



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96112222.6

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1103695C

[22] 申请日 1996.7.5 [21] 申请号 96112222.6

[30] 优先权

[32] 1995.7.5 [33] JP [31] 169390/1995

[71] 专利权人 株式会社东芝

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 内藤胜之

[56] 参考文献

US - 4022936 1977.05.10

US - 412013 1978.10.17

审查员 田 欣

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

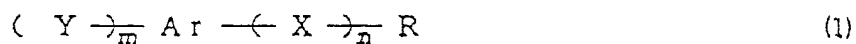
权利要求书 1 页 说明书 37 页 附图 3 页

[54] 发明名称 代替书写型的热敏记录介质

[57] 摘要

本发明提供一种记录和消除速度快,热稳定性好的代替书写型热敏记录介质。它至少含有显色性化合物和显色剂的组合体系作为代替书写型热敏记录介质。其中,显色剂中使用了以下通式(1)表示的可形成液晶相化合物。(Y)_mAr(X)_nR 式中,Ar 是数个环状结构通过单键、亚乙烯基键、亚乙炔基键中任一种键结合而成的非缩合多环结构或缩合多环结构,X 是醚键、硫醚键、酯键或酰胺键,Y 是酸性基、它选自羟基、磷酸基或磺酸基,R 是取代或非取代的烷基、烯基或炔基、m 为 1-3 的整数,n 为 0 或 1 的整数。

1. 一种代替书写型热敏记录介质，其特征在于，所述记录介质是把至少含有显色性化合物和显色剂的组合体系作为记录材料的代替书写型热敏记录介质，上述显色剂是具有从通过单键、亚乙烯基键、亚乙炔基键中任一种键，将数个环状键结合成非缩合多环结构和缩合多环结构中选出一种多环结构，并在该多环结构的两端的环状结构上分别引入取代基的分子骨架，且取代基至少一个是具有烃链的有机基，所述显色剂是以下通式(1)表示的化合物，



式中，

Ar 是数个环状结构通过单键、亚乙烯基键、亚乙炔基键中任一种键结合而成的非缩合多环结构或缩合多环结构，

X 是醚键、硫醚键、酯键或酰胺键，

Y 是酸性基，它选自羟基、磷酸基或磺酸基，

R 是取代或非取代的烷基、烯基或炔基，

M 是 1-3 的整数，

N 为 0 或 1 的整数。

2. 根据权利要求 1 记载的代替书写型热敏记录介质，其特征在于，所述向显色剂中引入的取代基含有酸性基或碱性基。

3. 根据权利要求 1 记载的代替书写型热敏记录介质，其特征在于，所述通式(1)表示的化合物是可形成液晶相的化合物。

4. 根据权利要求 1 记载的代替书写型热敏记录介质，其特征在于，所述通式(1)表示的化合物中的 R 是支链烃基。

5. 根据权利要求 1 记载的代替书写型热敏记录介质，其特征在于，所述显色剂是在 25℃ 以上形成液晶相的化合物。

代替书写型的热敏记录介质

本发明是关于可代替书写的热敏记录介质。

近年来随着办公自动化的发展,各种情报数量显著增加,伴随着情报数量的增加,输出各种情报的机会也随之增加。一般讲,作为情报输出有用打字机向纸上打印文本的复印输出和显示输出。然而,复印输出,当情报增加时需使用大量的纸作为记录介质,从资源保护观点看,将来必然形成严重问题,而显示输出,由于显示部位需要大规模的线路板,从携带方面和费用方面考虑也存在一定问题。因此,期待着第三种记录介质出现,即没有这些问题的可代替书写型的(可再写入的)记录介质。

过去,作为这种可再写入的用于记录介质的记录材料,含有隐色体染料等的显色性化合物和各种酸的显色剂,根据它们的相互作用,对能产生发色、消色的组合物进行了广泛的研究。例如,特开平40-50290号公开了一种含有作为隐色体染料和显色剂的酸和作为消色剂的长链胺,利用热能可反复进行化学发色和消色的记录材料。1993年第42次高分子研计会预稿集2736页上报导了将隐色体染料和长链磷酸混合的组合体系,通过控制提供的热能使结晶形态产生变化,可产生可逆的发色和消色。另外Japan Hardcopy'93 P413-416页中公开了一种含有非晶性高的隐色体染料和结晶性高的长链4-羟基酰替苯胺化合物,根据控制热能组合体系的结晶质-非晶质转移,能产生可逆的发色的消色的记录材料。

然而,这些记录材料在反复进行发色和消色时,需要非常大的活性化能量,一般说来难以实现记录和消除的高速化。例如,在根据含有显色性化合物和显色剂的组合体系结晶质-非结晶质转移,反复进行可逆的发色和消色时,从亚稳定的非平衡状态非晶质向稳定的平衡状态结晶质变化时,通常需要很长时间,所以难以实现记录和消除的高速化。另一方面,仅仅调制快速进行非晶质向结晶质状态变化,当前这种组合体系难以形成长寿命的非晶质。即,含有老的显色性化合物及显色剂的组合体系记录材料,当试验记录和消除的高速化

时,相当于发色消色状态中亚稳定非平衡状态的状态变的很不稳定,即使外界没有提供热能,也会产生从非平衡状态慢慢向平衡状态进行变化等,而使记录的热稳定性降低。

如上所述,以前一直将含有显色性化合物和显色剂的组合体系作为记录材料的代替书写型热敏记录介质,进行了大量研究。然而,在过去的热敏记录介质中,记录和消除高速化和记录热稳定性提高,这之间的相互反逆关系,由于同时满足这样的要求很困难,所以还不能实用化。

本发明的目的就是要解决这样的问题,提供一种不仅能快速记录和消除,而且能具有相当好的记录热稳定性的可代替书写型热敏记录介质。

本发明是把至少含有显色性化合物和显色剂的组合体系作记录材料的,代替书写型热敏介质,上述显色剂具有将数个环状结构通过单键,亚乙烯基键,亚乙炔基键中任一种键的非缩合多环结构,和从缩合多环结构中选出一种多环结构和在多环结构两端的环结构上分别引入置换置的分子骨架,而且置换基至少一个具有烃链的有机基,以此为特征的代替出写型的热敏记录介质。上述显色剂最好是可形成液晶相的化合物。

本发明是把至少含有显色性化合物,显色剂和基质剂的组合体系作记录材料的代替书写型的热敏记录介质,其特征在于,上述基质剂是可形成液晶相的化合物的可代替出写型热敏记录介质。

进而,本发明是把至少具有显色化合物、显色剂和提高相分离速度作用的相分离控制剂、并且根据需要,含有基质剂的组合体系,根据可逆相分离状态变化进行情报记录可消除的代替书写型热敏记录介质,其特征在于上述相分离控制剂是可形成液晶相的化合物的代替书写型热敏记录介质。

即,本发明是把用体系可逆的结晶质-非晶质转移或相分离状态变化进行控制显色性化合物和显色剂相互作用大小作为基本原理的代替书写型热敏记录介质,在显色剂、基质剂或相分离控制剂中使用可形成液晶相的化合物是本发明的重要要点。

首先对本发明的代替书写型热敏记录介质的基本原理做一说明。

一般讲,显色性化合物是相当于显示着色状态的色素先驱体化合物,显色剂是在和显色性化合物之间授受电子和质子而使显色性化合物显示的化合物。含有显色性化合物及显色剂的组合体系是根据显色性化合物和显色剂之间相互

作用的大小, 改变其着色状态。例如, 当增大显色性化合物和显色剂的相互作用时, 呈现发色状态, 当减小显色性化合物和显色剂之间的相互作用时, 呈消色状态。本发明的代替书写型热敏记录介质至少含有显色性化合物和显色剂的组合体系呈结晶学的或热力学的状态, 具体讲, 根据结晶质-非结晶质的可逆性转移或相分离状态的变化, 通过控制显色性化合物和显色剂之间的相互作用, 而进行情报的记录和消除。

在此, 参照图1所示的热特性图, 说明组合体系的结晶质-非结晶质的转移。该组合体系在室温下形成亚稳定的非晶质。将该组合体系从非晶质加热到结晶温度 T_c 以上, 不足熔点 T_m 的温度后, 进行冷却时, 体系在玻璃转移温度 T_g 以下形成稳定的结晶质。将该组合体系从结晶质加热到熔点 T_m 以上熔融后, 急速或自然冷却到玻璃转移温度 T_g 以下的室温时, 体系又回到非晶质。即, 在具有图1所示的热特性组合体系中, 可通过提供相互大小不同的二种热能, 将组合体系加热到结晶温度 T_c 以上, 不足熔点 T_m 和熔点 T_m 以上的温度, 可以反复进行结晶质-非晶质间的可逆性转移。

例如, 含有显色性化合物和显色剂的组合体系, 在非晶质中, 显色性化合物和显色剂均匀混合, 增加两者的相互作用, 呈现发色, 在结晶质中, 显色性化合物和显色剂进行相分离, 两者的相互作用降低, 呈现消色。

在本发明中, 加进显色性化合物和显色剂, 进而配合基质剂的组合体系, 也可以作记录材料用。本发明中, 所说的基质剂, 是具有涉及影响组合体系状态可逆性变化性质的化合物。具体讲, 与不含有基质剂, 仅含有显色性化合物和显色剂的组合物体系相比, 含有显色性化合物, 显色剂和基质剂的组合体系更容易引起上述可逆性变化。基质剂最好具有优先溶解显色剂(或显色性化合物)的性质。通过这样的基质剂性质可以很容易地改变成为发色消色原因的显色性化合物和显色剂间的相互作用。

在含有显色性化合物、显色剂和基质剂的组合体系中, 一般情况是不含有基质剂的组合体系时, 大多成为可逆的记录、消除形式。即, 在基质剂中显色性化合物和显色剂以非晶质均匀存在, 因而两者相互作用减少而消色。在结晶化的基质剂粒界中, 显色性化合物和显色剂以结晶质进行偏析, 所以两者的相互作用增大, 而发色。反之, 虽不是一般情况, 在结晶质中, 显色性化合物和显色剂无论哪一个都同时和基质剂形成混晶, 显色性化合物和显色剂

的另一方面，几乎完全相分离，显色性化合物和显色剂间的相互作用减小，而呈现消色状态。

如以上所述，对于显色性化合物和显色剂，以及根据需要含有基质剂的组合体系，供给2个数值的的热量，将组合体系分别加热到结晶化温度 T_c 以上不足熔点 T_m 及熔点 T_m 以上，根据体系的结晶质-非晶质转移，可以进行情报的记录和消除。这时，结晶质相当于稳定的平衡状态，非晶质相当于亚稳定的非平衡状态。

此时，组合体系是结晶质还是非结晶质，可以根据需要，适当并用X射线衍射或电子射线衍射和透光测定等一般方法进行分析。例如，利用X射线衍射和电子射线衍射，组合体系如果是结晶质，可观察到清晰的峰和点，是非结晶质时，却观察不到清晰的峰和点。另外，如果利用透光测定，可以评价组合体系的散光状况，如果是多结晶质，由于光波长越短，具有更强的散乱而透光率降低，如果观察透光率对波长的依赖性，可以和因吸收引起透光减少相区别，也可推定结晶的粒径。

本发明的热敏记录介质中，在情报记录和消除时，反复进行结晶质-非晶质转移，可以是组合体系全体，也可以是一部分。再者，组合体系中所含的总成分中，个个成分也可以分别形成结晶质，也可以数个成分一起形成结晶质。像这种情况下，反复进行结晶质-非晶质转移，不管是组合体系整体还是一部分，都可以用和上述相同的测定进行检测。X射线衍射和电子射线衍射的峰或点图形是组合体系中各个成分所固有的，所以通过图形解析可以特定组合体系中反复进行结晶质-非晶质转移的成分。

下面，参照图2说明根据由显色性化合物和显色剂构成的组合体系相分离状态变化，进行情报记录消除时组合体系的状态变化情况。图中A, B分别表示显色性化合物和显色剂，「:」表示这些成分间的相互作用，「*」表示成分的流动状态。在该图中，体系的状态变化过程以直线表示，实线、虚线和点划线分别表示体系的固相、过冷液体相和液相。

在该组合体系中，显色性化合物A的相和显色剂B的相，在室温下，相分离状态呈平衡状态，这时，显色性化合物A和显色剂B间的相互作用很小。当将该组合体系从平衡状态加热到它的熔点 T_m 以上使其熔融时，流动的显色性化合物A和显色剂B之间产生很大的相互作用。当将组合体系从该状态下冷却到室温，

最好急冷时，显色性化合物A和显色剂B产生很大的相互作用下体系连接被强制固定，而成为亚稳定的非平衡状态。这种非平衡状态在体系的玻璃转变温度 T_g 以下呈长寿命状态。因此，体系的玻璃转变温度 T_g 若在室温之上，非平衡状态会持续很长的时间。

接着，把非平衡状态的组合物体系加热至超过玻璃转变温度 T_g 时，显色性化合物A和显色剂B的扩散速度急剧增大，作为体系又返回到最稳定的平衡状态，促进了显色性化合物A和显色剂B的相分离。这时的加热温度，最好考虑到成分的扩散速度和使用的热源等进行适宜的设定，但一般讲设定在组合体系的结晶化温度 T_c 以上不足熔点 T_m 处。这样，显色性化合物A和显色剂B充分相分离后，再冷却到室温，体系又返回到显色性化合物A和显色剂B的相互作用很小的平衡状态。

参照图3，根据由显色性化合物A、显色剂B和基质剂C形成的组合体系相分离状态变化，进行情报的记录和消除时，说明组合体系的状态变化。在该图中，设想组合体系熔融状态中，显色剂B对于基质剂C的溶解度比显色性化合物A的溶解度要高得多。

在该组合体系中，显色性化合物A和显色剂B的相与基质剂C的相，在室温下，相分离状态呈平衡状态。这时，显色性化合物A和显色剂B之间产生很大的相互作用，呈现发色。当将组合体系从平衡状态加热到它的熔点 T_m 以上熔融时，显色剂B溶解在基质剂C中，而显色性化合物A几乎不溶解。组合体系从此状态冷却到室温，最好急剧冷却进行强制性固定时，显色剂B超越了平衡溶解度，又溶合进基质剂C中。其结果，显色性化合物A和显色剂B间的相互作用，实际上已失去，而成为亚稳定的非平衡状态，呈现消色。这样的非平衡状态在体系的玻璃转变温度 T_g 以下的温度时，呈长寿命。因此，体系的玻璃转变温度 T_g 在室温之上，非平衡状态能保持相当长的时间。

当将非平衡状态的组合体系加热超过玻璃转变温度 T_g 时，溶合进基质剂C中的显色剂B的扩散速度急剧增大，作为体系又返回到最稳定的平衡状态，从而促进了显色剂B和基质剂C的相分离。此时的加热温度，最好考虑到显色剂B对基质剂C的溶解度和使用的热源等，进行适宜设定，但一般设定在组合体系的结晶化温度 T_c 以上而不足熔点 T_m 处。这样，显色剂B和基质剂C充分相分离后，冷却到室温，体系又返回到平衡状态。其结果，在显色性化合物A和显色

剂B间再一次产生很大的相互作用，而发色。本发明中，将组合体系加热到它的熔点 T_m 以上，使其熔融时，显色性化合物对基质剂的溶解度比显色剂的溶解度要高，冷却到室温后，显色性化合物超过平衡溶解度，又可溶合进基质剂中。

在本发明的代替书写型热敏记录介质中，根据组合体系相分离状态的变化，进行情报的记录和消除时，进而配合提高组合体系的相分离速度的相分离控制剂是有效的。作为这样的相分离控制剂，具有比显色性化合物和显色剂形成的组合物，或显色性化合物、显色剂和基质剂形成的组合物更低的熔点，最好使用在该熔点以下，显色性化合物和显色剂至少一种可溶解的化合物。在此，对于图3所示的组合体系，具体显示出进而配合相分离控制剂，以提高显色剂和基质剂相分离速度的情况。

图4是表示根据含有显色剂，显色性化合物，基质剂和相分离控制剂的组合体系的相分离状态变化，进行情报的记录和消除时，体系的状态变化特性图，图中的D是相分离控制剂。在该组合体系中，显色性化合物A和显色剂B的相，基质剂C的相和相分离控制剂D的相，在室温下，相分离状态呈平衡状态。这时，显色性化合物A和显色剂B间产生很大的相互作用，而发色。当将平衡状态的组合体系加热到它的熔点 T_m 以上，使其熔融时，显色剂B溶解在基质剂C中，而显色性化合物A并不那样溶解。将组合体系从此状态冷却到室温，进行强制固定时，显色剂B超过平衡溶解度又溶合到基质剂C中。其结果，实际上，显色性化合物A和显色剂B之间已失去了相互作用，而成为亚稳定的非平衡状态，呈现消色。特别是配合了相分离控制剂的组合体系显示出过冷却特性，即使在熔点 T_m 以下，由于基质剂C和相分离控制剂D的相熔体，保持其流动性，即使缓慢冷却，体系仍能成为亚稳定的非平衡状态。这样的非平衡状态在体系的玻璃转变温度 T_g 以下的温度呈长寿命。因此，体系的玻璃转变温度 T_g 在室温之上，非平衡状态仍能保持相当长的时间。

接着，当将非平衡状态的组合体系加热超过玻璃转变温度 T_g 时，显色剂B的扩散速度急剧增大，作为体系又返回到最稳定的平衡状态，从而促进了显色剂B和基质剂C的相分离。进而超过相分离控制剂D的熔点 T_{MD} 时，由于液化的相分离控制剂D将显色剂B和一部分基质剂C溶解，所以，显色剂B的扩散速度飞速增加，从而显著地促进了显色剂B和基质剂C间的相分离。这样，显色剂B和基质剂C充分相分离后，当冷却到室温时，体系又回到平衡状态。其结果，显色

性化合物A和显色剂B间再次产生很大的相互作用，呈现发色。

这样，在含有显色性化合物、显色剂、基质剂和相分离控制剂和组合体系中，通过配合相分离控制剂，例如，显色剂B和基质剂C的相分离速度，在体系的玻璃转变温度 T_g 附近，提高了2-4位数，在相分离控制剂D的熔点 T_{MD} 附近，提高了3-4位数。

另外，由图2所示显色性化合物和显色剂形成的组合体系中，配合相分离控制剂时，和上述一样，可提高显色性化合物和显色剂的相分离速度。

如上所述，在本发明的代替书写型热敏记录介质中，适当供应相互大小不同的2值热能使2个相分离状态间的状态变化呈可逆性的反复，可进而改变显色性化合物和显色剂间相互作用的大小，进行情报的记录和消除。上述组合体系的相分离状态变化，一般可作为已知的偏聚分解或微观相分离现象进行说明。

本发明中，向组合体系提供热能时产生的状态变化，结晶质-非晶质转移和相分离状态变化中，无论哪种变化，不仅依赖于显色性化合物、显色剂和基质剂的种类及它的组合，也依赖于这些成分的配比等。另外，组合体系的状态变化类型可以通过将亚稳定的非平衡状态组合体系加热到玻璃转变温度 T_g 以上，求得向体系平衡状态变化过程中，体系着色状态变化对时间的依赖性而进行推断。具体讲，测定体系的反射浓度和透过率等的时间变化，由此求出的体系着色状态变化对时间的依赖性，可以考虑，按照Arrhenius式时，热活性型的结晶质-非晶质转移优先产生，按照Vogel-Fulcher式时，相分离状态变化优先产生。但是，这样的体系结晶质-非晶质转移和相分离状态变化，不仅仅是单独一种现象产生，而且，也有两种现象同时进行的情况也有。

在本发明中，向组合体系中不是提供相互大小不同的2值热能，而是通过加热到熔点 T_m 以上后的冷却速度，附与相互不同的2种受热过程，也可以根据可逆的结晶质-非晶质转移或相分离状态变化，进行情报的记录和消除。即，在本发明的热敏记录介质中，提供热能将组合体系加热到熔点 T_m 以上后，急剧冷却到室温时体系可成为亚稳定的非平衡状态，缓慢冷却到室温时，体系可成为平衡状态。因此，通过冷却时，适当选择急冷和徐冷的任何一种形式，使结晶质-非晶质转移或二者相分离状态间的状态变化呈可逆性反复，从而能够改变显色性化合物和显色剂间的相互作用大小。进而，在把亚稳定的非平衡状态组合体系作为平衡状态的过程中，也可以不是向体系提供热能，而是加以

应力。

下面分别列举了本发明中,向形成记录材料的组合体系中配合的各种成分。首先,概括性地示出一般所用的显色性化合物、显色剂、基质剂和相分离控制剂,对于与本发明有关的可形成液晶相的显色剂,基质剂或相分离控制剂,再进行后述。

作为本发明中可用的显色性化合物,可举出有供电子性的有机物,例如无色金胺类、二芳基酞酮类、聚芳基甲醇类、酰基金胺类、芳基金胺类、罗丹明B内酰胺类、吲哚满类(インドリン)、螺环吡喃类、荧烷类、花青苷色素类、龙胆紫,和接受电子性有机物,如酞酐类。

作为供电子性有机物的具体实例,可举出有:龙胆紫内酯、孔雀石绿内酯、龙胆紫甲醇、孔雀石绿甲醇、N-(2,3-二氯苯)无色金胺、N-苯酰基金胺、罗丹明B内酰胺、N-乙酰金胺、N-苯基金胺、2-(苯亚氨基乙烷ゾリデン)-3,3-二甲基吲哚满、N-3,3-三甲基吲哚满苯并螺环吡喃、8'-甲氧基-N-3,3-三甲基吲哚满苯并螺环吡喃、3-二乙基氨基-6-甲基-7-氯荧烷、3-二乙基氨基-7-甲氧基荧烷、3-二乙基氨基-6-苯甲基氧荧烷、1,2-苯并-6-二乙基氨基荧烷、3,6-二-P-对甲苯胺-4,5-二甲基荧烷-苯酰肼-γ-内酰胺、3-氨基-5-甲基荧烷、2-苯胺-6-(N-环己-N-甲基氨基)-3-甲基荧烷、2-苯胺-3-甲基-6-(N-甲基-N-丙氨基)荧烷、3-[4-(4-苯氨基苯)氨基苯]氨基-6-甲基-7-氯荧烷、2-苯胺-6-(N-甲基-N-异丁酰基氨基)-3-甲基荧烷、2-苯胺-6-二丁酰基氨基)-3-甲基荧烷、3-氯-6-(二丁酰基氨基)荧烷、2-氯-6-(二丁酰基氨基)荧烷、7-(N,N-二苯甲基氨基)-3-(N,N-二乙基氨基)荧烷、3,6-二(二乙基氨基)荧烷-γ-(4'-硝基苯胺)内酰胺、3-二乙基氨基苯[a]-荧烷等。作为接受电子性有机物的具体实例。可举出有:酞酐、四溴酞酐、酞酐乙酯、四溴酞酐乙酯等。这些可以一种或二种以上混合使用。此时,由于适当选择显色性化合物,可以获得多种色彩的发色状态,可以对应多色效应。

另外,本发明中,也可以组合使用当增大相互作用时呈消色状态,而减小相互作用时,呈发色状态的显色性化合物和显色剂。例如上述化合物中花青苷色素类和龙胆紫,在增大和显色剂的相互作用时,呈消色状态,减小相互作用时,呈发色状态。

本发明中,作为显以剂,在显色性化合物是供电子性有机物时,可举出有:

苯酚类、苯酚金属盐类、羧酸金属盐类、磺酸、磺酸盐、磷酸类、磷酸金属盐类、酸性磷酸酯、酸性磷酸酯金属盐类、亚磷酸类、亚磷酸金属盐类等酸性化合物。显色性化合物是接受电子性有机物时，可举出有氨类等碱性化合物。这些中，当使用苯酚类、苯酚金属盐类时，发色状态中的发色浓度和稳定性很高、而且，很容易反复进行发色和消色，很令人满意。当花青苷色素类和龙胆紫组合用作显色剂时，通过增大和显色性化合物的相互作用形成消色状态，减小相互作用形成发色状态时，可举出有：磺酸、磺酸盐、磷酸类、磷酸金属盐类、酸性磷酸酯、酸性磷酸酯金属盐类、亚磷酸类、亚磷酸金属盐类等。这些显色剂，可以一种或二种以上混合使用。

本发明中所用的基质剂，希望能很容易形成良好的无色非晶质。基质剂在非晶质下为无色透明时，可提高印字部分和背景处的对比度。要求这种性质的基质剂，最好是分子量大，每单位重量的结晶溶解热焓变化 ΔH 要小，因而是最好最大结晶成长速度MCV要小的化合物。再者，当基质剂的结晶溶解热焓变化 ΔH 很小时，由于它的结晶溶解需要很少量的热能，所以从节能这一点看很令人满意。从以上观点，作为基质剂，最好是具有近似类固醇骨架等球状的体积大的分子骨架化合物。

反之，分子量不足100的低分子化合物、或分子量为100以上的直链状长链烷基衍生物和平面状芳香族化合物，由于结晶的溶解热焓变化 ΔH 很大，难以形成非晶质，所以不合作基质剂。但是，在分子间可形成氢键的具有多个点的化合物，即使分子量很小或结晶溶解热焓变化 ΔH 很大，实际上分子量能以增大，所以很容易形成非晶质，很合作基质剂。具体讲在分子间可形成氢键的取代基，例如，在分子内具有数个氢氧基、1级和2级氨基、1级和2级胺键、尿烷键，尿素键、脘键、胍基、羧基等的化合物。另一方面，即使具有数个可形成氢键的点，在分子内形成氢键的化合物也不适宜。

根据上述观点，作为最好的基质剂可以使用类醇系列醇(甾醇)。作为甾醇的具体实例可以举出有：胆甾醇、硬脂酰(ステアリン)甾醇、孕烯醇酮、甲基雄烯二醇、雌二醇苯甲酸酯、表雄甾酮、石烯醇、 β -谷甾醇、娠烯醇酮乙酸酯、 β -胆甾烷醇、5, 16-孕甾烷二酮-3 β -醇-20-酮、5- α -娠烯醇-3 β -醇-20-酮、5- α -孕甾烷-3 β , 17-二醇-20-酮、21-乙酸酯、5-孕甾烷-3 β 、17-二醇-20-酮、17-乙酸酯、5-孕烷-3 β , 21-二醇-20-酮、21-乙

酸酯、5-孕烷-3 β , 17-二醇二乙酸酯、若可皂苷元, 惕谷配质、雌甾皂苷元(エスマラゲニン), 羟螺甾烷酮、薯蓣皂苷配基和它的衍生物等。这些基质剂可以一种或二种以上混合使用。

在本发明的代替书写型热敏记录介质中, 根据组合体系结晶质-非晶质的可逆性转移, 进行记录和消除时, 最好是供给2值热能, 基质剂自身是能反复进行结晶质-非晶质可逆转移的成分。但是, 在和显色性化合物和显色剂组合中, 基质剂是反复进行结晶质-非晶质的可逆性转移的成分时, 也可以不一定能单独反复进行可逆的结晶质-非晶质转移。即, 本发明中, 通过适当选择和基质剂组合使用的显色性化合物或显色剂, 可以调整作为组合体系的最大结晶成长速度MCV和最大结晶成长温度 T_c, \max 。在2种以上共存时, 可以混合数个具有作为初始基质剂机能的化合物。

如上所述, 本发明中的基质剂, 最好在熔融时, 显色性化合物和显色剂, 其中一种优先溶解, 例如首先溶解显色剂。当基质剂首先溶解显色剂时, 在冷却组合体系使其非晶质化时, 可以将显色性化合物和显色剂的相互作用降低一级, 也能降低消色浓度。其结果, 可以提高印字部分和背景处的对比度。当在非晶质状态下的无色透明性良好时, 也可以将基地层的印刷作为背景使用。为了提高显色剂对基质剂的溶解度, 最好使用和显色剂亲和性高的基质剂。作为这种基质剂, 例如可举出和显色剂之间能形成氢键的化合物。具体可举出醇类、硫醇类、羧酸类、羧酸酯类、磷酸酯类、磺酸酯类、醚类、硫化物类、二硫化物类、亚砷类、砷类、碳酸类等具有极性基的化合物。这些可以一种或二种以上混合使用。

在本发明中, 作为根据需要所使用的相分离控制剂, 最好使用在分子中具有8个以上碳的烷基和羟基、羰基、酯基、羧基等极性基的, 结晶性高的有机低分子化合物。例如, 可举出: 直链高级醇、直链高级多元醇、直链高级脂肪酸、直链高级多元脂肪酸, 它们的酯和醚、直链高级酮、直链高级脂肪酸酰胺、直链高级多元脂肪酸酰胺、具体可以列出有: 1-廿二醇、1-廿四醇、1-蜡醇、1-廿八醇等直链高级一元醇; 1, 12-十二烷二醇、1, 14-十四烷二醇、1, 15-十五烷二醇、1, 16-十六烷二醇, 1, 17-十七烷二醇、1, 18-十八烷二醇、1, 19-十九烷二醇、1, 20-二十烷二醇、1, 21-二十一烷二醇、1, 22-二十二烷二醇、1, 23-二十三烷二醇、1, 24-二十四烷二醇、1,

12-十八烷二醇、1,2-十四烷二醇、1,2-十六烷二醇等直链高级多元醇;1-廿二酸、1-二十二烷酸、1-二十六烷酸、1-二十八烷酸等直链高级脂肪酸;十二烷二酸、1,12-十二烷二羧酸等直链高级多元脂肪酸;硬脂酮等直链高级酮;硬脂酸异丙醇酰胺、廿二酸异丙醇酰胺、廿二酸己醇酰胺等直链高级脂肪酸醇酰胺;乙基乙二醇月桂酸酯、邻苯二酚月桂酸二酯、环己烷二醇月桂酸二酯等直链高级脂肪酸二醇二酯等。这些可以一种或二种以上混合使用。另外,酯系石蜡、醇系石蜡、尿烷系石蜡中,也可以使用相分离控制剂。

如上所述相分离控制剂,从提高记录和消除速度看,它们自身最好能显示过冷却性。即,相分离控制剂最好是融点和凝固点相差 10°C 以上的。本发明的热敏记录介质,从记录的热稳定性出发,相分离控制剂的熔点最好在 60°C 以上。

以上对一般的显色性化合物、显色剂、基质剂和相分离控制剂做了说明。进而对在构成本发明代替书写型热敏记录介质的组合体系中所用的、由可形成液晶相的化合物(以下称液晶性化合物)构成的显色剂、基质剂和相分离控制剂做了说明。

关于本发明的组合体系,在含有液晶性化合物时,从亚稳定的非平衡状态到平衡状态,可以在短时间内产生体系的状态变化。即,在根据组合体系的结晶质-非晶质转移,进行情报的记录和消除时,当将含有液晶性化合物的组合体系,从亚稳定的非平衡状态的非晶质加热到结晶化温度 T_c 以上时,很容易形成像液晶相秩序很高的状态。因此,可以减低在从这种状态进行结晶时潜在的能量,从而可在短时间内达到结晶化。再有,根据组合体系相分离状态变化进行情报记录和消除时,也像上述这种样式,组合体系加热到结晶化温度 T_c 以上时液晶性化合物形成秩序度很高的状态,同时,由于显色性化合物或显色剂的扩散速度增大,而提高了组合体系的相分离速度。其结果,同样可以减低2个相分离状态间的潜在能量,这之间的状态变化也能在短时间内产生。然而,液晶性化合物由于分子间引力大,热稳定性高,所以含有这种液晶性化合物的组合体系,即是非晶质也具有很好的热稳定性。

进而,本发明中,在提高记录和消除速度上,在显色剂、基质剂或相分离控制剂中所用的液晶性化合物,在它的熔点以下的过冷却液体形成液晶相,特别令人满意。这个理由是为了在极短时间内,能使液晶相和结晶质间产生

状态变化。另外，从非平衡状态组合体系的热稳定性看，液晶性化合物形成液晶相的温度范围，最好在25°C以上，60°C以上更好。但是，把在室温下的温度范围内使用作为前提，把特殊用途的记录材料作为对象时，不限于这些。

本发明中，从亚稳定的非平衡状态到平衡状态，产生体系状态变化的过程中，液晶性化合物不一定必需形成液晶相，而是形成某种秩序度高的状态，仍可以获得高速的记录和消除速度。但是，液晶性化合物形成液晶相的温度超过200°C时，当进行情报记录和消除时，为了将组合体系加热到液晶性化合物仍能充分流动的温度，必需要很大的热能，在节省能源这点是不利的。另外在加热组合体系形成液晶相时，提供热能，同时加以电场或磁场，可以将记录和消除速度进一步提高。

下面，关于本发明中作为显色剂、基质剂或相分离控制剂，可适宜应用的液晶性化合物作具体说明。

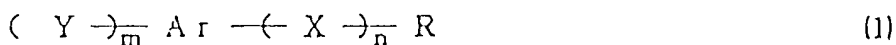
作为本发明中作显色剂用的液晶性化合物，可举出具有在数个环结构通过单键、亚乙烯键、亚乙炔键的任一种键的非缩合多环结构或缩合多环结构两端的环结构上，分别引入置换基的分子骨架，而且，置换基至少一个是具有烃链的有机基化合物。这种显色剂，对于供电子性显色性化合物所用的显色剂时，具有酸性基，对于接受电子性的显色性化合物所用的显色剂具有碱性基。

如上述化合物中，数个环结构通过单键、亚乙烯基键合、亚乙炔基键的任一种键的非缩合多环结构或缩合多环结构，作为中介键(メソ-ゲン)基是已知的。因此，在中介键基上分别引入适当选择的置换基，所设的分子，可得到作为显色剂最适宜的液晶性化合物。另外，亚乙烯键，氢原子可以用卤素原子或烷基进行取代。再有，具有以亚乙炔基键将数个环结构连结成多环结构的液晶性化合物，热稳定性很高，而且是付与粘性低的液晶相，所以特别令人满意。除了单键、亚乙烯基键或亚乙炔基键以外的连结基都不太好。例如，像亚烷芳键，使用很容易产生构象变化的连结基时，得不到刚直的中介键(メソ-ゲン)基。使用偶氮基、甲亚胺基、酯基等加水很容易分解的连结基时，热稳定性很不好。

如上所述的液晶性化合物，根据邻接分子的中介键基相互间的很大作用，亚稳定的非平衡状态和平衡状态的热焓变化 ΔH 很大，而且，由于在中介键基

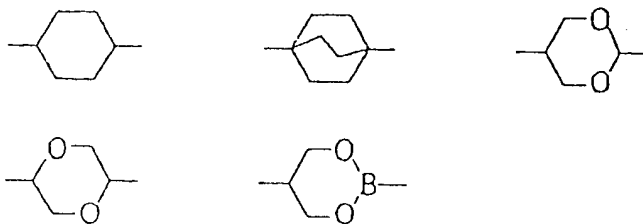
的两端引入了取代基，很容易形成稳定的规整度高的状态。但是，由于中介键基非常刚直，它的组成变化很小，在分子规整度很高时，热函变化很小，在从非平衡状态到平衡状态体系发生状态变化时，不需要很大的活性化自由能。换句话说，使用具有这种分子结构的显色剂，可以降低非晶质和结晶质之间或2个相分离状态间的热垒，进而，这些之间的状态变化可在短时间内发生。

本发明中，用作显色剂的液晶性化合物，如下述(I)式所表示。式中，Y和R相当于分别引入多环结构两端的环结构上的取代基。



(式中Ar是通过数个环结构通过单键、亚乙烯基键、亚乙炔基键的任一种结合成的非缩合多环结构或缩合多环结构，X是醚键、硫醚键、酯键或酰胺键，Y是酸性基，R是取代或非取代的烷基、烯基或炔基，m是1-3的整数，n是0或1的整数。)

上述通式(I)表示的化合物环结构，不管是芳香环，还是饱和环都可以。即使含有异性原子也无妨。杂环时，分子之间产生很大的相互作用，加热化合物时，可以很容易地形成高规整度状态。具体作为式中Ar可以列举出：通过亚乙烯基键或亚乙炔基键所结合成的非缩合多环结构和、萘环、蒽环、茛环、联苯撑环、蒹环、芴环、菲环等缩合多环结构。



含有饱和环的液晶性化合物一般形成粘性低的液晶相是有利的，使用这种液晶性化合物形成的显色剂时，显色性化合物的扩散速度变的很大，就提高两

者的相分离速度这一点很令人满意。特别是具有环己烷环的液晶化合物，就能形成粘性低的液晶相这一点是令人满意的。另外，具有其它饱和环的液晶性化合物，就付与良好的耐热性这一点也是令人满意的。

本发明中，上述通式(I)表示的显色剂，在分子骨架中含有结晶性很高的非缩合多环结构或缩合多环结构，由于具有很高的熔点，所以有助于提高记录的热稳定性。这些多环结构中，就容易获得液晶性化合物这一点，非缩合多环结构最好。再者，从得到高熔点化合物观点看，希望是至少含有一个芳香环的非缩合多环结构。特别是具有至少一个富于直线性，且分极小的对苯环的非缩合多环结构，就极容易得到液晶性化合物这一点上非常令人满意的。

具体可举出：通过单键、亚乙烯基键、亚乙炔基键的任一种，将数个对苯环或至少一个对苯环和上式表示的饱和环结合成的多环结构。另外，形成刚直中介键基的缩合多环结构对提高耐热性是有效的。

通式(I)中的X是遇热稳定、水分等难以分解的醚键或硫醚键，特别好。但是，根据用途，用酯键或酰胺键也没有太大问题，就简单廉价合成液晶性化合物这一点是有利的。通式(I)中的Y是酸性基。如上所述，本发明中的显色剂最好是苯酚类，由此，Y希望是羟基。而且，作为Y也可通过酯基等连结基把苯酚连结成多环结构。作为Y，除上述之外，也可举出磷酸基、磺酸基等。

通式(I)中的R为碳数1-30的烃链，最好是4-22的烃链。烃链过长时，在提高分子规整度的过程中，热焓变化增大，从非平衡状态到平衡状态，体系的状态变化需要很大的活性化自由能。直链烷基衍生物，由于烃链短，熔点有降低趋势。由此，在作为记录材料的组合物中配合烃链短，低熔点的直链烷基衍生物时，热稳定性一般都降低。但是，上述通式(I)表示的化合物，由于分子骨架中含有非缩合多环结构或缩合多环结构，所以R的碳数在10以下也有相当高的熔点。因此，由含有这种化合物的组合体系形成的热敏记录介质，都具有相当高的记录热稳定性。再者，R是全氟烷基或全氟亚烷基时，可有效地提高分子的刚直性，化合物在加热时能很容易地，稳定地形成规整度高的状态。进而，R也可以是支化烷基。例如具有持二股长链烷基的支化R的显色剂，由于烷基链的平衡，增加了非晶质状态的热稳定性，而且，结晶速度加快了，很令人满意。

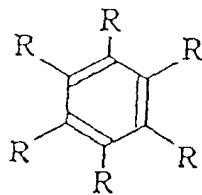
本发明中，关于上述液晶性化合物形成的液晶相分子配列没有特殊限定。

例如，在显色剂中使用液晶性化合物时，当形成蝶状液晶相时，由于规整度高，组合体系很容易进入相分离，发色和消色状态的对比度很高。当形成向列液晶相时，由于粘性低，在显色剂中显色性化合物的扩散速度很大，从而提高了它们的相分离速度。

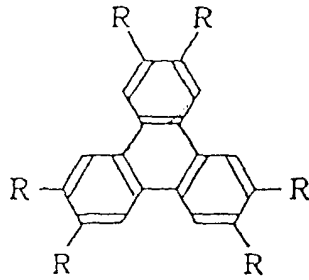
本发明中，作为适宜用作基质剂的液晶性化合物，例如，可以使用形成胆甾醇溶液晶相的类甾醇衍生物体，在形成双(デイスエチシク)相的刚直芳香环上引入数个烷基的化合物，具有形成蝶状液晶相和向列液晶相的刚直中介键基和柔软烃链的化合物中任何一种。此时，所形成的液晶相是规整度很高的蝶状液晶相和デイスエチシク相，组合体系很容易进入相分离，发色和消色状态下的对比度很高，如果是粘性低的向列液晶相和胆甾醇液晶相，在显色剂中的显色性化合物扩散速度很大，可将它们的相分离速度进一步提高。

作为形成上述胆甾醇液晶相的类甾醇衍生物实例，可以举出有胆甾醇的卤化物、单羧酸胆甾醇酯、单羧酸谷甾醇酯、安息香酸衍生物的胆甾醇酯等。更具体的有：如胆甾醇氯化物、胆甾醇乙酸酯、胆甾醇壬烯酯、碳酸甲基胆甾醇、碳酸乙基胆甾醇、胆甾醇P-甲氧苯甲酸酯、谷甾醇苯甲酸酯、谷甾醇P-甲基苯甲酸酯、胆甾醇苯甲酸酯等。

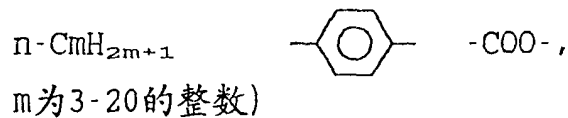
作为在形成上述デイスエチシク相刚直芳香环上导入数个烷基的化合物，可举出以下式表示的。



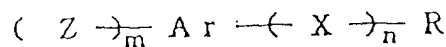
(式中，R为 $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-COO-}$ 、 m 为3-20的整数。)



(式中, R为 $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-COO-}$ 、
 $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-O-}$ 或



本发明中, 作为适宜作相分离控制剂的液晶性化合物, 可举出以下式表示的。



(式中, Ar是数个环结构通过单键、亚乙烯基键、亚乙炔基键、酯键的任一种结合成的非缩合多环结构或缩合多环结构、X是醚键、硫酸键、酯键或酰胺键、Z是中性极性基、R是取代或非取代烷基、烯基、氨基、炔基或烯丙基、m是1-3的整数、n是0或1的整数。)

在本发明的代替书写型热敏记录介质中, 当组合体系的玻璃转变温度 T_g 很低, 近于室温时, 稍微提高环境温度, 很容易通过显色性化合物和显色剂的扩散达到相分离, 和进入体系结晶化, 其趋势降低了记录的热稳定性。因此, 在本发明中, 当组合体系的全体或一部分形成非晶质时的玻璃转变温度 T_g 在 25°C 以上, 最好在 50°C 以上。当考虑到这点时, 显色性化合物中最好用分子量大, 单位重量的融解热 ΔH 小, 如具有近似球状的体积高大分子骨架的化合物, 和在分子间具有数个可形成氢键点的化合物。

另外,和上述反之,如使用玻璃转变温度 T_g 近于室温的组合体系,所记录的情报在保存一定的时间后,可以实现自然消除的代替书写型热敏记录介质。进而,在特殊用途中,也可以使用玻璃转变温度 T_g 比室温更低的组合体系。作为这种特殊的用途,在储存需要冷藏物质的冷库中,因故障或搬运造成暂时温度上升时,要考虑到伴随组合体系的结晶化而显示出着色状态的变化。

在本发明中,当提高组合体系的玻璃转移温度 T_g 时,当进行情报记录和消除时,将组合体系加热到结晶化温度 T_c 以上不足融点 T_m 或融点 T_m 以上的温度时,需要很大的热能,就节能角度是不利的。因此,本发明中组合体系的玻璃转变温度 T_g 最好在 150°C 以下。

这里,可知混合物的玻璃转变温度 T_g 一般表示为配合的各成分玻璃转变温度 T_g 的重量平均值。因此,为了将本发明组合体系的玻璃转变温度 T_g 设定在规定的值,可有效地控制组合体系中各个成分的玻璃转变温度 T_g 。换言之,在本发明的代替书写型热敏记录介质中,作为配合在组合体系中的显色性化合物、显色剂和基质剂,最好使用各自的玻璃转变温度 T_g 为 25°C 以上的化合物, 50°C 以上的化合物更好。再有,当考虑到记录的热稳定性时,特别希望基质剂的融点在 100°C 以上。

关于本发明热敏记录介质中的组合体系及该组合体系中所含各成分的玻璃转变温度 T_g ,例如,可使用示差扫描型热量分析仪(DSC)测定组合体系整体或一部分,或组合体系中的各个成分。

另一方面,在具有明确的玻璃转变温度 T_g 并很容易形成非晶质的成分中,一般在玻璃转变温度 T_g 和融点 T_m 之间存在这样一种关系,即 $T_g = a \cdot T_m$ (a 为 $0.65 - 0.8$,但 T_g 、 T_m 为绝对温度)。由此,当将组合体系和组合体系中各成分的玻璃转变温度 T_g 设定很高时,其结果,组合体系的融点 T_m 也很高。此时,与试图提高记录的热稳定性相反,在熔融组合体系时却需要加热到非常高温。伴随之,如求得耐热性优良的基板,也就降低了实用性。为回避此类问题,可有效使用形成数个结晶形的组合体系。具体讲,为调制形成数个结晶形的组合体系,例如,关于组合体系中的显色剂和基质剂最好使用可形成数个结晶形的成分。

本发明中,在含有显色性化合物和显色剂,而不含有基质剂的组合体系中,显色性化合物和显色剂的配比,对于1重量份的显色性化合物,显色剂最好设

定为0.1-100重量份, 1-10重量份更好。当显色剂不足0.1重量份时, 记录或消除时, 显色性化合物和显色剂间的相互作用难以充分增大。反之, 当显色剂超过100重量份时, 其趋势是降低了发色状态下的发色浓度。

在含有显色性化合物、显色剂和基质剂的组合体系中, 显色化合物和显色剂的配比, 对于1重量份显色化合物, 显色剂最好为0.1-10重量份, 1-2重量份更好, 显色剂不足0.1重量份时, 在记录或消除时, 显色性化合物和显色剂的相互作用, 难以充分增大。反之, 当显色剂超过10重量份时, 记录或消除时, 显色性化合物和显色剂的相互作用难以充分减小。基质剂的配比, 对于1重量份显色性化合物, 最好为1-200重量份, 10-100重量份更好。基质剂不足1重量份时, 难以引起组合体系的结晶质-非晶质转移或相分离状态的变化。当基质剂超过200重量份时, 有发色状态下的发色浓度降低的倾向。

本发明中相分离控制剂的配比, 对于1重量份的显色性化合物, 最好为0.1-100重量份, 1-50重量份更好。当相分离控制剂不足0.1重量份时, 几乎得不到提高组合体系相分离速度的效果。当相分离控制剂超过100重量份时, 组合体系的非平衡状态变的不稳定, 存在记录的热稳定性降低的危险。

本发明的代替书写型热敏记录介质中, 作为除显色性化合物、显色剂、基质剂和相分离控制剂以外的其它成分, 可以适当配合着色染料、荧光染料、紫外线吸收剂、断热剂、蓄热剂等。这时, 根据组合体系中所含显色性化合物, 适当选择着色染料, 无论是在发色状态下, 还是消色状态下, 都能得到所期望的着色状态。

为了在大型形态下使用本发明的代替书写型热敏记录介质, 例如, 在无溶剂下将由上述各成分形成的组合物熔融混合后, 进行急冷或自然冷却, 使其固定。此时, 可以用模具将熔融液加工成所希望的形状。也可以将熔融液用压延法制成薄膜。另外, 也可以将组合物溶解在适当溶剂中, 利用浇铸法制成薄膜。像这样形成的薄膜厚度最好在 $0.5\mu\text{m}$ 以上, $50\mu\text{m}$ 以下。当薄膜厚度过薄时, 所得到的热敏记录介质, 发色状态下的发色浓度有不充分的危险。反之, 当薄膜厚度过厚时, 记录和消除都需要很大的热能, 难以在高速下进行记录和消除。

本发明从提高热敏记录介质强度的观点出发, 可以将作为记录材料的上述组合物载带在适当的介质中。具体讲, 可举出: 浸油到聚合板中、分散到聚

合物粘合剂中、分散到无机玻璃中、浸渍到多孔基质材料中，夹层在层状物质间，微胶囊化等。

具体讲，将组合物浸渍到聚合板中，可使用能保持组合物具有充分空间的聚合板，将组合物在无溶剂下熔融的熔融液，再溶解到适当的溶剂中，用此溶液进行浸渍。当考虑到热敏记录介质表面的均匀性时，此时所用的聚合体和组合物的熔融液或溶液的湿润性越高越好。作为具体实例可举出：聚醚醚酮类；聚碳酸酯类；多芳化树脂类；聚磺基类；四氟乙烯树脂类；四氟乙烯·全氟烷基乙烯共聚物；四氟乙烯·全氟烷基乙烯醚共聚物、四氟乙烯·六氟丙烯共聚物、四氟乙烯·乙烯共聚物等的四氟乙烯共聚物；三氟氯乙烯树脂类；氟乙烯叉树脂类；含氟聚苯噁唑类；聚丙烯类；聚乙烯醇类；聚氯乙烯叉类；聚乙烯对酞酸酯、聚嘌呤(プリレン)对酞酸酯、聚乙烯萘等的聚酯类；聚苯乙烯类；耐纶66等的聚酰胺类；聚亚胺类；聚亚胺酰胺类；聚醚磺基类；聚甲基戊烯类；聚醚亚胺类；聚氨酯类；聚丁二烯类；甲基纤维素，乙基纤维素；醋酸纤维素；硝基纤维素等的纤维素类；明胶；阿拉伯树脂；以中性纸、酸性纸为首的各种纸类等。特别是纤维素类和中性纸，很容易被组合物的熔融液或溶液所浸透；而且，得到的热敏记录介质的发色浓度很高，消色浓度很低，这一点很令人满意。

将组合物分散到聚合物粘合剂中时，调制组合物的熔融液或溶液，根据需要可添加其它成分，以各种分散方法，和聚合物粘合剂同时分散。将得到的生成物涂敷到适当的基质材料上。作为聚合物粘合剂可以使用如下类型的热可塑性树脂：聚乙烯类；氯化聚乙烯类；乙烯·醋酸乙烯共聚物；乙烯·丙烯酸·马来酸酐共聚物等的乙烯共聚物；聚丁二烯类；聚乙烯对酞酸酯、聚丁二烯对酞酸酯、聚乙烯萘等聚酯类；聚丙烯类；聚异丁烯类；聚氯乙烯类；聚氯乙烯叉类；聚醋酸乙烯类；聚乙烯醇类；聚乙烯缩醛类；聚乙烯丁缩醛类；四氟乙烯树脂类；三氟氯乙烯树脂类；氟乙烯·丙烯树脂类；氟乙烯叉树脂类；氟乙烯树脂类；四氟乙烯·全氟烷基乙烯共聚物、四氟乙烯·全氟烷基烯醚共聚物、四氟乙烯·六氟丙烯共聚物、四氟乙烯·乙烯共聚物等的四氟乙烯共聚物；含氟聚苯噁唑等的氟树脂类；丙烯树脂类；聚甲基丙烯酸甲酯等的甲基丙烯酸树脂类；聚丙烯腈类、丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚物等的丙烯腈共聚物；聚苯乙烯类；卤化聚苯乙烯类；苯乙烯·甲基丙烯酸共聚物；苯乙烯·

丙烯腈共聚物等的苯乙烯共聚物；缩醛树脂类；耐纶66等的聚酰胺类；明胶；阿拉伯树脂；聚碳酸酯类；聚酯碳酸酯类；纤维素系树脂类；苯酚树脂类；尿素树脂类；环氧树脂类；不饱和聚酯树脂类；醇酸树脂类；密胺树脂类；聚氨酯类；二芳基酞酸酯；聚亚苯基氧化物类；聚亚苯基硫化物类；聚磺基类；聚亚苯基砒类；硅酮树脂类；聚亚胺类；二马来亚胺三嗪树脂类；聚亚胺酰胺类；聚醚磺基类；聚甲基戊烯类；聚醚醚酮类；聚醚亚胺类；聚乙烯吡啶类；降冰片烯系非晶质聚烯烃类等。

作为上述的分散方法可以举出有：混合器法，辗轮式混料器法、球磨机法、叶轮研磨机法、胶体研磨机法、三辊筒研磨机法、叶片式混合机法、二辊筒法、封闭式混炼器法、匀浆器法、ナノマイザ-法等。这些分散法可以根据熔融液或溶液的粘度和热敏记录介质的用途、形态等适当选择。关于向基质材料上的涂敷法，可以利用如下方法，旋转涂敷法，提升涂敷法，空气吹拂法、板涂敷法、棒涂敷法、刀片涂敷法、挤压(スクイズ)涂敷法、浸渍涂敷法、反转辊筒法、连续自动涂敷法、凹版印刷涂敷法、轻触涂布辊涂敷法、浇铸涂敷法、喷射涂敷法、帷幔涂敷法、压光机涂敷法、挤压涂敷法、静电涂敷法。这些涂敷方法，可根据热敏记录介质的用途、形态适当选择。

本发明中，将形成记录材料的组合物分散到聚合物粘合剂中时，聚合物粘合剂的配比最好设定为每1重量份基质剂为0.01-100重量份、0.05-20重量份最好。这有一种倾向，当聚合物粘合剂不足0.01重量份时，热敏记录介质的强度提高很小，超过100重量份时，发色状态下的发色浓度降低。

本发明中，将形成记录材料的组合物担载在无机玻璃上时，最好是用可使用所谓溶液-凝胶法制作的无机玻璃。此时，凝胶化温度可望不要太高。作为多孔基质材料，可用无机化合物、作为层状物质可用云母片、粘土矿、滑石、绿石等。

在将组合物包装在被膜内制作微胶囊时，可使用界面聚合法(in-situ)就地聚合法、液中硬化被覆法、从水溶液中相分离法、从有机溶液中相分离法，融解分散冷却法、气中悬浮法、雾状干燥法等。这些方法可根据热敏记录介质的用途、形态适当选择。作为微胶囊的被膜，可适当使用蜜胺甲醛树脂、环氧树脂、尿素树脂、苯酚树脂、呋喃树脂等的缩合系聚合物；苯

乙烯，二乙烯苯共聚物、异丁烯酸甲酯·乙烯丙烯酸酯共聚物等的三元交联乙烯聚合物等的热硬化性树脂和，作为分散组合物的聚合物粘合剂示例的热可塑性树脂。另外，可从上述热硬化性树脂和热可塑性树脂中选出2种以上使用，构成微胶囊也可形成多层被膜。这时，从提高微胶囊热稳定性出发，在被膜的最外层最好使用热硬化性树脂。这样得到的微胶囊可分散到聚合物粘合剂或无机玻璃中。此时，组合物自身向介质中分散性即使不太理想时，分散形成微胶囊也能获得良好的分散状态。

本发明的热敏记录介质的使用形态没有特殊限定，作为大体积的也可以使用，也可以和上述各种介质或纤维的复合形态使用，进而也可以在适当基质材料上由组合物薄膜形成记录层的形态使用。作为这种基质材料，可以使用聚乙烯对酞酸酯薄膜等的塑料薄膜、塑料板、金属板、半导体基板、玻璃板、木板、纸、OHP板等。调制微胶囊后，作为涂料或墨汁涂敷在基质材料上，这之后，根据需要，进行干燥后使用。此时，在每个微胶囊中使用不同的显色性化合物很容易取得相应色彩。有意使用包覆了含不同显色性化合物，且结晶化温度 T_c 和熔点 T_m 互不相同的组合物的数种微胶囊，和非平衡状态无论是着色状态还是无色状态都不同的数种微胶囊时，可按规定配比将它们混合后使用，可控制供给大能量时的着色状态。因此，例如通过氰基、品红、黄色各种显色性化合物可产生相应的膜颜色。

在本发明的热敏记录介质中，为了提高组合物薄膜构成的记录层耐久性和在记录层上提供热能，从防止粘附热敏印刷头(TPH)等观点出发，也可以在记录层上设置保护层。作为保护层的材料可举出有石蜡、热可塑性树脂、热硬化性树脂、光硬化性树脂、水溶性树脂、乳胶液等。保护层的厚度最好为 $0.1-100\mu\text{m}$ 。进而可在保护层中适当配合热离型剂、润滑材料、耐热材料、防静电材料等。具体讲，将上述成分溶解或分散在溶剂中的溶液涂敷在记录层上后，使其干燥可形成保护层，用干燥层压法，将预先涂敷了粘接剂的耐热性薄膜粘接在记录层上以形成保护层。为了获得提高基质材料和记录层的粘附性、耐溶剂性等，也可以在基质材料和记录层之间设置打底层。

上述耐热性薄膜没有特殊限定，只要具有比形成记录材料的组合物熔点高的热变形温度就行。例如可以使用聚醚醚酮类，聚碳酸酯类；多芳化树脂类；聚磺基类；四氟乙烯树脂类；四氟乙烯·全氟烷基乙烯共聚物、四氟乙烯·

全氟烷基乙烯醚共聚物、四氟化乙烯·六氟丙烯共聚物、四氟乙烯·乙烯共聚物等的四氟乙烯共聚物；三氟氯乙烯树脂类；氟乙烯叉树脂类；含氟聚苯恶唑类；聚丙烯类；聚乙烯醇类；聚氯乙烯叉类；聚乙烯对酞酸酯、聚丁烯对酞酸酯、聚乙烯萘等的聚酯类；聚苯乙烯类；耐纶66等的聚酰胺类；聚亚胺类；聚亚胺酰胺类；聚醚磺基类；聚甲基戊烯类；聚醚亚胺类；聚氨酯类；聚丁二烯类等的高分子化合物板。这些可以根据热源和热敏记录介质的用途和形态适当选择使用。作为粘合剂，在干燥层压法中，一般使用丙烯酸树脂类；苯氧基树脂类；离子交联聚合物树脂类；乙烯·醋酸乙烯共聚物、乙烯·丙烯酸、马来酸酐共聚物等的乙烯共聚物；聚乙烯醚类；聚乙烯缩甲醛类；聚乙烯丁缩醛类；明胶；阿拉伯树胶；聚酯类；聚苯乙烯类；苯乙烯·丙烯酸共聚物等的苯乙烯共聚物；醋酸乙烯树脂类；聚氨酯类；二甲苯树脂类；环氧树脂类；苯酚树脂类；尿素树脂类等。

本发明的热敏记录介质中，为了根据结晶质-非晶质转移或相分离状态的变化进行记录和消除，可供如上所述相互大小不同的2种数值的热能，或者对加热到熔点 T_m 以上后，提供2种互不相同的冷却速度热历史。

为了在记录时提供热能，最好使用热敏印刷头(例如TPH)、激光等热源。其中，热敏印刷头，虽然分解能不很大，但可以将热敏记录介质大面积内加热，而且在装置的微型化上很有利。另一方面，激光，通过使点径小型化很容易得到相应的高密度记录，就提高记录和消除速度这一点也是令人满意的。但是，使用激光时，即使对于透光性良好的非晶质组合物，为了更有效地吸收激光，根据激光波长设置具有吸收带的光吸收层，或者，在组合物中，根据激光的波长配合具有吸收带的化合物。为了在消除时提供热能，最好用热压箔法和热辊筒法等热源将热敏记录介质整体一次性加热。在将加热的热敏记录介质冷却时，最好自然冷却，但急冷时最好使用冷打印机、冷辊筒、冷气流或佩尔蒂(プurlaエ)元件。在本发明的热敏记录介质中，通过使用数个不同能量的热头或数个点径不同的激光，可以实现手动操作记录。

以下说明本发明的实施例。

实施例1

将1.0重量份显色性化合物CVL(结晶紫罗兰内酯)，1.0重量份下述(2)式表

示的显色剂苯酚性化合物分别混合后，溶解在氯仿中制成均匀溶液。将该溶液浇铸在1.5mm厚的基板上，形成厚度约10 μ m的非晶质薄膜。再在该非晶质薄膜上涂敷光硬化性环氧树脂后，形成1 μ m厚的光硬化保护膜。用热辊在该保护膜上滚压后，在室温下自然冷却，形成白色结晶非晶质薄膜。

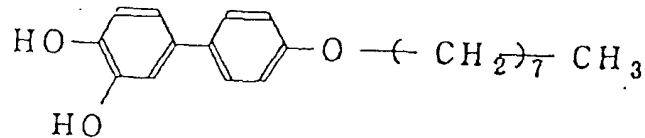
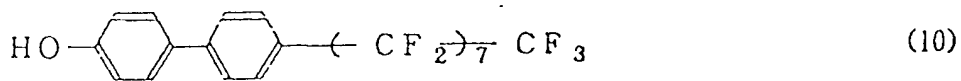
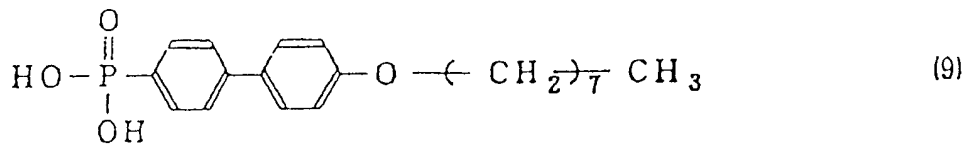
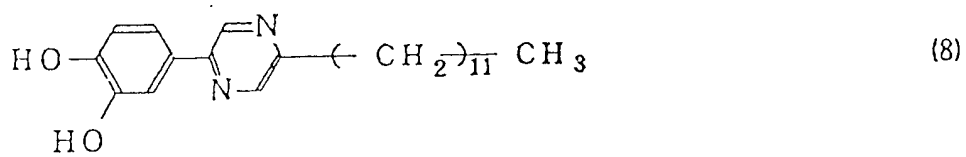
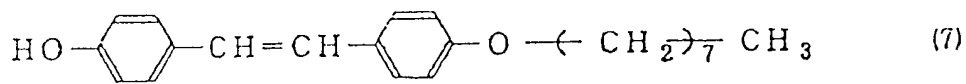
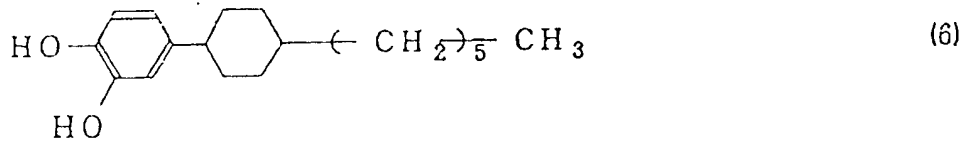
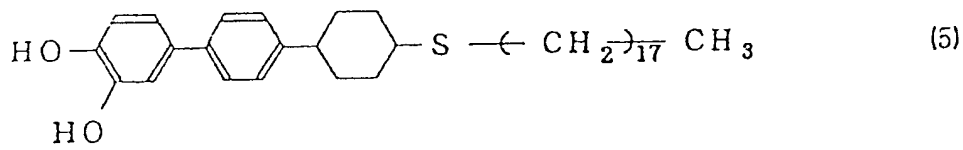
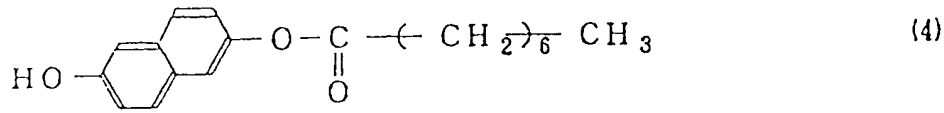
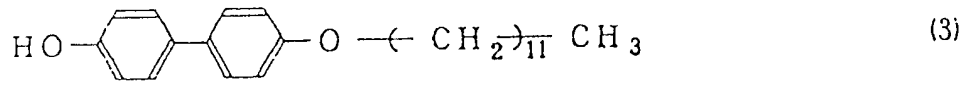


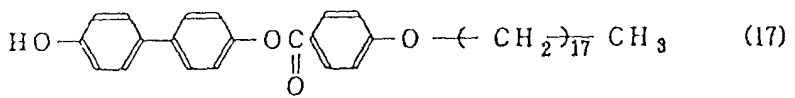
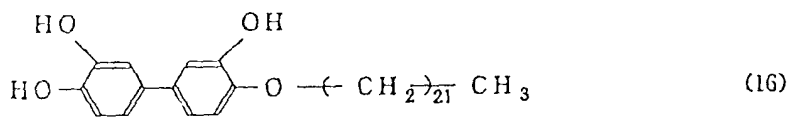
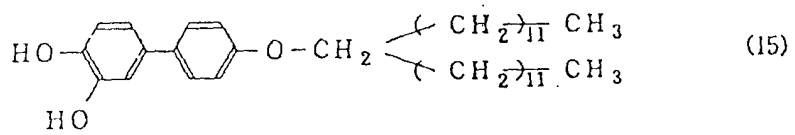
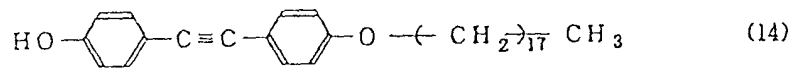
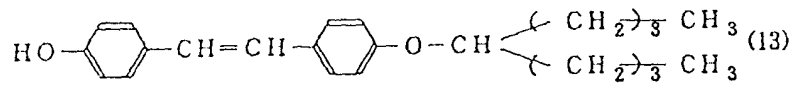
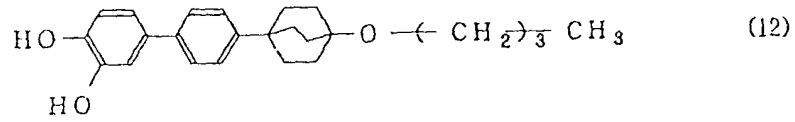
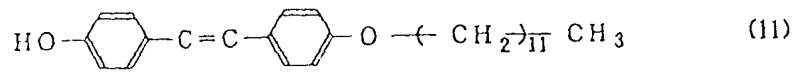
图5中示出了所得热敏记录介质的纵向断面图。该热敏记录介质形态是在玻璃基板1上形成薄膜状记录层2，再在其上形成保护膜3。

对于所得热敏记录介质，使用东芝制热头(6dot/mm、380 Ω)，在印加电压12V、脉冲宽0.8msec下，实施加热印字。结果，印字部位非晶质化着于兰色，进行正打字。接着，对记录后的热敏记录介质，使用相同的热头，在印加电压10V，脉冲宽1.5msec下顺次全面加热时，印字部位返回到白色结晶质，即进行消除。与此不同，用打印机在记录后的热敏记录介质整个面上挤压0.1秒，在室温放置时，印字部位同样返回到白色结晶质，可进行消除。即使进行100次和上述相同的记录和消除，也没有显示出劣化趋势。在30 $^{\circ}$ C下，放置一年，印字状态也未发现产生变化。

实施例2-21

除了使用表1中所示的各种显色性化合物和显色剂外，其它和实施例1完全相同，得到各种热敏记录介质。所使用的显色性化合物PSD-V、PSD-290、PSG-3G和PSD-150，无论哪种都是日本曹达(株)制的荧烷系隐色化合物、IR(吡啶红色)是山本化成(株)制的荧烷系隐色化合物。用作显色剂的是以下化学式(3)-(17)所示结构的化合物。





对于所得到的各种热敏记录介质，使用和实施例1相同的热头，试验和实施例1相同的记录和消除。结果，在脉冲宽0.8msec下可进行正打字记录，在脉冲宽1.5msec下可以进行消除。另外，对于各热敏记录介质，记录和消除时施加到热头上的印加电压分别也列于表1。对这些热敏记录介质即使进行100次同样的记录和消除，也没有显示出劣化现象。在30℃下放置一年印字状态也没有产生变化。

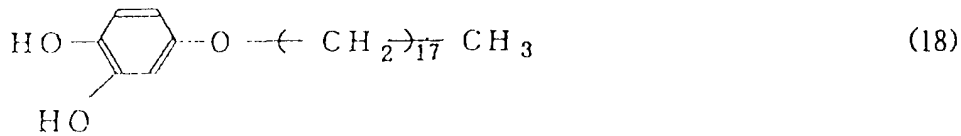
表 1

实施例	显色性化合物	显色剂 (化学式)	热 头 电 压 (V)	
			记录时	消除时
2	CVL	(3)	13	10
3	PSD-V	(2)	12	10
4	PSD-290	(2)	12	10
5	CVL	(4)	12	9.5
6	CVL	(5)	14	11
7	IR	(2)	12	10
8	PSD-3G	(2)	13	10.5
9	CVL	(6)	11	8
10	CVL	(7)	13	10
11	CVL	(8)	14	10.5
12	CVL	(9)	10	7.5
13	CVL	(10)	13	9.5
14	CVL	(11)	13	10
15	CVL	(12)	14	11
16	PSD-3G	(12)	14	11
17	CVL	(13)	13	9.5
18	PSD-150	(14)	14	10
19	PSD-150	(15)	14	10
20	CVL	(16)	13	9.5
21	CVL	(17)	13	9.5

比较例1

作为显色剂，除了使用下述化学式(18)表示的苯酚化合物外，其它操作和

实施例1相同，得到热敏记录介质。接着，对得到的热敏记录介质，使用和实施例1相同的热头，在印加电压13V，脉冲宽0.8msec下实施加热印字，结果、印字部非晶质化，着于兰色，进行了正打字记录。但是，用热打字机在热敏记录介质整面上挤压1秒后，在室温放置时，印字部分只有一部分返回结晶质，仍显白色。在使用这种没有形成液晶相的显色剂时，可知消除是不完全的。



实施例22

将1.0重量份显色性化合物CVL，和2.0重量份上述化学式(3)表示的苯酚性化合物分别配合后，加热熔融制成均匀的组合物。准备在光学研磨成厚度1.2mm的玻璃基板上以真空蒸镀100nm的Cr制作光吸收层的和另外的玻璃板。在玻璃基板上的光吸收层上融解少量的上述组合物，在这熔融液上再复盖玻璃板，以扩展形态使熔融液被夹在中间，之后，再慢慢冷却玻璃基板，形成记录层膜厚约10 μ m的结晶质薄膜。这样制得由玻璃基板、光吸收层、记录层和玻璃板构成的热敏记录介质。

接着，将得到的热敏记录介质以900rpm旋转，边向记录层实施书写，此时用波长为830nm的半导体激光束直径为1 μ m照射热敏记录介质表面，使表面上的强度为6mW。在偏光显微镜下观察，以明晰的对比度可以确认照射了激光的书写部位已非晶质化，可知已进行了幅宽约1 μ m的线状记录。将记录后的热敏记录介质以900rpm边旋转，边以直径为2 μ m波长为830nm的半导体激光束照射热敏记录介质表面，使表面上强度为3mW。在偏光显微镜下观察，强度为3mW激光照射区域的原书写部位已变成结晶质，可以确认已进行了消除。另外，在30 $^{\circ}$ C下，放置一年后，也没发现书写状态的变化。

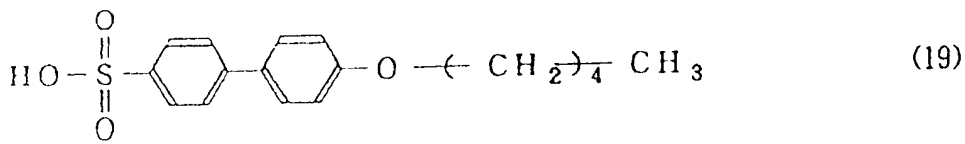
实施例23

将1.0重量份显色性化合物CVL, 2.0重量份上述化学式(3)表示的显色剂苯酚性化合物分别混合后,加热熔融制成均匀组合物。在30g该组合物中混合0.5g密胺预聚物,再加热熔融。以微滴形式将该熔融液滴到200g 5wt%的明胶水溶液中,连续搅拌,用盐酸调pH值为2,在80°C下,继续搅拌5小时。通过这种操作,可生成显色性化合物和显色剂形成的组合物由硬化密胺树脂所被覆的微胶囊悬浮液。将这种微胶囊悬浮液涂敷在复印用纸上,并干燥。这种复印用纸的整个表面用热辊挤压,在室温下自然冷却,在纸面上形成以含有结晶质组合物的微胶囊为主体的记录层。微胶囊也可以在用悬浮液过滤,离心分离、干燥等方法提取后再使用。

然后,对于得到热敏记录介质(复印用纸),使用和实施例1相同的热头,以印加电压13V、脉冲宽1msec,实施加热印字。结果,印字部位非晶质化,着于兰色,进行了正打字记录。接着,用热打印机在记录后的复印用纸面上挤压0.2秒后,在室温下放置,印字部位返回到结晶质,进行了消除。在30°C下放置一年后也没发现印字状态产生变化。

实施例24

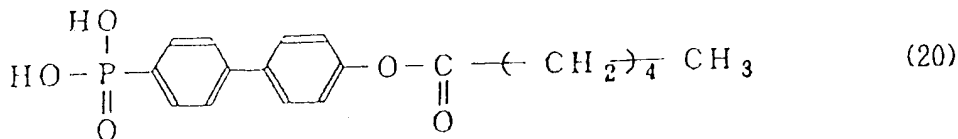
将1重量份显色性化合物C.I. 基本兰-3, 4.0重量份下式(19)表示的显色剂苯磺酸衍生物分别混合后,加热熔融成均匀的组合物。这些显色性化合物和显色剂,相互作用增大而呈消色状态,相互作用减少而呈发色状态。将少量的组合物融解在厚1.5mm的玻璃基板上,在熔融液上微量附着由直径10 μ m的硅粒子形成的间隔剂,再复盖1mm厚的玻璃板,熔融液以扩展形态夹在中间后,置于室温下自然冷却。取下玻璃板后,在玻璃基板上形成10 μ m厚的透明非晶质薄膜。在该非晶质薄膜上涂敷光硬化性环氧树脂后,光硬化后形成膜厚1 μ m的保护层。进而,在保护层的全面上用热辊挤压后,于室温下自然冷却,使非晶质薄膜结晶化,形成兰色记录层。



对于得到的热敏记录介质，使用和实施例1相同的热头，以印加电压13V脉冲宽1msec实施加热印字。结果，印字部位非晶质化呈无色，进行了负打字记录。用热打印机法在记录后的热敏记录质整个面上挤压0.2秒后，置于室温下，印字部位返回到兰色结晶质，进行了消除。即使进100次同样的记录和消除也没有产生劣化显示。在30℃下放置一年后，也没有发现印字状态产生变化。

实施例25

除了使用1.0重量份显色性化合物花青，2.0重量份下式(20)表示的显色剂磷酸化合物外，其它和实施例24相同，制得热敏记录介质。在本实施例中所用的显色性化合物和显色剂，当相互作用增大时，也呈消色状态，相互作用减小时呈发色状态。



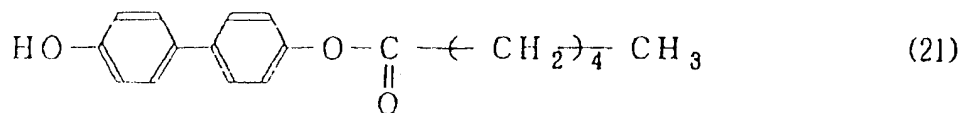
对于得到的热敏介质，使用和实施例1相同的热头，以印加电压13V，脉冲宽0.8msec实施加热印字，结果，印字部位呈非晶质化无色，进行了负打字记录。用热打印机在记录后的热敏记录介质的整面上挤压0.2秒，置于室温下，印字部位返回到兰色的结晶质，进行了消除。即使进行100次同样的记录和消除，也没有产生劣化显示。在30℃下放置一年后，也没有发现印字状态产生变化。

实施例26

将1.0重量份显色性化合物CVL，1.0重量份上式(2)表示的显色剂苯酚性化合物、0.5重量份相分离控制剂硬脂酰基醇，分别混合后，制得和实施例1相同的热敏记录介质。对于获得的热敏记录介质，使用和实施例1相同的热头，以印加电压12V，脉冲宽0.8msec实施加热印字，结果，印字部位非晶质化，着于兰色，进行了正打字记录。对于记录后的热敏记录介质，使用同一热头，以印加电压9V，脉冲宽1.2msec，依次加热整个表面时，印字部位返回到白色的结晶质，进行了消除。即使进行100次同样的记录和消除，也不产生劣化显示。在30°C下放置一年后，也没发现印字状态产生变化。

实施例27

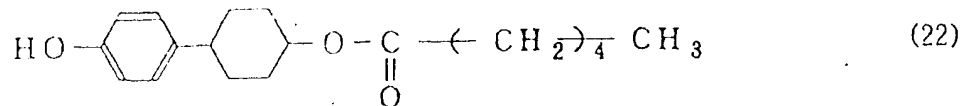
将1.0重量份显色性化合物CVL，1.0重量份下式(21)表示的显色剂苯酚性化合物，分别配合后，溶于氯仿中，制成均匀溶液，本实施例中所用的显色剂，在92-110°C过冷液体中形成液晶相(蝶状液晶相)，这要用示差扫描型热分析仪和偏光显微镜进行确认。这种液体浇铸到厚1.5mm的玻璃基板上，形成膜厚约10μm的非晶质薄膜。再在这种非晶质薄膜上涂敷光硬化性环氧树脂后，光硬化后形成膜厚1μm的保护膜。用热辊将该保护膜的整面挤压后，在室温下自然冷却，非晶质薄膜结晶化呈白色。



对于获得的热敏记录介质，使用和实施例1相同的热头，以印加电压12V，脉冲宽0.8msec实施加热印字，结果，印字部位非晶质化着于兰色，进行了正打字记录。对于记录后的热敏记录介质，使用同一热头，以印加电压9V，脉部宽1msec依次加热全面，印字部位返回到白色结晶质，进行了消除。即使进行100次同样的记录和消除，没有产生劣化显示。在30°C下放置一年后，也没有发现印字状态产生变化。

实施例28

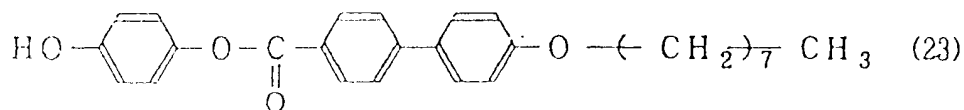
除了使用下式(22)表示的显色剂苯酚性化合物外, 其它和实施例27一样, 制得热敏记录介质。 在本实施例中所用的显色剂, 在63-87°C的过冷液体中形成液晶相(向列液晶相), 这要用示差扫描型热分析仪和偏光显微镜组合测定后加以确认。



对于获得的热敏记录介质, 使用和实施例1相同的热头, 以印加电压11V、脉冲宽0.8msec实施加热印字, 结果, 印字部位非晶质化, 着于兰色, 进行了正打字记录。 对于记录后的热敏记录介质, 使用同一热头, 以印加电压9V, 脉冲宽1msec依次全面加热, 印字部位返回到白色结晶质, 进行了消除。 即使进行100次同样的记录和消除, 没有产生劣化显示。 在30°C下放置一年后, 也没有发现印字状态产生变化。

实施例29

除了使用下式(23)表示的显色剂苯酚性化合物外, 其它和实施例27一样, 制得热敏记录介质。 本实施例中所用的显色剂, 在168-180°C过冷液体中形成液晶相(向列液晶相), 用示差扫描型热分析仪和偏光显微镜组合测定后加以确认:

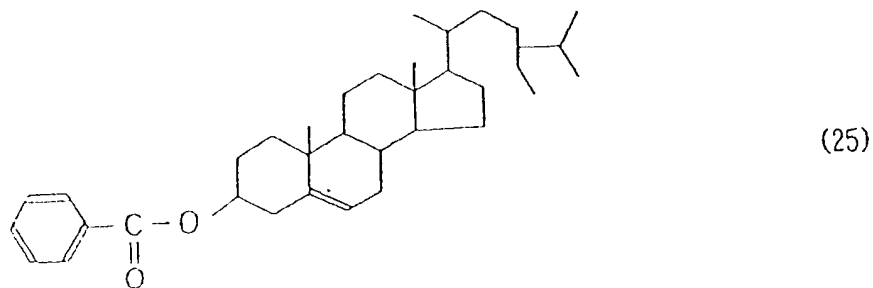
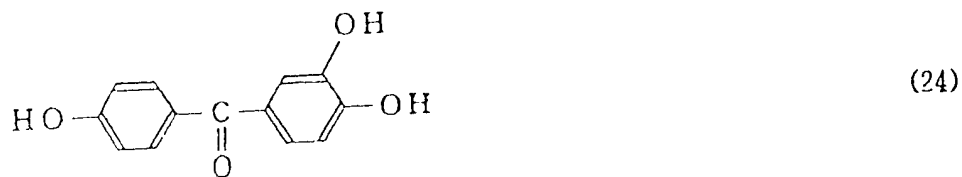


对于得到的热敏记录介质, 使用和实施例1相同的热头, 以印加电压15V, 脉冲宽0.8msec, 实施加热印字, 结果, 印字部位非晶质化, 着于兰色, 进行了正打字记录。 对于记录后的热敏记录介质, 使同一热头, 以印加电压11V, 脉冲宽1msec, 依次全面加热, 印字部位返回到白色结晶质, 进行了消除。 即

使进行100次同样的记录和消除，没有产生劣化显示。在30℃下放置一年时间后，没有发现印字状态产生变化。

实施列30

将1.0重量份显色性化合物CVL，1.0重量份下式(24)表示的显色剂苯酚性化合物，10重量份下式(25)表示的基质剂β-谷甾醇衍生物，分别配合后，溶于氯仿中，形成均匀溶液。显色剂不包含在(1)式中。本实施例中所用的基质剂，在过冷液体中形成液晶相(胆甾醇型液晶相)，这要用示差扫描型热分析仪和偏光显微镜组合测定加以确认。将该溶液浇铸在厚1.5mm的玻璃基板上，形成膜厚约10μm的非晶质薄膜。在这种非晶质薄膜上涂敷光硬化性环氧树脂后，光硬化后形成膜厚1μm的保护膜。用热辊将该保护膜全面挤压后，于室温下冷却，非晶质薄膜结晶化，呈白色。

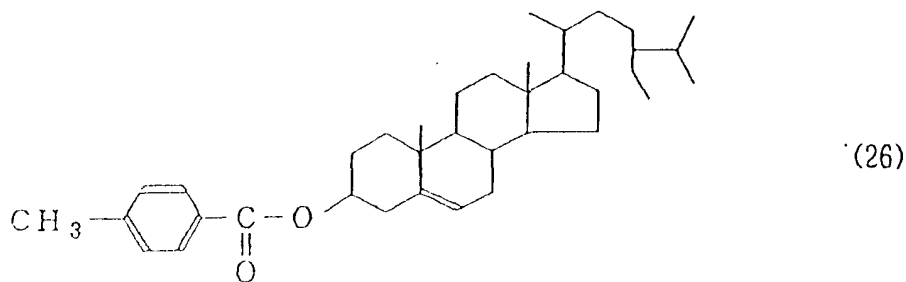


对于获得的热敏记录介质，使用和实施例1相同的热头，以印加电压12V，脉冲宽0.8msec实施加热印字，结果，印字部位非晶质化，呈无色，进行了页打字记录。对于记录后的热敏记录介质，使用同一热头，以印加电压8.5V，脉冲宽1msec依次全面加热，印字部位返回到青色结晶质，进行了消除。即使进行100次同样的记录和消除，没有产生劣化显示。在30℃下放置一年后也没

有发现印字状态产生变化。

实施例31

除了使用下式(26)表示的基质剂化合物外, 其它和实施例30一样, 制得热敏记录介质。本实施例中所用的基质剂, 在过冷液体内形成液晶相(蝶状液晶相), 要用示差扫描型热分析仪和偏光显微镜组合测定后加以确认。



对于获得的热敏记录介质, 使用和实施例1相同的热头, 以印加电压13V, 脉冲宽0.8msec实施加热印字, 结果, 印字部位非晶质化, 呈无色, 进行了负打字记录。对于记录后的热敏记录介质, 使用同一热头, 以印加电压9V, 脉冲宽1msec依次全面加热, 印字部位返回到兰色结晶质, 进行了消除。即使进行100次同样的记录和消除, 没有产生劣化显示。在30°C下放置一年后, 没有发现印字部位产生变化。

实施例32

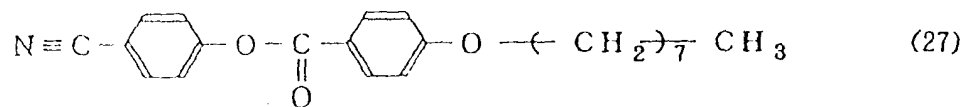
将1.0重量份显色性化合物CVL, 1.0重量份上述式(24)表示的显色剂苯酚性化合物, 10重量份上述式(25)表示的基质剂β-谷甾醇衍生物、5重量份相分离控制剂廿烷环己醇, 分别配合后, 其它和实施例30相同, 制得热敏记录介质。

对于获得的热敏记录介质, 使用和实施例1相同的热头, 以印加电压11V, 脉冲宽0.8msec实施加热印字, 结果, 印字部位非晶质化, 呈无色, 进行了负打字。对于记录后的热敏记录介质, 使用同一热头, 以印加电压8V, 脉冲宽0.8msec依次全面加热, 印字部位返回到兰色结晶质, 进行了消除。即使进行

100次同样的记录和消除，没有产生劣化显示。在30°C下放置一年后，也没有发现印字状态产生变化。

实施例33

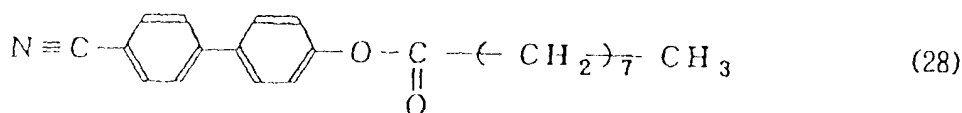
除了使用10重量份基质剂胆甾醇、7重量份下式(27)表示的相分离控制剂化合物之外，其它和实施例32相同，得到热敏记录介质。本实施例中所用的相分离控制剂，作为液晶相，可形成蝶状液晶相和向列液晶相，用示差扫描型热分析仪和偏光显微镜组合测定，加以确认。



对于获得的热敏记录介质，使用和实施例1相同的热头，以印加电压11V，脉冲宽0.8msec实施加热印字，印字部位非晶质化，呈无色，进行了负打字记录。对于记录后的热敏记录介质，使用同一热头，以印加电压8.5V，脉冲宽1msec依次全面加热，印字部位返回到兰色结晶质，进行了消除。即使进行100次同样的记录和消除，没有产生劣化显示。在30°C下放置一年后，也没有发现印字状态产生变化。

实施例34

除了使用下式(28)表示的相分离控制剂化合物之外，其它和实施例33相同，制得热敏记录介质。本实施例中所用的相分离控制剂，也形成蝶晶状和向列状液晶相，用示差扫描型热分析仪和偏光显微镜组合测定，加以确认。

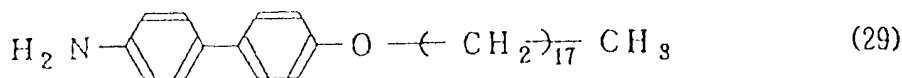


对于获得的热敏记录介质，使用和实施例1相同的热头，以印加电压11V，

脉冲宽0.8msec实施加热印字, 结果, 印字部位非晶质化, 呈无色, 进行了负打字记录。对于记录后的热敏记录介质, 使用同一热头, 以印加电压8.2V 脉冲宽1msec依次全面加热, 印字部位返回到兰色结晶质, 进行了消除。即使进行100次同样的记录和消除, 不产生劣化显示, 在30°C下放置一年后, 也没发现印字状态产生变化。

实施例35

将1.0重量份显色性化合物酚酞, 1.0重量份下式(29)表示的显色剂氨基化合物, 分别配合后, 溶解于氯仿中, 形成均匀溶液。将该溶液浇铸在厚1.5mm的玻璃基板上, 形成膜厚约10 μ m的非晶质膜。在该非晶质膜上涂敷光硬化性环氧树脂后, 光硬化后, 形成膜厚1 μ m的保护膜。用热辊在整个保护膜面上挤压后, 于室温下自然冷却, 非晶质薄膜结晶化, 呈白色。

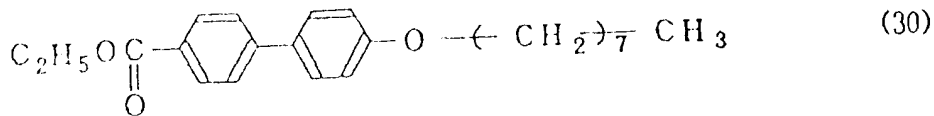


对于得到的热敏记录介质, 使用和实施例1相同的热头, 以印加电压12V, 脉冲宽0.8msec, 实施加热印字。结果, 印字部位着红色, 进行了正打字记录。接着, 对记录后的热敏记录介质, 使用同一热头, 以印加电压10V, 脉冲宽1.5msec依次全面加热, 印字部位返回到白色结晶质, 进行了消除。即使进行100次同样的记录和消除, 没有发生劣化显示。在30°C下, 放置一年后也没发现印字状态产生变化。

实施例36

将1.0重量份显色性化合物CVL, 1.0重量份上式(18)表示的显色剂苯酚性化合物, 0.3重量份以下式(30)表示的作为具有液晶性分离控制材料的化合物, 分别配合后, 溶解在氯仿中形成均匀溶液。将这种溶液浇铸在厚1.5mm的玻璃基板上, 形成膜厚10 μ m的非晶质膜。在该非晶质膜上涂敷光硬化性环氧树脂

后, 光硬化后形成1 μ m厚的保护膜。用热辊在该保护膜的整面上挤压后, 于室温下自然冷却, 非晶质薄膜结晶化, 呈白色。



对于得到的热敏记录介质, 使用和实施例1相同的热头, 以印加电压12V, 脉冲宽0.8msec实施加热印字。结果, 印字部位着于兰色, 进行了正打字记录。接着对记录后的热敏记录介质使用同一热头, 以印加电压10V, 脉冲宽1.5msec依次全面加热, 印字部位返回到白色结晶质, 进行消除。与此不同是用热打字机在记录后的热敏记录介质整面上挤压0.1秒。即使进行100次同样的记录和消除, 没有产生劣化显示。在30 $^{\circ}$ C下放置一年时间后也没发现印字状态产生变化。

根据以上详细叙述的本发明, 可以提供记录消除速度快, 记录的热稳定性好的代替书写型热敏记录介质。本发明的这种代替书写型热敏记录介质可以应用于可代替书写的热敏纸和卡等记录介质, 具有相当大的工业价值。

图1是本发明代替书写型热敏记录介质的组合体系热特性图。

图2是本发明代替书写型热敏记录介质的组合体系状态变化特性图。

图3是本发明代替书写型热敏记录介质的其它组合体系的状态变化特性图。

图4 是本发明代替书写型热敏记录介质的又一其它组合体系的状态变化特性图。

图5是表示本发明代替书写型热敏记录介质的一实施例纵向断面图。

- 1 玻璃基板
- 2 记录层
- 3 保护膜

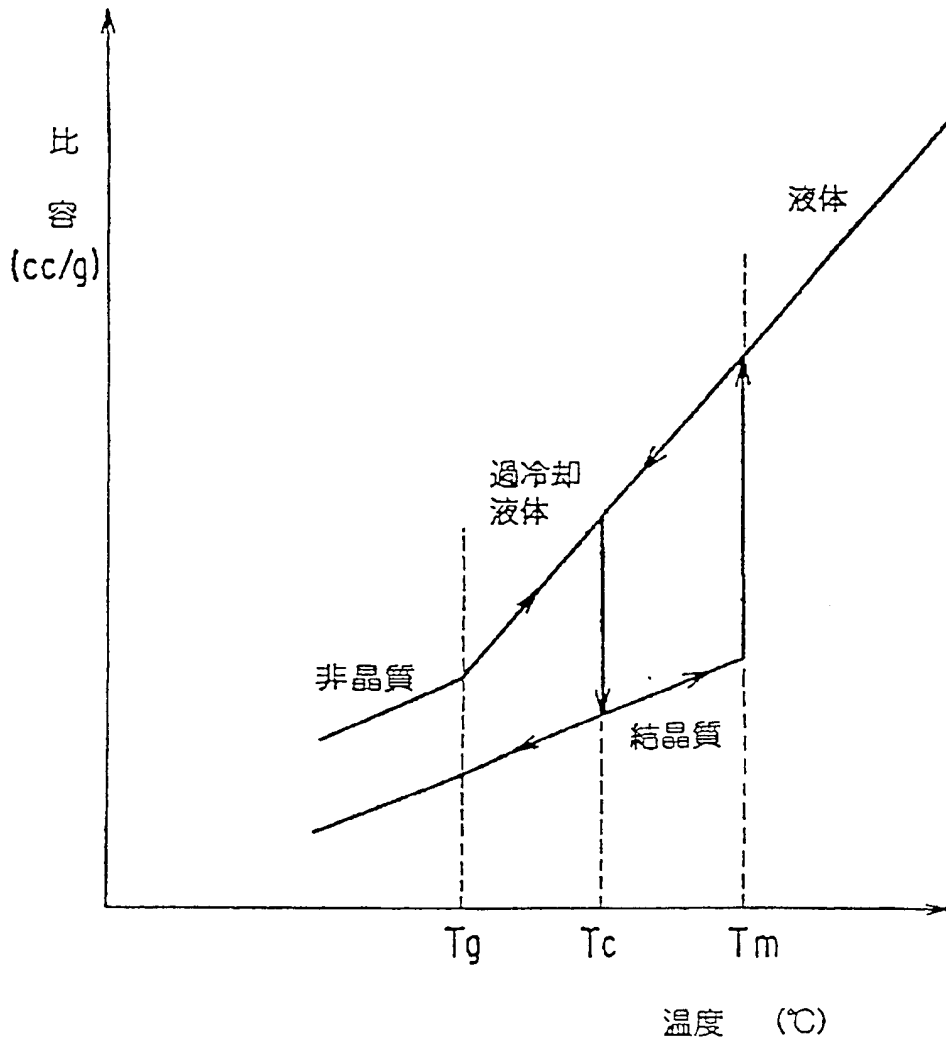


图 1

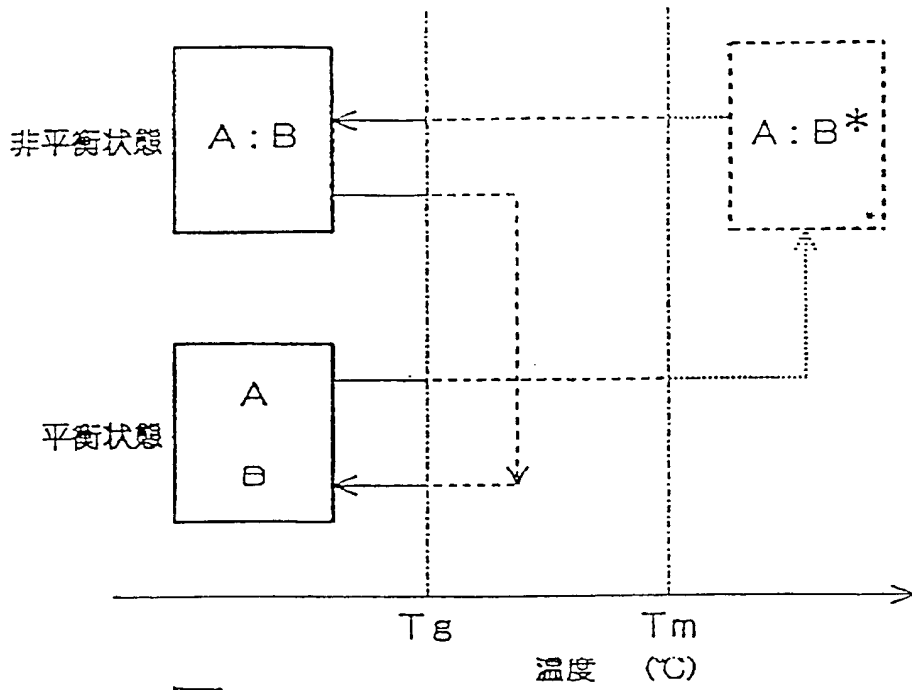


图 2

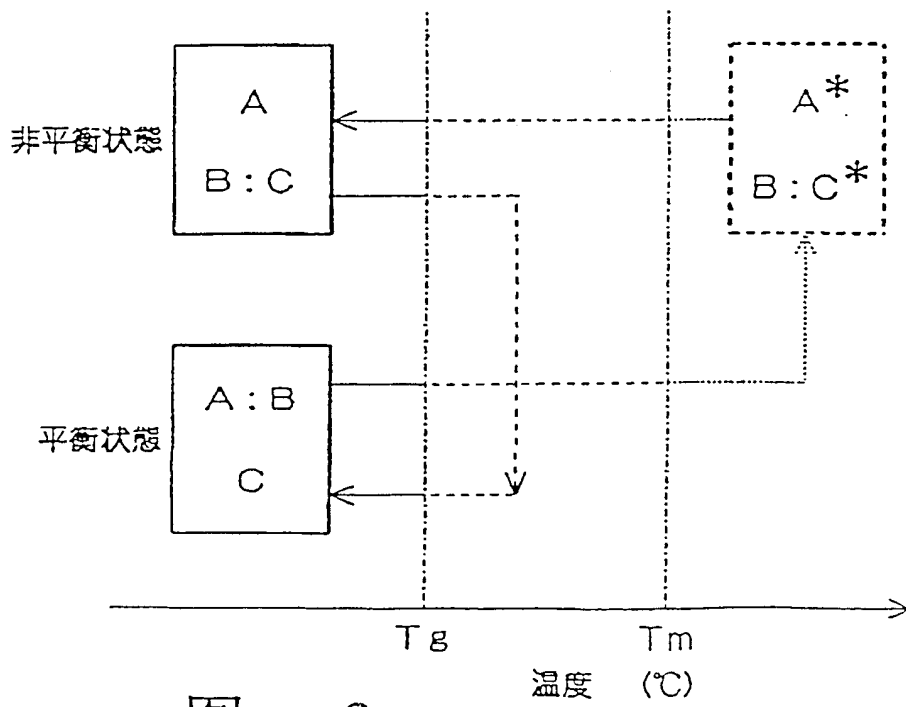


图 3

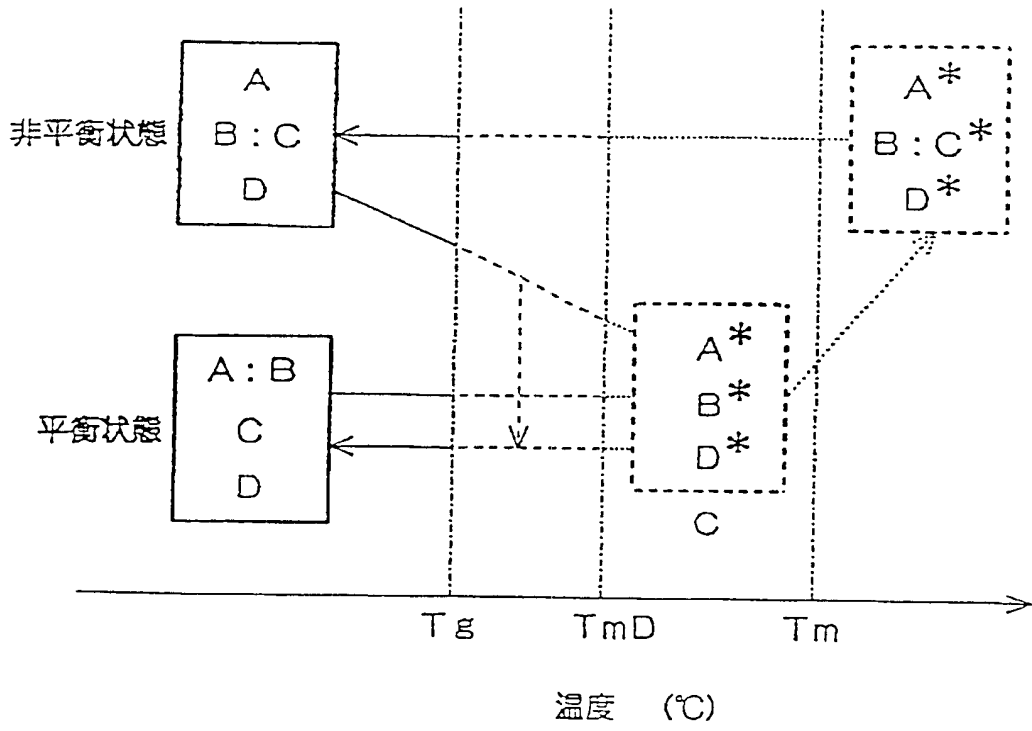


图 4

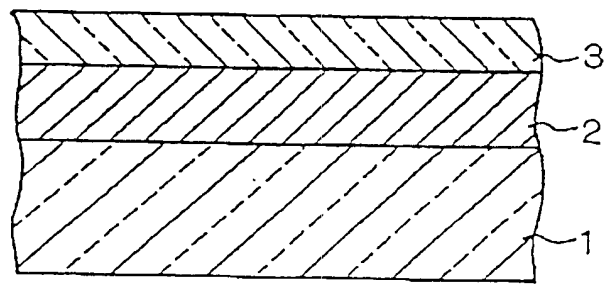


图 5