



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101670721 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 200910172888. 6

CN 1612812 A, 2005. 05. 04, 说明书第 4 页第

(22) 申请日 2009. 09. 10

25-26 行, 第 18 页第 19 行至第 37 页第 8 行.

EP 0291315 A2, 1988. 11. 17, 全文.

(30) 优先权数据

232134/08 2008. 09. 10 JP

237045/08 2008. 09. 16 JP

237098/08 2008. 09. 16 JP

审查员 贾燕

(73) 专利权人 株式会社理光

地址 日本东京都

(72) 发明人 折原基 角田朋尚 松永佳明

福井荣治

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

*B41M 5/333* (2006. 01)

*B41M 5/42* (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101143529 A, 2008. 03. 19,

权利要求书 1 页 说明书 27 页

(54) 发明名称

热敏记录材料

(57) 摘要

本发明提供了一种热敏记录材料,该热敏记录材料可通过高速涂布制备,其头配合性能优异,并且可以为印刷图像提供良好的防水性,同时保持高灵敏度和高存储稳定性,该材料包括支持体、置于该支持体上的底层(该底层含有塑性中空颗粒)、置于该底层上的热敏显色层(该热敏显色层含有无色染料和显色剂),其中,包括热敏显色层在内的两个以上的层通过幕涂法同时涂布形成。

1. 热敏记录材料,其包含:  
支持体,  
置于该支持体上的底层,该底层含有塑性中空颗粒,  
置于该底层上的热敏显色层,该热敏显色层含有无色染料和显色剂,  
其中,包括所述热敏显色层在内的两个以上的层通过幕涂法同时涂布形成,  
其中,通过幕涂法同时涂布形成的第一、第二和第三层分别为所述热敏显色层,含有水溶性树脂和交联剂的第一保护层,以及含有水溶性树脂、交联剂和颜料的第二保护层。
2. 根据权利要求 1 的热敏记录材料,其中,所述水溶性树脂均为选自衣康酸改性聚乙烯醇、马来酸改性聚乙烯醇和乙酰乙酰基改性聚乙烯醇的改性聚乙烯醇之一或它们的混合物。
3. 根据权利要求 2 的热敏记录材料,其中,所述水溶性树脂是相同的。
4. 根据权利要求 1 的热敏记录材料,其中,所述第二保护层通过刮涂法替换幕涂法形成。
5. 根据权利要求 1 的热敏记录材料,其中,所述底层通过刮涂法形成。
6. 根据权利要求 1 的热敏记录材料,其中,所述颜料为碱性填料,所述碱性填料为氢氧化铝、碳酸钙或它们的混合物。
7. 根据权利要求 1 的热敏记录材料,其中,所述热敏记录材料在其最上层中含有有机硅树脂颗粒。
8. 根据权利要求 1 的热敏记录材料,进一步包含在所述支持体背面上的背层,其中,所述背层含有水溶性树脂、交联剂和颜料。
9. 根据权利要求 1-7 中任一项的热敏记录材料,进一步包含顺序层叠在所述支持体的背面上的粘合剂层和剥离纸。
10. 根据权利要求 8 的热敏记录材料,进一步包含顺序层叠在所述背层上的粘合剂层和剥离纸。
11. 根据权利要求 1-7 中任一项的热敏记录材料,进一步包含在所述支持体的背面上的热敏粘合剂层,其中,所述热敏粘合剂层通过热的作用显现粘合性。
12. 根据权利要求 8 的热敏记录材料,进一步包含在所述背层上的热敏粘合剂层,其中,所述热敏粘合剂层通过热的作用显现粘合性。
13. 根据权利要求 1-7 中任一项的热敏记录材料,进一步包含在所述支持体的背面上的磁性记录层。
14. 根据权利要求 8 的热敏记录材料,进一步包含在所述背层上的磁性记录层。

## 热敏记录材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及热敏记录材料,该材料可以用于广泛的领域,例如,计算机输出和计算器的打印机、医疗仪器的记录器、低速和高速传真机、自动售票机、热敏照相、手持终端(handy terminal)、以及 POS 系统的标签。

### 背景技术

[0002] 已提出了各种类型的记录材料,其中,含有无色或淡色的无色染料和在与染料接触时产生颜色的显色剂作为主要组分的热敏记录层设置在如纸、合成纸和塑料膜的支持体上,从而,利用通过施加热或压力而进行的无色染料和显色剂之间的显色反应。这些类型的热敏记录材料不需要如显影和定影的烦杂处理,提供了例如用较简单的设备实现较短的记录时间、低噪音水平和低成本的优点。这些优点不仅使得它们能够用于书籍和文件的拷贝,还使得它们可作为用于包括计算机、传真机、售票机、标签打印机、记录器和手持终端在内的各种领域的记录材料。

[0003] 对热敏记录材料的需求有:快速、高密度/灵敏的显色,并且显色的图像和背景具有高牢固性。

[0004] 对于尝试实现提高的灵敏度,提出了其中适当限定支持体的热导率的方法(日本专利申请公开(JP-A)No. 55-164192)和其中在支持体上形成含有各种类型的中空微粒的中间层的方法(JP-A No. 59-5093 和 No. 59-225987)。然而,在这些情况中,难以形成均匀的中间层,并且表面易于变得不均匀,导致在形成的图像中差的分辨率(点再现性)。此外,还提出了其它方法,其中苯乙烯丙烯酸类树脂和聚苯乙烯树脂用作上述中空微粒的分隔材料(JP-A No. 63-281886),以及其中形成主要组分为中空率 30%以上的非发泡中空微粒的中间层(JP-A No. 02-214688)。然而,即使在这些情况下,仍不能获得足够的绝热效果,因为中空率低,使得不能获得目前正在寻找的高灵敏热敏记录材料。

[0005] 而且,还提出了一种方法,其中形成了含有中空率为 80%以上的中空颗粒的中间层(JP-A No. 05-573)。该方法能够制备较高灵敏度的热敏记录材料。然而,当利用例如线棒和刮刀在中间层上形成热敏显色层时,在其涂布头和中间层之间出现显著的摩擦,使转移性劣化。此外,由于摩擦而可能形成碎屑,导致不能进行高速涂布。如上所述,利用该方法不能获得令人满意的结果。

[0006] 对于与近来提高产率的需求相关的高速涂布,幕涂法因其优点而受到关注,其优点包括,显著降低了在干燥设备和能量中涉及的花费,这是通过提高的涂布速度和多层同时涂布实现的。JP-A No. 2003-182229 公开了通过幕涂法制备热敏记录层,以获得灵敏度、图像质量和头配合(head-matching)性能优异的热敏记录材料。

[0007] 幕涂是一种轮廓涂布,因此,适于用于涂布具有高光滑度的支持体(例如,膜)。然而,当支持体为具有不均匀的表面特征的纸张时,不能获得光滑的涂布表面,导致不均匀的印刷和/或印刷产品的光泽度劣化。

[0008] 此外,近年来,这种热敏记录材料大量用于记录图像的逼真度被认为关键的领域,

如标签和收据。因此,需要这样的热敏记录材料,其对食品中的水和酸性物质、用于包装中的有机聚合物材料中的增塑剂以及油脂具有高的耐受性。同时,热敏记录材料在各种环境条件下使用。具体来说,当用于高温、高湿条件下时,热敏记录材料可能会出现粘连,这样妨碍了正常印刷,因此,需要具有优异的头配合性能。

[0009] 已尝试了例如通过在热敏记录层上提供保护层来克服上述问题。具体来说,已提出了,聚乙烯醇或改性聚乙烯醇用作保护层的树脂,以及这些聚乙烯醇和防水剂一起用于保护层。

[0010] 例如,JP-A No. 08-151412 公开了使用胍化合物和含有双丙酮基团的聚乙烯醇,但当它们用于热敏记录材料的保护层时,促进了它们的涂布液中的防水反应,之后粘度随时间不期望的提高。此外,JP-A No. 10-291367 公开了在热敏记录层或保护层中使用乙酰乙酰胺基改性聚乙烯醇,并且使用酮树脂作为交联剂。另外,JP-A No. 11-314458 公开了在保护层中使用乙酰乙酰胺基改性的聚乙烯醇并在热敏记录层中使用胍化合物作为交联剂。在两种情况中,形成的保护层在防水性和头配合性能方面差。此外,JP-A No. 11-314457 提出了双乙酮改性聚乙烯醇用于保护层的树脂中,并且胍化合物包含于热敏显色层,但出现了以下问题:保护层的防水性不足,热敏显色层上的涂布液的粘度提高以及热敏显色层的显色被阻碍。而且,在 JP-A No. 10-87936 中,提出了防水方法,其中使用水溶性胺、酰胍化合物和含有双丙酮丙烯酸酰胺作为单体的聚乙烯醇共聚物。然而,当它们在热敏记录材料的保护层中使用,胺不期望地影响热敏显色层,导致背景着色,通过胺进行 pH 控制变得困难,并且,根据加入的胺量,相反地提高了粘度。

[0011] 对于粘度的提高,JP-A No. 2002-283717 尝试通过使用酰胍化合物作为具有反应性羰基的聚乙烯醇的交联剂并且通过引入碱性填料来解决该问题。

[0012] 然而,当使用采用酰胍化合物和含有反应性羰基的聚乙烯醇的热敏记录材料时,用苯胺印刷用水性油墨印刷的图像在长时间暴露于水后容易通过外力而剥离。

[0013] 同时,与近来提高产率的需求相关的是,幕涂法因其优点而受到了关注,其优点包括,显著降低了在干燥设备和能量中涉及的花费,这是通过提高的涂布速度和多层同时涂布实现的。JP-A No. 2003-182229 公开了通过以类似于本发明的幕涂法制备热敏记录层和保护层,以获得在灵敏度、图像质量和头配合性能方面优异的热敏记录材料。

[0014] 然而,该专利文献没有涉及提供防水性和头配合性能优异的印刷图像并可以通过高速涂布制备的热敏记录材料。毋庸讳言,该文献没有描述或暗示形成具有双层结构的保护层,也没有描述或暗示在第二保护层中包含马来酸改性的聚乙烯醇。

[0015] 如上所述,没有一篇文献提供可以通过高速涂布制备并且具有高灵敏度和优异的存储稳定性的热敏记录材料。

## 发明内容

[0016] 本发明解决了现有技术中有关的上述问题,并且目的在于实现以下目的。具体来说,本发明的目的是提供可以通过高速涂布制备、提供防水性优异的印刷图像并且具有高灵敏度和优异的存储稳定性的热敏记录材料。

[0017] 本发明人进行了广泛的研究以实现该目的,并且发现,上述问题可以通过幕涂法同时涂布包括热敏显色层在内的热敏记录材料的两个以上构成层而解决。本发明是基于上

述发现而完成的。

[0018] 具体来说,本发明提供了:

[0019] <1> 热敏记录材料,其包含:

[0020] 支持体,

[0021] 置于该支持体上的底层,该底层含有塑性中空颗粒,

[0022] 置于该底层上的热敏显色层,该热敏显色层含有无色染料和显色剂,

[0023] 其中,包括热敏显色层在内的两个以上的层通过幕涂法同时涂布形成。

[0024] <2> 根据上述<1>的热敏记录材料,其中,通过幕涂法同时涂布形成的第一和第二层分别为热敏显色层和含有水溶性树脂、交联剂和颜料的保护层。

[0025] <3> 根据上述<1>和<2>中任一项的热敏记录材料,其中,通过幕涂法同时涂布形成的第一、第二和第三层分别为热敏显色层,含有水溶性树脂和交联剂的第一保护层,含有水溶性树脂、交联剂和颜料的第二保护层。

[0026] <4> 根据上述<3>的热敏记录材料,其中,所述水溶性树脂均为选自衣康酸改性聚乙烯醇、马来酸改性聚乙烯醇和乙酰乙酰基改性聚乙烯醇的改性聚乙烯醇。

[0027] <5> 根据上述<3>的热敏记录材料,其中,所述水溶性树脂是相同的。

[0028] <6> 根据上述<3>的热敏记录材料,其中,所述第二保护层通过刮涂法形成。

[0029] <7> 根据上述<1>到<6>中任一项的热敏记录材料,其中,所述底层通过刮涂法形成。

[0030] <8> 根据上述<2>到<7>中任一项的热敏记录材料,其中,所述颜料为碱性填料,所述碱性填料为氢氧化铝、碳酸钙或它们的混合物。

[0031] <9> 根据上述<1>到<8>中任一项的热敏记录材料,其中,所述热敏记录材料在其最上层中含有有机硅树脂颗粒。

[0032] <10> 根据上述<1>到<9>中任一项的热敏记录材料,进一步包含在所述支持体背面上的背层,其中,所述背层含有水溶性树脂、交联剂和颜料。

[0033] <11> 根据上述<1>到<10>中任一项的热敏记录材料,进一步包含顺序层叠在所述支持体的背面或所述背层上的粘合剂层和剥离纸。

[0034] <12> 根据上述<1>到<10>中任一项的热敏记录材料,进一步包含在所述支持体的背面或所述背层上的热敏粘合剂层,其中,所述热敏粘合剂层通过热的作用显现粘合性。

[0035] <13> 根据上述<1>到<10>中任一项的热敏记录材料,进一步包含在所述支持体的背面或所述背层上的磁性记录层。

[0036] <14> 根据上述<4>到<13>中任一项的热敏记录材料,其中包含于所述第一保护层中的所述水溶性树脂为衣康酸改性聚乙烯醇。

[0037] <15> 根据上述<4>到<13>中任一项的热敏记录材料,其中包含于所述第一保护层中的所述水溶性树脂为马来酸改性聚乙烯醇。

[0038] <16> 根据上述<4>到<13>中任一项的热敏记录材料,其中包含于所述第一保护层中的所述水溶性树脂为乙酰乙酰基改性聚乙烯醇。

[0039] 本发明可以提供可以通过高速涂布制备、具有高灵敏度和优异的存储稳定性、提供防水性优异的印刷图像并且头配合性能优异的热敏记录材料。该热敏记录材料可以解决现有技术中的问题并实现上述目的。

## 具体实施方式

[0040] 接下来将描述本发明的优选实施方案。

[0041] (热敏记录材料)

[0042] 本发明的热敏记录材料包括支持体、底层和热敏显色层；并且，如需要，还包括其它层。

[0043] 本发明的热敏记录材料的形状、结构和大小没有特别限制，并且可根据拟定目的适当选择。而且，制备本发明的热敏记录材料的方法没有特别限制，只要包括热敏显色层在内的两个以上的层通过幕涂法同时涂布形成，并且可根据目的选择。

[0044] - 幕涂法 -

[0045] 在本发明中，幕涂法是这样的方法，其中期望的涂布液（例如，热敏显色层涂布液）从头部排放到下述的支持体上以形成涂布液的帘幕状薄膜，从而将其涂布到支持体上。而且，在本发明中，通过幕涂法同时涂布是这样的涂布方法，其中期望的两种以上的不同涂布液（包括热敏显色层涂布液）容纳在分离的头部分中，并从相应的头排放到上述支持体上。根据本发明，包括热敏显色层在内的两个以上的层通过幕涂法同时涂布形成，因此，可以在获得具有令人满意的特性的热敏记录材料的同时，实现步骤数量的减少、降低引入设备带来的成本和容易的多层涂布。

[0046] 通过幕涂法同时涂布形成的层没有特别限制，只要它们是包括热敏显色层在内的两个以上的层，并且可根据目的适当选择。例如，热敏显色层可与形成在该热敏显色层上的下述保护层同时形成。而且，如下所述，当保护层由两个以上的层（例如，第一和第二保护层）构成时，热敏显色层以及第一和第二保护层可通过同时涂布形成。或者，热敏显色层和第一保护层可通过幕涂法同时涂布形成，并且第二保护层可通过其它涂布方法如刮涂法形成。

[0047] 用于幕涂法中的涂布液优选具有  $100\text{mPa}\cdot\text{s} \sim 500\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，特别优选  $150\text{mPa}\cdot\text{s} \sim 400\text{mPa}\cdot\text{s}$  的粘度（ $25^\circ\text{C}$  下以 B 型粘度计测量）。当粘度低于  $100\text{mPa}\cdot\text{s}$  时，涂布液相互混合，导致灵敏度下降等。而当粘度高于  $500\text{mPa}\cdot\text{s}$  时，在帘幕喷嘴的中心部分和其边缘倒槽（edge guide）之间会出现流速差异。结果，边缘部分的沉积量提高，形成了凸起部分。

[0048] < 热敏显色层 >

[0049] 热敏显色层含有无色染料和显色剂，并且形成在底层上。

[0050] - 无色染料 -

[0051] 用于本发明的无色染料为显示出给电子性质的化合物，并且可单独或以两个以上的种类组合使用。然而，无色染料本身是无色或淡色的染料前体，并且可以使用常见的无色化合物，例如，三苯基甲烷苯酐化合物、三芳基甲烷化合物、荧烷化合物、吩噻嗪化合物、硫代荧烷化合物、咕吨化合物、吡啶基苯酐化合物、螺吡喃（spiropyran）化合物、氮杂苯酐化合物、氯吡唑（chlormenopirazole）化合物、甲川化合物、罗丹明苯胺基内酰胺化合物、罗丹明内酰胺化合物、喹啉化合物、二氮杂咕吨化合物、双内酯化合物等。考虑到显色性质、背景雾化、以及因湿气造成的图像颜色褪色、热或光辐射，此类化合物的具体实例如下。

[0052] 2-苯胺基-3-甲基-6-二乙基氨基荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(二正丁基氨基)荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(二正戊基氨基)荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-正丙

基-N-甲基氨基) 苧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-异丙基-N-甲基氨基) 苧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-异丁基-N-甲基氨基) 苧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-正戊基-N-甲基氨基) 苧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-仲丁基-N-乙基氨基) 苧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-正戊基-N-乙基氨基) 苧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-异戊基-N-乙基氨基) 苧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-环己基-N-乙基氨基) 苧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-乙基对甲苯氨基) 苧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-甲基对甲苯氨基) 苧烷、2-(间三氯甲基苯胺基)-3-甲基-6-二乙基氨基苧烷、2-(间三氯甲基苯胺基)-3-甲基-6-二乙基氨基苧烷、2-(间三氯甲基苯胺基)-3-甲基-6-(N-环己基-N-甲基氨基) 苧烷、2-(2,4-二甲基苯胺基)-3-甲基-6-二乙基氨基苧烷、2-(N-乙基对甲苯氨基)-3-甲基-6-(N-乙基苯胺基) 苧烷、2-(N-甲基对甲苯氨基)-3-甲基-6-(N-丙基对甲苯氨基) 苧烷、2-苯胺基-6-(N-正己基-N-乙基氨基) 苧烷、2-(邻氯苯胺基)-6-二乙基氨基苧烷、2-(邻溴苯胺基)-6-二乙基氨基苧烷、2-(邻氯苯胺基)-6-二丁基氨基苧烷、2-(邻氟苯胺基)-6-二丁基氨基苧烷、2-(间三氟甲基苯胺基)-6-二乙基氨基苧烷、2-(对乙酰基苯胺基)-6-(N-正戊基-N-正丁基氨基) 苧烷、2-苄基氨基-6-(N-乙基对甲苯氨基) 苧烷、2-苄基氨基-6-(N-甲基-2,4-二甲基苯胺基) 苧烷、2-苄基氨基-6-(N-乙基-2,4-二甲基苯胺基) 苧烷、2-二苄基氨基-6-(N-甲基对甲苯氨基) 苧烷、2-二苄基氨基-6-(N-乙基对甲苯氨基) 苧烷、2-(二对甲基苄基氨基)-6-(N-乙基对甲苯氨基) 苧烷、2-( $\alpha$ -苄基乙基氨基)-6-(N-乙基对甲苯氨基) 苧烷、2-甲基氨基-6-(N-甲基苯胺基) 苧烷、2-甲基氨基-6-(N-乙基苯胺基) 苧烷、2-甲基氨基-6-(N-丙基苯胺基) 苧烷、2-乙基氨基-6-(N-甲基对甲苯氨基) 苧烷、2-甲基氨基-6-(N-甲基-2,4-二甲基苯胺基) 苧烷、2-乙基氨基-6-(N-甲基-2,4-二甲基苯胺基) 苧烷、2-二甲基氨基-6-(N-甲基苯胺基) 苧烷、2-二甲基氨基-6-(N-乙基苯胺基) 苧烷、2-二乙基氨基-6-(N-甲基对甲苯氨基) 苧烷、苯并无色亚甲基蓝、2-[3,6-双(二乙基氨基)]-6-(邻氯苯胺基) 咕吨苯甲酸内酰胺、2-[3,6-双(二乙基氨基)]-9-(邻氯苯胺基) 咕吨苯甲酸内酰胺、3,3-双(对二甲基氨基苯基) 苯酐、3,3-双(对二甲基氨基苯基)-6-二甲基氨基苯酐、3,3-双(对二甲基氨基苯基)-6-二乙基氨基苯酐、3,3-双(对二甲基氨基苯基)-6-氯苯酐、3,3-双(对二丁基氨基苯基) 苯酐、3-(2-甲氧基-4-二甲基氨基苯基)-3-(2-羟基-4,5-二氯苯基) 苯酐、3-(2-羟基-4-二甲基氨基苯基)-3-(2-甲氧基-5-氯苯基) 苯酐、3-(2-羟基-4-二甲氧基氨基苯基)-3-(2-甲氧基-5-氯苯基) 苯酐、3-(2-羟基-4-二甲氧基氨基苯基)-3-(2-甲氧基-5-硝基苯基) 苯酐、3-(2-羟基-4-二乙基氨基苯基)-3-(2-甲氧基-5-甲基苯基) 苯酐、3,6-双(二甲基氨基) 苧螺(9,3')-6'-二甲基氨基苯酐、6'-氯-8'-甲氧基-苯并吡啶螺吡喃、6'-溴-2'-甲氧基苯并吡啶螺吡喃等。

[0053] - 显色剂 -

[0054] 此外,作为用于本发明的显色剂,各种受电子物质是适合的,它们与上述无色染料在加热时反应并导致其显色。其实例包括苯酚类化合物、有机或无机酸化合物以及它们的酯或盐。

[0055] 具体实例包括双酚 A、四溴双酚 A、没食子酸、水杨酸、水杨酸 3-异丙酯、水杨酸 3-环己酯、水杨酸 3,5-二叔丁酯、水杨酸 3,5-二  $\alpha$ -甲基苄酯、4,4'-亚异丙基二酚、1,1'-亚异丙基双(2-氯酚)、4,4'-亚异丙基双(2,6-二溴酚)、4,4'-亚异丙基双(2,6-二

氯酚)、4,4'-亚异丙基双(2-甲基酚)、4,4'-亚异丙基双(2,6-二甲基酚)、4,4'-亚异丙基双(2-叔丁基苯酚)、4,4'-亚仲丁基二酚、4,4'-亚环己基双酚、4,4'-亚环己基双(2-甲基酚)、4-叔丁基苯酚、4-苯基苯酚、4-羟基二苯醚、 $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚、3,5-二甲酚、麝酚、4-羟基苯甲酸甲酯、4-羟基苯乙酮、酚醛清漆苯酚树脂、2,2'-硫代双(4,6-二氯苯酚)、儿茶酚、间苯二酚、对苯二酚、连苯三酚、氟代甘氨酸、氟代甘氨酸羧酸酯、4-叔辛基儿茶酚、2,2'-亚甲基双(4-氯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-二羟基联苯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸苄酯、对羟基苯甲酸对氯苄酯、对羟基苯甲酸邻氯苄酯、对羟基苯甲酸对甲基苄酯、对羟基苯甲酸正辛酯、苯甲酸、水杨酸锌、1-羟基-2-萘甲酸、2-羟基-6-萘甲酸、2-羟基-6-萘甲酸锌、4-羟基二苯基砒、4-羟基-4'-氯二苯基砒、双(4-羟基苯基)硫醚、2-羟基对甲苯甲酸、3,5-二叔丁基水杨酸锌、3,5-二叔丁基水杨酸锡、酒石酸、草酸、马来酸、柠檬酸、琥珀酸、硬脂酸、4-羟基邻苯二甲酸、硼酸、硫脲衍生物、4-羟基硫酚衍生物、双(4-羟基苯基)乙酸酯、双(4-羟基苯基)乙酸乙酯、双(4-羟基苯基)乙酸正丙酯、双(4-羟基苯基)乙酸正丁酯、双(4-羟基苯基)乙酸苯酯、双(4-羟基苯基)乙酸苄酯、双(4-羟基苯基)乙酸苯乙酯、双(3-甲基-4-羟基苯基)乙酸酯、双(3-甲基-4-羟基苯基)乙酸甲酯、双(3-甲基-4-羟基苯基)乙酸正丙酯、1,7-双(4-羟基苯基硫)3,5-二氧杂庚烷、1,5-双(4-羟基苯基硫)3-氧杂庚烷、4-羟基邻苯二甲酸二甲酯、4-羟基-4'-甲氧基二苯基砒、4-羟基-4'-乙氧基二苯基砒、4-羟基-4'-异丙氧基二苯基砒、4-羟基-4'-丙氧基二苯基砒、4-羟基-4'-丁氧基二苯基砒、4-羟基-4'-异丙氧基二苯基砒、4-羟基-4'-仲丁氧基二苯基砒、4-羟基-4'-叔丁氧基二苯基砒、4-羟基-4'-苄氧基二苯基砒、4-羟基-4'-苯氧基二苯基砒、4-羟基-4'-(间甲基苯甲酰氧基)二苯基砒、4-羟基-4'-(对甲基苯甲酰氧基)二苯基砒、4-羟基-4'-(邻甲基苯甲酰氧基)二苯基砒、4-羟基-4'-(对氯苯甲酰氧基)二苯基砒和4-羟基-4'-氧基芳基二苯基砒。

[0056] 包含于热敏显色层中的无色染料的量优选为5质量%~20质量%，更优选10质量%~15质量%。当该量小于5质量%时，不能以令人满意的程度获得显色密度，而当该量大于20质量%时，不能达到与该量相当的显色密度效果。

[0057] 在热敏记录层中，显色剂与无色染料(1质量份)的相对量(混合比)优选为0.5质量份至10质量份，特别优选1质量份至5质量份。当该显色剂相对量低于0.5质量%时，不能以令人满意的程度获得显色密度，而当该显色剂相对量大于10质量%时，不能达到与该量相当的显色密度效果。

[0058] 除了上述无色染料和显色剂，还可以向热敏显色层适当加入常用于热敏记录材料的其它材料，如粘着剂、填料、热熔材料、交联剂、颜料、表面活性剂、荧光增白剂和润滑剂。

[0059] -粘着剂-

[0060] 粘着剂可根据需要使用以改进层的粘合性和涂布性。具体实例包括淀粉、羟基乙基纤维素、甲基纤维素、羧基甲基纤维素、明胶、酪蛋白、阿拉伯凝胶、聚乙烯醇、二异丁烯/马来酸酐共聚物的盐、苯乙烯/马来酸酐共聚物的盐、乙烯/丙烯酸共聚物的盐、苯乙烯/丙烯酰共聚物的盐和苯乙烯/丁二烯共聚物的乳液盐。

[0061] -填料-

[0062] 填料的实例包括但不限于无机颜料如碳酸钙、氧化铝、氧化锌、二氧化钛、二氧化



硅、氢氧化铝、硫酸钡、滑石、高岭土、矾土和粘土,以及常见的有机颜料。此外,当考虑防水性(对水造成的脱落的耐受性)时,酸性颜料(在水溶液中显示出酸性的那些)如二氧化硅、氧化铝和高岭土是优选的,其中从显色密度的观点看二氧化硅是特别优选的。

[0063] 还优选结合使用热熔材料。其具体实例包括脂肪酸如硬脂酸和山萘酸;脂肪酸酰胺如硬脂酸酰胺、芥酸酰胺、棕榈酸酰胺、山萘酸酰胺和棕榈酸酰胺;N-取代的酰胺如N-月桂基月桂酸酰胺、N-硬脂基硬脂酸酰胺和N-油基硬脂酸酰胺;双脂肪酸酰胺如亚甲基双硬脂酸酰胺、亚乙基双硬脂酸酰胺、亚乙基双月桂酸酰胺、亚乙基双癸酸酰胺和亚乙基双山萘酸酰胺;羟基脂肪酸酰胺如羟基硬脂酸酰胺、亚甲基双羟基硬脂酸酰胺、亚乙基双羟基硬脂酸酰胺和六亚甲基双羟基硬脂酸酰胺;脂肪酸的金属盐,如硬脂酸锌、硬脂酸铝、硬脂酸钙、棕榈酸锌和山萘酸锌;对苄基联苯、三联苯、三苯基甲烷、对苯甲氧基苯甲酸苄酯、 $\beta$ -苯甲氧基萘、 $\beta$ -萘甲酸苄酯、萘甲酸1-羟基-2-苄酯、1-羟基-2-萘甲酸甲酯、碳酸二苄酯、对苯二甲酸苄酯、1,4-二甲氧基萘、1,4-二乙氧基萘、1,4-二苄氧基萘、1,2-二苄氧基乙烷、1,2-双(4-甲基苄氧基乙烷)、1,4-二苄氧基-2-丁烯、1,2-双(4-甲氧基苄基硫)乙烷、二苯甲酰基甲烷、1,4-二苄基硫代丁烷、1,4-二苄基硫代-2-丁烯、1,3-双(2-乙烯氧基乙氧基)苯、1,4-双(2-乙烯氧基乙氧基)苯、对(2-乙烯氧基乙氧基)联苯、对芳氧基联苯、二苯甲酰氧基甲烷、二苯甲酰氧基丙烷、二苄硫醚、1,1-二苄基乙醇、1,1-二苄基丙醇、对苄氧基苄基醇、1,3-苄氧基-2-丙醇、N-十八烷基氨甲酰基对甲氧基羰基苯、N-十八烷基氨甲酰基苯、1,2-双(4-甲氧基苄氧基)丙烷、1,5-双(4-甲氧基苄氧基)-3-氧杂戊烷、草酸二苄酯、双(4-甲基苄基)草酸酯和双(4-氯苄基)草酸酯。这些可单独或组合使用。

[0064] 近年来,已加入了荧光增白剂以增白背景区域并改进外观。从改进背景白度和保护层液体稳定性的观点看,二氨基芪化合物是优选的。荧光增白剂可加入任何层,只要可以获得改进背景白度的效果。

[0065] 而且,当用作交联剂的N-氨基聚丙烯酰胺加入到热敏显色层和保护层中时,优选地,将双丙酮改性聚乙烯醇加入到热敏显色层。这是因为交联反应容易发生,并且可以在不加入可能妨碍颜色形成的其它交联剂的情况下改进防水性。

[0066] 热敏记录层可以通过常用方法形成。例如,无色染料和显色剂与粘着剂以及其它组分一起通过如球磨机、Atriter和砂磨机的分散机粉碎和分散,从而成为 $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 的粒径。如需要,所得分散体与填料和热熔材料(敏化剂)分散液根据预定的配比混合在一起,从而制备热敏记录层涂布液。接着,如此制备的涂布液通过幕涂法同时涂布用于在支持体上形成层。

[0067] 热敏记录层的厚度根据热敏记录层的组成和热敏记录材料的拟定用途变化,并且不能一概而论,但优选 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ,更优选 $3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0068] <保护层>

[0069] 对保护层没有特别限制,只要其可以以物理/化学方式保护热敏记录材料,并且可根据目的选择。保护层可具有单层或两个以上的层。优选地,保护层为两个以上的层的层叠体,因为可以获得本发明的技术特征。幕涂法使得能用单个涂布机涂布两层以上的层,导致形成的层可功能性分开。例如,当具有两种功能的单层分为两层时,更清晰地获得并进而改善各层的功能。

[0070] 保护层的材料没有特别限制,只要其可以实现上述目的,并且可根据目的适当选

择。所述材料的实例包括水溶性树脂（粘着剂树脂）、交联剂和颜料。单层结构的保护层可例如由水溶性树脂和交联剂形成。多层结构的保护层可例如由水溶性树脂、交联剂和颜料形成。

[0071] - 水溶性树脂 -

[0072] 水溶性树脂的实例包括水溶性聚合物如聚乙烯醇、衣康酸改性聚乙烯醇、马来酸改性聚乙烯醇、乙酰乙酰基改性聚乙烯醇、羧基改性聚乙烯醇、含有反应性羰基的聚乙烯醇、酰胺改性聚乙烯醇、磺酸改性聚乙烯醇、缩丁醛改性聚乙烯醇、烯炔改性聚乙烯醇、腈改性聚乙烯醇、吡咯烷酮改性聚乙烯醇、有机硅改性聚乙烯醇、其它的改性聚乙烯醇、淀粉及其衍生物、纤维素衍生物（例如，甲氧基纤维素、羟乙基纤维素和羧甲基纤维素）、聚丙烯酸酯苏打（polyacrylate soda）、聚乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯 / 马来酸酐共聚物的碱性盐、异丁烯 / 马来酸酐共聚物的碱性盐、聚丙烯酰胺、明胶和酪蛋白。它们中，优选衣康酸改性聚乙烯醇，马来酸改性聚乙烯醇和乙酰乙酰基改性聚乙烯醇，因为形成的热敏记录材料可以提供具有足够的防水性的印刷图像，并且显示出头配合性能。

[0073] - 马来酸改性聚乙烯醇 -

[0074] 马来酸改性聚乙烯醇没有特别限制，并且可以用常规的已知方法制备。

[0075] 考虑到防水性，马来酸改性聚乙烯醇的羧基含量优选为 2mol% ~ 10mol%。当羧基含量低于 2mol% 时，形成的热敏记录材料对实际使用来说不具有足够的防水性。而当羧基含量大于 10mol% 时，不能获得防水性上的改进，并且导致成本上升。马来酸酐改性聚乙烯醇的聚合度优选为 300 ~ 3,000，特别优选 500 ~ 2,200。而且，其皂化度优选为 80% 或更高。

[0076] 此外，如需要，其它树脂可加入到马来酸改性聚乙烯醇中。在这种情况下，其它树脂可以每 100 质量份马来酸改性聚乙烯醇约 1 质量份 ~ 约 50 质量份的量加入。

[0077] 其它树脂的实例包括聚乙烯醇树脂、聚乙烯醇、双丙酮改性聚乙烯醇、磺酸改性聚乙烯醇、硅改性聚乙烯醇、淀粉及其衍生物；纤维素衍生物（例如羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素和乙基纤维素）；水溶性聚合物（例如，聚丙烯酸酯苏打、聚乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺 - 丙烯酸酯共聚物、丙烯酰胺 - 丙烯酸酯 - 甲基丙烯酸三元共聚物、苯乙烯 - 马来酸酐共聚物的碱性盐、异丁烯 / 马来酸酐共聚物的碱性盐、聚丙烯酰胺、藻酸钠、明胶和酪蛋白）；聚乙酸乙烯酯、聚氨酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、氯乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物、聚甲基丙烯酸丁酯、乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物等的乳液；苯乙烯 - 丁二烯共聚物和苯乙烯 - 丁二烯 - 丙烯酰胺共聚物的胶乳。这些中，优选含有反应性羰基的聚乙烯醇以使形成的热敏记录材料具有高的存储稳定性和改进的头配合性能。

[0078] - 乙酰乙酰基改性聚乙烯醇 -

[0079] 乙酰乙酰基改性聚乙烯醇没有特别限制，并且可以用常规已知方法制备。

[0080] 乙酰乙酰基改性聚乙烯醇的羧基含量调节为约 0.5mol% ~ 约 20mol%。考虑到形成的热敏记录材料的防水性，优选 2mol% ~ 10mol%。当羧基含量低于 2mol% 时，形成的热敏记录材料对于实际使用来说不具有足够的防水性。而当羧基含量大于 10mol% 时，不能获得防水性上的改进，并且导致成本上升。乙酰乙酰基改性聚乙烯醇的聚合度优选为 300 ~ 3,000，特别优选 500 ~ 2,200。其皂化度优选为 80% 或更高。

[0081] 此外，如需要，以上列出加入到马来酸改性聚乙烯醇中的其它树脂也可加入到乙

酰乙酰基改性聚乙烯醇中。在这种情况下,其它树脂可以每 100 质量份乙酰乙酰基改性聚乙烯醇约 1 质量份~约 50 质量份的量加入。

[0082] - 交联剂 -

[0083] 交联剂没有特别限制,只要它可以使包含于保护层中的组分交联,并且可根据目的适当选择。其实例包括但不限于:多价胺化合物如乙二胺;多价醛化合物如乙二醛、戊二醛和二醛;二酰肼化合物如聚酰胺-胺-表氯醇、聚酰胺-表氯醇、己二酸二酰肼和对苯二甲酸二酰肼;水溶性羟甲基化合物(脲、三聚氰胺和苯酚);多官能环氧化合物;多价金属(例如,Al、Ti、Zr 和 Mg)的盐;乳酸钛;和硼酸。此外,这些可与其它常见交联剂组合。

[0084] - 颜料 -

[0085] 颜料的实例包括:无机颜料如氢氧化铝、氢氧化锌、氧化锌、二氧化钛、碳酸钙、二氧化硅、氧化铝、硫酸钡、粘土、滑石和高岭土。特别是,氢氧化铝和碳酸钙显示出对热头的长期的良好耐磨性。而且,还可使用已知的有机颜料。

[0086] 当保护层形成为具有双层结构(第一和第二保护层)时,优选地,将水溶性树脂(粘着剂树脂)和交联剂加入到第一保护层,并且将水溶性树脂(粘着剂树脂)、交联剂和颜料加入到第二保护层。包含于第一保护层中的水溶性树脂和交联剂可与以上列出的相同。第二保护层由与上述单层保护层相同的材料形成。在这种情况下,形成第一保护层是为了类似于常规情况的改进存储稳定性的目的,形成第二保护层主要是为了改进印刷图像的防水性的目的。

[0087] 包含于第二保护层中的颜料的实例包括无机细粉末如氢氧化铝、碳酸钙、二氧化硅、氧化锌、氧化钛、氢氧化锌、硫酸钡、粘土、滑石和表面处理的钙或二氧化硅。具体来说,作为碱性填料的氢氧化铝和碳酸钙是优选的,因为它们具有对热头的长期的良好耐磨性。这里,氢氧化铝和碳酸钙为颗粒的形式,它们的体均粒径没有特别限制。考虑到头配合性能和/或显色性能的改善,优选地,其为约  $0.1\mu\text{m}$ ~约  $2\mu\text{m}$ 。

[0088] 此外,有机硅树脂颗粒可作为碱性填料掺入到最上层,该最上层是例如第二保护层。有机硅树脂颗粒通过将有机硅树脂分散/固化成细粉末而形成,并且分级为球形微粒和非晶粉末。所述有机硅树脂可为以硅氧烷键为主链的含有三维网络结构的聚合物。可以广泛使用的那些具有甲基、苯基、羧基、乙烯基、腈基、烷氧基和氯原子作为侧链。通常,使用具有甲基的有机硅树脂。其平均粒径没有特别限制。考虑到头配合性能和/或显色性能的改善,优选地,其为约  $0.5\mu\text{m}$ ~约  $10\mu\text{m}$ 。

[0089] < 底层 >

[0090] 底层含有粘着剂树脂和塑性中空颗粒;并且,如需要,还含有其它组分。

[0091] - 塑性中空颗粒 -

[0092] 塑性中空颗粒均具有由热塑性树脂形成的壳,并且在其中含有空气或其它气体。它们是已处于发泡状态的细中空颗粒,并且平均粒径(外粒径)优选为  $0.2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ ,更优选  $2\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 。当该平均粒径小于  $0.2\mu\text{m}$  时,技术上难以使颗粒成为中空,并且底层的功能变得不足。另一方面,当上述直径大于  $20\mu\text{m}$  时,经干燥的涂布表面的光滑度变差。由此,涂布的热敏记录层变得不均匀,并且需要涂布超过需要量的热敏记录层涂布液以提供均匀的层。因此,塑性中空颗粒优选具有波动较少且平均粒径落入上述范围的尖锐分布峰。

[0093] 此外,上述中空微粒优选具有 30%~95%、特别优选 80%~95% 的中空率。在中

空率低于 30% 的颗粒中,绝热性能不足。由此,来自热头的热能通过支持体释放到热敏记录材料之外,导致改进灵敏度的效果变得不足。本文中所述的中空率是中空颗粒的内直径(中空部分的直径)与外直径的比例,并且可以由以下方程表示:

[0094] 中空率 = (中空颗粒的内直径 / 中空颗粒的外直径) × 100

[0095] 如上所述,中空微粒均具有热塑性树脂壳。热塑性树脂的实例包括苯乙烯-丙烯酸类树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯酸类树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚缩醛树脂、氯化聚醚树脂、聚氯乙烯树脂、以及主要组分为偏二氯乙烯和丙烯腈的共聚物树脂。而且,作为热塑性材料,实例包括酚甲醛树脂、脲甲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、呋喃树脂、通过加聚制备的不饱和聚酯树脂和交联的 MMA 树脂。这些中,苯乙烯/丙烯酸类树脂及主要组分为偏二氯乙烯和丙烯腈的共聚物树脂适于刮涂,因为中空率高且颗粒直径的波动小。

[0096] 塑性中空颗粒的涂布量需要为每平方米支持体 1g ~ 3g 以保持灵敏度和涂布均匀性。当该涂布量低于 1g/m<sup>2</sup> 时,产生不足的灵敏度。而当涂布量超过 3g/m<sup>2</sup> 时,层粘性下降。

[0097] <支持体>

[0098] 在本发明中,支持体的形状、结构和大小可以根据拟定目的适当选择。支持体的形状可为,例如,平板形,并且其结构可为单层结构或多层结构。其大小可根据热敏记录材料等的大小适当选择。

[0099] 支持体的材料可以根据目的适当选择,并且可以使用各种无机材料或有机材料。

[0100] - 无机材料 -

[0101] 作为无机材料,实例包括玻璃、石英、硅、氧化硅、氧化铝、SiO<sub>2</sub> 和金属。作为有机材料,实例包括:纸,如高质纸、艺术纸、涂布纸和合成纸;纤维素衍生物如三乙酰基纤维素;或由例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯和聚丙烯制成的聚合物膜。其中,高质纸、艺术纸、涂布纸和聚合物膜是优选的。这些可单独或组合使用。

[0102] 为了改进涂层的粘性,所述支持体优选进行表面改性处理,如电晕放电处理、氧化物反应处理(通过使用铬酸等)、蚀刻处理、粘合处理和抗静电处理等。此外,支持体优选通过加入如氧化钛的白色颜料而进行增白。

[0103] 支持体的厚度可以根据目的适当选择,但厚度优选为 50 μm ~ 2,000 μm,更优选 100 μm ~ 1,000 μm。

[0104] <其它层>

[0105] <背层>

[0106] 本发明的热敏记录材料优选在其上设有热敏显色层侧的相对侧(反面)的支持体的表面上具有含有粘着剂树脂、交联剂和颜料的背层。其它组分也可包含于该背层中,如填料和润滑剂。

[0107] - 粘着剂树脂 -

[0108] 粘着剂树脂可为水溶性或水分散性树脂。其具体实例包括常见的水溶性聚合物和水性聚合物乳液。

[0109] -- 水溶性聚合物 --

[0110] 水溶性聚合物的实例包括聚乙烯醇、淀粉及其衍生物、纤维素衍生物如甲氧基纤

纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素和乙基纤维素、聚丙烯酸酯苏打、聚乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺 / 丙烯酸酯共聚物、丙烯酰胺 / 丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸三元共聚物、苯乙烯 / 马来酸酐共聚物的碱性盐、异丁烯 / 马来酸酐共聚物的碱性盐、聚丙烯酰胺、藻酸钠、明胶和酪蛋白。这些可单独或组合使用。

[0111] -- 水性聚合物乳液 --

[0112] 水性聚合物乳液的实例包括：例如，丙烯酸酯共聚物、苯乙烯 / 丁二烯共聚物和苯乙烯 / 丁二烯 / 丙烯酰胺共聚物的胶乳；以及例如，乙酸乙烯酯树脂、乙酸乙烯酯 / 丙烯酸酯共聚物、苯乙烯 / 丙烯酸酯共聚物、丙烯酸酯树脂和聚氨酯树脂的乳液。这些可单独或组合使用。

[0113] - 交联剂 -

[0114] 交联剂可为用于上述保护层的那些。

[0115] - 颜料 -

[0116] 颜料可为用于上述保护层的那些。

[0117] - 填料 -

[0118] 填料可为无机或有机填料。无机填料的实例包括碳酸盐、硅酸盐、金属氧化物和硫酸盐化合物。有机填料的实例包括有机硅树脂、纤维素树脂、环氧树脂、尼龙树脂、苯酚树脂、聚氨酯树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、苯乙烯树脂、丙烯酸类树脂、聚乙烯树脂、甲醛树脂和聚甲基丙烯酸甲酯树脂。

[0119] 形成背层的方法没有特别限制，并且可根据目的适当选择。通过将背层涂布液涂布在支持体上而形成该层的方法是合适的。涂布方法也可根据拟定目的适当选择；可以使用例如旋涂、浸涂、捏合机涂布 (kneader coating) 幕涂或刮涂。

[0120] 背层的厚度可根据拟定目的适当选择，但优选为  $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ ，更优选为  $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 。

[0121] [ 热敏记录材料的应用形式 ]

[0122] 作为第一实施方式，热敏记录材料的应用形式之一为热敏记录标签，其包括顺序设置在热敏记录材料的背层或支持体的背面上的粘合剂层和剥离纸；并且，如需要，包括其它组分。

[0123] 用于粘合剂层的材料可以根据拟定目的适当选择，其实例包括脲树脂、三聚氰胺树脂、苯酚树脂、环氧树脂、乙酸乙烯酯树脂、乙酸乙烯酯 / 丙烯酸类共聚物、乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物、丙烯酸类树脂、聚乙烯基醚树脂、氯乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物、聚苯乙烯树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、氯化聚烯烃树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸酯共聚物、天然橡胶、氰基丙烯酸酯树脂和有机硅树脂。这些可单独或组合使用。

[0124] 作为第二实施方式，热敏记录层具有热敏粘合剂层，该热敏粘合剂层通过热的作用显现粘合性并且置于热敏记录材料的背层或支持体的背面上；并且，如需要，包括其它组分。

[0125] 热敏粘合剂层含有热塑性树脂和热熔材料；并且，如需要，含有赋粘剂。热塑性树脂为该层提供粘度和粘合性。热熔材料在室温下为固体，因此不提供塑性。但是它在受热时熔化，使得该树脂膨胀和软化，从而显现粘合性。在此，赋粘剂具有提高粘合性的作用。

[0126] 作为热敏记录材料的另一种应用形式的磁性热敏记录纸包括在热敏记录材料的背层或支持体背面上的磁性记录层；并且，如需要，包括其它组分。

[0127] 磁性记录层通过以下方式形成在支持体上：使用氧化铁和钡铁氧体等以及氯乙烯树脂、氨基甲酸酯树脂、尼龙树脂等的涂布方法，或不使用树脂的气相沉积或溅射。

[0128] 磁性记录层优选设置在其上设有热敏显色层侧的相对侧（反面）的支持体的表面上，但也可设置在支持体和热敏显色层之间或在热敏显色层的一部分上。

[0129] 本发明的热敏记录材料的形状可以根据拟定目的适当选择，但标签形、片形和卷形（roll shape）是合适的。

[0130] 利用本发明的热敏记录材料的记录可以根据应用目的采用热笔、热头、激光加热等实现，对此没有特别限制。

[0131] 本发明的热敏记录材料可合适地应用于各种领域，包括 POS 领域（例如，用于易腐食品、便当、副食的标签）；复印领域（例如，文档）；通信领域（例如，传真机）；售票领域（例如，售票机、收据）；和航空工业中的行李标牌。

[0132] 实施例

[0133] 接下来，将通过实施例和比较例的形式详细描述本发明，但所述实施例不应解释为本发明仅限于此。

[0134] （实施例 1-1）

[0135] （1）制备底层涂布液 [液体 A]

[0136] 以下组分用砂磨机分散以制备底层涂布液 [液体 A]。

[0137] [液体 A]

[0138] 球形中空塑性微粒：36 质量份（Rohm and Haas Company 的产品，Ropaque HP-91（主要由苯乙烯-丙烯酸组成的共聚物树脂，固含量：27.5%，体均粒径：1 μm，中空率：50%））

[0139] 苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳（固含量：47.5%）：10 质量份

[0140] （SMARTEX PA-9159, NIPPON A&L INC. 的产品）

[0141] 水：54 质量份

[0142] （2）制备热敏显色层涂布液 [液体 D]

[0143] 以下 [液体 B] 的组分用砂磨机分散以具有 1.0 μm 或更小的体均粒径，从而制备 [液体 B]；即染料分散液。另外，将以下 [液体 C] 的组分用砂磨机分散以具有 1.0 μm 或更小的体均粒径，从而制备 [液体 C]；即显色剂分散液。接着，[液体 B] 和 [液体 C] 以 1：7 的比例彼此混合。将所得混合物的固含量调节至 25%，之后进行搅拌，从而制备热敏显色层涂布液 [液体 D]。

[0144] [液体 B]

[0145] 2-苯胺基-3-甲基-6-(二正丁基氨基)萘烷：20 质量份

[0146] 衣康酸改性的聚乙烯醇的 10% 的水溶液（改性率：1mol%）：20 质量份

[0147] （K polymer KL-318, KURARAY Co., LTD. 的产品）

[0148] 水：60 质量份

[0149] [液体 C]

[0150] 4-羟基-4'-异丙氧基二苯基砷：20 质量份

- [0151] 衣康酸改性聚乙烯醇的 10% 的水溶液（改性率：1mol%）：20 质量份
- [0152] （K polymer KL-318, KURARAY Co, LTD. 的产品）
- [0153] 二氧化硅：10 质量份
- [0154] （Mizucasile P-527, MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD. 的产品；体均粒径：1.6 μm）
- [0155] 水：50 质量份
- [0156] (3) 制备保护层涂布液 [液体 F]
- [0157] 以下组分用砂磨机分散 24 小时以制备 [液体 E]。
- [0158] [液体 E]
- [0159] 氢氧化铝：20 质量份 (Hygilite H-43M, SHOWA DENKO K. K. 的产品，体均粒径：0.6 μm)
- [0160] 衣康酸改性聚乙烯醇的 10% 的水溶液（改性率：1mol%）：20 质量份
- [0161] （K polymer KL-318, KURARAY Co., LTD. 的产品）
- [0162] 水：60 质量份
- [0163] 接下来，将包括 [液体 E] 的以下组分混合 / 搅拌以制备保护层涂布液 [液体 F]。
- [0164] [液体 F]
- [0165] [液体 E]：75 质量份
- [0166] 衣康酸改性的聚乙烯醇的 10% 的水溶液（改性率：1mol%）：100 质量份
- [0167] （K polymer KL-318, KURARAY Co., LTD. 的产品）
- [0168] 聚酰胺 - 表氯醇树脂的 25% 的水溶液：20 质量份
- [0169] （WS535, Seiko PMC Corporation 的产品）
- [0170] 水：90 质量份
- [0171] < 制备热敏记录材料 >
- [0172] 通过刮涂将底层涂布液 [液体 A] 涂布在基纸支持体（纸张基重为约 60g/m<sup>2</sup> 的高质纸）使得干燥后的沉积量为 3.0g/m<sup>2</sup>，之后进行干燥，从而形成底层。接着，用幕涂机将热敏显色层涂布液 [液体 D] 和保护层涂布液 [液体 F] 以 600m/min 的速率同时涂布在该底层上使得干燥后的沉积量分别为 5.0g/m<sup>2</sup> 和 3.0g/m<sup>2</sup>，之后进行干燥。之后，使所得产品进行研光，使 Oken 型表面光滑度为约 2,000 秒，从而制备实施例 1-1 的热敏记录材料。
- [0173] （实施例 1-2）
- [0174] (3-1) 制备第一保护层涂布液 [液体 G]
- [0175] 将以下组分混合 / 搅拌以制备第一保护层涂布液 [液体 G]。
- [0176] [液体 G]
- [0177] 衣康酸改性的聚乙烯醇的 10% 的水溶液（改性率：1mol%）：100 质量份
- [0178] （K polymer KL-318, KURARAY Co., LTD. 的产品）
- [0179] 聚酰胺 - 表氯醇树脂的 25% 的水溶液：30 质量份
- [0180] （WS535, Seiko PMC Corporation 的产品）
- [0181] 水：100 质量份
- [0182] < 制备热敏记录材料 >
- [0183] 在本实施例中，[液体 F] 用作第二保护层涂布液。首先，以与实施例 1-1 中相同

的方式将底层形成在基纸支持体上。接着,将热敏显色层涂布液[液体D]、第一保护层涂布液[液体G]和第二保护层涂布液[液体F]用幕涂机以600m/min的速率同时涂布在该底层上,使得干燥后的沉积量分别为 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 和 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ ,之后进行干燥。之后,使所得产品进行研光,使Oken型表面光滑度为约2,000秒,从而制备实施例1-2的热敏记录材料。

[0184] (实施例1-3)

[0185] <制备热敏记录材料>

[0186] 首先,以与实施例1-1中相同的方式将底层形成在基纸支持体上。接着,将热敏显色层涂布液[液体D]和第一保护层涂布液[液体G]用幕涂机以600m/min的速率同时涂布在该底层上,使得干燥后的沉积量分别为 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 和 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ ,之后进行干燥。之后,将用作第二保护层涂布液的[液体F]通过刮涂涂布到所得产品上,使得干燥后的沉积量为 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ ,之后进行干燥。此外,使所得产品进行研光,使Oken型表面光滑度为约2,000秒,从而制备实施例1-3的热敏记录材料。

[0187] (实施例1-4)

[0188] (3-2) 制备第二保护层涂布液[液体H]

[0189] 将以下组分混合/搅拌以制备第二保护层涂布液[液体H]。

[0190] [液体H]

[0191] [液体E]:75质量份

[0192] 衣康酸改性的聚乙烯醇的10%的水溶液(改性率:1mol%):100质量份

[0193] (K polymer KL-318, KURARAY Co., LTD. 的产品)

[0194] 聚酰胺-表氯醇树脂的25%的水溶液:20质量份

[0195] (WS535, Seiko PMC Corporation 的产品)

[0196] 有机硅树脂颗粒(TOSPEARL 120A, Momentive Performance Materials Inc.):0.5质量份

[0197] 水:100质量份

[0198] <制备热敏记录材料>

[0199] 重复实施例1-2的工序,除了[液体F]改变为[液体H],从而制备实施例1-4的热敏记录材料。

[0200] (实施例1-5)

[0201] <制备热敏记录材料>

[0202] 重复实施例1-3的工序,除了[液体F]改变为[液体H],从而制备实施例1-5的热敏记录材料。

[0203] (实施例1-6)

[0204] <制备热敏记录材料>

[0205] 重复实施例1-4的工序,除了包含于[液体A]中的球形中空塑性微粒改变为偏二氯乙烯/丙烯腈共聚物(MICROSPHERE, Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd. 的产品,偏二氯乙烯/丙烯腈的摩尔比=6/4,固含量:27.5%,体均粒径: $3\mu\text{m}$ ,中空率:90%),从而制备实施例1-6的热敏记录材料。

[0206] (实施例1-7)



- [0207] (4) 制备背层涂布液 [液体 I]
- [0208] 将以下组分混合 / 搅拌以制备背层涂布液 [液体 I]。
- [0209] [液体 E] :50 质量份
- [0210] 聚乙烯醇的 10% 的水溶液 :100 质量份
- [0211] (KURARAY POVAL PVA-117, KURARAY Co., LTD. 的产品)
- [0212] 聚酰胺 - 表氯醇树脂的 10% 的水溶液 :30 质量份
- [0213] (WS535, Seiko PMC Corporation 的产品)
- [0214] 水 :100 质量份
- [0215] < 制备热敏记录材料 >
- [0216] 重复实施例 1-4 的工序,除了将 [液体 I] 通过刮涂涂布到支持体的表面上,该表面为支持体上设置热敏显色层的相对侧的表面,使得干燥后的沉积量为  $1.5\text{g}/\text{mm}^2$ ,从而制备实施例 1-7 的热敏记录材料。
- [0217] ( 实施例 1-8)
- [0218] 将丙烯酸类粘合剂 (AT-1202, Sainen Chemical Industry Co., Ltd. 的产品) 涂布到剥离纸 (LSW, Lintec Corporation 的产品) 上,使得干燥后的沉积量为  $20\text{g}/\text{m}^2$ ,之后进行干燥。接着,将实施例 1-4 的热敏记录纸粘贴到其上,从而制备粘合剂标签。将如此制备的粘合剂标签进行冲压以具有  $40\text{mm}\times 60\text{mm}$  的大小。将长度等于 100 个标签的如此冲压的粘合剂标签缠绕在 1 英寸的纸管上以形成小辊。
- [0219] 将该小辊装入 HC-6200 (全自动打印机, TERAOKASEIKO, CO., LTD 的产品),之后对各标签进行连续打印 / 粘贴。结果,可无问题地进行打印 / 粘贴。
- [0220] ( 实施例 1-9)
- [0221] 将热敏粘合剂 (DT-200, Resitex Co. 的产品,固含量 :58%) 涂布到实施例 1-4 的热敏记录材料的表面上,该表面为支持体上设置热敏显色层的相对侧的表面,使得干燥后的沉积量为  $25\text{g}/\text{m}^2$ ,之后进行干燥,从而形成热敏粘合剂层。通过上述工序,获得热敏粘合剂标签。
- [0222] 将该热敏标签切割成各自大小为  $4\text{cm}\times 10\text{cm}$  的小片,并用打印机 (SM-90) (TERAOKASEIKO, CO., LTD 的产品) 打印该切割的小片。接着,使用热头 (TH-0976SP, TEC Co. 的产品) 和直径 1cm 的平压辊活化该热敏粘合剂层表面。在此,在以下条件下以 8 点 / mm 驱动该热头,同时将电流施加到其所有的点 :电阻 : $500\ \Omega$  ;活化能量 : $26.0\text{mJ}/\text{mm}^2$  和打印速度 : $100\text{mm}/\text{sec}$ 。而且,平压辊的压力设定为  $6\text{kgf}/\text{行}$ 。结果,可无问题地进行打印 / 粘贴。
- [0223] ( 实施例 1-10)
- [0224] < 制备用于形成磁性记录层的涂布液 >
- [0225] 将以下组分同时混合以制备用于形成磁性记录层的涂布液。
- [0226] 钡铁氧体 :100 质量份
- [0227] (MC127, TODA KOGYO CORP. 的产品,固体)
- [0228] 聚羧酸钠 :5 质量份
- [0229] (Aron T-40, TOAGOSEI CO., LTD. 的产品,固体)
- [0230] 聚氨酯树脂的水性胶乳 :30 质量份

[0231] (UD500, Mitsui Chemicals, Inc. 的产品, 固体)

[0232] 水 :200 质量份

[0233] 如上制备的涂布液以  $30\text{g}(\text{干})/\text{m}^2$  的量涂布到支持体(基重  $160\text{g}/\text{m}^2$  的纸)的一个表面上,之后进行磁场定向。接着,使该支持体在  $110^\circ\text{C}$  下干燥以形成磁性记录层。之后以与实施例 1-4 相同的方式在支持体的另一表面上设置热敏记录层,从而形成热敏记录型磁性票据纸。如此形成的票据纸可无问题地从售票机(TAKAMIZAWA CYBERNETICS COMPANY, LTD. 的产品)排出。

[0234] (比较例 1-1)

[0235] <制备热敏记录材料>

[0236] 重复实施例 1-1 的工序,除了热敏显色层涂布液和保护层涂布液用迈尔棒(mayer bar)涂布,从而制备比较例 1-1 的热敏记录材料。

[0237] (比较例 1-2)

[0238] <制备热敏记录材料>

[0239] 重复实施例 1-1 的工序,除了热敏显色层涂布液和保护层涂布液用条棒(rod bar)涂布,从而制备比较例 1-2 的热敏记录材料。

[0240] 对如此制备的实施例 1-1 到 1-7 以及比较例 1-1 和 1-2 的热敏记录材料评价各种性能。结果示于表 1。

[0241] <相对灵敏度>

[0242] 使用具有薄膜头的热敏打印测试装置(Matsushita Electronic Components, Co., Ltd. 的产品)在以下条件下测试各热敏记录材料:头的电功率:0.45W/点;每行的记录时间:20 毫秒/L;扫描密度: $8\times 385$  点/mm。在此,热敏记录材料以每 1 毫秒增量从 0.2 毫秒变化为 1.2 毫秒的脉冲宽度打印,并用 Macbeth 光密度计 RD-914 测量打印图像密度。然后,计算密度为 1.0 时的脉冲宽度。

[0243] 采用下式基于比较例 1-1 的值计算各样品的相对灵敏度。注意,该值越大,灵敏度(热响应度)越高,显示较大值的样品是良好的。

[0244] 相对灵敏度 = (比较例 1-1 样品的脉冲宽度)/(所测样品的脉冲宽度)

[0245] <耐增塑剂性>

[0246] 使各热敏记录材料与热压模(hot stamp)在  $150^\circ\text{C}$  下接触 1 秒。显色后,将三张氯乙烯包装片覆盖在热敏记录材料的热敏显色层上。如此获得的热敏记录材料在其上施加  $5\text{kg}/100\text{cm}^2$  载荷的同时在  $40^\circ\text{C}$  的干燥条件下存储 15 小时。存储后,用 Macbeth 光密度计(型号 RD-914, Macbeth Co. 的产品)对该热敏记录材料进行图像密度的测量。

[0247] <背面的耐增塑剂性>

[0248] 使各热敏记录材料与热压模在  $150^\circ\text{C}$  下接触 1 秒。显色后,将三张氯乙烯包装片覆盖在热敏记录材料的背面(即设有热敏显色层侧的相对侧的支持体的表面)上。如此获得的热敏记录材料在其上施加  $5\text{kg}/100\text{cm}^2$  载荷的同时在  $50^\circ\text{C}$  的干燥条件下存储 15 小时。存储后,用 Macbeth 光密度计(型号 RD-914, Macbeth Co. 的产品)对该热敏记录材料进行图像密度的测量。

[0249] <粘连性质>

[0250] 用 TM-T88II 打印机(SEIKO EPSON CORPORATION 的产品)在  $23^\circ\text{C}$  的温度和 65%

的相对湿度下打印各热敏记录材料（介质），并评价在打印期间热头连附到热敏记录介质发出的声音的音量。评价标准如下。

[0251] A：它们之间的连附没有发出声音

[0252] B：它们之间的连附几乎没有声音

[0253] C：它们之间的连附发出轻微的声音

[0254] D：它们之间的连附发出显著的声音

[0255] < 点再现性 >

[0256] 对上述相对灵敏度测试后获得的各热敏记录材料的图像目视评价点再现性。评价标准如下。

[0257] A：优异

[0258] B：良好

[0259] C：一般

[0260] D：差

[0261] 表 1

[0262]

	相对灵敏度	耐增塑剂性	背层耐增塑剂性	粘连性	点再现性
实施例 1-1	1.01	1.23	1.20	C	B
实施例 1-2	1.02	1.28	1.20	C	B
实施例 1-3	1.02	1.28	1.19	B	B
实施例 1-4	1.02	1.28	1.20	B	B
实施例 1-5	1.02	1.30	1.20	A	B
实施例 1-6	1.05	1.28	1.21	B	A
实施例 1-7	1.02	1.25	1.25	B	B
比较例 1-1	1.00	1.15	1.19	B	D
比较例 1-2	1.00	1.22	1.19	B	C

[0263] （实施例 2-1）

[0264] < 制备热敏记录材料 >

[0265] (1) 制备底层涂布液

[0266] 将以下组分混合 / 搅拌以制备底层涂布液 [ 液体 A ]。

[0267] [ 液体 A ]

[0268] 球形中空塑性微粒 :36 质量份

[0269] (Rohm and Haas Company 的产品, Ropaque HP-91 ( 主要由苯乙烯 - 丙烯酸组成的共聚物树脂, 固含量 :27.5%, 体均粒径 :1  $\mu\text{m}$ , 中空率 :50% ))

- [0270] 苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳:10 质量份
- [0271] (SMARTEX PA-9159, NIPPON A&L INC. 的产品, 固含量:47.5%)
- [0272] 水:54 质量份
- [0273] (2) 制备热敏显色层涂布液 [液体 D]
- [0274] 将以下 [液体 B] 的组分用砂磨机分散以具有  $1.0\ \mu\text{m}$  或更小的体均粒径, 从而制备 [液体 B]; 即染料分散液。另外, 以下 [液体 C] 的组分用砂磨机分散以具有  $1.0\ \mu\text{m}$  或更小的体均粒径, 从而制备 [液体 C]; 即显色剂分散液。接着, [液体 B] 和 [液体 C] 以 1:7 的比例彼此混合。将所得混合物的固含量调节至 25%, 之后进行搅拌, 从而制备热敏显色层涂布液 [液体 D]。
- [0275] [液体 B]
- [0276] 2-苯胺基-3-甲基-6-(二正丁基氨基) 苊烷:20 质量份
- [0277] 衣康酸改性的聚乙烯醇的 10% 的水溶液:20 质量份
- [0278] (KL-318, 改性率:1mol%, KURARAY Co., LTD. 的产品)
- [0279] 水:60 质量份
- [0280] [液体 C]
- [0281] 4-羟基-4'-异丙氧基二苯基砒:20 质量份
- [0282] 衣康酸改性的聚乙烯醇的 10% 的水溶液:20 质量份
- [0283] (KL-318, 改性率:1mol%, KURARAY Co., LTD. 的产品)
- [0284] 二氧化硅:10 质量份
- [0285] (Mizucasile P-603, MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD. 的产品, 体均粒径:  
 $3\ \mu\text{m}$ )
- [0286] 水:50 质量份
- [0287] (3) 制备第一保护层涂布液 [液体 E]
- [0288] 将以下组分混合 / 搅拌以制备第一保护层涂布液 [液体 E]。
- [0289] [液体 E]
- [0290] 双丙酮改性聚乙烯醇的 10% 的水溶液:100 质量份
- [0291] (D-700VH, JAPAN VAM & POVAL CO., LTD. 的产品)
- [0292] 己二酸二酰肼的 10% 的水溶液:10 质量份
- [0293] (4) 制备第二保护层涂布液 [液体 G]
- [0294] 将以下 [液体 F] 的组分用砂磨机分散 24 小时以制备 [液体 F]。接着, 将包括如此制备的 [液体 F] 的以下 [液体 G] 的组分混合 / 搅拌以制备第二保护层涂布液 [液体 G]。
- [0295] [液体 F]
- [0296] 氢氧化铝:20 质量份
- [0297] (Hygilite H-43M, SHOWA DENKO K. K. 的产品, 体均粒径: $0.6\ \mu\text{m}$ )
- [0298] 衣康酸改性的聚乙烯醇的 10% 的水溶液:20 质量份
- [0299] (KL-318, 改性率:1mol%, KURARAY Co., LTD. 的产品)
- [0300] 水:60 质量份
- [0301] [液体 G]

- [0302] [液体 F]:75 质量份
- [0303] 马来酸改性聚乙烯醇的 10%的水溶液:100 质量份
- [0304] (KM-618, KURARAY Co., LTD. 的产品)
- [0305] 聚酰胺-表氯醇树脂的 10%的水溶液:30 质量份
- [0306] (WS535(商品名), Seiko PMC Corporation 的产品)
- [0307] 水:90 质量份
- [0308] 通过刮涂将如上制备的[液体 A]涂布到基纸支持体(基重为约 60g/m<sup>2</sup>的高质纸)上,使得干燥后的沉积量为 3.0g/m<sup>2</sup>,之后进行干燥,从而形成底层。
- [0309] 接下来,将热敏显色层涂布液[液体 D]、第一保护层涂布液[液体 E]和第二保护层涂布液[液体 G]用幕涂机以 600m/min 的速率同时涂布在该底层上,使得干燥后的沉积量分别为 5.0g/m<sup>2</sup>、1.0g/m<sup>2</sup>和 1.0g/m<sup>2</sup>,之后进行干燥。之后,使所得产品进行研光,使 Oken 型表面光滑度为约 2,000 秒,从而制备实施例 2-1 的热敏记录材料。
- [0310] (实施例 2-2)
- [0311] - 制备热敏记录材料 -
- [0312] 将以下组分混合/搅拌以制备第一保护层涂布液[液体 H]。接着,重复实施例 2-1 的工序,除了[液体 E]改变为[液体 H],从而制备实施例 2-2 的热敏记录材料。
- [0313] [液体 H]
- [0314] 马来酸改性聚乙烯醇的 10%的水溶液:100 质量份
- [0315] (KM-618, KURARAY Co., LTD. 的产品)
- [0316] 聚酰胺-表氯醇树脂的 10%的水溶液:30 质量份
- [0317] (WS535(商品名), Seiko PMC Corporation 的产品)
- [0318] 水:100 质量份
- [0319] (实施例 2-3)
- [0320] - 制备热敏记录材料 -
- [0321] 重复实施例 2-2 的工序,除了包含于[液体 F]中的氢氧化铝改变为碳酸钙(CALSHITEC Brilliant-15, SHIRAIISHI KOGYO KAISHA, LTD. 的产品,体均粒径:0.5 μm),从而制备实施例 2-3 的热敏记录材料。
- [0322] (实施例 2-4)
- [0323] - 制备热敏记录材料 -
- [0324] 重复实施例 2-3,除了包含于[液体 A]中的球形中空塑性微粒改变为偏二氯乙烯/丙烯腈共聚物(偏二氯乙烯/丙烯腈的摩尔比=6/4,固含量:27.5%,体均粒径:3 μm,中空率:90%),从而制备实施例 2-4 的热敏记录材料。
- [0325] (实施例 2-5)
- [0326] - 制备热敏记录材料 -
- [0327] (4) 制备背层涂布液
- [0328] 将以下组分混合/搅拌以制备背层涂布液。
- [0329] [液体 F]:50 质量份
- [0330] 聚乙烯醇的 10%的水溶液:100 质量份
- [0331] (RFM-17, KURARAY Co., LTD. 的产品)

- [0332] 聚酰胺-表氯醇的 10% 的水溶液 :30 质量份
- [0333] (WS535(商品名), Seiko PMC Corporation 的产品)
- [0334] 水 :100 质量份
- [0335] 重复实施例 2-3, 除了将如此制备的背层涂布液通过刮涂涂布到支持体的表面上, 该表面为支持体上设置热敏显色层侧的相对侧的表面, 使得干燥后的沉积量为  $1.5\text{g}/\text{mm}^2$ , 从而制备实施例 2-5 热敏记录材料。
- [0336] (实施例 2-6)
- [0337] 将丙烯酸类粘合剂(AT-1202, Sainen Chemical Industry Co., Ltd. 的产品)涂布到剥离纸(LSW, Lintec Corporation 的产品)上, 使得干燥后的沉积量为  $20\text{g}/\text{m}^2$ , 之后进行干燥。接着, 将实施例 2-4 的热敏记录纸粘贴到其上, 从而制备粘合剂标签。将如此制备的粘合剂标签进行冲压以具有  $40\text{mm} \times 60\text{mm}$  的大小。将长度等于 100 个标签的如此冲压的粘合剂标签缠绕在 1 英寸的纸管上以形成小辊。
- [0338] 将该小辊装入 HC-6200(全自动打印机, TERAOKASEIKO, CO., LTD. 的产品), 之后对各标签进行连续打印/粘贴。结果, 可无问题地进行打印/粘贴。
- [0339] (实施例 2-7)
- [0340] 将热敏粘合剂(DT-200, Resitex Co. 的产品, 固含量 :58%)涂布到实施例 2-4 的热敏记录材料的表面上, 该表面为支持体上设置热敏显色层侧的相对侧的表面, 使得干燥后的沉积量为  $25\text{g}/\text{m}^2$ , 之后进行干燥, 从而形成热敏粘合剂层。通过上述工序, 获得热敏粘合剂标签。
- [0341] 将该热敏标签切割成各自大小为  $4\text{cm} \times 10\text{cm}$  的小片, 并用打印机(SM-90)(TERAOKASEIKO, CO., LTD 的产品)打印该切割的小片。接着, 使用热头(TH-0976SP, TEC Co. 的产品)和直径 1cm 的平压辊活化该热敏粘合剂层表面。在此, 在以下条件下以 8 点/mm 驱动该热头, 同时将电流施加到其所有的点 :电阻 : $500\ \Omega$  ;活化能量 : $26.0\text{mJ}/\text{mm}^2$  和打印速度 : $100\text{mm}/\text{sec}$ 。而且, 平压辊的压力设定为  $6\text{kgf}/\text{行}$ 。结果, 可无问题地进行打印/粘贴。
- [0342] (实施例 2-8)
- [0343] < 制备用于形成磁性记录层的涂布液 >
- [0344] 将以下组分同时混合以制备用于形成磁性记录层的涂布液。
- [0345] 钡铁氧体(MC127, TODA KOGYO CORP. 的产品, 固体) :100 质量份
- [0346] 聚羧酸钠(Aron T-40, TOAGOSSET CO., LTD. 的产品, 固体) :5 质量份
- [0347] 聚氨酯树脂的水性胶乳(UD-500, Mitsui Chemicals, Inc. 的产品, 固体) :30 质量份
- [0348] 水 :200 质量份
- [0349] 如上制备的涂布液以  $30\text{g}(\text{干})/\text{m}^2$  的量涂布到支持体(基重为  $160\text{g}/\text{m}^2$  的纸)的一个表面上, 之后进行磁场定向。接着, 使该支持体在  $110^\circ\text{C}$  下干燥以形成磁性记录层。之后, 以与实施例 2-4 相同的方式在支持体的另一表面上设置热敏记录层, 从而形成热敏记录型磁性票据纸。如此形成的票据纸可无问题地从售票机(TAKAMIZAWA CYBERNETICS COMPANY, LTD. 的产品)排出。
- [0350] (比较例 2-1)

[0351] - 制备热敏记录材料 -

[0352] 重复实施例 2-1 的工序,除了将用于形成第二保护层的马来酸改性聚乙烯醇的 10%水溶液和聚酰胺-表氯醇树脂的 10%水溶液分别改变为双丙酮改性聚乙烯醇的 10%水溶液(D-700VH, JAPAN VAM & POVAL CO., LTD. 的产品)和己二酸二酰肼的 10%水溶液,从而制备比较例 2-1 的热敏记录材料。

[0353] (比较例 2-2)

[0354] - 制备热敏记录材料 -

[0355] 重复实施例 2-1 的工序,除了用条棒涂布热敏显色层涂布液、第一保护层涂布液和第二保护层涂布液,以制备比较例 2-2 的热敏记录材料。

[0356] (比较例 2-3)

[0357] 重复实施例 2-2 的工序,除了涂布速率从 600m/min 改变为 300m/min,从而制备比较例 2-3 的热敏记录材料。

[0358] (比较例 2-4)

[0359] 重复实施例 2-1 的工序,除了没有涂布第一保护层涂布液[液体E],并且涂布第二保护层涂布液[液体G],使得干燥后的沉积量为 2.0g/m<sup>2</sup>,从而制备比较例 2-4 的热敏记录材料。

[0360] 对各如此制备的热敏记录材料评价各种性能。结果示于表 2。

[0361] < 相对灵敏度 >

[0362] 以与如上所述相同的方式评价各热敏记录材料,除了比较例 2-1 的值用作参考值。

[0363] < 对水性苯胺印刷的防水性的评价 >

[0364] 用线直径 0.10 的线棒将稀释到 25%的水性苯胺印刷油墨(MTQ30302-404, AKZO Nobel 的产品)涂布到各热敏记录材料,然后在 23°C 和 50%相对湿度的气氛下干燥 1 小时。之后,将一滴水滴到印刷图像上,五分钟后,用手指用力刮图像一次。以这种方式,基于印刷图像如何脱落来评价热敏记录材料的防水性。

[0365] 对水性苯胺印刷油墨的防水性的评价标准如下:

[0366] A:在印刷图像中没有出现脱落

[0367] B:在印刷图像中出现低于 25%的脱落

[0368] C:在印刷图像中出现 25%以上但低于 50%的脱落

[0369] D:在印刷图像中出现 50%以上的脱落

[0370] < 耐增塑剂性 >

[0371] 以如上所述相同的方式评价各热敏记录材料的耐增塑剂性。

[0372] < 背面的耐增塑剂性 >

[0373] 以如上所述相同的方式评价各热敏记录材料背面的耐增塑剂性。

[0374] < 点再现性 >

[0375] 以如上所述相同的方式评价各热敏记录材料的点再现性。

[0376] 表 2

[0377]

	相对灵敏度	水性苯胺印刷油墨的脱落	耐增塑剂性	背面耐增塑剂性	点再现性
实施例 2-1	1.00	A	1.25	1.22	B
实施例 2-2	1.01	A	1.24	1.21	B
实施例 2-3	1.00	A	1.25	1.22	B
实施例 2-4	1.14	A	1.25	1.22	A
实施例 2-5	1.00	A	1.24	1.27	B
比较例 2-1	1.00	D	1.25	1.21	B
比较例 2-2	0.93	D	1.15	1.22	B
比较例 2-3	0.93	D	1.20	1.21	B
比较例 2-4	0.97	A	1.05	1.21	B

[0378] 表 2 清楚地表明,在第二保护层中含有双丙酮改性聚乙烯醇的比较例 2-1 的热敏记录材料没有表现出对水性苯胺印刷油墨防水性的改进。通过幕涂法以快至 600m/min 的涂布速率制备的各实施例的热敏记录材料提供了防水性优异同时保持高灵敏度和高存储稳定性的印刷图像。用条棒形成层的比较例 2-2 的热敏记录材料在相对灵敏度、对水性苯胺印刷的防水性和耐增塑剂性方面显著劣化。而在比较例 2-3 中,即使当涂布速率下降到 300m/min,也没有获得改进的结果,这表明本发明的热敏记录材料非常适于高速涂布。值得注意的是,各实施例与比较例 2-2 之间的耐增塑剂性差异为约 0.10,该值在这种热敏记录材料中是非常大的并且是非常显著的。而且,具有单层结构的保护层的比较例 2-4 的热敏记录材料在耐增塑剂性方面劣化。

[0379] (实施例 3-1)

[0380] < 制备热敏记录材料 >

[0381] (1) 制备底层涂布液

[0382] 将以下组分混合 / 搅拌以制备底层涂布液 [ 液体 A ]。

[0383] [ 液体 A ]

[0384] 球形中空塑性微粒 :36 质量份

[0385] (Rohm and Haas Company 的产品, Ropaque HP-91 ( 主要由苯乙烯 - 丙烯酸组成的共聚物树脂, 固含量 :27.5%, 体均粒径 :1  $\mu\text{m}$ , 中空率 :50% ))

[0386] 苯乙烯 - 丁二烯共聚物胶乳 :10 质量份

[0387] (SMARTEX PA-9159, NIPPON A&L INC 的产品, 固含量 :47.5% )

[0388] 水 :54 质量份

[0389] (2) 制备热敏显色层涂布液 [ 液体 D ]

[0390] 将以下 [ 液体 B ] 的组分用砂磨机分散以具有 1.0  $\mu\text{m}$  或更小的体均粒径, 从而制



备 [液体 B] ;即染料分散液。另外,以下 [液体 C] 的组分用砂磨机分散以具有  $1.0\mu\text{m}$  或更小的体均粒径,从而制备 [液体 C] ;即显色剂分散液。接着,[液体 B] 和 [液体 C] 以 1 : 7 的比例相互混合。将所得混合物的固含量调节至 25%,之后进行搅拌,从而制备热敏显色层涂布液 [液体 D]。

[0391] [液体 B]

[0392] 2- 苯胺基 -3- 甲基 -6-( 二正丁基氨基 ) 荧烷 :20 质量份

[0393] 衣康酸改性的聚乙烯醇的 10% 的水溶液 :20 质量份

[0394] (KL-318,改性率 :1mol%, KURARAY Co. , LTD. 的产品 )

[0395] 水 :60 质量份

[0396] [液体 C]

[0397] 4- 羟基 -4' - 异丙氧基二苯基砒 :20 质量份

[0398] 衣康酸改性的聚乙烯醇的 10% 的水溶液 :20 质量份

[0399] (KL-318,改性率 :1mol%, KURARAY Co. , LTD. 的产品 )

[0400] 二氧化硅 :10 质量份

[0401] (Mizucasile P-603, MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD. 的产品,体均粒径 : $3\mu\text{m}$ )

[0402] 水 :50 质量份

[0403] (3) 制备第一保护层涂布液 [液体 E]

[0404] 将以下组分混合 / 搅拌以制备第一保护层涂布液 [液体 E]。

[0405] [液体 E]

[0406] 衣康酸改性的聚乙烯醇的 10% 的水溶液 :100 质量份

[0407] (KL-318,改性率 :1mol%, KURARAY Co, LTD. 的产品 )

[0408] 聚酰胺 - 表氯醇树脂的 10% 的水溶液 :30 质量份

[0409] (WS535( 商品名 ), Seiko PMC Corporation 的产品 )

[0410] (4) 制备第二保护层涂布液

[0411] 以下 [液体 F] 的组分用砂磨机分散 24 小时以制备 [液体 F]。接着,将包括如此制备的 [液体 F] 的以下 [液体 G] 的组分混合 / 搅拌以制备第二保护层涂布液 [液体 G]。

[0412] [液体 F]

[0413] 氢氧化铝 :20 质量份

[0414] (Hygilite H-43M, SHOWA DENKO K. K. 的产品,体均粒径 : $0.6\mu\text{m}$ )

[0415] 衣康酸改性的聚乙烯醇的 10% 的水溶液 :20 质量份

[0416] (KL-318,改性率 :1mol%, KURARAY Co. , LTD. 的产品 )

[0417] 水 :60 质量份

[0418] [液体 G]

[0419] [液体 F] :75 质量份

[0420] 乙酰乙酰基改性聚乙烯醇的 10% 的水溶液 :100 质量份

[0421] (GOSEFIMER Z-200, Nippon Synthetic Chemical Industry Co. , Ltd. 的产品 )

[0422] 乙二唑 (glyoxazole) 的 40% 的水溶液 (Mitsui Chemicals, Inc. 的产品) :30 质量份

[0423] 水 :90 质量份

[0424] 通过刮涂将如上制备的 [液体 A] 涂布到基纸支持体 (基重为约  $60\text{g}/\text{m}^2$  的高质纸) 上,使得干燥后的沉积量为  $3.0\text{g}/\text{m}^2$ ,之后进行干燥,从而形成底层。

[0425] 接下来,将热敏显色层涂布液 [液体 D]、第一保护层涂布液 [液体 E] 和第二保护层涂布液 [液体 G] 用幕涂机以  $600\text{m}/\text{min}$  的速率同时涂布在该底层上,使得干燥后的沉积量分别为  $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $1.0\text{g}/\text{m}^2$  和  $1.0\text{g}/\text{m}^2$ ,之后进行干燥。之后,使所得产品进行研光,使 Oken 型表面光滑度为约 2,000 秒,从而制备实施例 3-1 的热敏记录材料。

[0426] (实施例 3-2)

[0427] - 制备热敏记录材料 -

[0428] 将以下组分混合 / 搅拌以制备第一保护层涂布液 [液体 H]。

[0429] 重复实施例 3-1 的工序,除了 [液体 E] 改变为 [液体 H],从而制备实施例 3-2 的热敏记录材料。

[0430] [液体 H]

[0431] 乙酰乙酰基改性聚乙烯醇的 10% 的水溶液 :100 质量份

[0432] (GOSEFIMER Z-200, Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. 的产品)

[0433] 乙二唑的 40% 的水溶液 (Mitsui Chemicals, Inc. 的产品) :30 质量份

[0434] 水 :100 质量份

[0435] (实施例 3-3)

[0436] - 制备热敏记录材料 -

[0437] 重复实施例 3-2 的工序,除了包含于 [液体 F] 的氢氧化铝改变为碳酸钙 (CALSHITEC Brilliant-15, SHIRAIISHI KOGYO KAISHA, LTD. 的产品,体均粒径 : $0.5\mu\text{m}$ ),从而制备实施例 3-3 的热敏记录材料。

[0438] (实施例 3-4)

[0439] - 制备热敏记录材料 -

[0440] 重复实施例 3-2 的工序,除了还将可室温固化的有机硅树脂 (产品名 :SE 1980 (Dow Corning Toray 的产品),固含量 :45%) (0.5 份) 加入 [液体 G],从而制备实施例 3-4 的热敏记录材料。

[0441] (实施例 3-5)

[0442] - 制备热敏记录材料 -

[0443] 重复实施例 3-3 的工序,除了包含于 [液体 A] 中的中空球形塑性微粒改变为偏二氯乙烯 / 丙烯腈共聚物 (偏二氯乙烯 / 丙烯腈的摩尔比 =  $6/4$ ,固含量 :27.5%,体均粒径 : $3\mu\text{m}$ ,中空率 :90%),从而制备实施例 3-5 的热敏记录材料。

[0444] (实施例 3-6)

[0445] - 制备热敏记录材料 -

[0446] (4) 制备背层涂布液

[0447] 将以下组分混合 / 搅拌以制备背层涂布液。

[0448] [液体 F] :50 质量份

[0449] 聚乙烯醇的 10% 的水溶液 (RFM-17, KURARAY Co., LTD. 的产品) :100 质量份

[0450] 聚酰胺 - 表氯醇的 10% 的水溶液 :30 质量份

[0451] (WS535(商品名), Seiko PMC Corporation 的产品)

[0452] 水:100 质量份

[0453] 重复实施例 3-3 的工序,除了将如此制备的背层涂布液通过刮涂涂布到支持体的表面上,该表面为支持体上设置热敏显色层侧的相对侧的表面,使得干燥后的沉积量为  $1.5\text{g}/\text{mm}^2$ ,从而制备实施例 3-6 的热敏记录材料。

[0454] (实施例 3-7)

[0455] 将丙烯酸类粘合剂(AT-1202, Saiden Chemical Industry Co., Ltd. 的产品)涂布到剥离纸(LSW, Lintec Corporation 的产品)上,使得干燥后的沉积量为  $20\text{g}/\text{m}^2$ ,之后进行干燥。接着,将实施例 3-5 的热敏记录纸粘贴到其上,从而制备粘合剂标签。将如此制备的粘合剂标签进行冲压以具有  $40\text{mm}\times 60\text{mm}$  的大小。将长度等于 100 个标签的如此冲压的粘合剂标签缠绕在 1 英寸的纸管上以形成小辊。

[0456] 将该小辊装入 HC-6200(全自动打印机, TERAOKASEIKO, CO., LTD. 的产品),之后对各标签进行连续打印/粘贴。结果,可无问题地进行打印/粘贴。

[0457] (实施例 3-8)

[0458] 将热敏粘合剂(DT-200, Resitex Co. 的产品,固含量:58%)涂布到实施例 3-5 的热敏记录材料的表面上,该表面为支持体上设置热敏显色层侧的相对侧的表面,使得干燥后的沉积量为  $25\text{g}/\text{m}^2$ ,之后进行干燥,从而形成热敏粘合剂层。通过上述工序,获得热敏粘合剂标签。

[0459] 将该热敏标签切割成各自大小为  $4\text{cm}\times 10\text{cm}$  的小片,并用打印机(SM-90)(TERAOKASEIKO, CO., LTD 的产品)打印该切割的小片。接着,使用热头(TH-0976SP, TEC Co. 的产品)和直径 1cm 的平压辊活化该热敏粘合剂层表面。在此,在以下条件下以 8 点/mm 驱动该热头,同时将电流施加到其所有的点:电阻:  $500\ \Omega$ ;活化能量:  $26.0\text{mJ}/\text{mm}^2$  和打印速度:  $100\text{mm}/\text{sec}$ 。而且,平压辊的压力设定为  $6\text{kgf}/\text{行}$ 。结果,可无问题地进行打印/粘贴。

[0460] (实施例 3-9)

[0461] <制备用于形成磁性记录层的涂布液>

[0462] 将以下组分同时混合以制备用于形成磁性记录层的涂布液。

[0463] 钡铁氧体(MC 127, TODA KOGYO CORP. 的产品,固体):100 质量份

[0464] 聚羧酸钠(Aron T-40, TOAGOSEI CO., LTD. 的产品,固体):5 质量份

[0465] 聚氨酯树脂的水性胶乳(UD-500, Mitsui Chemicals, Inc. 的产品,固体):30 质量份

[0466] 水:200 质量份

[0467] 以  $30\text{g}(\text{干})/\text{m}^2$  的量将上述制备的涂布液涂布到支持体(基重为  $160\text{g}/\text{m}^2$  的纸)的一个表面上,之后进行磁场定向。接下来,支持体在  $110^\circ\text{C}$  下干燥以形成磁性记录层。之后,以与实施例 3-5 相同的方式在支持体的另一表面上设置热敏记录层,从而形成热敏记录型磁性票据纸。由此形成的票据纸可无问题地从售票机(TAKAMIZAWA CYBERNETICS COMPANY, LTD. 的产品)中排出。

[0468] (比较例 3-1)

[0469] - 制备热敏记录材料 -

[0470] 重复实施例 3-1 的工序,除了用于形成第二保护层的乙酰乙酰基改性聚乙烯醇的 10%的水溶液和乙二唑的 40%的水溶液 (Mitsui Chemicals, Inc. 的产品) 分别改变为衣康酸改性的聚乙烯醇的 10%的水溶液 (KL-318, KURARAY Co., LTD. 的产品, 改性率: 1mol%) 和聚酰胺表氯醇 (WS535 (商品名), SeikoPMC Corporation 的产品) 的 10%的水溶液, 从而制备比较例 3-1 的热敏记录材料。

[0471] (比较例 3-2)

[0472] - 制备热敏记录材料 -

[0473] 重复实施例 3-1 的工序,除了用于形成第二保护层的乙酰乙酰基改性聚乙烯醇的 10%的水溶液和乙二唑的 40%的水溶液 (Mitsui Chemicals, Inc. 的产品) 分别改变为磺酸改性聚乙烯醇的 10%的水溶液 (Goselan L-326, NipponSynthetic Chemical Industry Co., Ltd. 的产品) 和聚酰胺表氯醇的 10%的水溶液 (WS535 (商品名), SeikoPMC Corporation 的产品), 从而制备比较例 3-2 的热敏记录材料。

[0474] (比较例 3-3)

[0475] - 制备热敏记录材料 -

[0476] 重复实施例 3-1 的工序,除了热敏显色层涂布液、第一保护层涂布液、和第二保护层涂布液用条棒涂布,从而制备比较例 3-3 的热敏记录材料。

[0477] (比较例 3-4)

[0478] 重复实施例 3-2 的工序,除了涂布速率从 600m/min 改变为 300m/min,从而制备比较例 3-4 的热敏记录材料。

[0479] (比较例 3-5)

[0480] 重复实施例 3-1 的工序,除了没有涂布第一保护层涂布液 [液体 E], 并且涂布第二保护层涂布液 [液体 G] 使得干燥后的沉积量为  $2.0\text{g}/\text{m}^2$ , 从而制备比较例 3-5 的热敏记录材料。

[0481] 评价各如此制备的热敏记录材料的各种性能。结果示于表 3。

[0482] < 相对灵敏度 >

[0483] 以与上述相同的方式评价各热敏记录材料,除了比较例 3-1 的值用作参考值。

[0484] < 高温高湿条件下的转移性 >

[0485] 使各热敏记录材料和打印机 (SM-90, Teraoka Seiko Co. 的产品) 均在高温高湿环境即  $40^\circ\text{C}$  和 90% 相对湿度下静置 1 小时后, 打印该热敏记录材料并基于其打印长度进行评价。打印长度是指由打印机打印的特定打印图案的打印起始区域到其打印结束区域的长度。当转移性优异时, 正确地打印了该打印图案, 打印图案的打印长度与实际打印样品的长度匹配。而当转移性差时, 由于热敏记录材料和热头之间的粘连造成出现转移性问题, 因此打印区域在打印时缩短, 而且当转移热敏记录材料时发生曲折 (meandering)。结果, 实际打印样品的打印长度短于该打印图案的打印长度。在本测试中, 使用具有 100mm 的打印长度的打印图案。

[0486] < 耐增塑剂性 >

[0487] 以与上述相同的方式评价各热敏记录材料的耐增塑剂性。

[0488] < 背面的耐增塑剂性 >

[0489] 以与上述相同的方式评价各热敏记录材料背面的耐增塑剂性。

[0490] < 点再现性 >

[0491] 以与上述相同的方式评价各热敏记录材料的点再现性。

[0492] 表 3

[0493]

	相对灵敏度	转移性	耐增塑剂性	背面的耐增塑剂性	点再现性
实施例 3-1	1.00	95	1.25	1.21	B
实施例 3-2	1.01	98	1.25	1.21	B
实施例 3-3	1.01	98	1.24	1.21	B
实施例 3-4	1.00	100	1.25	1.20	B
实施例 3-5	1.13	100	1.24	1.22	A
实施例 3-6	1.01	100	1.25	1.26	B
比较例 3-1	1.00	50	1.24	1.20	B
比较例 3-2	0.98	45	1.20	1.21	B
比较例 3-3	0.93	95	1.13	1.21	B
比较例 3-4	0.93	96	1.20	1.20	B
比较例 3-5	0.97	95	1.02	1.21	B

[0494] 从表 3 可明显看出,在其第二保护层中分别含有衣康酸改性的聚乙烯醇和磺酸改性聚乙烯醇的比较例 3-1 和 3-2 的热敏记录材料显示出在高温高湿条件下显著差的转移性。通过幕涂法在高达 600m/min 的涂布速率下制备的各实施例的热敏记录材料在头配合性能方面优异,同时保持了高灵敏度和良好的存储稳定性。对于其中各层用条棒形成的比较例 3-3 的热敏记录材料,其相对灵敏度和耐增塑剂性显著劣化。而在比较例 3-4 中,即使当涂布速率下降到 300m/min,也没有获得改进的结果,这表明本发明的热敏记录材料非常适于高速涂布。值得注意的是,各实施例与比较例 3-3 之间的耐增塑剂性差异为 0.11 ~ 0.12,该值在这种热敏记录材料中是非常大的并且是非常显著的。而且,具有单层结构的保护层的比较例 3-5 的热敏记录材料在耐增塑剂性方面劣化。

[0495] 本发明已通过优选实施方式进行了描述。虽然已描述了本发明的具体实施方式,但显然可做出各种改变而不偏离权利要求的范围。也就是说,本发明不应解释为限于这些具体实施方式。

[0496] 工业应用性

[0497] 本发明的热敏记录材料可以有利地采用例如感热式打印机用作通过加热显色的材料,如收据、票(用于铁路、飞机、活动等)以及彩票(Lot 6 和数字型(Numbers))。