[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B41M 5/30 (2006.01)
C07C 39/15 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02819186.2

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1290715C

[22] 申请日 2002.9.27 [21] 申请号 02819186.2
[30] 优先权
[32] 2001.9.27 [33] JP [31] 298341/2001
[86] 国际申请 PCT/JP2002/010015 2002.9.27
[87] 国际公布 WO2003/029017 日 2003.4.10
[85] 进入国家阶段日期 2004.3.29
[73] 专利权人 株式会社 API
地址 日本大阪府
共同专利权人 日本制纸株式会社
[72] 发明人 须贺守 铃木香织 大森隆志 伊达隆
审查员 王昉杰

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 程金山

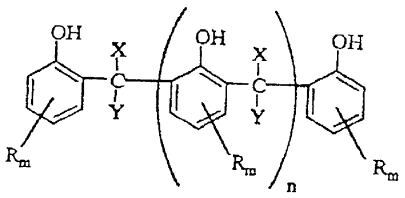
权利要求书 1 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

用于热记录材料的显影剂和热记录材料

[57] 摘要

用于热记录材料的显影剂含缩合组合物，其含式(1)表示的缩合物，其中 R 是氢原子，羟基，具有 1－5 个碳原子的低级烷基，具有 1－5 个碳原子的烷氧基，芳基或芳烷基，带 m 的 R 可相同或不同，m 是 0－3 的整数，X 和 Y 每个是氢原子，烷基或芳基，只要 X 和 Y 的至少一个是烷基或芳基，和 n 是 0－3 的整数，其中 n＝0 的具有两个核的缩合物，或含其中 n＝0 的具有两个核的缩合物(作为主要组分)和至少一种其中 n＝1－3(3－5 个核的缩合物)所述结构式表示的缩合物的缩合组合物。 显影剂和碱性染料(优选还与敏化剂)一起施于热记录材料的热－着色层。 显影剂能识别热记录材料，其能提高颜色密度，在记录图像和非图像区域保存稳定性方面优异，并满足高灵敏度需求。

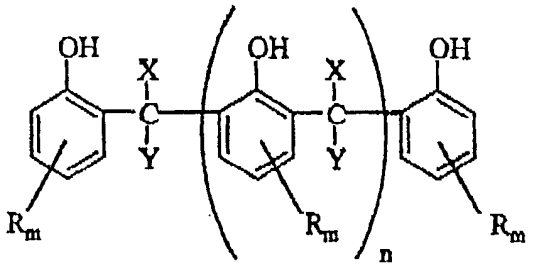


(1)

1．一种用于热记录材料的显影剂，其包含：

由当 n=0 时结构式(1)表示的具有两个核的缩合物组成的缩合组合物；或者

包括作为主要组分的当 n=0 时结构式(1)表示的具有两个核的缩合物和至少一种当 n=1-3（3-5 个核的缩合物）时结构式(1)表示的缩合物的缩合组合物，



(1)

其中

R是氢原子，羟基，具有1－5个碳原子的低级烷基，具有1－5个碳原子的烷氧基，芳基或芳烷基，

带m的R可以相同或不同，m是0－3的整数，

X和Y每个是氢原子，烷基或芳基，只要X和Y的至少一个是烷基或芳基，和

n是0－3的整数。

2．权利要求1的用于热记录材料的显影剂，其是包含含有40－98％比例的当n=0时结构式(1)表示的具有两个核的缩合物的缩合组合物。

3．权利要求1或2的用于热记录材料的显影剂，其中所述缩合物具有羟基，具有1－5个碳原子的低级烷基，具有1－5个碳原子的烷氧基，在酚基的羟基的对位的芳基或芳烷基。

4．一种热记录材料，其包含热-着色层，所述热-着色层包含权利要求1－3任一项的显影剂和碱性染料。

5．权利要求4的热记录材料，其中所述热-着色层还包含一种或多种敏化剂。

用于热记录材料的显影剂和热记录材料

技术领域

本发明涉及用于热记录材料的显影剂和热记录材料。更具体地，本发明涉及用于热记录材料的显影剂和使用所述显影剂的热记录材料，所述显影剂包含通过使取代的酚与酮化合物或醛化合物反应而获得的缩合物或缩合组合物。

背景技术

一般来说，热记录材料通过将涂布液体施用到载体如纸，塑料膜等以形成热着色层而得到，其中涂布液体如下得到：通过研磨和分散碱性染料(在环境温度下无色或浅色)和有机显影剂得到各自的微细颗粒，将它们混合并将粘结剂、填料、敏化剂、润滑剂、其它添加剂等加入到混合物中。通过用热头、热笔、激光等加热，提供了一种显色的彩色记录。这种记录方法的基本原理被认为是染料在电子给予性染料与有机显影剂的化学接触时出现颜色的变化。这种记录方法(即热记录方法)的特征在于，与常规实际使用的其它记录方法相比，无需复杂的处理如显影、定影等，它可使用相对经济和简单的装置在短时间内记录，无需保养，在记录过程中没有噪音，且所得颜色非常清晰，因此已经广泛用作计算机输出、电子计算器等的打印机、医疗测量的记录器、传真、自动售票机、标号字段（label fields）、复印机等的记录材料。随着近年来不断提供多用途和高性能类型的这些装置，已经需要更高品质的热记录材料。对于装置的高速记录和微型化，例如，记录装置的热头的热能量往往变得非常小，且为此使用的热记录材料需要具有足够的颜色密度，这样甚至以非常小的能量即可提供高密度和清晰的彩色图像。

为了满足这些要求，已经提出各种具有酚式羟基的化合物作为显影剂，例如，公开于JP-B-40-9309，JP-B-43-4160，JP-B-45-14039，JP-B-

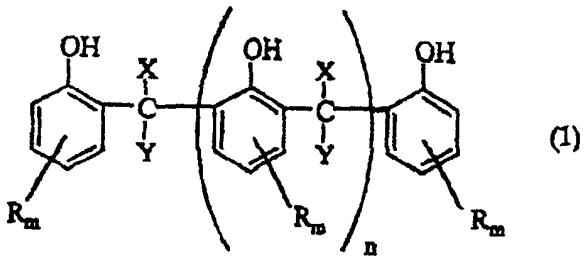
51-29830，JP-A-56-144193等。通常，双酚化合物、4-羟基苯甲酸酯等已单独或其几种结合进行实际使用。但诸如这些的常规材料伴随有如下问题：例如，低热响应，通过高速度记录获得的不足的颜色密度，不一致的颜色密度，在记录之后彩色图像密度的时程变化，在保存过程中非图像部分（背景）的变色，所谓起霜(blooming)的白色粉末在表面上的沉淀，再印刷能力的下降等。JP-A-9-278695，JP-A-2001-96926等近来还已经公开了一种使用三苯酚化合物作为显影剂或抗褪色剂的方法，但使用这种化合物不能产生足够的颜色密度。尽管JP-A-58-181686公开了一种使用二酚化合物作为显影剂的方法，但该出版物所描述的方法不能提供足够的灵敏度并且在记录图像的稳定性如耐热性、防潮性、耐气候性等方面不足。将敏化剂或稳定剂与酚显影剂一起添加的方法也被公知为解决这类问题的方法。然而，尽管灵敏度通常变高，但取决于敏化剂（稳定剂）的种类和混合比会出现问题，因为非图像区域被退色（背景的颜色被加重）并且记录图像和非图像部分的保存稳定性（耐热性，耐潮性，耐气候性）未充分改善等。

考虑到上述情形，本发明的目的是提供一种用于热记录材料的显影剂和使用所述显影剂的热记录材料，所述显影剂能识别热记录材料，所述热记录材料能提供高的彩色图像密度并在记录图像和非图像区域的保存稳定性（特别是耐热性和耐潮性）方面优异，同时满足近来对于高灵敏度的需求。

发明内容

作为试图实现上述目的的深入研究的结果，本发明人已经发现通过使用具有两个核并包含特定取代的酚和醛或酮化合物的缩合物作为热记录材料的显影剂，可显著提高热记录材料的记录图像和非图像区域的灵敏度，颜色密度和保存稳定性，并且发现，同时使用另外包含给定量的至少一种具有3－5个核的缩合物的缩合组合物和具有两个核的缩合物显著增强改善效果，这导致完成了本发明。

因此，本发明涉及(1)用于热记录材料的显影剂，其包含缩合组合物，所述组合物包含式(1)表示的缩合物：



(1)

其中

R是氢原子，羟基，具有1－5个碳原子的低级烷基，具有1－5个碳原子的烷氧基，芳基或芳烷基，

带m的R可以相同或不同，m是0－3的整数，

X和Y每个是氢原子，烷基或芳基，只要X和Y的至少一个是烷基或芳基，和

n是0－3的整数，

其中 n=0 的具有两个核的缩合物，或包含其中 n=0 的作为主要组分的具有两个核的缩合物和至少一种其中 n=1－3 的该式表示的缩合物（3－5核缩合物）的缩合组合物，

(2)上述(1)的用于热记录材料的显影剂，其是一种包含 40－98％比例的其中 n=0 的具有两个核的缩合物的缩合组合物，

(3) 上述(1)或(2)的用于热记录材料的显影剂，其中缩合物具有羟基，具有 1－5 个碳原子的低级烷基，具有 1－5 个碳原子的烷氧基，在酚基的羟基的对位的芳基或芳烷基，

(4)包含热-着色层的热记录材料，所述热-着色层包含上述(1)-(3)任一项的显影剂和碱性染料，和

(5)上述(4)的热记录材料，其中热-着色层还包含一种或多种敏化剂。

以下详细解释本发明。

在式(1)中，n是0－3的整数。m是0－3的整数，优选1－3，更优选1。当m是2或3时，带m的R可以相同或不同。当m是1－3时，R优选被键接到酚基团的羟基的间位或对位，更优选酚基团的羟基的对位上。带m的R每

个表示氢原子，羟基，具有1-5个碳原子的烷基，具有1-5个碳原子的烷氧基，芳基或芳烷基，优选具有1-5个碳原子的烷基或芳烷基，特别优选具有1－5个碳原子的烷基。上述具有1－5个碳原子的烷基的实例为甲基，乙基，丙基，异丙基，叔-丁基，叔-戊基等，优选甲基和叔-丁基。上述具有1－5个碳原子的烷氧基优选具有1－4个碳原子。上述具有1－4个碳原子的烷氧基的实例为甲氧基，乙氧基，丙氧基，异丙氧基，丁氧基，叔-丁氧基等，优选甲氧基。上述芳基的实例是苯基，甲苯基，萘基等，优选苯基。上述芳烷基的实例是枯基，α-甲基苄基等。

另外，在结构式中，X和Y每个表示氢原子，烷基或芳基，和X和Y的至少一种是烷基或芳基。优选X和Y的一个是氢原子，另一个是烷基或芳基（特别优选另一个是烷基）。上述烷基优选具有1－5个碳原子，特别优选1－4个碳原子，实例是甲基，乙基，丙基，异丙基等。上述芳基的实例是苯基，甲苯基，萘基等，优选是苯基。

具有两个核的缩合物，其由式(1)表示（即，其中n=0的结构式的缩合物），其具体实例是2,2'-亚乙基双酚，2,2'-亚乙基双(4-羟基酚)，2,2'-亚乙基双(5-羟基酚)，2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)，2,2'-亚乙基双(5-甲基酚)，2,2'-亚乙基双(4-乙基酚)，2,2'-亚乙基双(5-乙基酚)，2,2'-亚乙基双(4-丙基酚)，2,2'-亚乙基双(4-异丙基酚)，2,2'-亚乙基双(5-异丙基酚)，2,2'-亚乙基双(4-叔-丁基酚)，2,2'-亚乙基双(5-叔-丁基酚)，2,2'-亚乙基双(4-叔-戊基酚)，2,2'-亚乙基双(4-甲氧基酚)，2,2'-亚乙基双(5-甲氧基酚)，2,2'-亚乙基双(4-苯基酚)，2,2'-亚乙基双(5-苯基酚)，2,2'-亚乙基双(4-枯基酚)，2,2'-亚乙基双[4-(α-甲基苄基)酚]，2,2'-亚丁基双酚，2,2'-亚丁基双(4-羟基酚)，2,2'-亚丁基双(5-羟基酚)，2,2'-亚丁基双(4-甲基酚)，2,2'-亚丁基双(5-甲基酚)，2,2'-亚丁基双(4-乙基酚)，2,2'-亚丁基双(5-乙基酚)，2,2'-亚丁基双(4-丙基酚)，2,2'-亚丁基双(4-异丙基酚)，2,2'-亚丁基双(5-异丙基酚)，2,2'-亚丁基双(4-叔-丁基酚)，2,2'-亚丁基双(5-叔-丁基酚)，2,2'-亚丁基双(4-叔-戊基酚)，2,2'-亚丁基双(4-甲氧基酚)，2,2'-亚丁基双(5-甲氧基酚)，2,2'-亚丁基双(4-苯基酚)，2,2'-亚丁基双(5-苯基酚)，2,2'-亚丁基双(4-枯基酚)，2,2'-亚丁基双[4-(α-甲基苄基)酚]，2,2'-(苯基亚甲基)双酚，2,2'-(苯基亚甲基)双(4-羟基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(5-羟基酚)，2,2'-(苯基亚甲

基)双(4-甲基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(5-甲基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(4-乙基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(5-乙基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(4-丙基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(4-异丙基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(5-异丙基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(4-叔-丁基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(5-叔-丁基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(4-叔-戊基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(4-甲氧基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(5-甲氧基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(4-苯基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(5-苯基酚)，2,2'-(苯基亚甲基)双(4-枯基酚)，2,2[4-(α-甲基苄基)'-(苯基亚甲基)双酚]。

其中，优选2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)，2,2'-亚乙基双(叔-丁基酚)，2,2'-亚乙基双(4-枯基酚)和2,2'-亚丁基双(4-甲基酚)，2,2'-亚丁基双(叔-丁基酚)，2,2'-亚丁基双(4-枯基酚)。

具有3－5个核、由式(1)表示的缩合物（即，其中n＝1－3的结构式的缩合物）的实例包括相应于为上述具有两个核的缩合物例举的化合物的化合物。

本发明的用于热记录材料的显影剂（下文也简单表示为“显影剂”）包含一种缩合组合物，其含有由式(1)表示的缩合物中的具有两个核的缩合物，或主要地含有具有两个核的缩合物且还含有至少一种具有3－5个核的缩合物。在缩合组合物中“至少一种具有3－5个核的缩合物”表示单独1种（具有3个核的缩合物），两种（具有3个核的缩合物和具有4个核的缩合物）或3种（具有3个核的缩合物，具有4个核的缩合物和具有5个核的缩合物）。“主要含有具有2个核的缩合物”表示在组成缩合物组合物的缩合物中具有2个核的缩合物的比率是最高的。

本发明显影剂的优选实施方案是缩合物组合物，因为与由具有两个核的缩合物组成的显影剂相比，它实现了记录图像的更高的颜色密度和更出色的保存稳定性。另外，缩合组合物优选具有一种组合物，其中具有两个核的缩合物的含量是40－98％（其余是至少一种具有3－5个核的缩合物），和具有两个核的缩合物的含量少于40％（至少一种具有3－5个核的缩合物的含量超过60％）和具有两个核的缩合物的含量超过98％（至少一种具有3－5个核的缩合物的含量少于2％）使得难以实现这种显著的改善效果。缩合组合物的更优选的组合物中具有2个核的缩合物的含量为

50－98%（至少一种具有3－5个核的缩合物的含量为2－50%），特别优选的组合物中具有2个核的缩合物的含量为60－95%（至少一种具有3－5个核的缩合物的含量为5－40%）。

注意本说明书和权利要求书中的“%”表示在高效液相色谱分析结果中的 “面积(area)%”。

本发明的用于热记录材料的显影剂可通过已知的合成方法容易地生产，所述方法包含，例如，在存在酸性催化剂（例如，盐酸，对-甲苯磺酸等）的条件下，使取代的酚与酮化合物或甲醛化合物反应等。在对反应惰性的合适的有机溶剂中，在0－150℃的反应温度下进行反应几小时至几十小时，所述溶剂可溶解起始材料和反应产物，这些溶剂例如为水，甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，乙腈，甲苯，氯仿，二乙醚，N,N-二甲基乙酰胺，苯，氯苯，二氯苯，二乙酮，乙基甲基酮，丙酮，四氢呋喃等。反应后，通过蒸馏去除未反应的取代的酚，可以高产率获得目的缩合物或缩合组合物。另外，通过再次结晶以这种方式在合适的溶剂中获得的缩合物或缩合组合物，也可获得具有高纯度的缩合物或缩合组合物。

上述取代的酚的具体实例包括苯酚，儿茶酚，间苯二酚，氢醌，对-甲酚，间-甲酚，邻-甲酚，对-乙基酚，间-乙基酚，邻-乙基酚，对-丙基酚，邻-丙基酚，对-异丙基酚，间-异丙基酚，邻-异丙基酚，对-叔-丁基酚，间-叔-丁基酚，邻-叔-丁基酚，对-叔-戊基酚，对-甲氧基酚，间-甲氧基酚，邻-甲氧基酚，对-苯基酚，间-苯基酚，邻-苯基酚，对-枯基酚，对-(α-甲基苄基)酚，邻-(α-甲基苄基)酚等。优选具有至少一个未取代的邻-位的对-位取代的酚，其中，特别优选对-甲酚，对-乙基酚和对-叔-丁基酚，特别优选对-甲酚和对-叔-丁基酚。

酮化合物和醛化合物的具体实例包括，例如，二甲酮，二乙酮，乙基甲基酮，甲基异丁酮，苯甲醛等。

本发明的热记录材料包含热-着色层并且常通过在载体上形成热-着色层而构成，所述热-着色层包含上述解释的本发明的显影剂和碱性染料。

在本发明的热记录材料中，将被包含在热-着色层中的碱性染料可以是在热记录材料领域中已知的和使用的任何无色至浅色的碱性染料，并不特别限制。优选无色染料(leucodye)例如三苯甲烷，荧烷（fluoran），芴，

二乙烯基无色染料等，特别优选荧烷无色染料，和最优选苯胺基荧烷无色染料。碱性染料可单独使用或它们的两种或多种结合使用。

以下给出碱性染料的具体实例。

<三苯甲烷无色染料>

3,3-二(对-二甲基氨基苯基)-6-二甲基氨基2-苯并[c]呋喃酮

3,3-二(对-二甲基氨基苯基)2-苯并[c]呋喃酮

<荧烷无色染料>

3-二乙氨基-6-甲基荧烷

3-二乙氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷

3-二乙氨基-6-甲基-7-(邻,对-二甲基苯胺基)荧烷

3-二乙氨基-6-甲基-7-氯荧烷

3-二乙氨基-6-甲基-7-(间-三氟甲基苯胺基)荧烷

3-二乙氨基-6-甲基-7-(邻-氯苯胺基)荧烷

3-二乙氨基-6-甲基-7-(对-氯苯胺基)荧烷

3-二乙氨基-6-甲基-7-(邻-氟苯胺基)荧烷

3-二乙氨基-6-甲基-7-(间-甲基苯胺基)荧烷

3-二乙氨基-6-氯-7-甲基荧烷

3-二乙氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷

3-二乙氨基-6-氯-7-对-甲基苯胺基荧烷

3-二乙氨基-7-甲基荧烷

3-二乙氨基-7-氯荧烷

3-二乙氨基-7-(间-三氟甲基苯胺基)荧烷

3-二乙氨基-7-(邻-氯苯胺基)荧烷

3-二乙氨基-7-(对-氯苯胺基)荧烷

3-二乙氨基-7-(邻-氟苯胺基)荧烷

3-二乙氨基-苯并[a]荧烷

3-二乙氨基-苯并[c]荧烷

3-二丁基氨基-6-甲基荧烷

3-二丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷

3-二丁基氨基-6-甲基-7-(邻，对-二甲基苯胺基)荧烷

3-二丁基氨基-6-甲基-7-(邻-氯苯胺基)荧烷

3-二丁基氨基-6-甲基-7-(对-氯苯胺基)荧烷

3-二丁基氨基-6-甲基-7-(邻-氟苯胺基)荧烷

3-二丁基氨基-6-甲基-7-(间-三氟甲基苯胺基)荧烷

3-二丁基氨基-6-甲基-7-氯荧烷

3-二丁基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷

3-二丁基氨基-6-甲基-7-对-甲基苯胺基荧烷

3-二丁基氨基-7-(邻-氯苯胺基)荧烷

3-二丁基氨基-7-(邻-氟苯胺基)荧烷

3-二-正-戊基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷

3-二-正-戊基氨基-6-甲基-7-(对-氯苯胺基)荧烷

3-二-正-戊基氨基-7-(间-三氟甲基苯胺基)荧烷

3-二-正-戊基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷

3-二-正-戊基氨基-7-(对-氯苯胺基)荧烷

3-(N-乙基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷

3-(N-乙基-对-甲苯氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷

3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷

3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-氯-7-苯胺基荧烷

3-(N-乙基-N-四氢糠基(tetrahydrofrufuryl)氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷

3-(N-乙基-N-异丁基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷

<芴无色染料>

3,6,6'-三(二甲基氨基)螺[芴-9,3'-2-苯并[c]呋喃酮]

3,6,6'-三(二乙基氨基)螺[芴-9,3'-2-苯并[c]呋喃酮]

<二乙烯基无色染料>

3,3-二[2-(对-二甲基氨基苯基)-2-(对-甲氧基苯基)乙烯基]-4,5,6,7-四溴2-苯并[c]呋喃酮

3,3-二[2-(对-二甲基氨基苯基)-2-(对-甲氧基苯基)乙烯基]-4,5,6,7-四氯2-苯并[c]呋喃酮

3,3-二[1,1-二(4-吡咯烷苯基)亚乙-2-基]-4,5,6,7-四溴2-苯并[c]呋喃酮

3,3-二[1-(4-甲氧基苯基)-1-(4-吡咯烷苯基)亚乙-2-基]-4,5,6,7-四氯2-苯

并[c]呋喃酮

<其它碱性染料>

3-(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)-4-氮杂2-苯并[c]呋喃酮

3-(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-辛基-2-甲基吲哚-3-基)-4-氮杂2-苯并[c]呋喃酮

3-(4-环己基乙基氨基-2-甲氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)-4-氮杂2-苯并[c]呋喃酮

3,3-二(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)2-苯并[c]呋喃酮

3,6-二(二乙氨基)荧烷-γ-(3'-硝基)苯胺基内酰胺

3,6-二(二乙氨基)荧烷-γ-(4'-硝基)苯胺基内酰胺

1,1-二[2',2',2'',2''-四-(对-二甲基氨基苯基)乙烯基]-2,2-二腈乙烷

1,1-二[2',2',2'',2''-四-(对-二甲基氨基苯基)乙烯基]-2-β-萘甲酰基乙烷

1,1-二[2',2',2'',2''-四-(对-二甲基氨基苯基)乙烯基]-2,2-二乙酰基乙烷

二[2,2,2',2'-四-(对-二甲基氨基苯基)乙烯基]-甲基丙二酸二甲酯。

本发明的热记录材料的热-着色层优选包含敏化剂及本发明的显影剂和碱性染料。作为这类敏化剂，可以无限制地使用热记录材料领域中已知的敏化剂。例如，可以提及硬脂酸酰胺，棕榈酸酰胺，甲氧基羰基-N-硬脂酸苯甲酰胺，N-苯甲酰基硬脂酸酰胺，N-二十酸酰胺，亚乙基二硬脂酸酰胺，山嵛酸酰胺，亚甲基二硬脂酸酰胺，羟甲基酰胺，N-羟甲基硬脂酸酰胺，对苯二甲酸二苄酯，对苯二甲酸二甲酯，对苯二甲酸二辛酯，对-苄氧基苯甲酸苄酯，1-羟基-2-萘甲酸苯酯，草酸二苄酯，二-对-甲苄基草酸酯，草酸-二-对-氯苄基，2-萘基苄基醚，对-苄基联苯，4-联苯-对-甲苯基醚，二(对-甲氧基苯氧基乙基)醚，1,2-二(3-甲基苯氧基)乙烷，1,2-二(4-甲基苯氧基)乙烷，1,2-二(4-甲氧基苯氧基)乙烷，1,2-二(4-氯苯氧基)乙烷，1,2-二苯氧基乙烷，1-(4-甲氧基苯氧基)-2-(2-甲基苯氧基)乙烷，对-甲基硫代苯基苄基醚，1,4-二(苯基硫代)丁烷，对-乙酰甲苯胺，对-乙酰乙氧基苯胺（p-acetophenetidide），N-乙酰乙酰基-对-甲苯胺，二(β-联苯乙氧基)苯，对-二(乙烯氧基乙氧基)苯，1-异丙基苯基-2-苯基乙烷，1,2-二(苯氧基甲基)苯，对-甲苯磺酰胺，邻-甲苯磺酰胺，二-对-甲苯基碳

酸酯，苯基-α-萘基碳酸酯，二苯基砜等。其中，优选对-苄氧基苯甲酸苄酯，硬脂酸酰胺，亚乙基二硬脂酸酰胺，二-对-甲基苄基草酸酯，二-对-氯苄基草酸酯，2-萘基苄基醚，对-苄基联苯，4-联苯-对-甲苯基醚，1,2-二(3-甲基苯氧基)乙烷，1,2-二(苯氧基甲基)苯和二苯基砜，特别优选对-苄氧基苯甲酸苄酯，二-对-甲基苄基草酸酯，2-萘基苄基醚，对-苄基联苯，4-联苯-对-甲苯基醚，1,2-二(3-甲基苯氧基)乙烷，1,2-二(苯氧基甲基)苯和二苯基砜。可以使用这些敏化剂的一种或多种。

本发明热记录材料的热-着色层可以包含不致削弱本发明效果的常规已知的有机显影剂。这类有机显影剂的实例包括4-羟基苯甲酸酯，4-羟基邻苯二甲酸二酯，邻苯二甲酸单酯，二(羟基苯基)硫化物，4-羟基苯基芳基砜(如，4-(4-丙氧基-苯磺酰基)酚，4-(4-异丙氧基-苯磺酰基)酚等)，4-羟基苯基芳基磺酸酯，1,3-二[2-(羟基苯基)-2-丙基]苯，4-羟基苯甲酰基氧基苯甲酸酯，双酚砜等。可以使用这些有机显影剂的一种或多种。

如果需要，无机或有机填料例如硅石，碳酸钙，高岭土，煅烧高岭土，硅藻土，滑石，氧化钛，氧化锌，氢氧化铝，聚苯乙烯树脂，脲-甲醛水树脂，苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物，苯乙烯-丁二烯共聚物，中空的塑料颜料等；稳定剂例如对-硝基苯甲酸金属盐（Ca, Zn），单邻苯二甲酸苄酯金属盐（Ca, Zn）等；表面活性剂如脂肪酸金属盐等；润滑剂例如蜡等；二苯酮或三唑紫外线吸收剂；防水剂例如glyoxal resistance；分散剂；消泡剂等可被添加到热-着色层中。

在本发明中，本发明的显影剂，碱性染料，敏化剂和其它添加剂（其如果需要时被添加）被分散在粘合剂的溶液或粘合剂的乳剂或其中包含糊状粘合剂的分散体中以得到涂布液体，将得到的液体施用到载体上并干燥形成热着色层。对于每种材料，优选制备含所述材料和粘合剂的分散体液体，并配制（混合）每种材料的分散体以最终得到涂布液体。另外，在涂布液体的制备过程中，还优选使用研磨机例如球磨机，超微研磨机，砂磨机等或合适的乳化装置处理显影剂，碱性染料，敏化剂和其它需要的添加剂，以实现不超过几微米的细微颗粒大小（具体地，平均颗粒大小不超过3.0微米，优选0.5-1.0微米）。此处的平均颗粒大小是通过Mastersizer测得的测量值。

在本发明中使用的粘合剂的实例包括具有200-1900聚合度的完全皂化的聚乙烯醇，部分皂化的聚乙烯醇，羧基变性的聚乙烯醇，酰胺变性的聚乙烯醇，磺酸变性的聚乙烯醇，缩丁醛变性的聚乙烯醇，其它变性的聚乙烯醇，羟乙基纤维素，甲基纤维素，羧甲基纤维素，苯乙烯-马来酸酐共聚物，苯乙烯-丁二烯共聚物和纤维素衍生物如乙基纤维素和乙酰基纤维素，聚氯乙烯，聚乙酸乙烯酯，聚丙烯酰胺，聚丙烯酸酯，聚乙烯基缩丁醛聚苯乙烯和其共聚物，聚酰胺树脂，硅氧烷树脂，石油树脂，萜烯树脂，酮树脂，氧茚(cumarone)树脂等。这些聚合物可根据所要求的品质单独或其两种或多种结合使用。它们可溶解在溶剂如水，醇，酮，酯，烃等中，或以糊状乳化或分散在水或其它介质中并使用。

在本发明中，不特别限制每种材料例如显影剂，碱性染料，敏化剂，粘合剂，填料等用于热-着色层的使用量。通常，优选每1重量份碱性染料1－8重量份（优选1－4重量份）的显影剂， 1－8重量份（优选1－4重量份）的敏化剂和1－20重量份（优选1－10重量份）的填料。以全部固体含量的约10－25重量％的量适当添加粘合剂。

作为热-着色层的载体，可以使用纸，回收纸，合成纸，塑料膜，发泡塑料薄膜，无纺织物，金属箔等，且也可使用结合这些的复合片材。

热-着色层在载体上存在（固体的附着量）的量优选为载体的每个表面1－10 g/m^2，特别优选2－8 g/m^2。

另外，在本发明的热记录材料中，保存能力可通过在热着色层上形成由包含有机填料的聚合物制成的保护涂层等而增强。另外，保存能力和灵敏度可通过在热着色层之下形成包含有机和/或无机填料的底涂层而增强。

实施例

通过参考实施例和比较例详细解释本发明，它们不应被解释为限制本发明。在该解释中，“份”是指“重量份”。另外，含80％的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)的缩合组合物和含70％的2,2'-亚乙基双(4-叔-丁基酚)的缩合组合物的组合物如下描述。

含80％的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)的缩合物组合物

2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)：2,6-双[1-(2-羟基-5-甲基苯基)乙基]-4-甲基酚：

2,2'-亚乙基双[6-[1-(2-羟基-5-甲基苯基)乙基]-4-甲基酚]＝80：9：11

含70％的2,2'-亚乙基双(4-叔-丁基酚) 的缩合物组合物

2,2'-亚乙基双(4-叔-丁基酚)：2,6-双[1-(2-羟基-5-叔-丁基苯基)乙基]-4-叔-丁基酚：2,2'-亚乙基双[6-[1-(2-羟基-5-叔-丁基苯基)乙基]-4-叔-丁基酚] ：2,6-双[1-[2-羟基-3-[1-(2-羟基-5-叔-丁基苯基)乙基]-5-叔-丁基苯基]乙基]-4-叔-丁基酚＝70：16：12：2

[实施例1]

液体A（显影剂分散体）

2,2'-亚乙基双(4-甲基酚	6.0 份
10％聚乙烯醇水溶液	18.8 份
水	11.2份

液体B（敏化剂分散体）

二苯基砜	4.0 份
10％聚乙烯醇水溶液	12.5 份
水	7.5 份

液体C(染料分散体)

3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷	2.0 份
10％聚乙烯醇水溶液	4.6 份
水	2.6 份

将上述液体A，液体B和液体C通过砂磨机进行研磨处理，直至显影剂、敏化剂和染料每个都具有1.0微米的平均颗粒大小，处理后将液体A，液体B和液体C以下述比例混合，以得到涂布液体。

液体A(显影剂分散体)	36.0 份
液体B(敏化剂分散体)	24.0 份
液体C(染料分散体)	9.2 份
高岭土粘土(50％分散体)	12.0 份

将上述提及的涂布液体以6.0 g/m^2涂布量施用到具有50 g/m^2基重的基

纸一侧并在室温下干燥24 小时。该片材用高度蚜光机处理至500-600 sec平滑度，得到热记录材料。本文的涂覆量是指在干燥之后粘附到载体上的固体的量。

[实施例2]

按照实施例1的相同方式，除了使用2-苄基氧基萘替代实施例1中用于液体B(敏化剂分散体)的二苯基砜，制备了一种热记录材料。

[实施例3]

按照实施例1的相同方式，除了使用包含80％的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)的缩合组合物替代用于实施例1中液体A(显影剂分散体)的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)，制备了一种热记录材料。

[实施例4]

按照实施例1的相同方式，除了使用包含80％的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)的缩合组合物替代用于实施例1中液体A(显影剂分散体)的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)和用1,2-双(苯氧基甲基)苯替代用于液体B（敏化剂分散体）的二苯基砜，制备了一种热记录材料。

[实施例5]

按照实施例1的相同方式，除了使用包含70％的2,2'-亚乙基双(4-叔-丁基酚)的缩合组合物替代用于实施例1中液体A(显影剂分散体)的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)，制备了一种热记录材料。

[实施例6]

按照实施例1的相同方式，除了使用包含70％的2,2'-亚乙基双(4-叔-丁基酚)的缩合组合物替代用于实施例1中液体A(显影剂分散体)的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)和用乙二醇二苯基醚替代用于液体B（敏化剂分散体）的二苯基砜，制备了一种热记录材料。

[实施例7]

按照实施例1的相同方式，除了使用2,2'-亚乙基双(4-枯基酚)替代用于实施例1中液体A(显影剂分散体液体)的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)，制备了一种热记录材料。

[实施例8]

按照实施例1的相同方式，除了使用2,2'-亚乙基双(4-枯基酚)替代用于实施例1中液体A(显影剂分散体)的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)和用1,2-双(3-甲基苯氧基)乙烷替代用于液体B（敏化剂分散体）的二苯基砜，制备了一种热记录材料。

[实施例9]

按照实施例1的相同方式，除了使用2,2'-亚丁基双(4-甲基酚)替代用于实施例1中液体A(显影剂分散体)的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)，制备了一种热记录材料。

[实施例10]

按照实施例1的相同方式，除了使用2,2'-亚丁基双(4-甲基酚)替代在实施例1中用于液体A(显影剂分散体)的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)和用4-联苯-对-甲苯基醚替代用于液体B（敏化剂分散体）的二苯基砜，制备了一种热记录材料。

[实施例11]

按照实施例1的相同方式，除了使用2,2'-亚丁基双(4-叔-丁基酚)替代用于实施例1中液体A(显影剂分散体)的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)，制备了一种热记录材料。

[实施例12]

按照实施例1的相同方式，除了使用2,2'-亚丁基双(4-叔-丁基酚)替代在实施例1中用于液体A(显影剂分散体)的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)和用4-

联苯-对-甲苯基醚替代用于液体B（敏化剂分散体）的二苯基砜，制备了一种热记录材料。

[比较例1]

按照实施例1的相同方式，除了使用DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED制备的苯酚酚醛清漆树脂（Phenolite TD2090）替代实施例1中液体A(显影剂分散体)的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)和不使用液体B（敏化剂分散体）的二苯基砜，制备了一种热记录材料。

[比较例2]

按照实施例1的相同方式，除了使用DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED制备的苯酚酚醛清漆树脂（Phenolite TD2090）替代实施例1的液体A(显影剂分散体)的2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)，制备了一种热记录材料。

对在上述实施例1－12和比较例1和2中生产的热记录材料测试以下质量和性能。结果示于表1和2。在表中，上行中的数字表示记录区域的密度且下行中的数字表示非图像区域的密度。

[热记录能力试验(动态颜色密度)]

将所制的热记录材料使用由Ohkura Electric Co., Ltd.制造的TH-PMD(热印刷机，配有由Kyocera Corporation生产的热头)在0.38 mj/点的压印能量(impression energy)下进行印刷。记录区域的图像密度使用Macbeth光密度计(RD-914，使用Amber滤光器)测定。

[耐热性试验]

将在热记录能力试验中印刷的热记录材料在高温干燥环境中在60℃的试验温度下放置24小时，然后使用Macbeth光密度计测定记录区域和非图像区域的图像密度。

[防潮性试验]

将在热记录能力试验中印刷的热记录材料在40℃的试验温度和90％RH的环境中放置24小时，然后使用Macbeth光密度计测定记录区域和非图像区域的图像密度。

表1

	显影剂	敏化剂		颜色密度	耐热性	耐潮性
实施例1	2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)	二苯基砜	记录区域 非图像区域	1.20 0.09	0.97 0.10	0.91 0.07
实施例2	2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)	2-苄氧基萘	记录区域 非图像区域	1.27 0.08	0.84 0.09	0.89 0.06
实施例3	含80%2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)的缩合组合物	二苯基砜	记录区域 非图像区域	1.30 0.11	1.06 0.13	1.09 0.11
实施例4	含80%2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)的缩合组合物	1,2-双(苯氧基-甲基)苯	记录区域 非图像区域	1.40 0.11	1.02 0.12	1.10 0.11
实施例5	含70%2,2'-亚乙基双(4-叔-丁基酚)的缩合组合物	二苯基砜	记录区域 非图像区域	1.29 0.09	1.12 0.11	1.11 0.13
实施例6	含70%2,2'-亚乙基双(4-叔-丁基酚)的缩合组合物	乙二醇二苯基醚	记录区域 非图像区域	1.32 0.08	1.14 0.11	1.10 0.13
实施例7	2,2'-亚乙基双(4-枯基酚)	二苯基砜	记录区域 非图像区域	1.13 0.11	1.01 0.12	0.97 0.11
实施例8	2,2'-亚乙基双(4-枯基酚)	1,2-双(3-甲基-苯氧基)-乙烷	记录区域 非图像区域	1.32 0.11	0.95 0.13	0.96 0.10
实施例9	2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)	二苯基砜	记录区域 非图像区域	1.26 0.06	0.86 0.07	1.16 0.05
实施例10	2,2'-亚乙基双(4-甲基酚)	4-联苯-对甲苯基醚	记录区域 非图像区域	1.32 0.06	0.79 0.07	1.19 0.05
实施例11	2,2'-亚乙基双(4-叔-丁	二苯基砜	记录区域	1.32	1.04	1.03

从表1和2清楚可见，与使用苯酚酚醛清漆树脂用于显影剂的比较例1和2的热记录材料相比，使用如下显影剂制备的实施例1－12的热记录材料在保存稳定性（耐热性，耐潮性）方面是优异的，同时保持了高的动态颜色密度，所述显影剂包含由本发明的式(1)表示的缩合物，具有两个核的缩合物，或主要包含具有两个核的缩合物和还有至少一种具有3－5个核的缩合物的缩合组合物，和敏化剂。而且，在实施例中，包含作为显影剂的缩合组合物的热记录材料（实施例3－6）可提供记录图像的更高的颜色密度，和更优异的保存稳定性。

工业适用性

依照本发明，可以提供非常有用的热记录材料，所述热记录材料提供图像的高颜色密度并具有记录图像和非图像区域的优异的保存稳定性（特别是耐热性，耐潮性）。

本申请基于在日本提交的专利申请号2001－298341，其内容因此通过参考结合入本申请中。