



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101247963 B

(45) 授权公告日 2010.12.29

(21) 申请号 200680030942.8

(22) 申请日 2006.08.24

(30) 优先权数据

243536/2005 2005.08.25 JP

197619/2006 2006.07.20 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.02.25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/316650 2006.08.24

(87) PCT申请的公布数据

W02007/023921 JA 2007.03.01

(73) 专利权人 王子制纸株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 岩崎信幸 武藤贤志 野岛将晴

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 王海川 樊卫民

(51) Int. Cl.

B41M 5/337(2006.01)

(56) 对比文件

WO 2004/024460 A1, 2004.03.25, 全文.

JP 特开 2006-142786 A, 2006.06.08, 说明书第 [0009]-[0011] 段, 第 [0033]-[0041] 段.

CN 1541851 A, 2004.11.03, 全文.

JP 特开平 8-276664 A, 1996.10.22, 全文.

审查员 刘鹤

权利要求书 2 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

透明热敏记录材料

(57) 摘要

本发明的透明热敏记录材料,包含 (a) 透明支撑体、(b) 在该透明支撑体上形成的含有无色染料和显色剂的热敏记录层、和 (c) 在该热敏记录层上形成的含有颜料和粘合剂作为主成分的保护层,其特征在于,所述保护层中含有的所述颜料为:(i) 选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料以及煅烧高岭土,或者 (ii) 选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料、煅烧高岭土以及第三颜料,并且该煅烧高岭土以相对于保护层为 0.3 ~ 5 质量%的比例存在。

1. 一种透明热敏记录材料,包含
 - (a) 透明支撑体,
 - (b) 在该透明支撑体上形成的含无色染料和显色剂的热敏记录层,和
 - (c) 在该热敏记录层上形成的含有颜料和粘合剂作为主成分的保护层,所述保护层中含有的所述颜料为:
 - (i) 选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料以及煅烧高岭土,或者
 - (ii) 选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料、煅烧高岭土以及第三颜料,并且该煅烧高岭土以相对于保护层为 0.3 ~ 5 质量%的比例存在。
2. 权利要求 1 所述的透明热敏记录材料,其中,全部颜料以相对于保护层为 10 ~ 30 质量%的比例存在。
3. 权利要求 1 所述的透明热敏记录材料,其中,所述保护层中含有的颜料为 (i) 选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料以及煅烧高岭土,并且主颜料以相对于保护层为 5 ~ 29.7 质量%的比例存在。
4. 权利要求 3 所述的透明热敏记录材料,其中,煅烧高岭土以相对于保护层为 0.5 ~ 3 质量%的比例存在,主颜料以相对于保护层为 12 ~ 22.5 质量%的比例存在,并且全部颜料的含量相对于保护层为 15 ~ 23 质量%。
5. 权利要求 1 所述的透明热敏记录材料,其中,所述保护层中含有的颜料为 (ii) 选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料、煅烧高岭土以及第三颜料,并且主颜料与第三颜料的合计量相对于保护层为 5 ~ 29.7 质量%的比例。
6. 权利要求 5 所述的透明热敏记录材料,其中,所述第三颜料为有机颜料,并且该有机颜料以相对于所述主颜料和该有机颜料的合计量为 10 质量%以下的比例存在。
7. 权利要求 6 所述的透明热敏记录材料,其中,所述有机颜料的体积平均粒径为 1 ~ 2 μm 。
8. 权利要求 5 所述的透明热敏记录材料,其中,第三颜料为有机颜料,煅烧高岭土以相对于保护层为 0.5 ~ 3 质量%的比例存在,主颜料及有机颜料的合计量相对于保护层为 12 ~ 22.5 质量%,全部颜料的含量相对于保护层为 15 ~ 23 质量%,并且有机颜料以相对于主颜料和有机颜料的合计量为 10 质量%以下的比例存在。
9. 权利要求 6 ~ 8 任一项所述的透明热敏记录材料,其中,所述有机颜料为聚(甲基)丙烯酸酯类树脂粒子。
10. 权利要求 1 所述的透明热敏记录材料,其中,所述选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种的体积平均粒径为 0.5 ~ 2.0 μm 。
11. 权利要求 1 所述的透明热敏记录材料,其中,所述主颜料为体积平均粒径 1.0 ~ 2.0 μm 的高岭土。
12. 权利要求 1 所述的透明热敏记录材料,其中,所述煅烧高岭土的体积平均粒径为 2.0 ~ 3.0 μm 。
13. 权利要求 1 所述的透明热敏记录材料,其中,保护层的干燥后涂布量为 0.5 ~ 10g/ m^2 。
14. 权利要求 1 所述的透明热敏记录材料,其中,保护层中的粘合剂含有乙酰乙酰基改

性的聚乙烯醇及聚氨酯类树脂。

15. 权利要求 1 所述的透明热敏记录材料,其中,无色染料以含无色染料及疏水性树脂的复合粒子的形态包含在热敏记录层中。

透明热敏记录材料

技术领域

[0001] 本发明涉及利用无色染料与显色剂的显色反应的透明热敏记录材料,特别涉及用于高能记录的透明热敏记录材料。

背景技术

[0002] 利用无色染料与显色剂的显色反应的热敏记录材料价格比较便宜,记录设备紧凑并且维护也容易,因此不仅作为传真机、文字处理器、各种计算机等的记录介质使用,而且也作为超声波诊断用、X射线图像诊断用、NMR(MRI)断层图像诊断用等的医疗设备的记录介质使用。

[0003] 将所述热敏记录材料作为医疗诊断用的记录介质使用时,由于捕捉图像中极微妙的浓度差作为信息供诊断使用,因此尽量抑制记录时产生的浓度不均匀或像素(dot)遗漏等图像故障的产生。另外,使用医疗诊断用图像的诊断,一般使用展示柜进行。因此,为了阻挡来自展示柜的光,使不必要的光不进入诊断者(医师)的眼中,要求作为诊断对象的人体等的图像周围(背景)为高黑色显色浓度。由于这样的原因,图像诊断使用的热敏打印机为了抑制热印头内各发热电阻体间的微小热传导差异而导致的浓度不均匀等,而被设计成能够广泛地选择至得到饱和透过浓度(D_{T-max})所需的能量宽度即动态范围、或者能够使记录介质显色至高饱和透过浓度。因此,图像诊断使用的热敏打印机与一般的传真机或标签打印机相比,记录时热印头的加热时间(脉冲宽度)延长,打印时提供的热能极高。因此,医疗诊断使用的热敏记录材料与传真机或标签中使用的热敏记录材料相比,在向热印头的碎屑附着或热印头磨损的方面非常不利。

[0004] 以往为了减少向热印头的碎屑附着或热印头的磨损,提出了以下热敏记录材料:使保护层中含有长链烷基醚改性的聚乙烯醇的热敏记录材料(参见专利文献1);使保护层中含有硅改性的聚合物和平均一次粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的无机超细粒子的热敏记录材料(参见专利文献2);使保护层中含有硅烷改性的聚合物的热敏记录材料(参见专利文献3);施加 $120\text{mJ}/\text{m}^2$ 能量进行记录时,使记录后的记录面的表面粗糙度(R_a 值)为 $0.7\mu\text{m}$ 以下的热敏记录材料(参见专利文献4);使记录面侧的最外层含有微粒聚集体的热敏记录材料(参见专利文献5);使保护层中含有通过激光衍射法测定的50%体积平均粒径为 $0.25\sim 0.40\mu\text{m}$ 、并且粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上的粒子在全部粒子中的含量为大于3.0质量%且9.0质量%以下的颜料的热敏记录材料(参见专利文献6);以及为了提高耐化学品性和印头匹配性而设置在热敏显色层上含有水溶性树脂和煅烧粘土(即,煅烧高岭土)、并且煅烧粘土在保护层中以10质量%以上的比例存在的保护层的热敏记录材料(参见专利文献7)等。但是,现实情况是还没有得到完全满足所需特性的热敏记录材料。另外,也已知保护层中含有体积平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ 的高岭土的热敏记录材料(参见专利文献8)。

[0005] 专利文献1:日本特开2000-118133(权利要求1)

[0006] 专利文献2:日本特开2000-118138(权利要求1)

[0007] 专利文献3:日本特开2000-238432(权利要求1)

- [0008] 专利文献 4 :日本特开 2000-355165 (权利要求 1)
[0009] 专利文献 5 :日本特开 2002-086911 (权利要求 1)
[0010] 专利文献 6 :日本特开 2003-251936 (权利要求 1)
[0011] 专利文献 7 :日本特开平 2-070483 (权利要求 1)
[0012] 专利文献 8 :国际公开 W02004/024460 (实施例 1)

发明内容

[0013] 本发明的目的是鉴于上述向热印头的碎屑附着、热印头的磨损、以及伴随与此的图像质量下降等问题,提供一种特别是使用高热能进行记录的情况下向热印头的碎屑附着和热印头的磨损也很少的透明热敏记录材料。

[0014] 本发明人发现通过在透明热敏记录材料中采用特定的保护层,可以实现上述目的,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明涉及以下透明热敏记录材料。

[0016] 第 1 项 :一种透明热敏记录材料,包含

[0017] (a) 透明支撑体,

[0018] (b) 在该透明支撑体上形成的含有无色染料和显色剂的热敏记录层,和

[0019] (c) 在该热敏记录层上形成的含有颜料和粘合剂作为主成分的保护层,其特征在于,

[0020] 所述保护层中含有的所述颜料为 :

[0021] (i) 选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料以及煅烧高岭土,或者

[0022] (ii) 选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料、煅烧高岭土以及第三颜料,

[0023] 并且该煅烧高岭土以相对于保护层为 0.3 ~ 5 质量%的比例存在。

[0024] 第 2 项 :第 1 项所述的透明热敏记录材料,其中,全部颜料以相对于保护层为 10 ~ 30 质量%的比例存在。

[0025] 第 3 项 :第 1 或 2 项所述的透明热敏记录材料,其中,所述保护层中含有的颜料为 (i) 选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料以及煅烧高岭土,并且主颜料以相对于保护层为 5 ~ 29.7 质量%的比例存在。

[0026] 第 4 项 :第 3 项所述的透明热敏记录材料,其中,煅烧高岭土以相对于保护层为 0.5 ~ 3 质量%的比例存在,主颜料以相对于保护层为 12 ~ 22.5 质量%的比例存在,并且全部颜料的含量相对于保护层为 15 ~ 23 质量%。

[0027] 第 5 项 :第 1 或 2 项所述的透明热敏记录材料,其中,所述保护层中含有的颜料为 (ii) 选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料、煅烧高岭土以及第三颜料,并且主颜料与第三颜料的合计量相对于保护层为 5 ~ 29.7 质量%的比例。

[0028] 第 6 项 :第 5 项所述的透明热敏记录材料,其中,所述第三颜料为有机颜料,并且该有机颜料以相对于所述主颜料和该有机颜料的合计量为 10 质量%以下的比例存在。

[0029] 第 7 项 :第 6 项所述的透明热敏记录材料,其中,所述有机颜料的体积平均粒径为 1 ~ 2 μm 。

[0030] 第8项:第5项所述的透明热敏记录材料,其中,第三颜料为有机颜料,煅烧高岭土以相对于保护层为0.5~3质量%的比例存在,主颜料及有机颜料的合计量相对于保护层为12~22.5质量%,全部颜料的含量相对于保护层为15~23质量%,并且有机颜料以相对于主颜料和有机颜料的合计量为10质量%以下的比例存在。

[0031] 第9项:第6~8项任一项所述的透明热敏记录材料,其中,所述有机颜料为聚(甲基)丙烯酸酯树脂粒子。

[0032] 第10项:第1~9项任一项所述的透明热敏记录材料,其中,所述选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种的体积平均粒径为0.5~2.0 μm 。

[0033] 第11项:第1~10项任一项所述的透明热敏记录材料,其中,所述主颜料为体积平均粒径1.0 μm ~2.0 μm 的高岭土。

[0034] 第12项:第1~11项任一项所述的透明热敏记录材料,其中,所述煅烧高岭土的体积平均粒径为2.0~3.0 μm 。

[0035] 第13项:第1~12项任一项所述的透明热敏记录材料,其中,保护层的干燥后涂布量为0.5~10g/m²。

[0036] 第14项:第1~13项任一项所述的透明热敏记录材料,其中,保护层中的粘合剂含有乙酰乙酰基改性的聚乙烯醇及聚氨酯类树脂。

[0037] 第15项:第1~14项任一项所述的透明热敏记录材料,其中,无色染料以含有无色染料及疏水性树脂的复合粒子的形态包含在热敏记录层中。

[0038] 本发明是在透明支撑体上依次设置含有无色染料和显色剂的热敏记录层、以及以颜料和粘合剂为主成分的保护层的透明热敏记录材料,其特征在于,保护层中含有选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料以及煅烧高岭土、并且该煅烧高岭土的含量为保护层的0.3~5质量%的比例。

[0039] 即,本发明是一种透明热敏记录材料,包含

[0040] (a) 透明支撑体,

[0041] (b) 在该透明支撑体上形成的含有无色染料和显色剂的热敏记录层,和

[0042] (c) 在该热敏记录层上形成的含有颜料和粘合剂作为主成分的保护层,

[0043] 其中,所述保护层中含有选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料以及煅烧高岭土、并且该煅烧高岭土的含量为保护层的0.3~5质量%。

[0044] 换言之,本发明是一种透明热敏记录材料,包含

[0045] (a) 透明支撑体,

[0046] (b) 在该透明支撑体上形成的含有无色染料和显色剂的热敏记录层,和

[0047] (c) 在该热敏记录层上形成的含有颜料和粘合剂作为主成分的保护层,

[0048] 所述保护层中含有的所述颜料为:

[0049] (i) 选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料以及煅烧高岭土,或者

[0050] (ii) 选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种主颜料、煅烧高岭土以及第三颜料,

[0051] 并且该煅烧高岭土以相对于保护层为0.3~5质量%的比例存在。

[0052] 由此,可以取得在保持高透明性的情况下,即使使用高热能进行记录时,向热印头

的碎屑附着和热印头的磨损也很少的优良效果。

[0053] 保护层

[0054] 本发明的保护层以颜料及粘合剂作为主成分。

[0055] < 颜料 >

[0056] 该颜料的主颜料是选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种,另外含有煅烧高岭土作为颜料。

[0057] 所述选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种的体积平均粒径没有限制,但从透明性的角度考虑优选使用 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 范围的体积平均粒径。另外,从透明性的角度考虑与氢氧化铝相比更优选使用高岭土。特别优选使用体积平均粒径为 $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 的高岭土,尤其优选使用体积平均粒径为 $1.3 \sim 1.9 \mu\text{m}$ 的高岭土。

[0058] 具有这样的体积平均粒径的高岭土或氢氧化铝,可以通过使用聚丙烯酸钠等分散剂用砂磨机等粉碎机将市售的高岭土或氢氧化铝进行湿式粉碎而得到。

[0059] 另外,与上述选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种并用的煅烧高岭土的体积平均粒径优选为 $2.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 。由此,透明性和向热印头的碎屑附着的抑制效果优良。

[0060] 另外,在本发明中,保护层中使用的颜料的体积平均粒径如果没有特别指明,则为使用激光衍射式粒度分布测定装置 SALD2000(岛津制作所社制)测定的数值。

[0061] 本发明使用透明膜作为支撑体,并且使保护层中含有选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种以及煅烧高岭土作为颜料,本发明中煅烧高岭土的含量(使用比率)为保护层的 $0.3 \sim 5$ 质量%,优选 $0.5 \sim 3$ 质量%。该煅烧高岭土的含量小于保护层的 0.3 质量%时,得不到向热印头的碎屑附着的抑制效果,而如果超过 5 质量%,则透过性(雾度值)变差,热印头有可能产生磨损。

[0062] 全部颜料相对于保护层的含量优选为 $10 \sim 30$ 质量%,更优选 $15 \sim 25$ 质量%,最优选 $15 \sim 23$ 质量%。通过设定为 10 质量%以上,可以提高向热印头的碎屑附着的抑制效果。另一方面,通过设定为 30 质量%以下,在适合医疗诊断等用途的领域可以提高透明性(降低雾度值)。

[0063] 本发明在保护层中含有特定的颜料,但是,只要不损害本发明的所需效果,也可以使用其它颜料(第三颜料)。具体可以列举碳酸钙、氧化锌、氧化铝、二氧化钛、无定形二氧化硅、胶态二氧化硅、硫酸钡、滑石粉等无机颜料,苯乙烯树脂粒子、尼龙树脂粒子、聚(甲基)丙烯酸酯类树脂粒子、脲醛树脂粒子等有机颜料。这些颜料中,从提高用热敏打印机记录热敏记录材料时的搬运性的观点以及抑制热敏记录材料的高浓度显色部的粗糙(通过高热能使热敏记录材料显色,由此在保护层的表面产生微小凹凸的现象)的观点考虑,优选有机颜料。有机颜料中,从抑制热敏记录材料的高浓度显色部的粗糙的效果优良的观点考虑,特别优选聚(甲基)丙烯酸酯类树脂粒子。另外,作为无机颜料,从透明性优良的观点考虑,优选胶态二氧化硅。

[0064] 在使用有机颜料(优选聚(甲基)丙烯酸酯类树脂粒子)作为第三颜料时,优选有机颜料相对于主颜料和该有机颜料的合计以 10 质量%以下(特别是 $3 \sim 8$ 质量%)的比例存在。该有机颜料的体积平均粒径优选为约 $1 \sim$ 约 $2 \mu\text{m}$ 。另外,该体积平均粒径是使用激光衍射式粒度分布测定装置 SALD2000(岛津制作所社制)测定的数值。

[0065] 使用胶态二氧化硅作为第三颜料时,优选该胶态二氧化硅相对于主颜料和该胶态二氧化硅的合计以小于 50 质量% (特别是 10 ~ 45 质量%) 的比例存在。该胶态二氧化硅的体积平均粒径优选约 100 ~ 约 200 μm 。另外,胶态二氧化硅的体积平均粒径是使用动态光散射式粒径分布测定装置 LB-500 (堀场制作所制) 测定的数值。

[0066] 保护层含有主颜料和煅烧高岭土、并且不含有上述第三颜料时,优选主颜料相对于保护层以 5 ~ 29.7 质量% (更优选 12 ~ 22.5 质量%) 的比例含有。特别地,最优选:煅烧高岭土相对于保护层以 0.5 ~ 3 质量% 的比例存在,主颜料相对于保护层以 12 ~ 22.5 质量% 的比例存在,并且全部颜料的总含量相对于保护层为 15 ~ 23 质量%。

[0067] 保护层含有主颜料和煅烧高岭土、并且含有上述第三颜料时,优选主颜料与第三颜料的合计量相对于保护层为 5 ~ 29.7 质量% (更优选 12 ~ 22.5 质量%) 的比例。

[0068] 特别地,使用有机颜料作为第三颜料时,最优选:煅烧高岭土相对于保护层以 0.5 ~ 3 质量% 的比例存在,主颜料和有机颜料的合计量相对于保护层为 12 ~ 22.5 质量%,全部颜料的含量相对于保护层为 15 ~ 23 质量%,并且有机颜料相对于主颜料和有机颜料的合计以 10 质量% 以下 (特别是 3 ~ 8 质量%) 的比例存在。

[0069] 使用胶态二氧化硅作为第三颜料时,最优选:煅烧高岭土相对于保护层以 0.5 ~ 3 质量% 的比例存在,主颜料和胶态二氧化硅的合计量相对于保护层为 12 ~ 22.5 质量%,全部颜料的含量相对于保护层为 15 ~ 23 质量%,并且胶态二氧化硅相对于主颜料和胶态二氧化硅的合计以小于 50 质量% (特别是 10 ~ 45 质量%) 的比例存在。

[0070] < 粘合剂 >

[0071] 作为保护层中使用的粘合剂,可以列举例如:完全皂化或者部分皂化的聚乙烯醇、乙酰乙酰基改性的聚乙烯醇、双丙酮改性的聚乙烯醇、羧基改性的聚乙烯醇、硅改性的聚乙烯醇、羟乙基纤维素、甲基纤维素、羧甲基纤维素、明胶、酪蛋白、苯乙烯-马来酸酐共聚物的碱盐、乙烯-丙烯酸共聚物的碱盐、苯乙烯-丙烯酸共聚物的碱盐等水溶性树脂、以及苯乙烯-丁二烯类共聚物、丙烯酸类共聚物、聚氨酯类树脂等疏水性树脂等。使用疏水性树脂作为粘合剂时,可以以胶乳的状态使用。另外,粘合剂的使用比率优选为保护层的 50 ~ 90 质量%,更优选 60 ~ 85 质量%。

[0072] 其中,优选由选自乙酰乙酰基改性的聚乙烯醇、双丙酮改性的聚乙烯醇、羧基改性的聚乙烯醇及硅改性的聚乙烯醇中的至少一种构成的特定聚乙烯醇,特别优选乙酰乙酰基改性的聚乙烯醇。如果含有所述特定的聚乙烯醇与聚氨酯类树脂,则成膜性优良,因此特别优选。

[0073] 作为聚氨酯类树脂,例如为软化点为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上的聚酯聚氨酯树脂、聚醚类聚氨酯树脂、脂肪族聚氨酯树脂等,优选使用在这些分子中引入了约数 mol% 的羧酸盐或磺酸盐的离聚物型聚氨酯树脂。

[0074] 另外,关于特定的聚乙烯醇与聚氨酯类树脂的使用比例,没有特别限制,相对于特定的聚乙烯醇 100 质量份,使用 10 ~ 100 质量份、优选 20 ~ 70 质量份的聚氨酯类树脂。

[0075] < 其它成分 >

[0076] 另外,在保护层中作为其它成分,也可以添加烷基磷酸盐、硬脂酰胺、硬脂酸锌、硬脂酸钙等润滑剂、硼酸、硼砂、双醛淀粉、聚酰胺表氯醇树脂、己二酸二酰肼等交联剂类、二烷基磺基琥珀酸盐、烷基磺酸盐、烷基羧酸盐、烷基乙撑氧等表面活性剂、氟类表面活性剂

等。

[0077] <保护层的形成>

[0078] 保护层通过以下操作形成,以水为介质,将例如聚乙烯醇等水性粘合剂、本申请中特定的颜料、以及根据需要的其它颜料类、交联剂类、润滑剂类、表面活性剂等进行混合搅拌而得到保护层用涂布液,将该涂布液涂布到热敏记录层上并干燥。

[0079] 另外,作为保护层涂布液的涂布方法,可以从后述的热敏记录层用涂布液的涂布方法中适当选择。

[0080] 对于保护层的涂布量没有特别限制,一般调节到干燥后的涂布量为约 0.5 ~ 约 10g/m²、优选约 2 ~ 约 5g/m² 的范围。

[0081] 热敏记录层

[0082] 本发明的热敏记录层,含有无色染料和显色剂。

[0083] <无色染料>

[0084] 作为热敏记录层中含有的无色染料的具体例子,可以列举例如:3-二乙氨基-7-氯荧烷、3-(N-乙基-对甲苯氨基)-7-甲基荧烷、3-二乙氨基-6-甲基-7-氯荧烷、3-(N-乙基-N-异戊基)氨基-7-苯氧基荧烷、3-二乙氨基-6,8-二甲基荧烷、3-二(正丁基)氨基-6-甲基-7-溴荧烷、3-甲苯氨基-7-甲基荧烷、3-甲苯氨基-7-乙基荧烷、2-(N-乙酰基苯胺基)-3-甲基-6-二(正丁基)氨基荧烷、2-(N-苯甲酰基苯胺基)-3-甲基-6-二(正丁基)氨基荧烷、2-(N-丁氧羰基苯胺基)-3-甲基-6-二(正丁基)氨基荧烷、2-(N-甲基苯胺基)-3-甲基-6-二(正丁基)氨基荧烷等红色显色性无色染料;3,3-双(对二甲氨基苯基)-6-二甲氨基苯酐、3-(4-二乙氨基-2-甲基苯基)-3-(4-二甲氨基苯基)-6-二甲氨基苯酐、3-(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐、3-二苯氨基-6-二苯氨基荧烷、3-(2-甲基-1-正辛基吡啶-3-基)-3-(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-4-氮杂苯酐等蓝色显色性无色染料;3-(N-乙基-N-对甲苯基氨基)-7-(N-苯基-N-甲基氨基)荧烷、3-(N-乙基-N-正己基氨基)-7-苯胺基荧烷、3-二乙氨基-7-二苄氨基荧烷、3-二乙氨基-7-(邻氯苯胺基)荧烷等绿色显色性无色染料;3,6-二甲氧基荧烷、1-(4-正十二烷氧基-3-甲氧基苯基)-2-(2-噻啉基)乙烯、1,3,3-三甲基吡啶啉-2,2'-螺-6'-硝基-8'-甲氧基苯并吡喃等黄色显色性无色染料;3-吡咯烷基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二乙氨基-7-(间三氟甲基苯胺基)荧烷、3-(N-异戊基-N-乙基氨基)-7-(邻氯苯胺基)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-2-四氢糠基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二乙氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷、3-二(正丁基)氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二(正戊基)氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-异戊基-N-乙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-正己基-N-乙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二(正丁基)氨基-(2-氯苯胺基)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-(3-甲苯氨基)荧烷、3-二乙氨基-6-甲基-7-(2,6-二甲基苯胺基)荧烷、3-二乙氨基-6-甲基-7-(2,4-二甲基苯胺基)荧烷、2,4-二甲基-6-(4-二甲氨基苯胺基)荧烷等黑色显色性无色染料;3,3-双(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-4-氮杂苯酐、3,3-双[1-(4-甲氧基苯基)-1-(4-二甲氨基苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四氯苯酐、3,6-双(二甲氨基)苄-9-螺-3'-(6'-二甲氨基)苯酐、3-[2,2-双(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)乙烯基]-3-(4-二乙氨基苯基)

苯酐等在近红外范围也具有强吸收波长的近红外吸收性无色染料等。

[0085] 将本发明的透明热敏记录材料作为例如使用展示柜的医疗诊断用的透明热敏记录材料使用时,为了使显色图像的色调为纯黑色,可以组合使用两种以上的黑色显色性无色染料,或者可以将红色显色性无色染料或近红外吸收性无色染料的至少一种与这些黑色显色性无机染料适当组合使用。

[0086] 作为无色染料的使用量没有特别限制,优选为热敏记录层的约 5 ~ 约 30 质量%。

[0087] 本发明中,无色染料可以与聚乙烯醇或甲基纤维素等保护胶体剂一起用砂磨机进行湿式微粒化,以由此得到的固体微粒的形态包含在热敏记录层中,也可以以含有无色染料和疏水性树脂的复合粒子的形态包含在热敏记录层中。

[0088] 在此,所谓含有无色染料和疏水性树脂的复合粒子的形态,包括例如(1)利用日本特开昭 60-244594 号公报中所述的方法将 1 种以上无色染料溶解于疏水性有机溶剂中,并用疏水性树脂将该溶液进行微囊化而形成的形态,(2)利用日本特开平 9-263057 号公报中所述的方法使 1 种以上无色染料包含在疏水性树脂母材中的形态,和(3)利用日本特开 2000-158822 号公报中所述的方法在无色染料微粒的表面形成包括疏水性树脂的显色调节层的形态。另外,所述复合粒子的体积平均粒径,优选约 0.5 ~ 约 3.0 μm 、更优选约 0.5 ~ 约 1.5 μm 。

[0089] 复合粒子中的无色染料与外部的隔离性高,并且具有由热和湿度导致的本底灰雾或显色图像的消色少的优点,上述(1)或(2)的复合粒子由于无色染料溶解于异氰酸酯或有机溶剂中,因此与以固体微粒状态使用无色染料的情况或者与上述(3)的复合粒子相比,热敏记录层的透明度更优良,因此优选。另外,上述(2)的复合粒子与上述(1)的复合粒子相比,即使在热敏记录材料上施加压力,也不会产生不需要的显色,在这一点上是优良的。

[0090] 作为形成复合粒子的疏水性树脂,没有特别限制,可以列举例如尿素类树脂、氨基甲酸酯类树脂、尿素-氨基甲酸酯类树脂、苯乙烯类树脂、丙烯酸类树脂等。其中,尿素类树脂、尿素-氨基甲酸酯类树脂的耐热本底灰雾性优良,因此优选。

[0091] 制作在尿素类树脂或尿素-氨基甲酸酯类树脂中分散无色染料得到的复合粒子时,例如在多元异氰酸酯化合物中溶解无色染料得到油性溶液,将该溶液在聚乙烯醇等亲水性保护胶体溶液中进行乳化分散使平均粒径为约 0.5 ~ 约 3 μm 后,促进多元异氰酸酯化合物的聚合反应,由此可以得到。

[0092] 多元异氰酸酯化合物,是指通过与水反应形成聚脲或者聚脲-聚氨酯的化合物,可以是单独的多元异氰酸酯化合物,或者也可以是多元异氰酸酯化合物和与其反应的多元醇、多胺的混合物,或者多元异氰酸酯化合物与多元醇的加成物,或者多元异氰酸酯化合物的缩二脲形式或异氰脲酸酯形式等多聚体。在这些多元异氰酸酯化合物中溶解无色染料,并将所得溶液在溶解含有聚乙烯醇等保护胶体物质的水性介质中乳化分散,并且根据需要与多胺等反应性物质混合后,对乳化分散液进行加热,由此使多元异氰酸酯化合物聚合,从而进行高分子化,由此可以形成含有无色染料与聚物质(疏水性树脂)的复合粒子。

[0093] 作为多元异氰酸酯化合物的具体例子,可以列举例如:对苯撑二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、萘-1,4-二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、3,3'-二甲基二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、

苯二甲基-1,4-二异氰酸酯、四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、4,4'-二苯基丙烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,2-丁二异氰酸酯、环己烯-1,2-二异氰酸酯、环己烯-1,4-二异氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯、甲苯-2,4,6-三异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物、2,4-甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物、亚二甲苯基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物等。

[0094] 另外,作为多元醇化合物的具体例子,可以列举例如:乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、丙二醇、1,3-二羟基丁烷、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,5-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、二羟基环己烷、二乙二醇、苯基乙二醇、季戊四醇、1,4-二(2-羟基乙氧基)苯、1,3-二(2-羟基乙氧基)苯、对亚二甲苯基二醇、间亚二甲苯基二醇、4,4'-异亚丙基二苯酚、4,4'-二羟基二苯砜等。

[0095] 作为多胺化合物的具体例子,可以列举例如:乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、对苯二胺、间苯二胺、2,5-二甲基哌嗪、三乙撑三胺、三乙撑四胺、二乙氨基丙胺等。

[0096] 当然,多元异氰酸酯化合物、多元异氰酸酯与多元醇的加成物、以及多元醇化合物等,并不限于前述的化合物,另外根据需要可以将两种以上组合使用。

[0097] 另外,复合粒子中为了提高记录灵敏度可以含有后述的增感剂,为了提高记录图像的保存稳定性也可以含有保存性改良剂。

[0098] 热敏记录层中复合粒子的含有比率,为热敏记录层的约10~约60质量%,优选约20~约50质量%。

[0099] 另外,复合粒子中无色染料的含有比率,为复合粒子的约10~约90质量%,优选约35~约60质量%。

[0100] <显色剂>

[0101] 作为与无色染料一起包含在热敏记录层中的显色剂,可以列举例如:4,4'-异亚丙基二苯酚、4,4'-环亚己基二苯酚、2,2'-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2'-双(4-羟基苯基)-4-甲基戊烷、2,4'-二羟基二苯砜、4,4'-二羟基二苯砜、4-羟基-4'-异丙氧基二苯砜、双(3-烯丙基-4-羟基苯基)砜、4-羟基-4'-烯丙氧基二苯砜、4-羟基-4'-甲基二苯砜、双(对羟基苯基)醋酸丁酯、双(对羟基苯基)醋酸甲酯、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、1,4-双[α -甲基- α -(4'-羟基苯基)乙基]苯等酚性化合物;N-(对甲苯磺酰基)-N'-苯基脲、4,4'-双(N-对甲苯磺酰氨基羰基氨基)二苯基甲烷、4,4'-双[(4-甲基-3-苯氧羰基氨基苯基)脲基]二苯砜、N-对甲苯磺酰基-N'-对丁氧基苯基脲等分子内具有磺酰基和脲基的化合物;4-(正辛氧羰氨基)水杨酸锌、4-[2-(对甲基苯氧基)乙氧基]水杨酸锌、4-[3-(对甲苯磺酰基)丙氧基]水杨酸锌、5-[对(2-对甲氧基苯氧基乙氧基)异丙苯基]水杨酸等芳香族羧酸的锌盐化合物等。

[0102] 这些显色剂通常使用水作为分散介质,使用砜改性的聚乙烯醇等聚乙烯醇类、甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素等纤维素类作为保护胶体剂,通过砂磨机、Ultra Visco Mill等粉碎机进行微粒化,使平均粒径为约0.1~约0.5 μ m、优选约0.1~约0.3 μ m后进行使用。

[0103] 另外,显色剂相对于无色染料1质量份优选使用约1~约7质量份,特别优选约2~约5质量份。

[0104] <其它成分>

[0105] 另外,热敏记录层中可以含有用于提高记录图像的保存稳定性的保存性改良剂或用于提高记录敏感度的增感剂。

[0106] 作为保存性改良剂的具体例子,可以列举例如:4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,4-二(叔丁基)-3-甲基苯酚、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-环己基苯基)丁烷、1,3,5-三(5-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸等受阻酚类;4-(2-甲基-1,2-环氧乙基)二苯砜、4-(2-乙基-1,2-环氧乙基)二苯砜、4-苄氧基-4'-(2,3-缩水甘油基氧基)二苯砜等二苯砜基环氧化合物类;2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-甲基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-羟基-4-苄氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮等紫外线吸收剂等。

[0107] 作为增感剂的具体例子,可以列举例如:硬脂酰胺、硬脂酸亚甲基双酰胺、硬脂酸亚乙基双酰胺、对苄基联苯、1,2-二苯氧基乙烷、1,2-二(3-甲基苯氧基)乙烷、1-(2-甲基苯氧基)-2-(4-甲氧基苯氧基)乙烷、萘基苄基醚、间三联苯、苄基-4-甲硫基苯基醚、草酸二苄酯、草酸二对甲基苄酯、草酸二对氯苄酯、对苯二甲酸二丁酯、对苯二甲酸二苄酯、1-羟基萘甲酸苄酯、苄基-4-甲硫基苯基醚等。

[0108] <热敏记录层的形成>

[0109] 热敏记录层一般通过以下操作而形成,即:以水作为分散介质,将无色染料和显色剂、粘合剂、以及根据需要的保存性改良剂、增感剂、以及下述助剂进行混合而制备成热敏记录层用涂布液,将所述涂布液涂布到透明支撑体上,使干燥后的涂布量为约3~约30g/m²、特别是约5~约28g/m²,并进行干燥。

[0110] 作为粘合剂,可以列举例如:氧化淀粉、羟甲基纤维素、羟丙基纤维素、甲基纤维素、聚乙烯醇、羧基改性的聚乙烯醇、硅改性的聚乙烯醇、苯乙烯-马来酸酐共聚物、异丁烯-马来酸酐共聚物以及酪蛋白等水溶性粘合剂,以及聚酯类树脂、聚醋酸乙烯酯类树脂、聚氨酯类树脂、聚丙烯酸类树脂、苯乙烯-丁二烯类共聚物树脂、在含有聚氨酯离聚物的水性介质中使苯乙烯单体与丁二烯单体进行共聚而得到的混合型苯乙烯-丁二烯共聚物树脂等疏水性粘合剂等。

[0111] 作为粘合剂的使用量没有特别限制,优选为热敏记录层的约5~约40质量%、特别优选约15~约38质量%。另外,热敏记录层用涂布液的介质为水的情况下,疏水性粘合剂可以使用胶乳的形态。

[0112] 作为助剂,可以列举例如:二辛基磺基琥珀酸钠、十二烷基苯磺酸钠、月桂醇硫酸酯钠盐、脂肪酸金属盐等表面活性剂,硬脂酸锌、硬脂酸钙等润滑剂,聚乙烯蜡、巴西棕榈蜡、石蜡、酯蜡等蜡类,高岭土、粘土、滑石粉、碳酸钙、煅烧高岭土、氧化钛、无定形二氧化硅、氢氧化铝等颜料,以及消泡剂、荧光增白染料、交联剂等。

[0113] 热敏记录层用涂布液可以通过例如气刀涂布法、棒刮刀涂布法、刮条涂布法、瓦里棒刮刀(バリバーブレード)涂布法、纯刮刀(ピュアブレード)涂布法、短驻留涂布法、幕帘涂布法、缝模涂布法、模具式涂布法等涂布方法进行涂布。

[0114] 另外,热敏记录层用涂布液可以将同一涂布液分两层以上形成,也可以将不同的涂料层压两层以上而形成。

[0115] 透明支撑体

[0116] 作为设置热敏记录层的透明支撑体,没有特别限制,在要求高能印刷的医疗用透明热敏记录材料中,优选具有耐热性的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。其厚度为约 20 ~ 约 200 μm ,可以着色为蓝色。另外,为了提高与热敏记录层的密合性,可以在透明支撑体的表面设置打底涂层,或者在涂布热敏记录层用涂布液之前可以进行电晕放电处理。另外,可以通过导电剂进行导电处理。另外,为了改良透明热敏记录材料的移动性,可以在支撑体的背面形成含有树脂粒子等颜料和粘合剂的背面层。

[0117] 发明效果

[0118] 本发明的透明热敏记录材料,即使在使用高能进行记录的情况下,也具有向热印头的碎屑附着或热印头磨损少的优良效果。

具体实施方式

[0119] 以下,列举实施例更具体地说明本发明的热敏记录材料,但是本发明不限于这些例子。另外,例子中的“份”和“%”如果没有特别说明,分别表示“质量份”和“质量%”。另外,复合粒子和保护层中配合的颜料的体积平均粒径使用激光衍射式粒度分布测定装置 SALD2000(岛津制作所社制)进行测定,显色剂的平均粒径使用动态光散射式粒径分布测定装置 LB-500(堀场制作所社制)进行测定。

[0120] 实施例 1

[0121] • A 液(复合粒子分散液)的制备

[0122] 将作为无色染料的 3-二(正丁基)氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷 5 份、3-二乙氨基-6-甲基-7-(3-甲苯氨基)-荧烷 5 份、3-二乙氨基-6,8-二甲基荧烷 6 份以及 3,3-双(4-二乙氨基-2-乙氧基苯基)-4-氮杂苯酐 2 份、和 2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮加热溶解(150 $^{\circ}\text{C}$)于包括二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(住友バイエルウレタン社制,デスモジュール W)5 份、间四甲基二甲苯基二异氰酸酯(三井武田化学社制,タケネート(注册商标)TMXDI)15 份的混合溶剂中,将所得溶液缓慢地添加到含有聚乙烯醇(クラレ社制,ポバール(注册商标)PVA-217EE)8.5 份、和作为表面活性剂的乙炔二醇的环氧乙烷加成物(日信化学社制,オルフィン E1010)0.5 份的水溶液 100 份中,使用均化器通过转数 10000rpm 的搅拌进行乳化分散。在该乳化分散液中添加水 30 份、多胺化合物(Shell International Petroleum 社制,Epicure(注册商标)T)3 份在 22 份水中溶解而成的水溶液,进行均化。将该乳化分散液升温至 75 $^{\circ}\text{C}$,进行 7 小时的聚合反应,制备了体积平均粒径 0.8 μm 的含无色染料的复合粒子分散液。用水稀释所得分散液,制备了干燥固体成分浓度为 25% 的含无色染料的复合粒子分散液。

[0123] • B 液(显色剂分散液)的制备

[0124] 将包括 4-(正辛氧羰氨基)水杨酸锌盐 42 份、砒改性的聚乙烯醇的 10% 水溶液 60 份和水 18 份的组合物用 Ultra Visco Mill 粉碎至平均粒径为 0.3 μm ,得到显色剂分散液。

[0125] • C 液(显色剂分散液)的制备

[0126] 将包括 2,2'-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷 42 份、砒改性的聚乙烯醇的 10% 水溶液 60 份、以及水 18 份的组合物用 Ultra Visco Mill 粉碎至平均粒径为 0.3 μm ,得到显色剂分散液。

[0127] • 热敏记录层涂布液的制备

[0128] 将包括 A 液 144 份、B 液 59 份、C 液 41 份、固体成分浓度 45% 的苯乙烯-丁二烯类胶乳 (商品名:L-1571,旭化成社制)62 份及水 60 份的组合物进行搅拌,得到热敏记录层涂布液。

[0129] • D 液 (高岭土分散液) 的制备

[0130] 将包括高岭土 (UW-90,エンゲルハード社制)80 份、聚丙烯酸钠的 40% 水溶液 (アロン A-9,东亚合成社制)1 份及水 53 份用砂磨机粉碎至体积平均粒径为 1.6 μm ,得到高岭土分散液。

[0131] • 保护层用涂布液的制备

[0132] 将包括离聚物型聚氨酯类树脂胶乳 [大日本油墨化学工业社制,ハイドラン (注册商标)AP-30F,固体成分浓度 20%]100 份、乙酰乙酰基改性的聚乙烯醇 [日本合成化学工业社制,ゴーセフアイマー (注册商标)Z-410,聚合度:约 2300,皂化度:约 98 摩尔%] 的 8% 水溶液 650 份、聚酰胺胺·表氯醇的 25% 水溶液 5 份、D 液 28 份、体积平均粒径为 2.5 μm 的煅烧高岭土 (エンゲルハード社制,アンシレックス 93)1.5 份、硬脂酰胺 (中京油脂社制,ハイミクロン L-271,固体成分浓度 25%)18 份、硬脂基磷酸酯钾盐 (松本油脂制药社制,ウーポール 1800,固体成分浓度 35%)3 份、全氟烷基环氧乙烷加成物 [セイミケミカル社制,サーフロン (注册商标)S-145] 的 10% 水溶液 6 份、以及水 490 份的组合物进行搅拌,得到保护层用涂布液。

[0133] • 透明热敏记录材料的制备

[0134] 在着色成蓝色的透明聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 [帝人杜邦社制,メリネックス (注册商标)912,厚度 175 μm] 的单面上,使用缝模涂布机涂布前述热敏记录层用涂布液使干燥后的涂布量为 20 g/m^2 ,并进行干燥从而设置热敏记录层,在其上使用缝模涂布机涂布前述保护层用涂布液使干燥后的涂布量为 3.5 g/m^2 ,并进行干燥从而设置保护层,得到透明热敏记录材料。

[0135] 实施例 2

[0136] 在实施例 1 的保护层用涂布液的制备中,除了将煅烧高岭土 (アンシレックス 93,エンゲルハード社制)1.5 份减少至 0.5 份以外,与实施例 1 同样操作,得到透明热敏记录材料。

[0137] 实施例 3

[0138] 在实施例 1 的保护层用涂布液的制备中,除了将煅烧高岭土 (アンシレックス 93,エンゲルハード社制)1.5 份增加至 3.0 份以外,与实施例 1 同样操作,得到透明热敏记录材料。

[0139] 实施例 4

[0140] • E 液 (氢氧化铝分散液) 的制备

[0141] 将氢氧化铝 (ハイジライト H-42,昭和轻金属社制)80 份、聚丙烯酸钠的 40% 水溶液 (アロン A-9,东亚合成社制)1 份和水 53 份用砂磨机粉碎至体积平均粒径为 0.8 μm ,得到氢氧化铝分散液。

[0142] 在实施例 1 的保护层用涂布液的制备中,除了使用 E 液 28 份代替 D 液 28 份以外,与实施例 1 同样操作,得到透明热敏记录材料。

[0143] 实施例 5

[0144] • F 液（显色剂混合分散液）的制备

[0145] 将包括 4,4'-亚环己基二苯酚 23 份、4,4'-双（N-对甲苯磺酰氨基羰氨基）二苯甲烷 14 份、4-羟基-4'-烯丙氧基二苯砒 5 份、砒改性的聚乙烯醇的 10% 水溶液 60 份以及水 18 份的组合物，用 Ultra Visco Mill 粉碎至平均粒径为 0.28 μm，得到显色剂混合分散液。

[0146] • G 液（显色剂分散液）的制备

[0147] 将包括 N-（对甲苯磺酰基）-N'-苯基脲 42 份、砒改性的聚乙烯醇的 10% 水溶液 60 份及水 18 份的组合物用 Ultra Visco Mill 粉碎至平均粒径为 0.30 μm，得到显色剂分散液。

[0148] • 热敏记录层涂布液的制备

[0149] 将包括 A 液 88 份、F 液 100 份、G 液 20 份、固体成分浓度 41% 的聚氨酯类离聚物与苯乙烯-丁二烯类树脂的混合树脂（在含有聚氨酯离聚物的水性介质中使苯乙烯单体与丁二烯单体进行共聚而得到的胶乳：パテラコール H2090，大日本油墨化学工业社制）76 份、固体成分浓度 10% 的二辛基磺基琥珀酸钠水溶液（SN ウェット OT-70，サンノプロ社制）10 份及水 55 份的组合物进行混合搅拌，得到热敏记录层用涂布液。

[0150] • 透明热敏记录材料的制作

[0151] 在实施例 1 的透明热敏记录材料的制作中，除了使用上述得到的热敏记录层用涂布液以外，与实施例 1 同样操作，得到透明热敏记录材料。

[0152] 实施例 6

[0153] 在实施例 5 的透明热敏记录材料的制作中，除了使用实施例 4 中使用的保护层用涂布液以外，与实施例 5 同样操作，得到透明热敏记录材料。

[0154] 实施例 7

[0155] • 保护层用涂布液的制备

[0156] 在实施例 1 的保护层用涂布液的制备中，除了将煅烧高岭土（アンシレックス 93，エンゲルハード社制）1.5 份增加至 2.8 份，将 D 液（高岭土分散液）28 份减少至 19 份以外，与实施例 1 同样操作，得到保护层用涂布液。

[0157] • 透明热敏记录材料的制作

[0158] 在实施例 5 的透明热敏记录材料的制作中，除了使用上述得到的保护层用涂布液以外，与实施例 5 同样操作，得到透明热敏记录材料。

[0159] 实施例 8

[0160] • 保护层用涂布液的制备

[0161] 在实施例 1 的保护层用涂布液的制备中，除了将煅烧高岭土（アンシレックス 93，エンゲルハード社制）1.5 份减少至 1.0 份，将 D 液（高岭土分散液）28 份增加至 38 份以外，与实施例 1 同样操作，得到保护层用涂布液。

[0162] • 透明热敏记录材料的制作

[0163] 在实施例 5 的透明热敏记录材料的制作中，除了使用上述得到的保护层用涂布液以外，与实施例 5 同样操作，得到透明热敏记录材料。

[0164] 实施例 9

[0165] • H液（复合粒子分散液）的制备

[0166] 在实施例 1 的 A 液的制备中,除了使用 2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮 6 份和 2-(3'-叔丁基-5'-甲基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑 2 份代替 2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮 8 份以外,进行同样操作,制备了体积平均粒径 0.8 μm 的含无色染料的复合粒子分散液。用水稀释得到的分散液,制备了干燥固体成分浓度 25% 的含无色染料的复合粒子分散液。

[0167] • 热敏记录层用涂布液的制备

[0168] 在实施例 5 的热敏记录层用涂布液的制备中,除了使用上述 H 液 88 份代替 A 液 88 份以外,同样进行操作,得到了热敏记录层用涂布液。

[0169] • 保护层用涂布液的制备

[0170] 在实施例 1 的保护层用涂布液的制备中,除了进一步加入聚(甲基)丙烯酸酯类树脂粒子(综研化学社制, MX-150, 体积平均粒径 1.4 μm) 1 份以外,同样进行操作,得到了保护层用涂布液。

[0171] • 透明热敏记录材料的制作

[0172] 在实施例 5 的透明热敏记录材料的制作中,除了使用上述得到的热敏记录层用涂布液和保护层用涂布液以外,与实施例 5 同样操作,得到透明热敏记录材料。

[0173] 实施例 10

[0174] • 保护层用涂布液的制备

[0175] 在实施例 1 的保护层用涂布液的制备中,除了将煅烧高岭土(アンシレツクス 93, エンゲルハード社制) 1.5 份增加至 2.8 份,将 D 液(高岭土分散液) 28 份减少至 18 份,并且进一步加入聚(甲基)丙烯酸酯类树脂粒子(综研化学社制, MX-150) 0.8 份以外,与实施例 1 同样操作,得到了保护层用涂布液。

[0176] • 透明热敏记录材料的制作

[0177] 在实施例 9 的透明热敏记录材料的制作中,除了使用上述得到的保护层用涂布液以外,与实施例 9 同样操作,得到透明热敏记录材料。

[0178] 实施例 11

[0179] • 保护层用涂布液的制备

[0180] 在实施例 1 的保护层用涂布液的制备中,除了将煅烧高岭土(アンシレツクス 93, エンゲルハード社制) 1.5 份减少至 1.0 份,将 D 液(高岭土分散液) 28 份增加至 36 份,并且进一步加入聚(甲基)丙烯酸酯类树脂粒子(综研化学社制, MX-150) 1 份以外,与实施例 1 同样操作,得到了保护层用涂布液。

[0181] • 透明热敏记录材料的制作

[0182] 在实施例 9 的透明热敏记录材料的制作中,除了使用上述得到的保护层用涂布液以外,与实施例 9 同样操作,得到透明热敏记录材料。

[0183] 实施例 12

[0184] • 保护层用涂布液的制备

[0185] 在实施例 1 的保护层用涂布液的制备中,除了将煅烧高岭土(アンシレツクス 93, エンゲルハード社制) 1.5 份减少至 0.6 份,将 D 液(高岭土分散液) 28 份增加至 35 份,并且进一步加入聚(甲基)丙烯酸酯类树脂粒子(综研化学社制, MX-150) 1 份以外,与实施

例 1 同样操作,得到了保护层用涂布液。

[0186] 透明热敏记录材料的制作

[0187] 在实施例 9 的透明热敏记录材料的制作中,除了使用上述得到的保护层用涂布液以外,与实施例 9 同样操作,得到透明热敏记录材料。

[0188] 比较例 1

[0189] 在实施例 1 的保护层用涂布液的制备中,除了将煅烧高岭土(アンシレックス 93, エンゲルハード社制)1.5 份减少至 0.1 份以外,与实施例 1 同样操作,得到透明热敏记录材料。

[0190] 比较例 2

[0191] 在实施例 1 的保护层用涂布液的制备中,除了将煅烧高岭土(アンシレックス 93, エンゲルハード社制)1.5 份增加至 7.0 份以外,与实施例 1 同样操作,得到透明热敏记录材料。

[0192] 比较例 3

[0193] 在实施例 1 的保护层用涂布液的制备中,除了不使用煅烧高岭土、并将 D 液 28 份增加至 40 份以外,与实施例 1 同样操作,得到透明热敏记录材料。

[0194] 对于这样得到的透明热敏记录材料,进行以下评价,结果如表 1 所示。

[0195] 雾度值

[0196] 使用雾度计(TC-H IV 型,东京电色社制)测定透明热敏记录材料的雾度值。

[0197] 碎屑附着试验 A

[0198] 使用热敏打印机 UP-DF500(Sony 社制)作为记录装置,对各透明热敏记录材料 5000 枚(17 英寸×14 英寸/枚)进行 CT 图像记录后,使用数字显微镜 VH-7000(キーエンス社制)观察记录装置的热印头状况,根据以下评价标准进行评价。

[0199] [评价标准]

[0200] 1:几乎观察不到热印头的碎屑附着。

[0201] 2:热印头上存在碎屑附着的部分,在这种状态下持续记录时,引起记录故障的可能性大。

[0202] 3:热印头上附着碎屑,引起记录故障。

[0203] 碎屑附着试验 R

[0204] 除了将 CT 图像的记录枚数 5000 枚设定为 10000 枚以外,与碎屑附着试验 A 同样进行评价。

[0205] 热印头磨损试验

[0206] 上述的碎屑附着试验 A 之后,接着对各热敏记录材料 5000 枚(与碎屑附着试验 A 合计为 10000 枚)进行 CT 图像记录,根据以下评价标准对热印头磨损造成的记录故障进行评价。

[0207] [评价标准]

[0208] 1:完全观察不到由热印头磨损造成的记录故障。

[0209] 2:较少观察到由热印头磨损造成的记录故障。

[0210] 3:碎屑附着试验(记录 5000 枚)时产生由热印头磨损造成的记录故障。

[0211] 高浓度显色部的粗糙

[0212] 目测观察高浓度显色部和低浓度显色部的光泽,评价高浓度显色部的粗糙。

[0213] [评价标准]

[0214] 1:高浓度显色部的光泽与低浓度显色部的光泽同等,未观察到表面粗糙。

[0215] 2:高浓度显色部的光泽比低浓度显色部的光泽低,观察到表面粗糙,但实际应用上没有问题。

[0216]

表 1

	煅烧高岭土		主颜料		第三颜料		总颜料含量	碎屑附着试验		雾度值(%)	热印头 磨损试验	高浓度显色 部的粗糙
	含量(%)	种类	含量(%)	种类	种类	含量(%)		A	B			
实施例 1	1.5	高岭土	17.1	-	-	-	18.6	1	1	43.1	1	2
实施例 2	0.5	高岭土	17.3	-	-	-	17.8	1	1	38.5	1	2
实施例 3	3.0	高岭土	16.8	-	-	-	19.8	1	1	44.9	1	2
实施例 4	1.5	氢氧化铝	17.1	-	-	-	18.6	1	1	49.2	1	2
实施例 5	1.5	高岭土	17.1	-	-	-	18.6	1	1	30.0	1	2
实施例 6	1.5	氢氧化铝	17.1	-	-	-	18.6	1	1	37.7	1	2
实施例 7	3.0	高岭土	12.1	-	-	-	15.1	1	1	30.9	1	2
实施例 8	1.0	高岭土	22.0	-	-	-	23.0	1	1	31.6	1	2
实施例 9	1.5	高岭土	16.9	PMMA*	1.0	1.0	19.4	1	1	30.1	1	1
实施例 10	3.0	高岭土	11.4	PMMA*	0.9	0.9	15.3	1	1	31.1	1	1
实施例 11	1.0	高岭土	20.9	PMMA*	1.0	1.0	22.9	1	1	31.8	1	1
实施例 12	0.6	高岭土	20.5	PMMA*	1.0	1.0	22.1	1	1	27.7	1	1
比较例 1	0.1	高岭土	17.3	-	-	-	17.4	2	3	36.4	1	2
比较例 2	6.8	高岭土	16.2	-	-	-	23.0	1	-	55.8	3	2
比较例 3	-	高岭土	23.1	-	-	-	23.1	3	3	36.1	1	2

*: 聚(甲基)丙烯酸酯类树脂粒子

[0217] 产业实用性

[0218] 在透明支撑体上依次设置含有无色染料和显色剂的热敏记录层、以及以颜料和粘

合剂作为主成分的保护层的透明热敏记录材料中,通过在保护层中使用选自由高岭土和氢氧化铝组成的组中的至少一种作为主颜料,进一步含有煅烧高岭土作为颜料,并且以保护层的0.3~5质量%的比例使用该煅烧高岭土,由此即使使用高热能进行记录的情况下,也可以提供一种向热印头的碎屑附着和热印头的磨损少的优良的透明热敏记录材料,可适用于医疗用透明热敏记录材料等。