



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99101701.3

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1104337C

[22] 申请日 1994.12.21 [21] 申请号 99101701.3

[28] 分案原申请号 94113270.6

[30] 优先权

[32] 1993.12.21 [33] JP [31] 321725/1993

[71] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 田边良满 中塚正胜 来田丈太郎

古屋政幸 长谷川清春 西村雄

[56] 参考文献

US4748259 1988.05.31 C07F3/06

US4929710 1990.05.29 C08G83/00

审查员 俞翰政

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

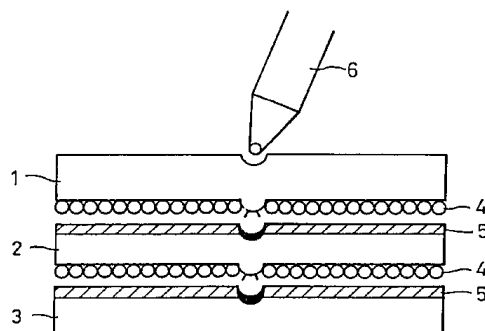
代理人 温宏艳

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 1 页

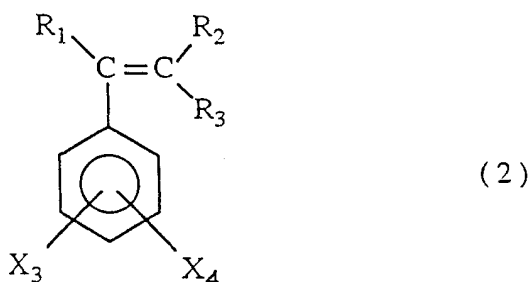
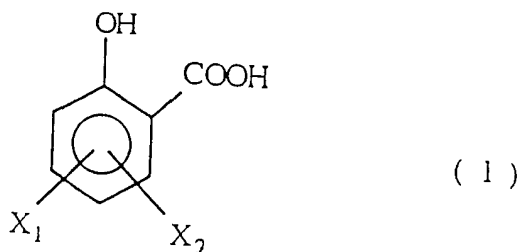
[54] 发明名称 含有水杨酸树脂的多价金属盐的水性分散体和显色片

[57] 摘要

本发明公开了水杨酸树脂的多价金属盐的制备方法,它包括以下步骤:于-20℃或更高温度但低于40℃的温度在硫酸存在下,将水杨酸或其衍生物与苯乙烯或其衍生物反应,然后使得到的反应产物与多价金属化合物反应;所述树脂的多价金属盐分散在水中的水性分散体;和使用该水杨酸树脂的多价金属盐的显色片。



1. 一种水性分散体，其中将水杨酸树脂的多价金属盐分散在水中，其中所述水杨酸树脂的多价金属盐是用包括以下步骤的制备方法制得的：于-20℃或更高的温度但低于 40℃的温度在硫酸存在下，在卤代烃溶剂存在下，将由式(1)所代表的水杨酸或其衍生物与由式(2)所表示的苯乙烯或其衍生物反应，所使用的硫酸的浓度为 90%重量或更高；然后使得到的反应产物与多价金属化合物反应，所述式(1)和(2)如下；



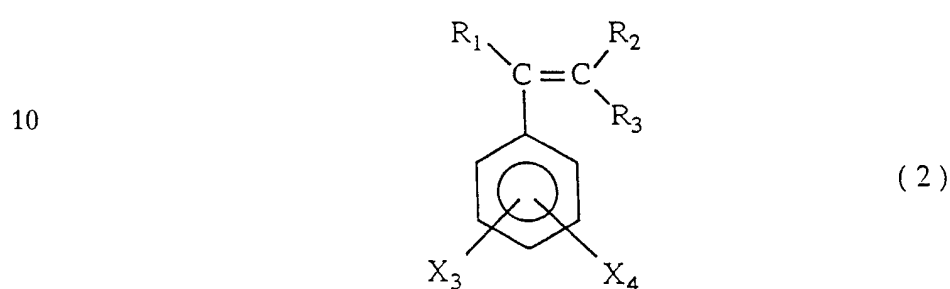
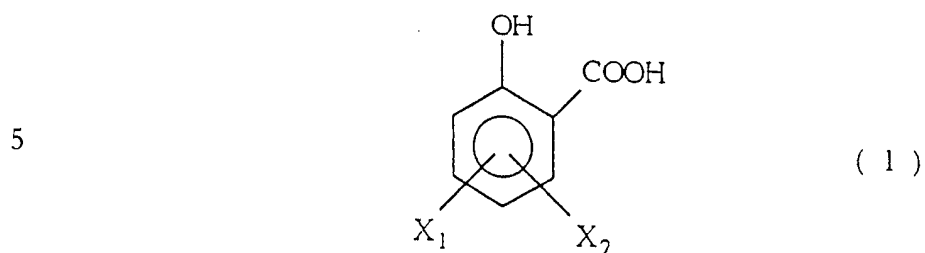
式中：

X_1 和 X_2 各自为氢原子、烷基、烷氧基或者卤原子；

R_1 、 R_2 和 R_3 各自为氢原子或烷基， X_3 和 X_4 各自为氢原子、烷基、烷氧基、芳烷基、芳基或卤原子。

2. 一种显色片，其中使用了水杨酸树脂的多价金属盐，其中所述水杨酸树脂的多价金属盐是用包括以下步骤的制备方法制得的：于-20℃或更高的温度但低于 40℃的温度在硫酸存在下，在卤代烃溶剂存在下，将由式(1)所代表的水杨酸或其衍生物与由式(2)所表示的

苯乙烯或其衍生物反应，所使用的硫酸的浓度为 90%重量或更高；
然后使得到的反应产物与多价金属化合物反应，所述式(1)和(2)如下；



式中：

- 15 X_1 和 X_2 各自为氢原子、烷基、烷氧基或者卤原子；
 R_1 、 R_2 和 R_3 各自为氢原子或烷基， X_3 和 X_4 各自为氢原子、烷基、
烷氧基、芳烷基、芳基或卤原子。

含有水杨酸树脂的多价金属盐的水性分散体和显色片

本申请是申请号为 94113270.6、申请日为 1994 年 12 月 21 日、发明名称为“水杨酸树脂的多价金属盐及其制备方法”的发明专利申请的分案申请。

本发明涉及可用作显色剂的水杨酸树脂的多价金属盐，以及所述树脂的多价金属盐的制备方法，所述显色剂可用于在压敏记录等之中使用的记录材料中。此外，本发明还涉及所述水杨酸树脂的多价金属盐分散在其中的水性分散体，和使用了所述树脂的多价金属盐的显色片。

人们知道水杨酸衍生物的金属盐可用作压敏记录的显色剂，以及迄今已公开的各种水杨酸衍生物及其金属盐的制备方法和使用方法。

1. 3,5-二取代的水杨酸衍生物已通过利用所谓 Kolbe-Schmitt 反应由相应的 2,4-二取代的苯酚衍生物和二氧化碳制得(日本专利公开说明书第 25174/1976 号和美国专利第 3983292 号)。但在该方法中，由苯酚制备 3,5-二取代的水杨酸衍生物需要两步，而且，对于二氧化碳的反应来说，必须有特定的高温高压设备，因此存在生产设备不便利的问题。此外，当将 3,5-二取代的水杨酸衍生物的金属盐例如 3,5-二(α-甲基苄基)水杨酸的锌盐用作压敏记录的显色剂时，存在着色图象(colored image)遇水消失的问题。

2. 另一个方法也是已知的，其中将 1mol 水杨酸与至少 2mol 苯基乙醇衍生物反应生成 4-[α-甲基苄基(α-甲基苄基)]水杨酸衍生物(日本专利公开说明书第 61110/1993 号和美国专利第 4754063 号)。

3. 已公开了 3,5-二(α-甲基苄基)水杨酸衍生物的多价金属盐和 4-[α-甲基苄基(α-甲基苄基)]水杨酸衍生物的多价金属盐制

备方法, 其中, 将1mol 水杨酸在芳族磺酸存在下与至少2mol 苯乙烯衍生物反应, 然后使生成的反应产物与无机酸或低级脂肪酸的多价金属盐反应(日本专利公开说明书第75736 /1993 号和美国专利第4748259 号) 。

当将用这些方法制得的4-[α - 甲基苄基(α - 甲基苄基)] 水杨酸的多价金属盐(例如锌盐) 用作压敏记录的显色剂时, 产生的着色图象的贮存稳定性差, 而且, 例如若遇水, 则麻烦的是, 该着色图象消失。

4. 还有一个方法已公开, 其中, 通过利用有机磺酸或无机酸作催化剂, 将水杨酸在脂肪酸存在下与苯乙烯化合物反应, 生成3,5-二(α - 甲基苄基) 水杨酸衍生物(日本专利申请公开第91043 /1990 号) 。

当将用这些方法制得的 3,5 -二(α - 甲基苄基) 水杨酸的多价金属盐(例如锌盐) 用作压敏记录的显色剂时, 产生的着色图象的贮存稳定性差, 而且, 如同上述情况例如若遇水, 则麻烦的是, 该着色图象消失。

5. 另有一公开的方法, 其中, 将水杨酸衍生物在酸催化剂存在下于40-170℃与苯乙烯衍生物反应, 然后使生成的反应产物与脂肪酸的金属盐反应, 生成聚合水杨酸树脂的金属盐(日本专利申请公开第112537 /1988 号和美国专利第4929710 号) 。然而用该方法制得的水杨酸树脂的金属盐常常着色不佳。此外, 当将用该方法制得的聚合水杨酸树脂的金属盐(例如锌盐) 用作压敏记录的显色剂时, 在分散时难于使锌盐成为细颗粒, 而且麻烦的是, 得到的分散体易于凝结。另外, 通过使用该得到的水杨酸树脂的多价金属盐可制得的用于压敏记录的显色片具有例如耐磨性差的缺点。这不适于作为压敏记录的显色剂。

6. 另外还有一制备水杨酸树脂的多价金属盐的方法被公开, 它包括将水杨酸酯与苯乙烯反应, 将生成的水杨酸酯树脂水解, 然后使多价金属化合物与该水解的树脂反应。(日本专利申请公开第133780 / 1989 号和美国专利第4952648 号)。例如, 描述了这样一个方法, 它包括将水杨酸甲酯在浓硫酸存在下与苯乙烯反应, 生成水杨酸甲酯树脂, 将该树脂用碱性水溶液水解, 然后将该水解的树脂与多价金属化合物(例如硫酸锌)反应, 生成该水杨酸树脂的多价金属盐。然而, 当将用该方法获得的水杨酸树脂的多价金属盐(例如锌盐)用作压敏记录的显色剂时, 在分散时几乎不能使其成为细颗粒, 而且麻烦的是, 得到的分散体易于凝聚。

如上所述, 通过水杨酸衍生物和苯乙烯衍生物反应得到的产物以及该产物的多价金属盐的性能取决于一定的反应条件(例如催化剂、溶剂、反应温度等)。因此, 该产物和该产物的多价金属盐的物理性不能用理论方式来确定, 而且根据经验来推测它们也是非常困难的, 现在期望采用实验程序来鉴定和确定上述性能和物理性质。

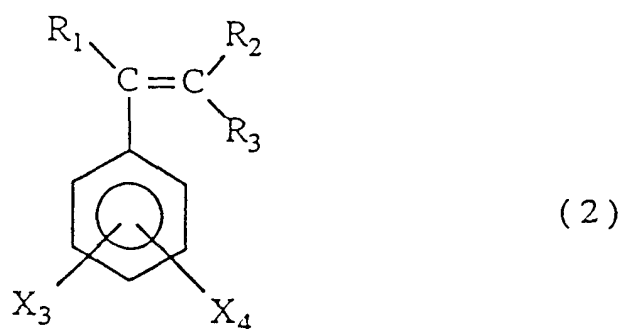
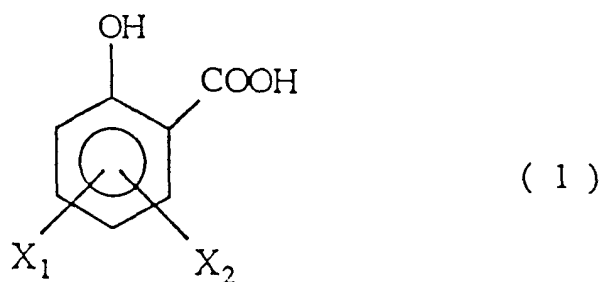
近年来需要这样一种显色剂: 能容易地成为细颗粒、分散体的贮存稳定性极佳, 由其制成的压敏记录用显色片的着色图象的贮存稳定性(例如耐水性)极佳而且具有极佳的耐磨稳定性。

本发明的第一个目的是提供可用作压敏记录用显色剂的水杨酸树脂的多价金属盐及其制备方法。

本发明的第二个目的是提供具有极佳的贮存稳定性和极佳的分散特性的水性分散体, 所述水性分散体中分散有所述树脂的多价金属盐。

本发明的第三个目的是提供一种显色片, 其中使用了所述树脂的多价金属盐并具有极佳的着色图象的色密度的贮存稳定性、耐水性等, 并还具有极佳的耐磨性。

为达到上述要求，本发明人充分研究了水杨酸衍生物的多价金属盐，结果完成了本发明。也就是说，本发明的第一个方面涉及水杨酸树脂的多价金属盐的制备方法，它包括以下步骤：于-20℃或更高的温度但低于40℃的温度在硫酸存在下，将由式(1)所代表的水杨酸或其衍生物与由式(2)所表示的苯乙烯或其衍生物反应，然后使得到的反应产物与多价金属化合物反应。所述式(1)和(2)如下：



式中：

X_1 和 X_2 各自为氢原子、烷基、烷氧基或者卤原子；

R_1 、 R_2 和 R_3 各自为氢原子或烷基， X_3 和 X_4 各自为氢原子、烷基、烷氧基、芳烷基、芳基或卤原子。

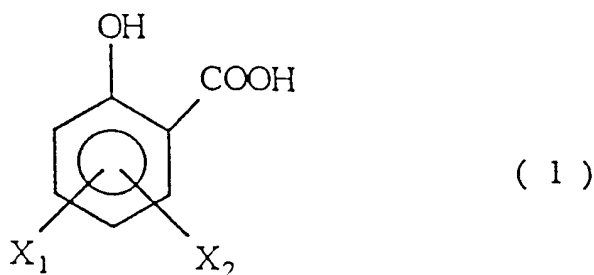
本发明的第二个方面涉及一种水性分散体，其中将所述水杨酸树脂的多价金属盐分散在水中。

本发明的第三个方面涉及一种显色片，其中使用了该树脂的多价金属盐。

本发明的上述和其它目的、特征和优点不难从下面结合附图对本发明的说明和所附的权利要求中看出。附图中：

图1是显示压敏复写纸片的结构的截面示意图。这里，参考数字1是CB片，数字2是CF / CB片，3是CF片，4是微胶囊层，5是显色剂层，以及6是圆珠笔或打字机的外压。

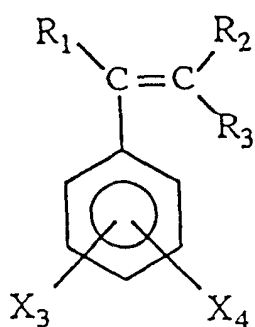
在式(1)中



X_1 和 X_2 各自是氢原子、烷基、烷氧基或卤原子，优选是氢原子、具有1-12个碳原子的烷基、具有1-12个碳原子的烷氧基、氟原子、氯原子或溴原子，其中氢原子是特别优选的。

因此，由式(1)代表的化合物的例子有水杨酸，3-甲基水杨酸，4-甲基水杨酸，5-甲基水杨酸，3-正丁基水杨酸，6-甲基水杨酸，6-乙基水杨酸，5-异丙基水杨酸，4-正戊基水杨酸，5-环己基水杨酸，5-正辛基水杨酸，5-叔辛基水杨酸，4-壬基水杨酸，5-壬基水杨酸，4-正十二烷基水杨酸，4-甲氧基水杨酸，6-甲氧基水杨酸，5-乙氧基水杨酸，6-异丙氧基水杨酸，4-正己氧基水杨酸，4-正癸氧基水杨酸，5-氟水杨酸，3-氯水杨酸，4-氯水杨酸，5-氯水杨酸和5-溴水杨酸，但并不限于这些。这些水杨酸衍生物可以被单独使用或者其两种或更多种结合使用。其中优选水杨酸或烷基取代的水杨酸衍生物，例如3-甲基水杨酸，特别优选水杨酸。

在式(2)中



(2)

R_1 、 R_2 和 R_3 各自是氢原子或烷基，优选氢原子或具有1-4个碳原子的烷基，特别优选氢原子。

在式(2)中， X_3 和 X_4 各自是氢原子、烷基、烷氧基、芳烷基、芳基或卤原子，优选氢原子、具有1-12个碳原子的烷基、具有1-12个碳原子的烷氧基、具有1-10个碳原子的芳烷基、具有6-10个碳原子的芳基、氟原子、氯原子或溴原子。其中氢原子是特别优选的。

因此，由式(2)代表的化合物的例子有苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、3-异丙基苯乙烯、4-异丙基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-正辛基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3-甲氧基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-乙氧基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、 α -正丁基苯乙烯、 α -异丁基苯乙烯、 α,β -二甲基苯乙烯、 α,β -二乙基苯乙烯、 α -甲基- β -异丙基苯乙烯、 α -正丙基- β -甲基苯乙烯、4-(α,α -二甲基苄基)苯乙烯、4-苯基苯乙烯、4-氟苯乙烯、2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯和4-溴苯乙烯，但不限于这些。这些苯乙烯衍生物可以单独使用，或者其两种或更多种结合使用。其中优选苯乙烯或烷基取代的苯乙烯衍生物，例如4-甲基苯乙烯或 α -甲基苯乙烯，特别优选苯乙烯。

按照本发明制备水杨酸树脂的多价金属盐的方法包括将由式(1)

) 所代表的化合物[以下称作“化合物(1) ”] 与式(2) 所代表的化合物[以下称作“化合物(2) ”] 反应(以下称作“反应A”) , 然后使得到的反应产物与多价金属化合物反应(以下称作“反应B”) 。下面将详细描述这些反应。

反应A

基于1 mol 化合物(1) 计算, 化合物(2) 的量在约1-10 mol 范围内为宜, 优选约1.5-8 mol, 更优选2-6 mol。

在硫酸存在下进行反应A, 对于硫酸的用量没有特别限制。大量使用硫酸对产物的特性没有坏影响, 但大量使用它只能使操作效率和生产率等降低。基于化合物(1) 的重量计算, 硫酸的量通常为5%(重量) 或更多, 优选在5-200%(重量) 范围内, 更优选10-100%(重量) 范围内。可使用的硫酸的浓度为90%(重量) 或更高, 优选93%(重量) 或更高, 更优选95%(重量) 或更高。此外, 硫酸可与发烟硫酸一起使用。

反应A优选在有机溶剂存在下进行, 当然也可在没有有机溶剂存在下进行。任何对反应惰性的有机溶剂均可使用。有机溶剂的实例包括烃类溶剂例如己烷、辛烷、癸烷、环己烷、苯、甲苯和二甲苯, 酯类溶剂例如乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸戊酯, 醚类溶剂例如四氢呋喃和二氧六环以及卤代烃类溶剂例如二氯甲烷、1,2-二氯甲烷、四氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯、邻氯甲苯、间氯甲苯和对氯甲苯, 但不限于这些。这些溶剂可单独使用或其两种或多种结合使用。更优选卤代烃类溶剂。

对于有机溶剂的用量没有特别限制, 但其大量使用只能导致操作效率和生产率等的降低。一般来讲, 有机溶剂的量最好是化合物(1) 的量的100倍左右(体积/重量) 。

对于反应A的操作和程序没有特别限制。作为可使用的适宜的程序例如可采用包括将硫酸、化合物(1)及有机溶剂(必要的话)置于一反应器中,然后将化合物(2)加入到所得到的混合物中的方法。

另一种方法,即所谓分步进料方法也可以使用,该方法包括将硫酸、部分化合物(1)以及有机溶剂(必要的话)置于一反应器中,向得到的混合物中加入部分化合物(2),接着,将剩余的化合物(1)加入到混合物中,然后将剩余的化合物(2)加入其中。

至于化合物(2)的进料方法,合适的方法包括:采用已知装置和设备(例如滴注装置和计量泵)连续地或多步间歇式加入化合物(2)。无需言明,其它工程上实际应用的方法也是适用的。

化合物(2)可以以纯净状态或化合物(2)溶于有机溶剂中的溶液形式进料。对于化合物(2)的进料速度没有特别限制,但一般来讲,所需进料时间在约0.5-15小时范围内,优选约1-10小时范围内。

为增进反应效率,反应A最好在搅拌下进行。对于搅拌方式和搅拌装置没有特别限制,但最好使用那些其搅拌力可使反应过程有效地进行的搅拌装置。反应装置的实例包括:装有搅拌器的槽式反应装置和管式反应装置,所述搅拌器例如为螺旋桨搅拌器、汽轮搅拌器、桨式搅拌器、均化器、均混器、线性混合器(line mixer)或线性均混器(line homomixer)。反应A可采用间歇式或连续式方法进行。

在进行本发明的制备过程时,要求反应A的反应温度为-20℃或更高些,但要低于40℃,优选0-38℃,更优选10-35℃。

如果反应温度等于40℃或更高,制得的水杨酸树脂的多价金属盐在分散时几乎不能或为细颗粒,而且即使得到水分散性体,它也趋于不稳定,当然,该理由并非限定性的。另外,使用所得到的该水杨酸

树脂的多价金属盐可制得的压敏记录用显色片有一个缺点就是耐磨性差，这对于用作压敏记录的显色剂是不理想的。

如果反应温度低于-20℃，反应不能流畅地进行。

本发明的制备方法的特征在于在-20℃或更高温度但低于40℃的温度下进行反应A。反应的进展可通过采用已知的分析方法例如质子NMR谱或高效液相色谱(HPLC)来测定化合物(1)和/或化合物(2)的转变速度来监测的，这样，以所述分析方法所得到的结果为根据也可决定反应时间。

长时间进行反应对产物的特性没有坏影响，但耗费很长时间只能导致操作效率、生产率等降低。一般来讲，在进行反应A时，反应时间比化合物(2)的进料时间长，化合物(2)进料完毕后，可将溶液在-20℃或更高温度但低于40℃的温度放置或搅拌任意长的时间。反应通常进行约1-20小时，优选约2-15小时。

反应A通常可在大气压下进行，但如果必要的话，可在减压或加压下进行。另外，反应可在大气气氛中进行，但也可在惰性气体(例如氮气、氦气或氩气)存在下进行。

反应A得到的树脂(以后称作“树脂A”)可按已知方式从反应体系中取出，或者不从反应体系中取出树脂，而将其用于随后的与多价金属化合物的反应(反应B)中。

树脂A是具有包含反应活性低聚物的各种反应形成的各种化合物的复杂组合物的树脂。

本发明水杨酸树脂的多价金属盐的优选实例包括水少量可溶的和可溶的二价、三价和四价金属盐，尤其是更优选二价金属盐。多价金属盐的典型实例包括锌、镁、钙、钡、镍、锡、铜、钼、钨、钴、锰、钼、钛、铝和铁的盐，但不限于这些。这些多价金属盐可单独使用或其两种或更多种结合使用。尤其是，更优选锌盐。

反应B

本发明的水杨酸树脂的多价金属盐可通过树脂A与多价金属化合物反应制备。对于其制备方法没有特别限制，可采用任何已知方法。例如，可采用包括熔融树脂A和多价金属化合物（例如多价金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硅酸盐或有机羧酸盐）的制备方法（熔融法）和包括使树脂A的盐（例如树脂A的碱金属盐、胺盐或铵盐）与多价金属化合物在水存在下反应的制备方法（复分解法）。优选采用复分解法制备本发明的水杨酸树脂的多价金属盐。

若反应B采用熔融法进行，作为常用方法可提到的是这样一个方法，该方法包括在约100-180℃温度下将树脂A和多价金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或硅酸盐或有机羧酸的多价金属盐例如乙酸锌、己酸锌、硬脂酸锌或苯甲酸锌加热并熔融约1-5小时。在此情况下，在加热并熔融前，可加入诸如乙酸铵、己酸铵、硬脂酸铵和苯甲酸铵那样的碱性物质。

若反应B采用复分解法进行，作为常用方法可提到的是下面的方法，它包括在水存在下，使树脂A的羧基与约等当量的碱金属化合物（例如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾或碳酸氢钠）或胺化合物（例如甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺、三甲胺、三乙胺、乙醇胺、异丙醇胺、三乙醇胺、2-二甲基氨基乙醇、吗啉或氨）反应制备树脂A的碱金属盐、胺盐或铵盐，接着将所得到的反应产物与多价金属化合物反应制备水少量可溶或水不溶的水杨酸树脂的多价金属盐。在此情况下，可将多价金属化合物加入到树脂A的碱金属盐等之中，或者可将树脂A的碱金属盐等加入到多价金属化合物中。

按照复分解法，采用树脂A的碱金属盐等与多价金属化合物制备本发明的水杨酸树脂的多价金属盐时，对于反应温度没有特别限制。例如，对于复分解法在水或充分溶于水并溶解水杨酸树脂的多价金属

盐的有机溶剂(例如烃类溶剂例如甲苯或二甲苯,或卤化烃类溶剂例如四氯乙烯或1,2-二氯乙烷)存在下进行,对于反应温度没有特别限制,但复分解法优选在低于水或所选有机溶剂的沸点的温度下进行,更优选的温度是0-55℃。

为提高反应效率,复分解法的反应最好使用装有适当的搅拌器或混合器的混合机来进行。混合机的实例包括不用介质的混合机,如螺旋桨搅拌器、汽轮搅拌器、桨式搅拌器、均化器、均混器、线性混合器或线性均混器、搅拌槽式研磨机例如磨碎机和sentry mill、出水管式(flow pipe)磨机例如砂磨机、谷物磨粉机、珍珠磨机、物料磨机(matter mill)和纸浆磨机(dyno mill)和装有介质(如玻璃珠、陶瓷球或钢珠)的环型连续湿式搅拌磨机例如锥形球磨机和环形磨机。复分解法可结合使用这些反应装置间歇或连续式进行。

树脂A的碱金属盐等与多价金属化合物之间的反应通常可在大气压下进行,但如果必要的话,可在减压或加压下进行。另外,反应可在大气气氛中进行,但也可在惰性气体(例如氮气、氦气或氩气)存在下进行。

多价金属化合物的优选实例包括水溶的二价、三价和四价金属化合物。多价金属化合物的典型实例包括硫酸盐(例如硫酸锌、硫酸镁、硫酸钙和硫酸铝)、氯化物(例如氯化锌、氯化镁、氯化钙、氯化钡、氯化镍、氯化钴和氯化铝)、乙酸盐(例如乙酸锌和乙酸锰)和硝酸盐(例如硝酸锌)。这些多价金属化合物可单独使用或其两种或更多种结合使用。

所述多价金属化合物可以固体或水溶液状态使用。

多价金属化合物的用量通常在每当量树脂A的碱金属盐0.8-1.5当量范围,优选1.0-1.2当量范围。这里,如果多价金属化合物是例如二价金属化合物(例如硫酸锌),1当量多价金属化合物指每1mol树

脂A的碱金属盐0.5 mol 该二价金属化合物。

由上述方法制备的本发明的水杨酸树脂的多价金属盐是通过树脂A与多价金属化合物反应得到的树脂，这样得到的盐的组成比树脂A更复杂。

本发明的水杨酸树脂的多价金属盐的分子量主要取决于使用的化合物(1)和/或化合物(2)的用量以及反应条件，但当将多价金属盐用作压敏记录的显色剂时，本发明的水杨酸树脂的多价金属盐的分子量优选在约350-2000范围内，更优选在约400-1500范围内。

一般来讲，本发明的水杨酸树脂的多价金属盐的软化点在约60-150℃范围内。

将提及分散有本发明的水杨酸树脂的多价金属盐的水性分散体以及所述树脂的多价金属盐被用作显色剂的压敏记录用显色片。

当采用复分解方法在水存在下制备本发明的水杨酸树脂的多价金属盐时，该多价金属盐通常在较短时间内在水性介质中沉淀出来。这样得到的沉淀的多价金属盐可容易地采用已知的方法和装置从水性介质中过滤并分离，而不必使用特殊的设备。过滤后，将沉淀的多价金属盐干燥，然后采用已知方法和装置对其进行分散处理，或者过滤后，不经干燥步骤，对沉淀的盐进行分散处理，从而制得压敏记录用显色剂的分散体。或者，不经过滤步骤，对含有沉淀的水杨酸树脂的多价金属盐的水性介质直接进行分散处理，从而制得分散体。

当复分解法在水和能充分溶解水杨酸树脂的多价金属盐的有机溶剂(例如烃类溶剂例如甲苯或二甲苯，或卤代烃类溶剂例如四氯乙烯或1,2-二氯乙烷)存在下进行，可将含有水和水杨酸树脂的多价金属盐的有机溶剂的混合溶液乳化并分散，接着从体系中除去有机溶剂，制备用于压敏记录的显色剂的分散体。

为制备压敏记录用显色剂的分散体，通常将水杨酸树脂的多价

金属盐在水性介质中进行分散处理，在此情况下，所需的分散体可以水性分散体的形式得到。一般来讲，将水杨酸树脂的多价金属盐(显色剂)研磨至平均粒径小于等于 $3\mu\text{m}$ ，优选小于等于 $2\mu\text{m}$ ，然后分散。

至于获得水性分散体的方法，可使用的方法是：(1)包括采用分散机将水杨酸树脂的多价金属盐磨碎并分散在水性介质中，从而制得所需的水性分散体的方法，所述分散机例如为球磨机、磨碎机、砂磨机、卵石球磨机、粗砾磨机(Cobble mill)、纸浆磨机、高速叶轮分散机、高速碎石机或环形磨机；和(2)这样一个方法，它包括将水杨酸树脂的多价金属盐溶于有机溶剂中，将其使用例如超声分散机、均化器、均混器或线性均混器乳化并分散在水性介质中，然后除去有机溶剂，从而得到所需水性分散体。

在上述方法(2)中，可使用的有机溶剂最好是那些在水中溶解度低，对显色剂溶解度高，沸点相对较低的有机溶剂。这样的有机溶剂的实例包括烃类溶剂例如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯和1-甲基萘、卤代烃类溶剂例如二氯甲烷、氯仿、四氯乙烯、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、邻氯甲苯、间氯甲苯和对氯甲苯，酮类溶剂例如甲乙酮、甲基异丁基酮和环己酮，酯类溶剂例如乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸戊酯，以及醇类溶剂例如丁醇、戊醇、己醇和环己醇。这些有机溶剂可单独使用，或其两种或更多种结合使用。

对于有机溶剂的用量没有特别限制，但对于100重量份本发明的水杨酸树脂的多价金属盐，其用量范围通常在约5-500重量份，优选20-300重量份。在此情况下，乳化分散处理在大气压或加压下，在低于有机溶剂的沸点的温度下进行。在分散处理之后，蒸馏除去有机溶剂以得到显色剂的水性分散体。可通过将溶液在大气压或减压下在高

于该有机溶剂的沸点的温度下加热蒸馏除去有机溶剂。

如果必要的话,可采用上述分散机(例如砂磨机或环型磨机)对这样得到的显色剂的水性分散体作进一步分散处理。

在分散时可用在水性介质中的分散剂最好是离子或非离子表面活性剂。

所述分散剂的实例包括合成的和天然的聚合物,例如聚乙烯醇类、烷基改性的聚乙烯醇类、氰乙基改性的聚乙烯醇类、醚改性的聚乙烯醇类、聚丙烯酰胺类、聚丙烯酸类、丙烯酰胺-丙烯酸烷基酯共聚物类、聚苯乙烯磺酸的碱金属盐类、马来酸酐-异丁烯共聚物类、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉及其衍生物、酪蛋白、阿拉伯树胶、琼脂和明胶、烷基苯磺酸的碱金属盐类、烷基萘磺酸的碱金属盐类、二烷基磺基琥珀酸(dialkyl sulfo succinic acid)的金属盐类、烷基磺酸的碱金属盐类、聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基苯基醚类和多元醇脂肪酸酯类。这些分散剂可单独使用或其两种或两种以上结合使用。对于分散剂的用量没有特别限制,但对于100重量份水杨酸树脂的多价金属盐,用量范围通常为约1-30重量份。

对于用于制备水性分散体的水的用量没有特别限制,但它的量通常应使得显色剂在该水性分散体中的浓度在约3-50%(重量)范围内为宜,更优选约5-40%(重量)。

若这样得以的显色剂的水性溶液被用作在载体上形成显色剂层的涂布溶液时,通常可进一步混入粘合剂、颜料等。

对于粘合剂的种类没有特别限制,但可使用的粘合剂的实例包括合成的和天然的聚合物,例如聚乙烯醇、酪蛋白、淀粉及其衍生物、阿拉伯树胶、甲基纤维素、羧甲基纤维素,聚丙烯酸和胶乳例如苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳和丙烯酸酯胶乳。

对于粘合剂的用量没有特别的限制，但通常调整其用量以使其在显色剂涂布溶液的总固体重量的5-40%(重量)范围内，优选在10-30%(重量)范围内。

可用在本发明中的颜料的实例包括无机颜料例如氧化锌、碳酸锌、碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡、硫酸镁、硫酸钡、二氧化钛、滑石、高岭土、活性陶土、硅藻土、氢氧化锌、氢氧化铝、氢氧化镁、矾土和二氧化硅，和有机颜料例如苯乙烯微球、尼龙颗粒、脲甲醛填料、聚乙烯颗粒、纤维素填料和淀粉颗粒。

对于颜料的用量没有特别限制，但一般来讲，应将其量调节至显色剂涂布溶液总固体重量的30-90%(重量)范围内。

另外，如果必要的话，可向上述显色剂层的涂布溶液中加入各种添加剂(例如紫外吸收剂、去泡沫剂、pH调节剂、粘度调节剂、增塑剂和有机聚合物)。

采用已知的方法，将这样制得的涂布溶液涂于载体(例如纸、塑料片，合成纸或它们结合成的复合片)上制备显色片，所述的已知方法例如采用涂布装置例如气刀刮胶机、刮涂机、辊涂机、施胶涂机(size press)、幕式淋涂机或short dwell coater以形成显色剂层，从而可制得显色片。

对于载体上显色剂层的重量(涂布重量)没有特别限制，其干重为 0.5 g/m^2 或更多，优选 $0.5-10\text{ g/m}^2$ 。另外，显色剂层中本发明的水杨酸树脂的多价金属盐的含量通常为5%(重量)或更多，优选5%-70%(重量)。

而且，在制备本发明的显色片时，本发明的水杨酸树脂的多价金属盐可与别的已知的显色剂一起使用，只要不损害本发明所需的效果，所述显色剂例如为酸性泥质矿物例如酸性陶土、活性陶土、硅镁土和膨润土、酚醛树脂例如苯酚甲醛树脂和苯酚-水杨酸-甲醛树脂，

以及芳族羧酸的金属盐例如锌盐, 所述芳族羧酸为例如邻苯二甲酸、水杨酸、5-环己基水杨酸、5-叔辛基水杨酸、5-壬基水杨酸、3,5-二壬基水杨酸、3-(α -甲基苄基)水杨酸、5-(α -甲基苄基)水杨酸、5-苯基水杨酸、3,5-二(α -甲基苄基)水杨酸、3,5-二(α , α -二甲基苄基)水杨酸和3,5-二叔丁基水杨酸。

对于本发明的显色片的结构没有特别限制, 但它们可以是例如:

(1) CF片, 可与背面涂有微胶囊(microcapsules) 的CB片结合使用, 所述微胶囊含有供电子显色化合物和胶囊油(capsule oil)

(2) 在片表面上具有显色剂层, 在片背面上具有微胶囊层的CF / CB片, 将所述CF / CB片插在CB片和CF片之间, 以获得多个拷贝; 和

(3) 一个表面同时涂有微胶囊和显色剂的单次拷贝片。

上述微胶囊可通过将供电子颜色形成物溶于胶囊油中, 然后将所得溶液用已知的微胶囊化方法处理来制备, 所述微胶囊化方法为例如: 凝聚法(coacervation method)、界面聚合法、内聚合法、相分离法或外聚合法。

供电子颜色形成物的实例包括多种已知化合物, 例如三芳基甲烷类化合物、二芳基甲烷类化合物, 若丹明- 内酰胺类化合物、荧烷类化合物, 吲哚基(2-苯并[C] 呋喃酮) 类化合物、吡啶类化合物、螺环类化合物、茚类化合物和吩噻嗪类化合物。

胶囊油的实例包括各种油例如棉花籽油、蓖麻油、煤油、石蜡类、氯化石蜡类、环烷油类、烷基化的联苯类、烷基化的三联苯类、烷基化萘类、二芳基烷类、氢化的三联苯类和邻苯二甲酸二烷基酯类。这些胶囊油可单独使用或其两种或更多种结合使用。

现在将结合实施例详细说明本发明, 但本发明的范围不应受到这些实施例的限制。

在这些实施例中, 通过GPC(凝胶渗透色谱) 测定重均分子量,

软化点是根据JIS-K-2548采用环球软化点测定装置测得的。

实施例1

在一玻璃反应器中放入27.6g(0.2mol)水杨酸、12g98%(重量)的硫酸(基于水杨酸重量计算为43%)和50ml1,2-二氯乙烷,并在30℃搅拌溶液的条件下通过漏斗用7小时时间向溶液中加入62.5g(0.6mol)苯乙烯。进料完毕后,将混合物在同样温度再搅拌2小时。在将溶液用5%(重量)氢氧化钠水溶液中和后,蒸馏除去1,2-二氯乙烷。向残余物中加入水(500ml),并于40℃用1小时时间向溶液中滴加七水合硫酸锌(29g)的水溶液(200ml)。再将溶液在室温搅拌2小时,过滤、用水洗涤,然后干燥得到92g无色水杨酸树脂的锌盐。产物的重均分子量和软化点分别为560和115℃。

实施例2

按照与实施例1相同的方法进行,只是用83.3g(0.8mol)苯乙烯代替62.5g苯乙烯,得到114g无色水杨酸树脂的锌盐。产物的重均分子量和软化点分别为650和117℃。

实施例3

按照与实施例1相同的方法进行,只是用20g(水杨酸重量的71%)98%(重量)的硫酸代替12g98%(重量)的硫酸,得到94g无色水杨酸树脂的锌盐。产物的重均分子量和软化点分别为620和115℃。

实施例4

按照与实施例1相同的方法进行,只是用20.7g(0.15mol)水杨酸和7.6g(0.05mol)3-甲基水杨酸代替27.6g水杨酸,得到94g无色水杨酸树脂的锌盐。产物的重均分子量和软化点分别为590和114℃。

实施例5

在一玻璃反应器中放入27.6g(0.2mol)水杨酸、7g98%(重量)的硫酸(基于水杨酸重量计算为25%)和50ml1,2-二氯乙烷,并

在10℃搅拌溶液的条件下通过漏斗用8小时时间向溶液中加入104.2g (1.0mol) 苯乙烯。进料完毕后, 将混合物在20℃再搅拌2小时。在将溶液用5%(重量) 氢氧化钠水溶液中和后, 蒸馏除去1,2-二氯乙烷。向残余物中加入水(500ml), 并于40℃用1小时时间向溶液中滴加七水合硫酸锌(29g)的水溶液(200ml)。再将溶液在室温搅拌2小时, 过滤、用水洗涤, 然后干燥得到134g无色水杨酸树脂的锌盐。产物的重均分子量和软化点分别为800和122℃。

实施例6

在一玻璃反应器中放入27.6g(0.2mol) 水杨酸、14g98%(重量) 的硫酸(基于水杨酸重量计算为50%) 和50ml 1,2-二氯乙烷, 并在40℃搅拌溶液的条件下通过漏斗用6小时时间向溶液中加入62.5g(0.6mol) 苯乙烯和23.6g(0.2mol) 4-甲基苯乙烯的混合物。进料完毕后, 将混合物在同样温度再搅拌2小时。在将溶液用5%(重量) 氢氧化钠水溶液中和后, 蒸馏除去1,2-二氯乙烷。向残余物中加入水(500ml), 并于40℃用1小时时间向溶液中滴加七水合硫酸锌(29g)的水溶液(200ml)。再将溶液在室温搅拌2小时, 过滤、用水洗涤, 然后干燥得到114g无色水杨酸树脂的锌盐。产物的重均分子量和软化点分别为720和115℃。

实施例7

在一玻璃反应器中放入27.6g(0.2mol) 水杨酸、12g98%(重量) 的硫酸(基于水杨酸重量计算为43%) 和50ml 1,2-二氯乙烷, 并在35℃搅拌溶液的条件下通过漏斗用7小时时间向溶液中加入72.8g(0.7mol) 苯乙烯。进料完毕后, 将混合物在同样温度再搅拌2小时。在将溶液用5%(重量) 氢氧化钠水溶液中和后, 蒸馏除去1,2-二氯乙烷。向残余物中加入水(500ml), 并于40℃用1小时时间向溶液中滴加七水合硫酸锌(29g)的水溶液(200ml)。再将溶液在室

温搅拌2小时，过滤、用水洗涤，然后干燥得到102g无色水杨酸树脂的锌盐。产物的重均分子量和软化点分别为620和113℃。

实施例8

按照与实施例7相同的方法进行，只是在38℃而不是35℃加入苯乙烯，得以103g无色水杨酸树脂的锌盐。产物的重均分子量和软化点分别为600和113。

比较例1

在约50-60℃温度下，将62.4g(0.6mol)苯乙烯加入到27.6g(0.2mol)水杨酸和1g浓硫酸在60ml氯苯中混合物中，接着在130℃搅拌3小时。接着于50℃向所得到的混合物中加入21.9g二水合乙酸锌。随后真空蒸馏除去所有溶剂，得到96.2g显黄色的水杨酸树脂的锌盐。产物的软化点为45℃。该树脂的锌盐带有颜色，且转化点低。因而该产物作为压敏记录用显色剂的实用价值较低。

比较例2

在一玻璃反应器中放入15.2g(0.1mol)水杨酸甲酯、3.7g98%(重量)的硫酸和50ml 1,2-二氯乙烷，并在0-2℃搅拌溶液的条件下通过漏斗用6小时时间向溶液中加入38.4g(0.3mol)4-甲基苯乙烯。进料完毕后，将混合物在同样温度再搅拌3小时。在将溶液用5%(重量)氢氧化钠水溶液中和后，加热蒸馏除去1,2-二氯乙烷。接着，加入氢氧化钠(4g)的水溶液(100ml)，将溶液加热并在95℃搅拌6小时。

然后，向溶液中加入水(300ml)，并在25℃用1小时时间向溶液中滴加七水合硫酸锌(14.5g)的水溶液(200ml)。再将溶液在室温搅拌2小时，过滤、用水洗涤，然后干燥得到53g无色水杨酸树脂的锌盐。产物的软化点为112℃。

比较例3

按照与实施例1相同的方法进行，只是在42℃而不是35℃加入苯乙烯，得到102g无色水杨酸树脂的锌盐。产物的重均分子量和软化点分别为580和108℃。

比较例4

按照与实施例1相同的方法进行，只是在46℃而不是35℃加入苯乙烯，得到102g无色水杨酸树脂的锌盐。产物的重均分子量和软化点分别为560和103℃。

实施例9-16和比较例5-8

通过使用每一个实施例(1-8)和比较例(1-4)中制得的水杨酸树脂的锌盐制备下列组成的混合物：

水杨酸树脂的锌盐	50 g
磺化聚苯乙烯的钠盐	2 g
水	120 g

对具有以上组成的混合物在25℃用砂磨机进行分散处理4小时。用肉眼观察分散时的起泡状态，进行评估，用○代表较少的起泡状态，用X代表非常剧烈的起泡状态。

为检查分散效率，测定分散处理进行4小时后水杨酸的锌盐的平均粒径。在此情况下，使用库乐耳特颗粒计数器进行平均粒径的测定。

另外，在经分散处理后的分散体于50℃放置一周后肉眼观察分散体的分散状态。用○和X进行评估，○代表能以片形式涂布的分散状态，X代表分散体过于凝结，以至于不能以片的形式涂布结果示于表1中。

如表1所示，这里所使用的样品是实施例1-8和比较例1-4制得的锌盐。

表 1

例	所用的水杨酸树脂 的锌盐	分散时 起泡状态	分散处理4小时后 平均粒径	一周后 分散状态
实施例 9	实施例1的盐	○	1.5 μm	○
实施例 10	实施例2的盐	○	1.6 μm	○
实施例 11	实施例3的盐	○	1.5 μm	○
实施例 12	实施例4的盐	○	1.4 μm	○
实施例 13	实施例5的盐	○	1.6 μm	○
实施例 14	实施例6的盐	○	1.5 μm	○
实施例 15	实施例7的盐	○	1.6 μm	○
实施例 16	实施例8的盐	○	1.7 μm	○
比较例 . 5	比较例1的盐	×	2.8 μm	×
比较例 . 6	比较例2的盐	×	2.5 μm	×
比较例 . 7	比较例3的盐	×	2.0 μm	○
比较例 . 8	比较例4的盐	×	2.2 μm	○

从表1的结果可很明显地发现, 本发明的水杨酸树脂的多价金属盐在分散时可控制起泡, 从而有利于其细颗粒的形成。另外, 分散处理后, 所得到的分散体几乎不凝结, 因此很显然, 它们具有非常好的贮存稳定性。

实施例17-24和比较例9-11

分别使用实施例1-8中所得到的水杨酸树脂的锌盐, 比较例3和4得到的水杨酸树脂的锌盐和3,5-二(α -甲基苄基) 水杨酸的锌盐作为显色剂, 按照下列方法制得用于压敏记录的显色片, 并按下述方法进行评估。性能评估结果见表2。

用于压敏记录的显色片的制备方法

将具有下列组成的各个混合物采用砂磨机分散, 得到分散体(A)。

显色剂	50 g
磺化聚苯乙烯的钠盐	2 g
水	120 g

如表2所示, 这里使用的显色剂是实施例1-8中得到的水杨酸树脂的锌盐、比较例3和4得到的水杨酸树脂的锌盐和3,5-二(α -甲基苄基) 水杨酸的锌盐。

采用上述分散体(A) 制得具有下列组成的分散体:

分散体(A)	8.0 g
沉淀碳酸钙	30 g
淀粉	0.8 g
合成胶乳	0.8 g
水	77.4 g

在高质量纸(50 g / m²) 上涂布该分散体, 使得干涂布重为5.0 g /

m^2 ，然后干燥制得显色片(CF片)。

对用于压敏记录的显色片进行评估：

(1) 色密度的测定

在20℃和相对湿度65%的恒温恒湿箱中测定色密度。

将涂布有结晶紫内酯(CVL)为主要供电子颜色形成物的微胶囊的产生蓝色的市售CB片(N-40, Mitsubishi Paper Mills, Ltd 制)放在用上述方法得到的每个用于压敏记录的显色片(CF片)上，使得两片的涂布表面彼此相对，用电子打字机给片施压，从而产生颜色。

施压后，将片在同样环境下放置24小时，然后测定色密度。在此情况下，用 $\Sigma-80$ 色差仪测定着色图象的密度，用Y值表示。Y值低的颜色被评定为具有高密度。

(2) 着色图象的耐水性试验

将采用上述第(1)节所述方法着色的显色片于20℃在水中浸渍24小时，用 $\Sigma-80$ 色差仪测定着色图象的密度，用Y值代表密度。在试验前后Y值差别很小的着色图象被评定为具有很好的耐水性。

另外，肉眼观察耐水性试验后的着色图象，观察结果示于表2中。在该表中，用○和X进行评价，○指可充分辨识出着色图象与试验前处于相同状态，X指着色图象消失，不再能辨识试验前的着色图象。

(3) 耐磨试验

在20℃，65%相对湿度的恒温恒湿箱中进行耐磨试验。

将涂布有结晶紫内酯(CVL)为主要供电子颜色形成物的微胶囊的产生蓝色的市售CB片(N-40, Mitsubishi Paper Mills, Ltd 制)放在用上述方法得到的每个用于压敏记录的显色片(CF片)上，使得两片的涂布表面彼此相对，将它们彼此相磨5次，同时施以 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 负荷。以用于压敏记录的显色片上颜色玷污(color soil)程度为根

据进行评估。在此情况下，用Mecbeth反射密度仪测定磨损和玷污部分的着色图象的密度。

具有小数值的片被评定为玷污程度小，并具有极佳的实用性。

表 2

例	显色剂(水杨酸 树脂的锌盐)	色密度	耐水性试验 后的色密度	耐水性试验后 的肉眼观察	磨损玷污
实施例 17	实施例1的显色剂	36.5	38.9	○	0.12
实施例 18	实施例2的显色剂	36.4	39.0	○	0.13
实施例 19	实施例3的显色剂	36.3	39.3	○	0.12
实施例 20	实施例4的显色剂	36.4	39.2	○	0.13
实施例 21	实施例5的显色剂	36.4	39.1	○	0.12
实施例 22	实施例6的显色剂	36.3	39.0	○	0.13

表 2 (续)

例	显色剂(水杨酸 树脂的锌盐)	色密度	耐水性试验 后的色密度	耐水性试验 后的肉眼观察	磨损玷污
实施例 23	实施例7的显色剂	36.4	38.5	○	0.13
实施例 24	实施例8的显色剂	36.5	38.4	○	0.15
比较例 . 9	比较例3的显色剂	36.7	40.0	○	0.21
比较例 . 10	比较例4的显色剂	37.2	40.5	○	0.25
比较例 . 11	已知产品 *	36.5	84.0	×	0.23

3,5-二(α - 甲基苄基) 水杨酸的锌盐

很显然，表2的结果说明，使用本发明的水杨酸树脂的多价金属盐作显色剂的压敏记录用显色片具有极佳的着色图象贮存稳定性(耐水性)和抗磨损玷污性。

图 1

