 下面将参考实施例和比较实施例，更详细地描述本发明，但是本发明绝不被这些实施例所限定。另外，在下文中“份(parts)”和“%”在每种情况下指“重量份”和“按重量计%”，除非另外说明。

(实施例 1)

<热敏记录材料的制备>

[92] (1) 下层涂布溶液的制备

[液体 A]

塑性球形空心微粒(共聚物树脂, 其主要成分是苯乙烯-丙烯酸; 产品名: Ropaque HP-91, 由 Rohm and Haas Company 生产; 固体含量=27.5%, 平均粒径=1 μ m, 空心率=50%): 36 份

苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳(产品名: SMARTEX PA-9159, 由 NIPPON A & L Inc.生产; 固体含量=47.5%): 10 份

水: 54 份

[93] (2)热敏显色层涂布溶液的制备

[液体 B]

2-苯胺基-3-甲基-6-(二-正缩丁醛氨基)苊烷: 20 份

10%衣康酸改性的聚乙烯醇水溶液 (改性率=1mol%): 20 份

水: 60 份

[液体 C]

4-羟基-4'-异丙氧基苯基砒: 20 份

10%衣康酸改性的聚乙烯醇水溶液 (改性率=1mol%): 20 份

二氧化硅: 10 份

水: 50 份

[94] 使用砂磨机, 将具有上述组成的液体 B 和液体 C 分散, 使得每一种具有 1.0 μ m 或更小的平均粒径, 从而制备染料分散液[液体 B]和显色剂分散液[液体 C]。

[95] 随后, 以 1:7 的比例混合液体 B 和液体 C, 其中固体含量被调节到 25%, 然后进行搅拌, 以产生热敏显色层涂布溶液[液体 D]。

[96] (3) 第一保护层涂布溶液的制备

[液体 E]

10%衣康酸改性的聚乙烯醇水溶液 (改性率=1mol%): 100 份

聚酰胺表氯醇树脂（产品名：WS535，由 Seiko PMC Corporation 生产）： 30 份

水： 100 份

[97] 混合并搅拌上述材料，以产生第一保护层涂布溶液[液体 E]。

[98] (4) 第二保护层涂布溶液的制备

[液体 F]

氢氧化铝(平均粒径：0.6 μm ；HIGILITE H-43M，由 Showa Denko K.K 制造)： 20 份

10% 衣康酸改性的聚乙烯醇水溶液（改性率=1mol%）： 20 份

水： 60 份

[99] 使用砂磨机分散上述材料 24 小时，以产生液体 F。

[液体 G]

液体 F： 75 份

10% 双丙酮改性的聚乙烯醇水溶液（改性率=4mol%）： 100 份

10% 己二酸二酰肼水溶液： 10 份

丙烯酸类树脂(Joncryl-74J，由 Johnson Polymer 制造)： 20 份

水： 90 份

[100] 将上面的材料混合并搅拌，以产生第二保护层涂布溶液[液体 G]。

[101] 然后，通过刮刀涂布用液体 A 涂布在纸基底（具有 60 g/m^2 纸张定量（basis weight）的精细级纸）的表面，并干燥，使得干燥后的沉积量为 3.0 g/m^2 ，以在其上形成下涂层（under coat layer）。

[102] 接下来，热敏显色层涂布溶液[液体 D]、第一保护层涂布溶液[液体 E]和第二保护层涂布溶液[液体 G]通过幕式涂布，以 600m/min 的速度被同时施用在下涂层上，并且干燥，使得干燥后的沉积量分别为 5.0 g/m^2 、1.0 g/m^2 和 1.0 g/m^2 ，进行研光处理，以使表面具有大约 2,000 秒的 Oken 平滑度。这样，产生实施例 1 的热敏记录材料。

(实施例 2)

--热敏记录材料的制备--

[103] 按照实施例 1 进行实施例 2 的热敏记录材料的生产, 只是实施例 1 中的液体 E 被下面的液体 H 代替。

[液体 H]

10% 双丙酮改性的聚乙烯醇水溶液 (改性率 = 4mol%) :

100 份

10% 己二酸二酰肼水溶液: 10 份

丙烯酸类树脂(Joncryl-74J, 由 Johnson Polymer 制造): 10 份

水: 100 份

[104] 混合并搅拌上述材料, 以产生第一保护层涂布溶液[液体 H]。

(实施例 3)

--热敏记录材料的制备--

[105] 按照实施例 1 进行实施例 3 的热敏记录材料的生产, 只是实施例 1 中的液体 G 被下面描述的液体 I 代替。

[液体 I]

液体 F: 75 份

10% 双丙酮改性的聚乙烯醇水溶液 (改性率 = 4mol%) :

100 份

10% 己二酸二酰肼水溶液: 10 份

二异丁烯-马来酸酐的铵盐 (二异丁烯与马来酸酐的摩尔比=1/1):

20 份

水: 90 份

[106] 混合并搅拌上述材料, 以产生第二保护层涂布溶液[液体 I]。

(实施例 4)

--热敏记录材料的制备--

[0112] 按照实施例 2 进行实施例 4 的热敏记录材料的生产, 只是实施例 2 中的液体 H 被下面描述的液体 J 代替。

[液体 J]

10% 双丙酮改性的聚乙烯醇水溶液 (改性率 = 4mol%) :

100 份

10% 己二酸二酰肼水溶液: 10 份

二异丁烯-马来酸酐的铵盐 (二异丁烯与马来酸酐的摩尔比=1/1):

10 份

水: 100 份

[108] 混合并搅拌上述材料, 以产生第一保护层涂布溶液[液体 J]。

(实施例 5)

--热敏记录材料的制备--

[109] 按照实施例 2 进行实施例 5 的热敏记录材料的生产, 只是实施例 2 中的液体 H 被下面描述的液体 K 代替。

[液体 K]

10% 双丙酮改性的聚乙烯醇水溶液 (改性率=4mol%) :

100 份

10% 己二酸二酰肼水溶液: 10 份

丙烯酸阳离子树脂(Chemistat 7005, 由 Sanyo Chemical Industries Ltd.制造): 5 份

水: 100 份

[110] 混合并搅拌上述材料, 以产生第一保护层涂布溶液[液体 K]。

(实施例 6)

--热敏记录材料的制备--

[111] 按照实施例 4 进行实施例 6 的热敏记录材料的生产, 只是实施例 4 中的液体 G 被下面描述的液体 L 代替。

[液体 L]

上述液体 E: 75 份

10% 双丙酮改性的聚乙烯醇水溶液 (改性率=4mol%) :

100 份

10% 己二酸二酰肼水溶液: 10 份

二异丁烯-马来酸酐的铵盐 (二异丁烯与马来酸酐的摩尔比=1/1):

10 份

室温可固化的有机硅树脂(产品名: SE 1980, 由 Dow Corning Toray 生产; 固体含量=45%): 0.5 份

水: 100 份

[112] 混合并搅拌上述材料, 以产生第一保护层涂布溶液[液体 L]。

(实施例 7)

--热敏记录材料的制备--

[113] 按照实施例 3 进行实施例 7 的热敏记录材料的生产, 只是液体 F 中的氢氧化铝被碳酸钙(平均粒径=0.5 μm ; CALSHITEC Brilliant-15, 由 Shiraishi Kogyo 制造)所替代。

(实施例 8)

--热敏记录材料的制备--

[114] 按照实施例 4 进行实施例 8 的热敏记录材料的生产, 只是塑性空心微粒(共聚物树脂, 其主要成分是苯乙烯-丙烯酸; 产品名: Ropaque HP-91, 由 Rohm and Haas Company 生产; 固体含量=27.5%、平均粒径=1 μm 、空心率=50%)被 1,1-二氯乙烯/丙烯腈共聚物(1,1-二氯乙烯与丙烯腈的摩尔比=6/4; 固体含量=27.5%; 平均粒径=3 μm ; 和空心率=90%)所替代。

(实施例 9)

--热敏记录材料的制备--

[115] 按照实施例 4 进行实施例 9 的热敏记录材料的生产, 只是制备具有下列材料的背层涂布溶液, 然后将其施加到与热敏显色层相反侧的基底上, 其干燥后的沉积量为 1.5g/mm²。

(4) 背层涂布溶液的制备

[液体 L]:	50 份
10%聚乙烯醇水溶液:	100 份
10%聚酰胺表氯醇水溶液 (产品名: WS535, 由 Seiko PMC Corporation 生产):	30 份
水:	100 份

(比较实施例 1)

--热敏记录材料的制备--

[116] 按照实施例 1 制备比较实施例 1 的热敏记录材料, 只是在第二保护层中没有使用丙烯酸类树脂。

(比较实施例 2)

--热敏记录材料的制备--

[117] 按照实施例 1 制备比较实施例 2 的热敏记录材料, 只是在实施例 1 的第二保护层中的 10%双丙酮改性的聚乙烯醇水溶液 (改性率

=4mol%) 被 10%衣康酸改性的聚丙烯醇水溶液 (改性率=1mol%) 所替代, 并且 10%己二酸二酰肼水溶液被 10%聚酰胺表氯醇水溶液 (产品名: WS535, 由 Seiko PMC Corporation 生产) 所替代。

(比较实施例 3)

--热敏记录材料的制备--

[118] 按照实施例 1 制备比较实施例 3 的热敏记录材料, 只是热敏显色涂布溶液、第一保护层涂布溶液和第二保护层涂布溶液利用棒条施用。

[119] 对如上述获得的各种热敏记录材料的性能如下进行评估。结果在表 1 示出。

<灵敏度比>

[120] 在下列条件下印刷各种热敏纪录材料: 每 1 msec 脉冲宽度为 0.2 msec 至 1.2 msec, 头功率 (head power) 为 0.45 W/点, 每线记录时间为 20 msec/L, 扫描密度为 8×385 点/mm, 利用 Macbeth RD-914 光密度计测量印刷密度, 计算产生 1.0 的密度的脉冲宽度。

[121] 利用下列方程, 利用比较实施例 1 作为标准, 计算灵敏度比。该值越大, 灵敏度(热响应)越好。

[122] 灵敏度比=(比较实施例 1 的脉冲宽度) / (样品的测量脉冲宽度)

<水性柔性版印刷油墨的防水性评价>

[123] 使用具有 $\phi 0.10$ 线直径的线材, 将稀释到 25%的水性柔性版印刷油墨(MTQ 30302-404, 由 AKZO Nobel 制造)涂布到各种热敏记录材料上, 然后在 23°C 和 50%相对湿度的气氛下干燥 1 小时。然后, 将一滴水滴到印刷的图像上, 5 分钟后, 使用手指剧烈摩擦其一段时间, 基于印刷图像如何剥落, 评价防水性能。

[124] 水性柔性版印刷油墨的防水剥落测试的评价标准如下:

A: 在印刷的部分, 绝对不剥落

B: 在印刷的部分, 发生 25%以下的脱落

C: 在印刷的部分, 发生 25%或以上但是在 50%以下的剥落

D: 在印刷的部分, 发生 50%或以上的剥落

<抗增塑剂性>

[125] 通过使 150℃热压印模 (hot stamp) 与每一种热敏纪录材料接触 1 秒, 显现颜色, 然后将三片氯乙烯包装材料层叠在热敏显色层表面侧, 在 40℃的干燥气氛下施加 5 kg/100 cm² 的负荷, 贮存 15 小时后, 使用 Macbeth 光密度计 (型号 RD-914, 由 Macbeth Corp.制造) 测量储存后(post-storage)图像密度。

<对背表面的增塑剂的抵抗性>

[126] 通过使 150℃热压印模与每一种热敏纪录材料接触 1 秒, 显现颜色, 然后将三片氯乙烯包装材料层叠在热敏显色层背表面侧, 在 50℃的干燥气氛下施加 5 kg/100 cm² 的负荷, 贮存 15 小时后, 使用 Macbeth 光密度计 (型号 RD-914, 由 Macbeth Corp.制造) 测量储存后(post-storage)图像密度。

<在高温和高湿度条件下的可转移性>

[0127] 在使各种热敏记录材料和打印机(SM-90, 由 Teraoka Seiko Co.制造)在 40℃和 90%相对湿度的高温、高湿环境中静置 1 小时之后, 进行印刷, 并基于印刷长度进行评价。当使用打印机印刷具体的印刷图案时, 印刷长度是印刷开始区域到印刷终止区域的长度。当可转移性优良时, 印刷图案被正确印刷, 并且印刷图案的印刷长度和实际被印刷样品的印刷长度匹配, 然而当可转移性差时, 由于热敏记录材料和热敏头彼此粘结在一起, 引起可转移性的问题, 因此当印刷时, 印刷区域被缩短, 而且当热敏纪录材料传输时弯曲发生, 以致实际被印刷的样品的印刷长度比印刷图案的印刷长度短。在本测试中, 使用具有 100mm 印刷长度的印刷图案。

<点再现性>

[128] 使用肉眼, 对各种热敏记录材料, 评价使用热敏放大检测方法的图像的点再现性。评价标准如下:

- A: 优秀
- B: 良好
- C: 正常
- D: 差

	灵敏度比	水性柔性版印刷油 墨水分离	抗增塑性	对背表面的增 塑剂的抵抗性	可转移性	点再现性
实施例 1	1.00	C	1.23	1.20	90 mm	B
实施例 2	1.00	B	1.23	1.21	90 mm	B
实施例 3	1.01	B	1.23	1.20	98 mm	B
实施例 4	1.01	A	1.22	1.20	95 mm	B
实施例 5	1.00	A	1.24	1.21	95 mm	B
实施例 6	0.99	A	1.23	1.20	100 mm	B
实施例 7	1.00	B	1.23	1.20	98 mm	B
实施例 8	1.12	A	1.26	1.20	90 mm	A
实施例 9	1.00	A	1.22	1.25	90 mm	B
比较实施例 1	1.00	D	1.23	1.20	98 mm	B
比较实施例 2	1.00	C	1.21	1.21	50 mm	B
比较实施例 3	1.00	C	1.10	1.20	95 mm	B