



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102211483 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 12

(21) 申请号 201110070477. 3

(22) 申请日 2011. 03. 16

(30) 优先权数据

2010-059290 2010. 03. 16 JP

(71) 申请人 株式会社理光

地址 日本东京

(72) 发明人 北野亨

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

11245

代理人 赵蓉民 杜艳玲

(51) Int. Cl.

B41M 5/44 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

热敏记录介质

(57) 摘要

热敏记录介质,其包含载体和在载体表面上形成的含有无色染料和显色剂的热敏记录层,其中所述热敏记录介质包含二碘甲基-对甲苯基砒和 3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯中至少任一个。

1. 热敏记录介质,包含:
载体,和
热敏记录层,所述热敏记录层包含无色染料和显色剂,并且在所述载体表面上形成,
其中所述热敏记录介质包含二碘甲基-对甲苯基砒和 3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯中至少任一个。
2. 根据权利要求 1 所述的热敏记录介质,其中所述无色染料包含 3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷和 6-[乙基(4-甲基苯基)氨基]-3-甲基-2-苯胺基荧烷中至少任一个。
3. 根据权利要求 1 所述的热敏记录介质,进一步包含在所述热敏记录层上形成的外涂层。
4. 根据权利要求 3 所述的热敏记录介质,其中所述外涂层包含二碘甲基-对甲苯基砒和 3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯中至少任一个。
5. 根据权利要求 1 所述的热敏记录介质,进一步包含在所述载体和所述热敏记录层之间形成的内涂层。
6. 根据权利要求 5 所述的热敏记录介质,其中所述内涂层包含二碘甲基-对甲苯基砒和 3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯中至少任一个。
7. 根据权利要求 1 所述的热敏记录介质,进一步包含在与形成所述热敏记录层的表面相对的载体表面上形成的背涂层。
8. 根据权利要求 7 所述的热敏记录介质,其中所述背涂层包含二碘甲基-对甲苯基砒和 3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯中至少任一个。
9. 根据权利要求 1 所述的热敏记录介质,进一步包含在与形成所述热敏记录层的表面相对的载体表面上相继形成的丙烯酸粘合剂层和剥离纸。
10. 根据权利要求 9 所述的热敏记录介质,其中所述丙烯酸粘合剂层包含二碘甲基-对甲苯基砒和 3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯中至少任一个。
11. 根据权利要求 1 所述的热敏记录介质,进一步包含下列任一个:
在所述热敏记录层上形成的外涂层;
在所述载体和所述热敏记录层之间形成的内涂层;
在与形成所述热敏记录层的表面相对的载体表面上形成的背涂层;和
在与形成所述热敏记录层的表面相对的载体表面上形成的丙烯酸粘合剂层。
12. 根据权利要求 11 所述的热敏记录介质,其中所述外涂层、内涂层、背涂层和丙烯酸粘合剂层中的任一个包含二碘甲基-对甲苯基砒和 3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯中至少任一个。

热敏记录介质

[0001] 发明背景

技术领域

[0002] 本发明涉及具有抗菌效力的热敏记录介质。

背景技术

[0003] 近年来,随着信息的多样化和需求的扩大,多种类型的记录材料已在信息记录领域中得到研究、发展和投入实际应用。在记录材料中,热敏记录材料例如在下列方面具有优势:i) 通过单独的加热过程使图像的记录简化;和 ii) 所需的装置具有简单的机构,从而可易于紧凑制造,并且记录材料易于处理且价格低廉。因此,针对这种记录材料的技术被广泛应用,例如在信息处理领域中用于台式计算器、计算机等的输出,医学测量的记录器领域,低速至高速传真机领域,客票、入场票等自动售票机领域,热敏复印领域,POS 系统的标签 (label) 领域以及签条 (tag) 领域。

[0004] 热敏记录介质一般包含至少载体和热敏记录层,并且热敏记录粘合标签除载体和热敏记录层外还包含粘合剂层和剥离纸。剥离纸是通过用剥离剂——如聚硅氧烷化合物或氟化合物涂布聚乙烯-层压纸、粘土-涂布纸、高密度原纸如玻璃纸等得到的。组成粘合剂层的粘合剂的实例包括热熔粘合剂、溶剂粘合剂和乳液粘合剂,如橡胶粘合剂、丙烯酸粘合剂和乙烯醚粘合剂。其中,丙烯酸乳液粘合剂由于其安全性、质量和价格低廉尤其被广泛应用。

[0005] 同样,一般要求热敏记录介质稳定地存储记录图像;因此,已提出用能形成膜并具有耐化学性的树脂水乳液涂布热敏记录层的方法,和用水溶性聚合物化合物如聚乙烯醇涂布热敏记录层的方法。就热敏记录粘合标签而言,在载体背面上提供粘合剂层和剥离纸;如上所述,组成粘合剂层的粘合剂一般选自橡胶粘合剂、丙烯酸粘合剂及类似物,特别是丙烯酸乳液粘合剂。因此,在热敏记录粘合标签被长期储存时,甚至在其开始用作标签前,粘合剂层中含有的低分子量低聚物、表面活性剂及类似物可迁移至热敏记录层,从而有可能引起这样的已知的问题:在标签具有耐化学性,特别是增塑剂耐受性时,记录灵敏度下降和图像密度下降。

[0006] 进一步,越来越多的抗菌产品,特别是纤维和塑料抗菌产品正变得广泛可得,并且其广泛用于多个领域,例如,洗浴相关的应用、厨房设备、食品相关的应用、电器、办公室机器、办公室设备以及医疗应用。尤其在食品相关的应用中,预期抗菌产品用作附于覆盖食品泡沫托盘的包装上的折扣显示标签。在医疗应用中,预期抗菌产品用作附于血液采集管、输液瓶及类似物上的标签,以尝试解决医院内感染的严重问题。同样,有材料处理的大问题,该材料可以是二次感染的有害来源,包含在从医疗机构及类似机构排出的医疗废物中。

[0007] 同时,已提出含有挥发性抗菌剂的片剂(例如,参考 JP-A 号 2005-120008 和 2007-68723)。但是,当用作热敏记录材料时,其不能被理想地应用,因为通过热敏记录在其上记录的图像随时间降解。

[0008] 同样,已提出胶带和粘性封条(tack seal),其中将有机抗菌杀虫剂和/或无机抗菌杀真菌剂与粘合剂混合(例如,参考 JP-A 号 2001-48710)。但是,其中使用天然抗菌剂,从而在其用作热敏记录材料时,其不能被理想地应用,因为通过热敏记录在其上记录的图像随时间降解。

[0009] 同时,已提出热敏记录介质中包含基于卤烷基硫代邻苯二甲酰亚胺和/或葡萄糖酸氯己定的抗菌剂(例如,参考 JP-A 号 09-123602 和 11-58964)。但是,热敏记录层在高温和高湿度下灵敏度降低,并发生图像背景部分的雾化。

[0010] 进一步,已提出含有无机离子抗菌剂的热敏记录介质(例如,参考 JP-A 号 09-95051)。但是,除非抗菌剂与微生物——如细菌——直接接触,否则热敏记录介质的效果无法预期。

[0011] 同样,已提出分散体或表面涂布处理剂,其含有无机抗菌剂和咪唑抗菌剂(例如,参考 JP-A 号 2007-211004)。但是,分散体或表面涂布处理剂含有有机溶剂作为其重要组分,从而在用于热敏记录材料时,有这样的问题:由热敏记录所记录的图像背景部分发生雾化。

[0012] 此外,已提出包含碘化合物和碘-糊精笼形化合物(参考 JP-A 号 2005-154602 和 2005-350358,以及国际公开号 WO 2006/123784)。但是,当其用于纸制品时,碘使纸制品染色。甚至在将碘改性为糊精笼形化合物以用于纸制品时,同样的问题仍随时间发生。

[0013] 此外,为了解决上述问题,已提出在纸制品中包含二碘甲基-对甲苯基砒(参考 JP-A 号 9-67797 和 2008-527191)。但是,其不是在热敏记录介质中包含二碘甲基-对甲苯基砒的提议,并且没有公开热敏记录介质中的问题。

发明内容

[0014] 本发明的一个目标是提供这样的高实用性热敏记录介质:在高温和高湿度下具有良好的存储稳定性和具有抗菌性,并且适于作为 POS 系统中食品使用的标签、医疗领域中附于血管采集管、输液瓶上的标签等及类似物。

[0015] 解决上述问题的方法如下。

[0016] <1> 热敏记录介质,包含:载体和在载体表面上形成的含无色染料和显色剂的热敏记录层,其中热敏记录介质包含二碘甲基-对甲苯基砒和 3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯中至少任一个。

[0017] <2> 根据<1>所述的热敏记录介质,其中无色染料包含 3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷和 6-[乙基(4-甲基苯基)氨基]-3-甲基-2-苯胺基荧烷中至少任一个。

[0018] <3> 根据<1>和<2>其中任一个所述的热敏记录介质,进一步包含在热敏记录层上形成的外涂层。

[0019] <4> 根据<3>所述的热敏记录介质,其中外涂层包含二碘甲基-对甲苯基砒和 3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯中至少任一个。

[0020] <5> 根据<1>至<4>中任一个所述的热敏记录介质,进一步包含在载体和热敏记录层之间形成的内涂层。

[0021] <6> 根据<5>所述的热敏记录介质,其中内涂层包含二碘甲基-对甲苯基砒和 3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯中至少任一个。

[0022] <7>根据<1>至<6>中任一个所述的热敏记录介质,进一步包含在与形成热敏记录层的载体表面相对的载体表面上形成的背涂层。

[0023] <8>根据<7>所述的热敏记录介质,其中背涂层包含二碘甲基-对甲苯基砒和3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯中至少任一个。

[0024] <9>根据<1>至<8>中任一个所述的热敏记录介质,进一步包含相继在与形成热敏记录层的载体表面相对的载体表面上形成的丙烯酸粘合剂层和剥离纸。

[0025] <10>根据<9>所述的热敏记录介质,其中丙烯酸粘合剂层包含二碘甲基-对甲苯基砒和3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯中至少任一个。

[0026] 根据本发明,可以解决上述问题和实现上述目标,并且提供这样的高实用性热敏记录介质:在高温和高湿度下具有良好的存储稳定性和具有抗菌性,并且适于作为POS系统中食品使用的标签、医疗领域中使用的标签或类似物。

具体实施方式

[0027] 本发明的热敏记录介质包含载体、在载体表面上形成的含有无色染料和显色剂的热敏记录层。如必要,热敏记录介质进一步包含其它组分。

[0028] 在本发明中,热敏记录介质,即组成热敏记录介质的层中的至少任一层包含二碘甲基-对甲苯基砒和3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯中至少任一个。

[0029] 组成热敏记录介质的层不被具体限制,并且可适当地根据预期目的进行选择。其实例包括热敏记录层、外涂层、内涂层、背涂层和粘合剂层。可将二碘甲基-对甲苯基砒和/或3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯引入这些层中的一层或两层或更多层。其中,优选外涂层、内涂层、背涂层和粘合剂层。

[0030] <热敏记录层>

[0031] 热敏记录层包含无色染料和显色剂,并且如必要,包含其它组分。

[0032] -无色染料-

[0033] 无色染料是呈现供电子特性的化合物。作为无色染料,可使用单独的这种化合物,或可以混合方式使用两种或更多种这样的化合物。无色染料本身是无色或浅色染料前体,并可没有任何特定限制地选自常规已知的无色染料。其优选的实例包括:无色化合物,如三苯基甲烷苯酐化合物、三烯丙基甲烷化合物、荧烷化合物、吩噻嗪化合物、硫代荧烷化合物、咕吨化合物、indophthalyl 化合物、螺吡喃化合物、氮杂苯酐化合物、苯并吡喃吡啶化合物、次甲基化合物、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、二氮杂咕吨化合物和二内酯化合物。

[0034] 无色化合物不具体受到限制,并可根据预期目的适当地进行选择。无色化合物的具体实例包括:3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、6-[乙基(4-甲基苯基)氨基]-3-甲基-2-苯胺基荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-二乙氨基荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-正丙基-N-甲氨基)荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-异丙基-N-甲氨基)荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-异丁基-N-甲氨基)荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-正戊基-N-甲氨基)荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-仲丁基-N-乙氨基)荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-正戊基-N-乙氨基)荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-异戊基-N-乙氨基)荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-环己基-N-甲氨基)荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-甲基-对甲苯氨基)荧

烷、2-(间三氯甲基苯胺基)-3-甲基-6-二乙氨基苧烷、2-(间三氟甲基苯胺基)-3-甲基-6-二乙氨基苧烷、2-(间三氟甲基苯胺基)-3-甲基-6-(N-环己基-N-甲氨基)苧烷、2-(2,4-二甲基苯胺基)-3-甲基-6-二乙氨基苧烷、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-(正丙基-对甲苯氨基)苧烷、2-苯胺基-6-(N-正己基-N-乙氨基)苧烷、2-(邻氯苯胺基)-6-二乙氨基苧烷、2-(邻溴苯胺基)-6-二乙氨基苧烷、2-(邻氯苯胺基)-6-二丁氨基苧烷、2-(邻氟苯胺基)-6-二丁氨基苧烷、2-(间三氟甲基苯胺基)-6-二乙氨基苧烷、2-(对乙酰苯胺基)-6-(N-正戊基-N-正丁氨基)苧烷、2-苄氨基-6-(N-乙基-对甲苯氨基)苧烷、2-苄氨基-6-(N-甲基-2,4-二甲基苯胺基)苧烷、2-苄氨基-6-(N-乙基-2,4-二甲基苯胺基)苧烷、2-二苄氨基-6-(N-甲基-对甲苯氨基)苧烷、2-二苄氨基-6-(N-乙基-对甲苯氨基)苧烷、2-(二-对甲基苄氨基)-6-(N-乙基-对甲苯氨基)苧烷、2-(α -苯基乙氨基)-6-(N-乙基-对甲苯氨基)苧烷、2-甲氨基-6-(N-甲基苯胺基)苧烷、2-甲氨基-6-(N-乙基苯胺基)苧烷、2-甲氨基-6-(N-丙基苯胺基)苧烷、2-乙氨基-6-(N-甲基-对甲苯氨基)苧烷、2-甲氨基-6-(N-甲基-2,4-二甲基苯胺基)苧烷、2-乙氨基-6-(N-甲基-2,4-二甲基苯胺基)苧烷、2-二甲氨基-6-(N-甲基苯胺基)苧烷、2-二甲氨基-6-(N-乙基苯胺基)苧烷、2-二乙氨基-6-(N-甲基-对甲苯氨基)苧烷、2-二乙氨基-6-(N-乙基-对甲苯氨基)苧烷、2-二丙氨基-6-(N-甲基苯胺基)苧烷、2-二丙氨基-6-(N-乙基苯胺基)苧烷、2-氨基-6-(N-甲基苯胺基)苧烷、2-氨基-6-(N-乙基苯胺基)苧烷、2-氨基-6-(N-丙基苯胺基)苧烷、2-氨基-6-(N-甲基-对甲苯氨基)苧烷、2-氨基-6-(N-乙基-对甲苯氨基)苧烷、2-氨基-6-(N-丙基-对甲苯氨基)苧烷、2-氨基-6-(N-甲基-对乙基苯胺基)苧烷、2-氨基-6-(N-乙基-对乙基苯胺基)苧烷、2-氨基-6-(N-丙基-对乙基苯胺基)苧烷、2-氨基-6-(N-甲基-2,4-二甲基苯胺基)苧烷、2-氨基-6-(N-乙基-2,4-二甲基苯胺基)苧烷、2-氨基-6-(N-丙基-2,4-二甲基苯胺基)苧烷、2-氨基-6-(N-甲基-对氯苯胺基)苧烷、2-氨基-6-(N-乙基-对氯苯胺基)苧烷、2-氨基-6-(N-丙基-对氯苯胺基)苧烷、2,3-二甲基-6-二甲氨基苧烷、3-甲基-6-(N-乙基-对甲苯氨基)苧烷、2-氯-6-二乙氨基苧烷、2-溴-6-二乙氨基苧烷、2-氯-6-二丙氨基苧烷、3-氯-6-环己氨基苧烷、3-溴-6-环己氨基苧烷、2-氯-6-(N-乙基-N-异戊氨基)苧烷、2-氯-3-甲基-6-二乙氨基苧烷、2-苯胺基-3-氯-6-二乙氨基苧烷、2-(邻氯苯胺基)-3-氯-6-环己氨基苧烷、2-(间三氟甲基苯胺基)-3-氯-6-二乙氨基苧烷、2-(2,3-二氯苯胺基)-3-氯-6-二乙氨基苧烷、1,2-苯并-6-二乙氨基苧烷、1,2-苯并-6-(N-乙基-N-异戊氨基)苧烷、1,2-苯并-6-二丁氨基苧烷、1,2-苯并-6-(N-乙基-N-环己氨基)苧烷、1,2-苯并-6-(N-乙基-甲苯氨基)苧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-2-乙氧基丙基-N-乙氨基)苧烷、2-(对氯苯胺基)-6-(N-正辛基氨基)苧烷、2-(对氯苯胺基)-6-(N-正十六烷基氨基)苧烷、2-(对氯苯胺基)-6-(二-正辛基氨基)苧烷、2-苯甲酰氨基-6-(N-乙基-对甲苯氨基)苧烷、2-(邻甲氧基苯甲酰氨基)-6-(N-乙基-对甲苯氨基)苧烷、2-二苄氨基-4-甲基-6-二乙氨基苧烷、2-二苄氨基-4-甲氧基-6-(N-甲基-对甲苯氨基)苧烷、2-二苄氨基-4-甲基-6-(N-乙基-对甲苯氨基)苧烷、2-(α -苯基乙氨基)-4-甲基-6-二乙氨基苧烷、2-(对甲苯氨基)-3-(叔丁基)-6-(N-甲基-对甲苯氨基)苧烷、2-(邻甲氧基羰基苯胺基)-6-二乙氨基苧烷、2-乙酰

氨基-6-(N-甲基-对甲苯氨基) 苊烷、3-二乙氨基-6-(间三氟甲基苯胺基) 苊烷、4-甲氧基-6-(N-乙基-对甲苯氨基) 苊烷、2-乙氧基乙氨基-3-氯-6-二丁氨基苊烷、2-二苊氨基-4-氯-6-(N-乙基-对甲苯氨基) 苊烷、2-(α -苄基乙氨基)-4-氯-6-二乙氨基苊烷、2-(N-苄基-对三氟甲基苯胺基)-4-氯-6-二乙氨基苊烷、2-苄胺基-3-甲基-6-吡咯烷基苊烷、2-苄胺基-3-氯-6-吡咯烷基苊烷、2-苄胺基-3-甲基-6-(N-乙基-N-四氢糠基氨基) 苊烷、2-间三甲苯氨基-4',5'-苯并-6-二乙氨基苊烷、2-(间三氟甲基苯胺基)-3-甲基-6-吡咯烷基苊烷、2-(α -萘基氨基)-3,4-苯并-4'-溴-6-(N-苄基-N-环己氨基) 苊烷、2-哌啶基-6-二乙氨基苊烷、2-(N-正丙基-对三氟甲基苯胺基)-6-吗啉基苊烷、2-(二-N-对氯苄基-甲氨基)-6-吡咯烷基苊烷、2-(N-正丙基-间三氟甲基苯胺基)-6-吗啉基苊烷、1,2-苯并-6-(N-乙基-N-正辛基氨基) 苊烷、1,2-苯并-6-二烯丙基氨基苊烷、1,2-苯并-6-(N-乙氧基乙基-N-乙氨基) 苊烷、苯并无色亚甲基蓝、2-[3,6-二(二乙氨基)]-6-(邻氯苄胺基) 咕吨基苯甲酸内酰胺、2-[3,6-二(二乙氨基)]-9-(邻氯苄胺基) 咕吨基苯甲酸内酰胺、3,3-二(对二甲氨基苯基) 苯酐、3,3-二(对二甲氨基苯基)-6-二甲氨基苯酐、3,3-二(对二甲氨基苯基)-6-二乙氨基苯酐、3,3-二(对二甲氨基苯基)-6-氯苯酐、3,3-二(对二丁氨基苯基) 苯酐、3-(2-甲氧基-4-二甲氨基苯基)-3-(2-羟基-4,5-二氯苯基) 苯酐、3-(2-羟基-4-二甲氨基苯基)-3-(2-甲氧基-5-氯苯基) 苯酐、3-(2-羟基-4-二甲氨基氨基苯基)-3-(2-甲氧基-5-氯苯基) 苯酐、3-(2-羟基-4-二甲氨基苯基)-3-(2-甲氧基-5-硝基苯基) 苯酐、3-(2-羟基-4-二乙氨基苯基)-3-(2-甲氧基-5-甲基苯基) 苯酐、3,6-二(二甲氨基) 芴螺(9,3')-6'-二甲氨基苯酐、6'-氯-8'-甲氧基-苯并二氢吡啶基-螺吡喃和 6'-溴-2'-甲氧基-苯并二氢吡啶基-螺吡喃。这些化合物可单独或组合使用。其中,鉴于在高温和高湿度下良好的存储稳定性,特别优选 3-二丁氨基-6-甲基-7-苄胺基苊烷、6-[乙基(4-甲基苯基)氨基]-3-甲基-2-苄胺基苊烷、2-苄胺基-3-甲基-6-二乙氨基苊烷。

[0035] 显色剂可选自能在加热时与无色染料反应并使无色染料形成颜色的多种受电子物质。显色剂的具体实例包括下列酚化合物、有机酸化合物、无机酸化合物及这些化合物的酯和盐。

[0036] 显色剂不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。其实例包括: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- α -甲基苄酯、4,4'-异亚丙基二酚/4,4'-异亚丙基联苯酚、1,1'-异亚丙基二(2-氯苯酚)、4,4'-异亚丙基二(2,6-二溴苯酚)、4,4'-异亚丙基二(2,6-二氯苯酚)、4,4'-异亚丙基二(2-甲基苯酚)、4,4'-异亚丙基二(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-异亚丙基二(2-叔丁基苯酚)、4,4'-仲亚丁基二酚/4,4'-仲亚丁基联苯酚、4,4'-亚环己基双酚、4,4'-亚环己基二(2-甲基苯酚)、4-叔丁基苯酚、4-苄基苯酚、4-羟基二苯氧化物(hydroxydiphenoxide)、 α -萘酚、 β -萘酚、3,5-二甲酚、麝香草酚、甲基-4-羟基苯甲酸酯、4-羟基乙酰苯乙酮、Novolac 型酚醛树脂、2,2'-硫代二(4,6-二氯苯酚)、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、邻苯三酚、氟甘氨酸、氟甘氨酸羧酸、4-叔辛基邻苯二酚、2,2'-亚甲基二(4-氯苯酚)、2,2'-亚甲基二(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-羟基二苯砜、4-羟基-4'-氯二苯砜、二(4-羟基苯基)硫化物、2-羟基-对甲基苯甲酸、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-羟基硫代苯酚衍生物、二(4-羟基苯基)乙酸、二(4-羟基苯基)乙酸乙酯、二(4-羟基苯基)乙酸正丙酯、二(4-羟基苯基)乙酸正丁酯、二(4-羟基苯基)乙酸苯酯、二(4-羟基苯基)乙酸苄酯、二(4-羟基苯基)乙酸苯乙酯、二(3-甲基-4-羟基苯基)乙酸酯、二(3-甲基-4-羟基苯基)乙酸甲酯、二(3-甲基-4-羟基苯基)乙酸正丙酯、1,7-二(4-羟基苯基硫代)-3,5-二氧杂庚烷、1,5-二(4-羟基苯基硫代)-3-氧杂庚烷、二甲基-4-羟基邻苯二甲酸酯、4-羟基-4'-甲氧基二苯砜、4-羟基-4'-乙氧基二苯砜、4-羟基-4'-异丙氧基二苯砜、4-羟基-4'-丙氧基二苯砜、4-羟基-4'-丁氧基二苯砜、4-羟基-4'-异丁氧基二苯砜、4-羟基-4-丁氧基二苯砜、4-羟基-4'-叔丁氧基二苯砜、4-羟基-4'-苄氧基二苯砜、4-羟基-4'-苯氧基二苯砜、4-羟基-4'-(间甲基苄氧基)二苯砜、4-羟基-4'-(对甲基苄氧基)二苯砜、4-羟基-4'-(邻甲基苄氧基)二苯砜和4-羟基-4'-(对氯苄氧基)二苯砜。它们可单独或组合使用。

[0037] 可用于热敏记录层的其它组分不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。其实例包括常用于该类热敏记录材料的辅助添加剂,如水溶性聚合物、树脂水乳液、填料、热熔物质和表面活性剂。上述其它组分可单独或组合使用。

[0038] 水溶性聚合物和树脂水乳液(aqueous resin emulsion)不被具体限制,并可选自一般用于热敏记录层的已知化合物。

[0039] 填料不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。其实例包括无机细粉末,如碳酸钙、硅石、氧化锌、氧化钛、氢氧化铝、氢氧化锌、硫酸钡、粘土、滑石及经表面处理的钙和硅石粉末;和有机细粉末,如尿素-甲醛树脂、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物和聚苯乙烯树脂粉末。

[0040] 热熔物质不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。其实例包括:脂肪酸,如硬脂酸和山萘酸;脂肪酸酰胺,如硬脂酸酰胺和棕榈酸酰胺;脂肪酸金属盐,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、间三联苯、三苯甲烷、对苄氧基苯甲酸苄酯、 β -苄氧基萘、 β -萘甲酸苯酯、萘甲酸1-羟基-2-苯酯、萘甲酸1-羟基-2-甲酯、二苯基碳酸酯、愈创木酚碳酸酯、二苄基对苯二甲酸酯、二甲基对苯二甲酸酯、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、1,2-二(3-甲基苄氧基)乙烷、1,2-二(4-甲基苄氧基)乙烷、1,4-二苄氧基-2-丁烯、1,2-二(4-甲氧基苯基硫)乙烷、二苯甲酰甲烷、1,4-二苄基硫代丁烷、1,4-二苄基硫代-2-丁烯、1,3-二(2-乙烯氧基乙氧基)苯、1,4-二(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、对炔丙氧基联苯、二苯甲酰氧基甲烷、二苯甲酰氧基丙烷、二苄基二硫化物、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-十八基氨基甲酰基-对甲氧基羰基苯、N-十八基氨基甲酰基苯、1,2-二(4-甲氧基苄氧基)丙烷、1,5-二(4-甲氧基苄氧基)-3-氧杂戊烷、1,2-二(3,4-二甲基苯基)乙烷、草酸二苄酯、二(4-甲基苄基)草酸酯、二(4-氯苄基)草酸酯和乙酰甲苯胺;以及具有约50°C至200°C熔点的其它热熔有机化合物。它们可单独或组合使用。

[0041] 表面活性剂的实例包括:脂肪酸金属皂、聚羧酸聚合物活化剂、高级醇硫酸盐、烷

基聚醚硫酸盐、高级醇氧化乙烯加合物、烷基芳基磺酸盐、烷基磺酸、芳基磺酸、磷酸酯、脂肪族磷酸酯、芳香族磷酸酯、聚氧乙烯烷基硫酸酯、聚氧乙烯芳基硫酸酯、聚氧乙烯烷基芳基硫酸酯、二烷基磺基琥珀酸酯、烷基苯磺酸酯、聚氧亚烷基烷基醚磷酸酯、聚氧亚烷基芳基醚磷酸酯、聚氧亚烷基烷基芳基醚磷酸酯、烷基硫酸钠、二辛基磺基琥珀酸钠盐、聚亚烷基二醇——如聚氧乙烯壬苯基醚、乙炔二醇、乙炔二醇的氧化乙烯加合物、乙炔二醇的氧化丙烯加合物以及乙炔二醇的氧化乙烯和氧化丙烯加合物。这些表面活性剂可单独或组合使用。

[0042] <载体>

[0043] 理想地作用做载体的原纸主要由木浆和负载填料组成。木浆不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。木浆的实例包括:化学纸浆——如 LBKP 和 NBKP,机械纸浆——如 GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP 和 CGP,以及回收纸浆——如 DIP。同样,如必要,可向载体添加一种或更多种常规已知的添加剂,如颜料、粘合剂、施胶剂、固定剂、增产剂(yield enhancer)、阳离子化剂和纸张增强剂。

[0044] 可利用下列设备制备载体:如长网造纸机、圆网造纸机或双网造纸机,并制成酸性、中性或碱性。

[0045] 可利用压光设备使原纸经受机内压光,该压光设备包含金属辊和合成树脂辊。可选地,可使原纸经受机外压光,然后经受机器压光、超压光等,从而控制其平整度。

[0046] 原纸所含的负载填料不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。其实例包括白色无机颜料,如轻质碳酸钙、重质碳酸钙、高岭土、滑石、硫酸钙、硫酸钡、二氧化钛、氧化锌、硫化锌、缎光白、硅酸铝、硅藻土、硅酸钙、硅酸镁、合成硅石、氢氧化铝、氧化铝、锌钡白、沸石、碳酸镁和氢氧化镁;和有机颜料,如苯乙烯塑料颜料、丙烯酸塑料颜料、聚乙烯、微胶囊、尿素树脂和三聚氰胺树脂。

[0047] 原纸所用的施胶剂不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。其实例包括用于酸性纸制备的松香施胶剂、用于中性纸制备的改性松香施胶剂、AKD、ASA 和阳离子聚合物施胶剂。

[0048] 常用纸——如商用的全化浆纸、玻璃纸、美术纸、涂布纸或浇铸纸(cast paper)——也可用作载体,并且如必要,可另外使用一般用于造纸的原料,如负载填料、施胶剂、纸张增强剂和染料。载体的其它实例包括:由聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯对苯二甲酸酯或聚酰胺制成的塑料片;由这些物质的合成纤维制成的无纺布和合成纸;其一面或两面涂布合成树脂的层压纸;金属箔;带纸金属箔;蒸气沉积纸(vapor-deposited paper);全息不透明片(holographic opaque sheets);具有合成树脂膜的产品;云母纸;和玻璃纸。

[0049] 热敏记录介质的结构不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。其实例包括外涂层、内涂层、背涂层、粘合剂层和剥离纸。在下文中会具体描述这些层。

[0050] - 外涂层 -

[0051] 热敏记录介质优选在热敏记录层上进一步包含外涂层。外涂层的提供使其能防止一般以卷的形式储存或使用的热敏记录介质中所含的颜色形成阻碍因子穿透剥离纸,并对热敏记录层产生不利影响。不在热敏记录层上提供外涂层不能得到足够的阻隔性,其可取决于使用环境造成着色性降低。

[0052] 外涂层包含树脂和填料,并且如必要,进一步包含其它组分。

[0053] 该树脂优选为聚乙烯醇,并且例如通过已知的方法制备,而且除聚乙烯乙酸酯的皂化物外可包含能与乙烯基酯共聚合的单体。单体的实例包括:烯烃,如乙烯、丙烯和异丁烯;不饱和酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、马来酸酐和衣康酸及其盐;腈,如丙烯腈和甲基丙烯腈;酰胺,如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺;以及烯烃磺酸,如乙烯磺酸、烯丙基磺酸和甲基烯丙基磺酸及其盐。

[0054] 填料的实例包括:无机填料,如磷酸酯纤维、钛酸钾、针状氢氧化镁、晶须、滑石、云母、玻璃薄片、碳酸钙、板状碳酸钙、氢氧化铝、板状氢氧化铝、硅石、粘土、高岭土、滑石、焙烧粘土和水滑石;和有机填料,如交联聚苯乙烯树脂、尿素树脂、聚硅氧烷树脂、交联聚甲基丙烯酸酯树脂和三聚氰胺-甲醛树脂。

[0055] 此外,特别优选添加防水剂,从而提高外涂层的防水性。防水剂的具体实例包括:乙二醛、三聚氰胺-甲醛树脂、聚酰胺树脂和聚酰胺-环氧氯丙烷树脂。

[0056] 进一步,与树脂和填料组合,常用的辅助添加剂也可用于外涂层,如表面活性剂、热熔物质、润滑剂和压力相关的颜色形成防止剂。热熔物质的具体实例与关于热敏记录层已提及的热熔物质相似。

[0057] 干燥后所附外涂层的含量优选在 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 至 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内。当含量小于 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 时,记录图像针对食品中所含的水和酸性物质以及包装所用的有机聚合物材料中所含的增塑剂、油和脂肪等的存储稳定性下降。当含量大于 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 时,颜色形成灵敏度下降。

[0058] - 内涂层 -

[0059] 此外,热敏记录介质优选包含这样的内涂层:根据必要性,在载体和热敏记录层之间含有粘合剂、填料、热熔物质等,目的是防止粘合剂迁移至热敏记录层,提高颜色形成灵敏度、平整度和粘附力等。

[0060] 需要将空心颗粒用作内涂层的填料。例如,可使用这样的空心颗粒:包含由热塑性树脂制成的外壳,并具有30%或更高、一般在33%至99%范围内的空心率, $0.4\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的质量平均粒径。本文提及的空心率(%)是各空心颗粒空心部分的直径与各空心颗粒外径的比率,其由以下表示:(空心颗粒空心部分的直径/空心颗粒的外径) $\times 100$ 。

[0061] 作为粘合剂和热熔物质,可使用与关于外涂层所提及的粘合剂和热熔物质相似的粘合剂和热熔物质。

[0062] 期望地提供内涂层,以使干燥后其所附含量在 $2\text{g}/\text{m}^2$ 至 $10\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内。更加期望内涂层包含具有80%或更高空心率和 $0.8\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 质量平均粒径的空心颗粒,干燥后所附内涂层的含量在 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 至 $7\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内。这使得能在打印图像时提供具有高颜色形成灵敏度的热敏记录介质。

[0063] 空心颗粒优选占内涂层整个组成的35%质量至80%质量。空心颗粒的比重取决于其空心率发生改变,并且空心颗粒的质量比随其空心率增加而减少。当空心颗粒占小于35%质量时,难以得到灵敏度相关的作用。当空心颗粒占大于80%质量时,层粘附力下降。

[0064] - 背涂层 -

[0065] 热敏记录介质优选在与形成热敏记录层的表面相对的载体表面上包含背涂层。在热敏记录介质不提供背涂层的情况下,当介质提供粘性并在长期储存后使用时,粘合剂层所含的颜色形成阻碍因子可渗透至热敏记录层中,并阻碍颜色形成。

[0066] 干燥后所附背涂层的含量优选在 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 至 $3.5\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内,更优选在 $1.0\text{g}/\text{m}^2$

至 $3.4\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内。当含量小于 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 时,在低湿度环境下不能减少卷曲。当含量大于 $3.5\text{g}/\text{m}^2$ 时,以卷的形式储存介质时易导致结块。

[0067] 背涂层主要包含聚乙烯醇树脂和聚乙烯醇树脂的固化剂。

[0068] 背涂层所用的聚乙烯醇树脂由已知的方法制备,并且可包含除聚乙烯乙酸酯的皂化物外能与乙烯基酯共聚合的单体。

[0069] 单体的实例包括:烯烃,如乙烯、丙烯和异丁烯;不饱和酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、马来酸酐和衣康酸及其盐;腈,如丙烯腈和甲基丙烯腈;酰胺,如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺;以及烯烃磺酸,如乙烯磺酸、烯丙基磺酸和甲基烯丙基磺酸及其盐。

[0070] 此外,可向背涂层添加固化剂,如乙二醛、硼酸、明矾、聚酰胺树脂、环氧树脂或双醛淀粉,从而增强其阻隔性。

[0071] 如必要,可将辅助剂加入主要包含上述物质的背涂层涂布液,只要不阻碍本发明效果。

[0072] 辅助剂不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。其实例包括硬脂酸锌和硬脂酸钙;蜡,如聚乙烯蜡、巴西棕榈蜡、石蜡和酯蜡;分散剂,如二辛基磺基琥珀酸钠、十二基苯磺酸钠盐、月桂醇硫酸酯钠盐、褐藻酸盐和脂肪酸金属盐;紫外光吸收剂,如二苯甲酮基化合物和苯并三唑基化合物;无机颜料,如碳酸镁、方解石轻质碳酸钙、文石轻质碳酸钙、重质碳酸钙、氢氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、硫酸钡、硫酸锌、滑石、高岭土、粘土、焙烧高岭土、碱改性硅石、无水硅石细颗粒和硅胶;以及有机颜料,如苯乙烯微球、尼龙粉末、聚乙烯粉末和尿素-甲醛树脂填料。

[0073] - 粘合剂层 -

[0074] 热敏记录介质可在与形成热敏记录层的表面相对的载体表面上进一步包含丙烯酸粘合剂层。粘合剂层的提供使热敏记录介质能适当地用作热敏记录粘合标签。

[0075] 只要其在与形成热敏记录层的表面相对的载体表面上形成,粘合剂层不被具体限制,并且粘合剂层可根据预期目的适当地进行选择。粘合剂层可在与形成热敏记录层的表面相对的载体表面上所提供的背涂层上形成。

[0076] 用于粘合剂层的粘合剂优选包含选自下列的至少一种作为其主要组分(一种或更多种):丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯-苯乙烯共聚物、丙烯酸酯-苯乙烯共聚物、和丙烯酸树脂——其通过乳化和聚合这样的单体得到:各自主要由至少一类含烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯组成。在此,术语“主要组分”(一种或更多种)意为粘合剂层除如必要添加的添加剂外仅包含树脂(一种或更多种),所述添加剂如渗透剂、成膜辅助剂、消泡剂、防锈剂、增稠剂、润湿剂、防腐剂、紫外光吸收剂、光稳定剂、颜料和无机填料。本说明书中的术语“(甲基)丙烯酸”意为丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0077] (甲基)丙烯酸烷基酯的具体实例包括:(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正癸酯和(甲基)丙烯酸正十二烷酯。它们可单独或组合使用。

[0078] 同样,如必要,除这些组分中任一个外,可添加含羧基的可自由基聚合的不饱和单体、和/或能与甲基(丙烯)酸烷基酯和/或与含羧基的可自由基聚合的不饱和单体共聚合的可自由基聚合的不饱和单体。

[0079] 含羧基的可自由基聚合的不饱和单体的具体实例包括: α , β -不饱和羧酸如(甲

基)丙烯酸,和 α , β - 不饱和二羧酸如衣康酸、马来酸和 2- 亚甲基戊二酸。这些单体可单独或组合使用。

[0080] 在此,干燥后所附粘合剂的含量优选在 $8\text{g}/\text{m}^2$ 至 $30\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内。当含量小于 $8\text{g}/\text{m}^2$ 时,不能得到足够的粘附力,从而热敏记录介质不能贴在带有粗糙表面的目标如瓦楞纸上。当含量大于 $30\text{g}/\text{m}^2$ 时,热敏记录介质具有比所需更大的粘附力,从经济角度来讲不利。

[0081] 使用粘合剂的方法不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。例如,利用辊式涂布器、刀式涂布器、棒式涂布器、槽染料涂布器(slot dye coater)、帘式涂布器或类似器械使用粘合剂,并且可将粘合剂用于下述剥离纸的表面上,该表面被剥离剂涂布,或用于背侧载体表面上,即与形成热敏记录层的表面相对的载体表面上。

[0082] - 剥离纸 -

[0083] 在热敏记录介质包含粘合剂层的情况下,期望将剥离纸置于与形成热敏记录层的表面相对的载体表面上所提供的粘合剂层上。

[0084] 对于剥离纸的制备,首先,要制备的是基材,其通过以下形成:向高级原纸如玻璃纸、或原纸如粘土涂布纸、牛皮纸或全化浆纸提供填料层,该填料层由天然或合成树脂组成,例如,酪蛋白、糊精、淀粉、羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙烯醇、苯乙烯-丁二烯共聚物、乙烯-氯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或(甲基)丙烯酸酯共聚物;或由这样的树脂和无机颜料——例如,高岭土、粘土、碳酸钙、焙烧粘土(焙烧高岭土)、氧化钛或硅石,或有机颜料——例如塑料颜料——组成;或者,要制备的是聚合物层压纸,其通过用合成树脂——如聚乙烯——涂布牛皮纸或全化浆纸获得。随后,将溶剂或无溶剂聚硅氧烷树脂、氟树脂或类似物用于丙烯酸粘合剂层上,以使干燥后所附树脂的含量在约 $0.05\text{g}/\text{m}^2$ 至 $3\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内,然后将树脂经受热固化、电子束固化、紫外光固化等,从而在基本材料或聚合物层压纸上形成剥离剂层。

[0085] 施用剥离剂的设备不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。其实例包括棒式涂布器、直接凹版涂布器(direct gravure coater)、胶印凹版涂布器(offset gravure coater)、气刀涂布器和多辊式涂布机。

[0086] 通过将抗菌剂引入热敏记录介质,热敏记录介质可呈现抗菌效力。为了在抗菌效力与高温和高湿度下热敏记录层的存储稳定性的任何阻碍的防止之间取得平衡,需要将二碘甲基对甲苯基砒和 3- 碘 -2- 丙炔基 - 丁基 - 氨基甲酸酯中至少一种引入作为重要组分,作为抗菌剂。

[0087] 二碘甲基 - 对甲苯基砒和 / 或 3- 碘 -2- 丙炔基 - 丁基 - 氨基甲酸酯的添加量不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。相对于热敏记录介质的层,优选为 0.04% 质量至 2.0% 质量,更优选 0.05% 质量至 1.0% 质量。当含量低于 0.04% 质量时,可能不呈现抗菌效力。当含量大于 2.0% 质量时,热敏记录介质呈现大于所需的抗菌效力,这是不经济的。

[0088] 只要其被包含在热敏记录介质中,二碘甲基 - 对甲苯基砒和 3- 碘 -2- 丙炔基 - 丁基 - 氨基甲酸酯不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。期望其被包含在组成热敏记录介质的热敏记录层、外涂层、内涂层、背涂层和粘合剂层中至少任一层中。更期望其被包含在外涂层或粘合剂层中,因为其作为抗菌剂可易于与细菌直接接触。

[0089] < 抗菌剂 >

[0090] 除上述抗菌剂外,如必要,只要不妨碍本发明的效果,可添加其它抗菌剂。其它抗菌剂的实例包括无机抗菌剂,如银盐复合物、银沸石、抗菌陶瓷、噻苯咪唑、咪唑抗菌剂、硅酸镁五水合物和光催化氧化钛;和吡啶抗菌剂、胍抗菌剂、脲抗菌剂、吡啶抗菌剂、喹啉抗菌剂和卤烷基硫抗菌剂。

[0091] 锆磷酸盐抗菌剂是其上加载抗菌金属离子的锆磷酸盐。其实例包括载银离子的锆磷酸盐、载铜离子的锆磷酸盐和载锌离子的锆磷酸盐,优选载银离子的锆磷酸盐,即锆磷酸银。

[0092] <应用>

[0093] 本发明所述热敏记录介质的应用不被具体限制,并可根据预期目的适当地进行选择。例如,热敏记录介质可有利地用作在高温和高湿度下具有良好存储稳定性和具有抗菌性的高实用性热敏记录粘合标签或热敏记录纸,并且适用于 POS 系统中的食品的应用、医疗领域的应用或类似应用。

[0094] 实施例

[0095] 下列参考实施例和比较实施例进一步详细地说明本发明。但是,本发明不限于这些实施例。以下所用的术语“份”(一份或更多份)和“%”均基于质量。

[0096] [热敏记录纸]

[0097] 根据下列实施例 1 至 11 和比较实施例 1 至 3 的配方制备热敏记录纸。

[0098] 实施例 1

[0099] <热敏记录层溶液的制备>

[0100] 利用砂磨机各自分散具有下列组成的 A 液和 B 液,从而具有 2 μm 或更低的平均粒径,由此制备用作染料分散液的 A 液和用作显色剂分散液的 B 液。

[0101] A 液

[0102] 6-[乙基(4-甲基苄基)氨基]-3-甲基-2-苯胺基苝烷 10 份

[0103] 衣康酸改性的聚乙烯醇 KL-318 的 10% 水溶液,由 10 份 KURARAY CO., LTD. 生产

[0104] 水 30 份

[0105] B 液

[0106]

4-羟基-4'-异丙氧基二苯砜 30 份

二-(对甲基苄基)草酸酯 10 份

衣康酸改性的聚乙烯醇 KL-318 的 10% 水溶液,由 50 份

KURARAY CO., LTD. 生产

硅石 15 份

水 197 份

[0107] 然后,将 A 液和 B 液搅拌,并以下列比例混合在一起,从而制备用作热敏记录层溶液的 C 液。

[0108] C 液

[0109] A 液作染料分散液 50 份

[0110] B 液作显色剂分散液 302 份

[0111] < 外涂层溶液的制备 >

[0112] 利用砂磨机将下列组分散 24 小时,从而制备 D 液。

[0113] D 液

[0114] 具有平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ 的氢氧化铝, HIGILITE H-43M, 由 20 份 Showa Denko K. K. 生产

[0115] 衣康酸改性的聚乙烯醇的 10% 水溶液 20 份

[0116] 水 60 份

[0117] 然后,将下列组分混合并搅拌,从而制备用作外涂层溶液的 E1 液。

[0118] E1 液

[0119]

D 液 75 份

二丙酮改性的聚乙烯醇的 10% 水溶液 100 份

N-氨基聚丙烯酰胺的 10% 水溶液, 其具有分子量 15 份

10,000 和酰肼比例 50%

二碘甲基-对甲苯基砒 0.12 份

氨的 1% 水溶液 5 份

水 105 份

[0120] < 热敏记录纸的制备 >

[0121] 将热敏记录层溶液——即, C 液——和外涂层溶液——即, E1 液用于具有定量 $60\text{g}/\text{m}^2$ 并用作载体的商用全化浆纸的表面上,然后干燥,从而干燥后分别具有 $2.85\text{g}/\text{m}^2$ 和 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 的质量。然后将具有干燥后溶液的纸压光,以使表面具有约 2,000 秒的 Oken 型平滑度,由此制备热敏记录纸。

[0122] 实施例 2

[0123] 除将外涂层溶液 E1 液中的二碘甲基-对甲苯基砒变为 3-碘-2-丙炔基-丁基-氨基甲酸酯外,以与实施例 1 相同的方式制备热敏记录纸。

[0124] 实施例 3

[0125] 除将染料分散液 A 液中的 6-[乙基(4-甲基苯基)氨基]-3-甲基-2-苯胺基荧烷变为 3-二丁氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷外,以与实施例 1 相同的方式制备热敏记录纸。

[0126] 实施例 4

[0127] 除将染料分散液 A 液中的 6-[乙基(4-甲基苯基)氨基]-3-甲基-2-苯胺基荧烷变为 6-(N-异戊基-N-乙氨基)-3-甲基-2-苯胺基荧烷外,以与实施例 1 相同的方式制备热敏记录纸。

[0128] 实施例 5

[0129] 除制备具有下列组成的内涂层溶液 F1 液,然后将其用于热敏记录层和载体之间以使干燥后所附溶液的含量为 $3.0\text{g}/\text{m}^2$,由此提供内涂层外,以与实施例 1 相同的方式制备热敏记录纸。

[0130] < 内涂层溶液的制备 >

[0131] 将下列组分混合并搅拌,从而制备用作内涂层溶液的 F1 液。

[0132] F1 液

[0133]

非可膨胀性塑料细空心颗粒，其为主要由偏二氯乙烯和丙烯腈组成的共聚物树脂，具有空心率 90%和固体含量 32%

30 份

苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳，PA-9159，由 NIPPON A&L INC.生产，固体含量浓度：47.5%

10 份

水 60 份

[0134] 实施例 6

[0135] 除制备具有下列组成的背涂层溶液 G1 液，然后将其用于与形成热敏记录层的表面相对的载体表面上，以使干燥后所附溶液的含量为 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ ，由此提供背涂层外，以与实施例 5 相同的方式制备热敏记录纸。

[0136] < 背涂层溶液的制备 >

[0137] 将下列组分混合并搅拌，从而制备用作背涂层溶液的 G1 液。

[0138] G1 液

[0139]

聚乙烯醇的 10%水溶液 100 份

高岭土，ULTRAWHITE 90，由 Engelhard Corporation 10 份

生产

铅磷酸银 0.04 份

2-(4-噻唑基)-苯并咪唑 0.04 份

水 90 份

[0140] 实施例 7

[0141] 除外涂层溶液 E1 液中的二碘甲基-对甲苯基砒的含量为 0.012 份外，以与实施例 6 相同的方式制备热敏记录纸。

[0142] 实施例 8

[0143] 除外涂层溶液 E1 液中的二碘甲基-对甲苯基砒的含量为 0.57 份外，以与实施例 6 相同的方式制备热敏记录纸。

[0144] 实施例 9

[0145] 除制备具有下列组成、用作内涂层溶液的 F2 液，然后将其用于热敏记录层和载体之间，以使干燥后所附溶液的含量为 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ ，由此提供内涂层外，以与实施例 5 相同的方式制备热敏记录纸。

[0146] F2 液

[0147]

非可膨胀性塑料细空心颗粒，其为主要由偏二氯乙烯和丙烯腈组成的共聚物树脂，具有空心率 90%和固体含量 32%

30 份

苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳，PA-9159，由 NIPPON A&L INC.生产，固体含量浓度：47.5%

10 份

二碘甲基-对甲苯基砒 0.06 份

水 60 份

[0148] 实施例 10

[0149] 除将外涂层溶液 E1 液变为具有下列组成的 E2 液外, 以与实施例 9 相同的方式制备热敏记录纸。

[0150] E2 液

[0151]

D 液	75 份
二丙酮改性的聚乙烯醇的 10%水溶液	100 份
N-氨基聚丙烯酰胺的 10%水溶液, 其具有分子量 10,000 和酰肼比例 50%	15 份
氨的 1%水溶液	5 份
水	105 份

[0152] 实施例 11

[0153] 将外涂层溶液——即, E2 液——用于热敏记录层, 以使干燥后所附溶液的含量为 $3.0\text{g}/\text{m}^2$; 制备内涂层溶液——即, F1 液, 然后用于热敏记录层和载体之间, 以使干燥后所附溶液的含量为 $3.0\text{g}/\text{m}^2$, 由此提供内涂层; 以及将具有下列组成、用作背涂层溶液的 G2 液用于与形成热敏记录层的表面相对的载体表面上, 以使干燥后所附溶液的含量为 $1.5\text{g}/\text{m}^2$, 由此提供背涂层之外, 以与实施例 1 相同的方式制备热敏记录纸。

[0154] G2 液

[0155]

聚乙烯醇的 10%水溶液	100 份
高岭土, ULTRAWHITE 90, 由 Engelhard Corporation 生产	10 份
二碘甲基-对甲苯基砒	0.08 份
水	90 份

[0156] 比较实施例 1

[0157] 除将具有下列组成的 E3 液代替 E1 液用作外涂层溶液外, 以与实施例 1 相同的方式制备热敏记录纸。

[0158] E3 液

[0159]

D 液	75 份
二丙酮改性的聚乙烯醇的 10%水溶液	100 份
N-氨基聚丙烯酰胺的 10%水溶液, 其具有分子量 10,000 和酰肼比例 50%	15 份
银沸石	0.12 份
氨的 1%水溶液	5 份
水	105 份

[0160] 比较实施例 2

[0161] 除将具有下列组成的 E4 液代替 E1 液用作外涂层溶液外, 以与实施例 1 相同的方

式制备热敏记录纸。

[0162] E4 液

[0163]

D 液	75 份
二丙酮改性的聚乙烯醇的 10%水溶液	100 份
N-氨基聚丙烯酰胺的 10%水溶液, 其具有分子量 10,000 和酰肼比例 50%	15 份
扁柏酚	0.12 份
氨的 1%水溶液	5 份
水	105 份

[0164] 比较实施例 3

[0165] 除将二碘甲基 - 对甲苯基砷从用作外涂层溶液的 E1 液中去除外, 以与实施例 1 相同的方式制备热敏记录纸。

[0166] 关于由此产生的实施例和比较实施例所述的热敏记录纸, 如下所述进行着色性测试、耐热性测试和温度和湿度耐受性测试。结果显示在表 2 中。

[0167] < 着色性测试 >

[0168] 利用由 Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. 制造的热梯度检测器, 在负载 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 下打印各样本 1 秒——热部件 (thermal block) 具有样本具有饱和密度所处的温度——从而生成预测图像样本, 并且利用 Macbeth 密度计 RD-914 测定打印密度。

[0169] < 耐热性测试 >

[0170] 利用 Macbeth 密度计 RD-914 测定置于 80°C 下 24 小时后测试样本的着色密度, 并且评价温度和湿度耐受性。评价标准如表 1 所示。

[0171] < 温度和湿度耐受性测试 >

[0172] 利用 Macbeth 密度计 RD-914 测定置于 40°C 和相对湿度 90% 下 48 小时后测试样本的着色密度, 并且评价温度和湿度耐受性。评价标准如表 1 所示。

[0173] < 抗菌效力测试 >

[0174] 根据日本工业标准 (Japanese Industrial Standards) JIS Z 2801 所述的抗菌效力测试方法, 将在实施例和比较实施例中得到的热敏记录纸分别切割为 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 正方形作为样本。以调整后的方式——其数量为 1.5×10^6 ——制备大肠杆菌 (*Escherichia coli*), 并逐滴用于样本。随后, 将聚乙烯膜紧密地贴至样本, 接着在 37°C 下保存, 测量 24 小时后存在的活菌数量, 并通过下列方程式的方法计算抗菌活性值。评价标准显示在表 1 中。

[0175] $R = \log(B/A) - \log(C/A) = \log(B/C)$

[0176] R: 抗菌活性值

[0177] A: 刚刚应用后未处理样本上活菌的平均数量

[0178] B: 24 小时后未处理样本上活菌的平均数量

[0179] C: 24 小时后抗菌样本上活菌的平均数量

[0180] 测试各样本前面和背面的抗菌效力。前面是形成热敏记录层的载体表面, 背面是与形成热敏记录层的表面相对的载体表面。

[0181] 表 1

[0182]

耐热性及温度和湿度耐受性		抗菌活性值	
0.1 或更小	A	4 或更大	A
0.1 或更大, 但小于 0.2	B	3 或更大, 但小于 4	B
0.2 或更大, 但小于 0.3	C	2 或更大, 但小于 3	C
0.3 或更大	D	小于 2	D

[0183] 表 2

[0184]

	热敏性					抗菌效力			
	着色性	耐热性		温度和湿度耐受性		前面		背面	
实施例 1	1.31	0.09	A	0.08	A	4.4	A	3.1	B
实施例 2	1.32	0.09	A	0.08	A	3.6	B	2.8	C
实施例 3	1.30	0.11	B	0.12	B	4.1	A	3.2	B
实施例 4	1.32	0.26	C	0.19	B	4.2	A	3.3	B
实施例 5	1.36	0.09	A	0.09	A	4.3	A	3.1	B
实施例 6	1.36	0.09	A	0.08	A	4.2	A	3.2	B
实施例 7	1.37	0.08	A	0.08	A	2.9	C	2.2	C
实施例 8	1.35	0.12	B	0.11	B	4.8	A	3.8	B
实施例 9	1.36	0.14	B	0.13	B	4.7	A	4.1	A
实施例 10	1.37	0.09	A	0.09	A	3.1	B	2.9	C
实施例 11	1.36	0.09	A	0.08	A	3.2	B	4.4	A
比较实施例 1	1.31	0.09	A	0.08	A	4.4	A	1.1	D
比较实施例 2	1.32	0.45	D	0.37	D	3.6	B	2.3	C
比较实施例 3	1.32	0.08	A	0.08	A	-	-	-	-

[0185] [热敏记录粘合标签]

[0186] 根据以下实施例 12 至 19 和比较实施例 4 至 6 的配方制备热敏记录粘合标签。

[0187] 实施例 12

[0188] <热敏记录材料的制备>

[0189] 将热敏记录层溶液——即,C液——和外涂层溶液——即,E2液——用于具有定量 $60\text{g}/\text{m}^2$ 并用作载体的商用全化浆纸的表面上,然后干燥,从而干燥后分别具有 $2.85\text{g}/\text{m}^2$ 和 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 的质量。然后,将具有干燥后溶液的纸压光,以使表面具有约 2,000 秒的 Oken 型平滑度,由此制备热敏记录材料。

[0190] < 粘合剂层溶液的制备 >

[0191] 将下列组分混合并搅拌,从而制备用作粘合剂层溶液的 H1 液。

[0192] H1 液

[0193] 二碘甲基 - 对甲苯基砒 0.12 份

[0194] 压敏粘合剂丙烯酸乳液, BPW6111, 固体含量 :60%, 100 份由 TOYO INK MFG. CO., LTD. 生产

[0195] < 热敏记录粘合标签的制备 >

[0196] 下一步,利用线锭将粘合剂层溶液用于剥离纸——LSW,由 LINTEC Corporation 生产——上,并干燥,以使干燥后所附溶液的含量为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 。然后,将用粘合剂涂布的剥离纸贴至与形成热敏记录层的表面相对的热敏记录材料表面,并且在负载 $10\text{kg}/(20\text{cm}\times 30\text{cm})$ 下置于恒温室中——即,在 23°C 和相对湿度 50% 下——48 小时,由此得到热敏记录粘合标签。

[0197] 实施例 13

[0198] 除将具有下列组成的 H2 液代替 H1 液用作粘合剂层溶液外,以与实施例 12 相同的方式制备热敏记录粘合标签。

[0199] H2 液

[0200] 3- 碘 -2- 丙炔基 - 丁基 - 氨基甲酸酯 0.12 份

[0201] 压敏粘合剂丙烯酸乳液, BPW6111, 固体含量 :60%, 100 份由 TOYO INK MFG. CO., LTD. 生产

[0202] 实施例 14

[0203] 除制备内涂层溶液 F1 液,然后将其用于热敏记录层和载体之间,以使干燥后所附溶液的含量为 $3.0\text{g}/\text{m}^2$,由此提供内涂层外,以与实施例 12 相同的方式制备热敏记录粘合标签。

[0204] 实施例 15

[0205] 除制备背涂层溶液 G1 液,然后将其用于与形成热敏记录层的表面相对的载体表面上,以使干燥后所附溶液的含量为 $1.5\text{g}/\text{m}^2$,由此提供背涂层,然后将用粘合剂涂布的剥离纸贴至其上外,以与实施例 14 相同的方式制备热敏记录粘合标签。

[0206] 实施例 16

[0207] 除将具有下列组成的 H3 液代替 H1 液用作粘合剂层溶液外,以与实施例 15 相同的方式制备热敏记录粘合标签。

[0208] H3 液

[0209] 二碘甲基 - 对甲苯基砒 0.024 份

[0210] 压敏粘合剂丙烯酸乳液, BPW6111, 固体含量 :60%, 100 份由 TOYO INK MFG. CO., LTD. 生产

[0211] 实施例 17

[0212] 除将具有下列组成的 H4 液代替 H1 液用作粘合剂层溶液外,以与实施例 15 相同的方式制备热敏记录粘合标签。

[0213] H4 液

[0214] 二碘甲基 - 对甲苯基砒 1.23 份

[0215] 压敏粘合剂丙烯酸乳液, BPW6111, 固体含量 :60%, 100 份由 TOYO INK MFG. CO., LTD. 生产

[0216] 实施例 18

[0217] 除将实施例 12 的热敏记录材料变为实施例 1 的热敏记录材料——即, 实施例 1 的热敏记录纸——外, 以与实施例 12 相同的方式制备热敏记录粘性标签。

[0218] 实施例 19

[0219] 除实施例 12 的热敏记录材料变为实施例 9 的热敏记录材料——即, 实施例 9 的热敏记录纸——外, 以与实施例 12 相同的方式制备热敏记录粘性标签。

[0220] 比较实施例 4

[0221] 除将具有下列组成的 H5 液代替 H1 液用作粘合剂层溶液外, 以与实施例 12 相同的方式制备热敏记录粘合标签。

[0222] H5 液

[0223] 银沸石 0.12 份

[0224] 压敏粘合剂丙烯酸乳液, BPW6111, 固体含量 :60%, 100 份由 TOYO INK MFG. CO., LTD. 生产

[0225] 比较实施例 5

[0226] 除将具有下列组成的 H6 液代替 H1 液用作粘合剂层溶液外, 以与实施例 12 相同的方式制备热敏记录粘合标签。

[0227] H6 液

[0228] 扁柏酚 0.12 份

[0229] 压敏粘合剂丙烯酸乳液, BPW6111, 固体含量 :60%, 100 份由 TOYO INK MFG. CO., LTD. 生产

[0230] 比较实施例 6

[0231] 除将二碘甲基 - 对甲苯基砒从粘合剂层溶液——即, H1 液——中去除外, 以与实施例 12 相同的方式制备热敏记录粘合标签。

[0232] < 粘附力测试 >

[0233] 将各热敏记录粘合标签切割成 25mm×100mm 长方形, 并利用橡胶辊以 2kg 的压力纵向贴至目标, 该目标为不锈钢 (SUS) 板 ;30 分钟后, 将各标签以 180° 的分离角度和 300mm/min 的分离速度从目标分离。利用测力计测定此时各标签的粘附力, 以 0.1 秒的间隔读取数据, 通过平均数据得到的值显示在表 3 中。N/25mm 用作粘附力测定的单位。在常温下——即, 温度 23°C 和相对湿度 50% 下, 进行粘附力测试。

[0234] < 抗菌效力测试 >

[0235] 根据日本工业标准 JIS Z 2801 所述的抗菌效力测试方法, 将在实施例和比较实施例中得到的热敏记录粘合标签分别切割为 5cm×5cm 正方形作为样本。以调整后的方式——其数量为 1.5×10^6 ——制备大肠杆菌, 并逐滴用于样本。随后, 将聚乙烯膜紧密地贴至样本, 接着在 37°C 下保存, 测量 24 小时后存在的活菌数量, 并通过下列方程式的方法计算抗菌活性值。评价标准显示在上述表 1 中。

[0236] $R = \{\log(B/A) - \log(C/A)\} = \log(B/C)$

[0237] R : 抗菌活性值

[0238] A :刚刚应用后未处理样本上活菌的平均数量

[0239] B :24 小时后未处理样本上活菌的平均数量

[0240] C :24 小时后抗菌样本上活菌的平均数量

[0241] 测试各样本前面和粘性面的抗菌效力。前面是形成热敏记录层的载体表面,粘性面是与形成热敏记录层的表面相对的载体表面。

[0242] 以与实施例 1 至 11 和比较实施例 1-3 所述的热敏记录纸相同的方式,进行关于热敏记录粘性标签的着色性测试、耐热性测试和温度和湿度耐受性测试。评价标准显示在上述表 1 中。

[0243] 表 3

[0244]

	热敏性					抗菌效力				粘附力 N/25mm
	着色性	耐热性	温度和湿度耐受性		粘性面	热敏记录面				
实施例 12	1.33	0.09	A	0.12	B	4.8	A	3.2	B	18.7
实施例 13	1.32	0.10	B	0.13	B	4.3	A	3.1	B	18.2
实施例 14	1.38	0.09	A	0.14	B	3.7	B	2.5	C	19.3
实施例 15	1.37	0.09	A	0.15	B	3.6	B	2.3	C	20.2
实施例 16	1.38	0.09	A	0.12	B	2.6	C	2.2	C	20.4
实施例 17	1.38	0.09	A	0.13	B	5.2	A	2.9	C	20.2
实施例 18	1.32	0.09	A	0.14	B	4.9	A	3.3	B	18.6
实施例 19	1.38	0.09	A	0.12	B	5	A	4.2	A	21.1
比较实施例 4	1.38	0.08	A	0.09	A	3.4	B	1.2	D	18.5
比较实施例 5	1.37	0.33	D	0.16	B	3.2	B	2.1	C	18.4
比较实施例 6	1.38	0.08	A	0.08	A	-	-	-	-	17.9

[0245] 本发明所述的热敏记录介质具有高实用性,因为其具有良好的抗菌性,并且不造成高温和高湿度下图像背景部分的雾化,适于作为 POS 系统中食品使用的标签、医疗领域中使用的标签或类似应用。