



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102448732 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 22

(21) 申请号 201080023969. 0

(22) 申请日 2010. 04. 02

(30) 优先权数据

2009-091569 2009. 04. 03 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 11. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/056095 2010. 04. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02010/114130 JA 2010. 10. 07

(73) 专利权人 日本制纸株式会社

地址 日本东京都

专利权人 株式会社 API

(72) 发明人 青崎义宗 金子麻衣 大濑胜人

佐藤有希子

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

B41M 5/337(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003212841 A, 2003. 07. 30, 全文.

JP 特开 2004050648 A, 2004. 02. 19, 全文.

CN 1871132 A, 2006. 11. 29, 全文.

JP 特开 2008266325 A, 2008. 11. 06, 全文.

审查员 张恒君

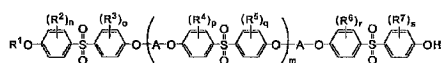
权利要求书2页 说明书24页 附图3页

(54) 发明名称

感热显色层用的涂布溶液和感热记录材料

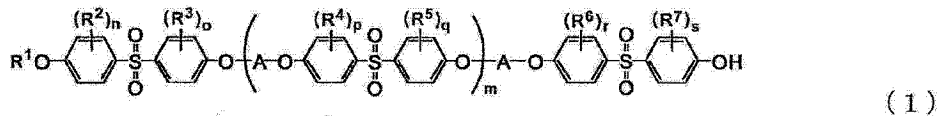
(57) 摘要

本发明提供具有优异储存性的感热显色层用溶液, 其中在制备感热记录材料过程中或在其储存过程中的显色得到抑制, 以及提供一种具有优异印刷部(图像部)储存性并且在背景色(白色背景)中的着色得到抑制的感热记录材料。一种感热显色层用涂布溶液, 所述感热显色层用涂布溶液包含无色或淡色给电子隐色染料、受阻酚化合物和作为受电子显色剂的由下式(1)表示的二苯砜衍生物, 其中上述受阻酚化合物具有不大于0.5 μm的平均粒径(D50)并且所述涂布溶液具有根据 JIS Z 8729 测量的不小于-4.0 的色调 a\* 以及根据 JIS Z 8715 测量的不小于 62 的白度 W。



CN 102448732 B

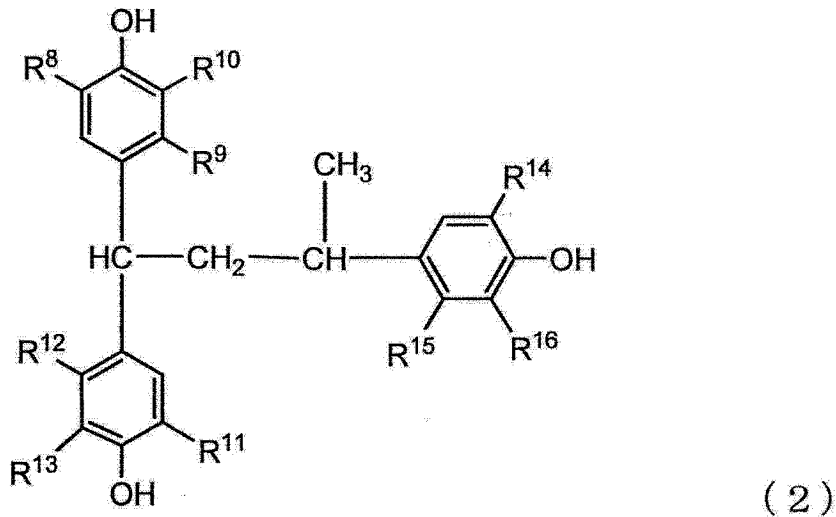
1. 一种感热显色层用涂布溶液,所述感热显色层用涂布溶液包含无色或淡色给电子隐色染料、受阻酚化合物和作为受电子显色剂的由下式(1)表示的二苯砜衍生物:



其中  $R^1$  是具有 1-12 的碳数的直链或支链的饱和或不饱和烷基,  $R^2$ - $R^7$  各自独立地为卤素原子,或具有 1-12 的碳数的烷基或烯基,  $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  和  $s$  各自是 0-4 的整数,  $m$  是 0-5 的整数,并且每一个 A 独立地为具有 1-12 的碳数并且任选具有醚键的直链或支链的饱和或不饱和烷基,其中上述受阻酚化合物具有不大于  $0.5\mu\text{m}$  的平均粒径 ( $D_{50}$ ),并且

所述涂布溶液具有根据 JIS Z 8729 测量的不小于 -4.0 的色调  $a^*$ ,以及根据 JIS Z 8715 测量的不小于 62 的白度  $W$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的涂布溶液,其中所述受阻酚化合物是由下式(2)表示的 1,1,3-三取代的丁烷化合物:



其中  $R^8$ 、 $R^{11}$  和  $R^{14}$  各自独立地为具有 1-8 的碳数的烷基,并且  $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{16}$  各自独立地为氢原子或具有 1-8 的碳数的烷基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的涂布溶液,其中相对于 1 重量份的所述由式(1)表示的二苯砜衍生物,所述受阻酚化合物的含量为 0.01 重量份-10 重量份。

4. 根据权利要求 2 所述的涂布溶液,其中在上述式(2)中,  $R^8$ 、 $R^{11}$  和  $R^{14}$  是叔丁基,  $R^9$ 、 $R^{12}$  和  $R^{15}$  是甲基,并且  $R^{10}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{16}$  是氢原子。

5. 根据权利要求 2 所述的涂布溶液,其中上述的式(2)的 1,1,3-三取代的丁烷化合物具有晶体结构,所述晶体结构在使用  $\text{CuK}\alpha$  射线作为 X 射线源的 X 射线衍射测量中显示:最大衍射 X 射线峰在衍射角  $(2\theta) = 6.4^\circ - 6.6^\circ$  的范围内;第二最大衍射 X 射线峰在  $(2\theta) = 13.0^\circ - 13.2^\circ$  和  $(2\theta) = 19.6^\circ - 19.8^\circ$  中的一个的范围内,而第三最大衍射 X 射线峰在另一个范围内。

6. 根据权利要求 2 所述的涂布溶液,其中上述的式(2)的 1,1,3-三取代的丁烷化合物是无定形受阻酚化合物。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的涂布溶液,其中上述的由式(1)表示的二苯砜衍生物具有  $0.5\mu\text{m} - 5\mu\text{m}$  的平均粒径。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的涂布溶液,所述涂布溶液是使用分散液制备的,所述分散液是通过将含有上述的由式 (1) 表示的二苯砜衍生物的分散液在 40℃ -80℃ 加热 6 小时 -72 小时而获得的。

9. 一种感热记录材料,所述感热记录材料包括支持体和在该支持体上形成的感热显色层,其中所述感热显色层是使用根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的涂布溶液形成的。

10. 根据权利要求 9 所述的感热记录材料,所述感热记录材料还包括在所述感热显色层上的保护层,所述保护层包含羧基改性的聚乙烯醇、表氯醇树脂和聚胺树脂 / 聚酰胺树脂。

## 感热显色层用的涂布溶液和感热记录材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及利用给电子隐色染料与受电子显色剂的显色反应的感热记录材料,以及感热显色层用涂布溶液,所述涂布溶液用于制备记录材料。

### 背景技术

[0002] 通常地,具有主要基于无色或淡色给电子隐色染料(下文中也简称作“染料”)和受电子显色剂(下文中也简称作“显色剂”)的感热显色层的感热记录材料被广泛用于实际应用中,所述受电子显色剂与所述染料在加热时反应而显现颜色。在这种感热记录材料上的图像(信息)记录通常通过使用感热头对在感热显色层上成像的部分进行加热而实现。这种感热记录的方法相对于常规已知的记录方法是有利的,其具有诸如在记录过程中无噪音、回避了对于显色和固着的需要、免除了维修工作、相对廉价的仪器、紧凑性以及获得图像中显现非常鲜艳的颜色之类的特征,并且被广泛用于传真、计算机终端打印机、自动售票机、测量记录仪、户外使用的便携式终端,等等。此外,感热记录材料将不仅用于这些各种不同设备的输出用纸,而且用于博彩用票纸等,这些需要具有良好的储存性。

[0003] 当感热记录材料用于各种票证、收据、标签、银行ATM输出纸(片材)、气、电和自来水计量读数输出纸(片材)、自行车竞赛、赛马和其它博彩用票证等时,要求具有耐增塑剂和耐油性,以确保即使在储存过程中长时间接触塑料膜、合成皮革等也不产生印刷部分的可读性问题,以及要求具有颜色的耐光性和耐热性,以即使当长时间暴露于太阳光时也防止记录图像褪色。考虑到这种原因,公开了将特定的二苯砜衍生物结合作为添加的显色剂,以改善印刷部在耐增塑剂性、耐油性、耐热性等方面的储存性的感热记录材料(专利文献1和2)。

[0004] [文献清单]

[0005] [专利文献]

[0006] 专利文献1:JP-A-2003-212841

[0007] 专利文献2:JP-A-H08-333329

[0008] [发明内容]

[0009] 本发明要解决的问题

[0010] 然而,这种结合特定的二苯砜衍生物作为显色剂的感热记录材料存在的问题在于,尽管它们的显色灵敏度和印刷部(图像部)的储存性优异,但是感热显色层用涂布溶液在它们的制备过程中或在涂布溶液的储存过程中显现了颜色并且产生了着色,导致所产生的感热记录材料的白色背景部中的着色,这进而劣化了外观并且通常降低了在印刷部和白色背景部之间的亮度差,由此妨碍已印刷信息的可读性和条形码可读性。

[0011] 因此,本发明所要解决的问题涉及提供一种具有优异储存性的感热显色层用涂布溶液,其中在其储存过程中或在制备感热记录材料的过程中的显色被抑制,即使当使用上述特定二苯砜衍生物作为显色剂时;以及提供一种具有优异的印刷部(图像部)储存性并且抑制背景颜色(白色背景)着色的感热记录材料。

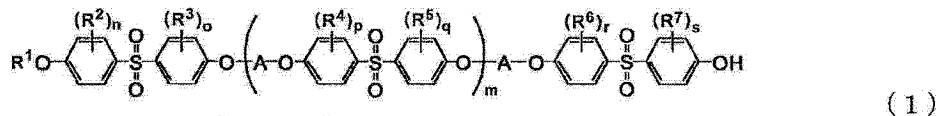
[0012] 用于解决问题的手段

[0013] 本发明发明人进行了深入研究以解决上述问题,发现当通过将受阻酚化合物和作为显色剂的特定的二苯基苯砜衍生物(由下面的通式(1)表示的二苯砜衍生物)共混而制备感热显色层用涂布溶液时,涂布溶液不可能在储存过程中被着色,并且通过涂覆这种涂布溶液而形成的感热显色层也不可能被着色,并且在这种发现的基础上开发了本发明。

[0014] 因此,本发明涉及

[0015] [1] 一种感热显色层用涂布溶液,所述感热显色层用涂布溶液包含无色或淡色给电子隐色染料、受阻酚化合物和作为受电子显色剂的由下式(1)表示的二苯砜衍生物:

[0016]

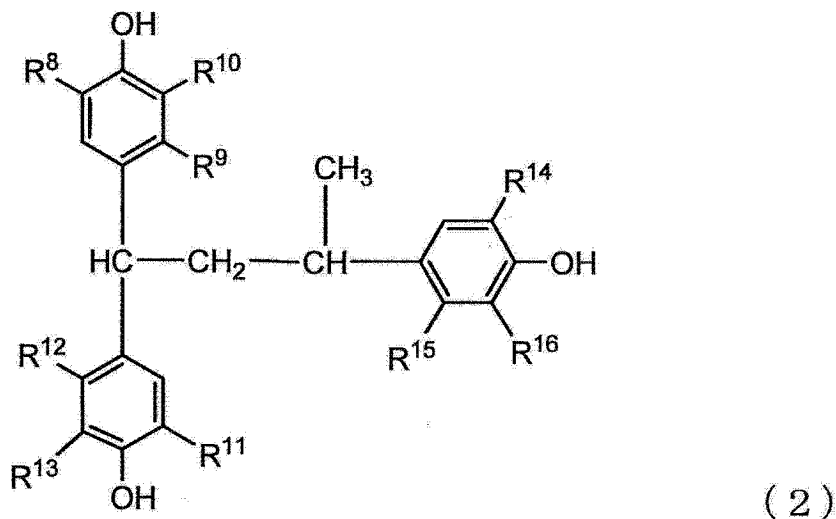


[0017] 其中  $R^1$  是具有 1-12 的碳数的直链或支链的饱和或不饱和烃基,  $R^2$ - $R^7$  各自独立地为卤素原子,或具有 1-12 的碳数的烷基或烯基,  $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  和  $s$  各自是 0-4 的整数,  $m$  是 0-5 的整数,并且每一个 A 都独立地为具有 1-12 的碳数并且任选具有醚键的直链或支链的饱和或不饱和烃基,其中上述受阻酚化合物具有不大于  $0.5 \mu\text{m}$  的平均粒径 ( $D_{50}$ ),并且

[0018] 所述涂布溶液具有根据 JIS Z 8729 测量的不小于 -4.0 的色调  $a^*$ ,以及根据 JIS Z 8715 测量的不小于 62 的白度  $W$ ,

[0019] [2] 根据 [1] 的涂布溶液,其中所述受阻酚化合物是由下式(2)表示的 1,1,3-三取代的丁烷化合物:

[0020]



[0021] 其中  $R^8$ 、 $R^{11}$  和  $R^{14}$  各自独立地为具有 1-8 的碳数的烷基,并且  $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{16}$  各自独立地为氢原子或具有 1-8 的碳数的烷基,

[0022] [3] 根据 [1] 或 [2] 所述的涂布溶液,其中相对于 1 重量份的所述由式(1)表示的二苯砜衍生物,所述受阻酚化合物的含量为 0.01 重量份-10 重量份。

[0023] [4] 根据 [2] 或 [3] 所述的涂布溶液,其中在上述式(2)中,  $R^8$ 、 $R^{11}$  和  $R^{14}$  是叔丁基,  $R^9$ 、 $R^{12}$  和  $R^{15}$  是甲基,并且  $R^{10}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{16}$  是氢原子,

[0024] [5] 根据 [2]-[4] 中任一项所述的涂布溶液,其中上述的式(2)的 1,1,3-三取代

的丁烷化合物具有晶体结构,所述晶体结构在使用 CuK $\alpha$  射线作为 X 射线源的 X 射线衍射测量中显示:最大衍射 X 射线峰在衍射角  $(2\theta) = 6.4^\circ - 6.6^\circ$  的范围内;第二最大衍射 X 射线峰在  $(2\theta) = 13.0^\circ - 13.2^\circ$  和  $(2\theta) = 19.6^\circ - 19.8^\circ$  中的一个的范围内,而第三最大衍射 X 射线峰在另一个范围内,

[0025] [6] 根据 [2]-[4] 中任一项所述的涂布溶液,其中上述的式 (2) 的 1,1,3- 三取代的丁烷化合物是无定形受阻酚化合物,

[0026] [7] 根据 [1]-[6] 中任一项所述的涂布溶液,其中上述的由式 (1) 表示的二苯砜衍生物具有  $0.5\mu\text{m} - 5\mu\text{m}$  的平均粒径,

[0027] [8] 根据 [1]-[7] 中任一项所述的涂布溶液,所述涂布溶液是使用分散液制备的,所述分散液是通过将含有上述的由式 (1) 表示的二苯砜衍生物的分散液在  $40^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$  加热 6 小时 -72 小时而获得的,

[0028] [9] 一种感热记录材料,所述感热记录材料包括支持体和在该支持体上形成的感热显色层,其中所述感热显色层是使用根据 [1] 至 [8] 中任一项所述的涂布溶液形成的,以及

[0029] [10] 根据 [9] 的感热记录材料,所述感热记录材料还包括在所述感热显色层上的保护层,所述保护层包含羧基改性的聚乙烯醇、表氯醇树脂和聚胺树脂 / 聚酰胺树脂。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明,即使当使用由上述式 (1) 表示的二苯砜衍生物作为显影剂时,也能够提供具有抑制显色 (优异的耐着色性) 和优异储存性的感热显色层用涂布溶液,以及提供一种具有抑制着色、高度明亮背景颜色 (白色背景) 和优异的印刷部 (图像部) 储存性、尤其是在耐增塑剂性、耐油性、耐热性等方面的储存性的感热记录材料。

[0032] 因此,本发明的感热记录材料特别适用于例如各种票证、收据、标签、银行 ATM 输出纸 (片材)、气、电和自来水计量读数输出纸 (片材)、自行车竞赛、赛马和其它博彩用票证,等等。

[0033] 附图简述

[0034] 图 1 是在实施例 1-10 中使用的 1,1,3- 三 (2- 甲基 -4- 羟基 -5- 叔丁基苯基) 丁烷 <由 OSAKA SHINYAKU CO., LTD 生产,商品名:OS-930> 的 X 射线衍射图,其使用 CuK $\alpha$  射线作为 X 射线源。

[0035] 图 2 是在实施例 11 中使用的无定形 1,1,3- 三 (2- 甲基 -4- 羟基 -5- 叔丁基苯基) 丁烷的 X 射线衍射图,其使用 CuK $\alpha$  射线作为 X 射线源。

[0036] 图 3 是在实施例 12 中使用的 1,1,3- 三 (2- 甲基 -4- 羟基 -5- 叔丁基苯基) 丁烷 <由 ADEKA CORPORATION 生产,商品名:A0-30> 的 X 射线衍射图,其使用 CuK $\alpha$  射线作为 X 射线源。

[0037] 实施本发明的方式

[0038] 下面参考实施例详细说明本发明,这些实施例并不是认为是限制性的,本发明可以在不背离本发明的精神的情况下不同地变化。

[0039] 在本说明书中,用“-”显示的数值范围是指包括作为下限和上限的在“-”前后的数值的范围。

[0040] 在本发明中的感热记录材料是至少具有支持体和设置在支持体上的感热显色层

的感热记录材料,其中所述层包含无色或淡色给电子隐色染料、受电子显色剂和受阻酚化合物;如下所述,所述感热显色层通过使用包含无色或淡色给电子隐色染料、受电子显色剂和受阻酚化合物的感热显色层用涂布溶液在支持体上形成涂膜并且干燥该涂膜而形成。

[0041] <受阻酚化合物>

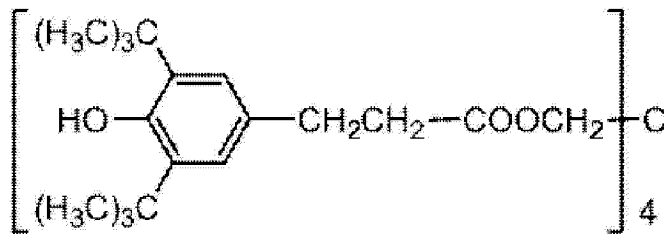
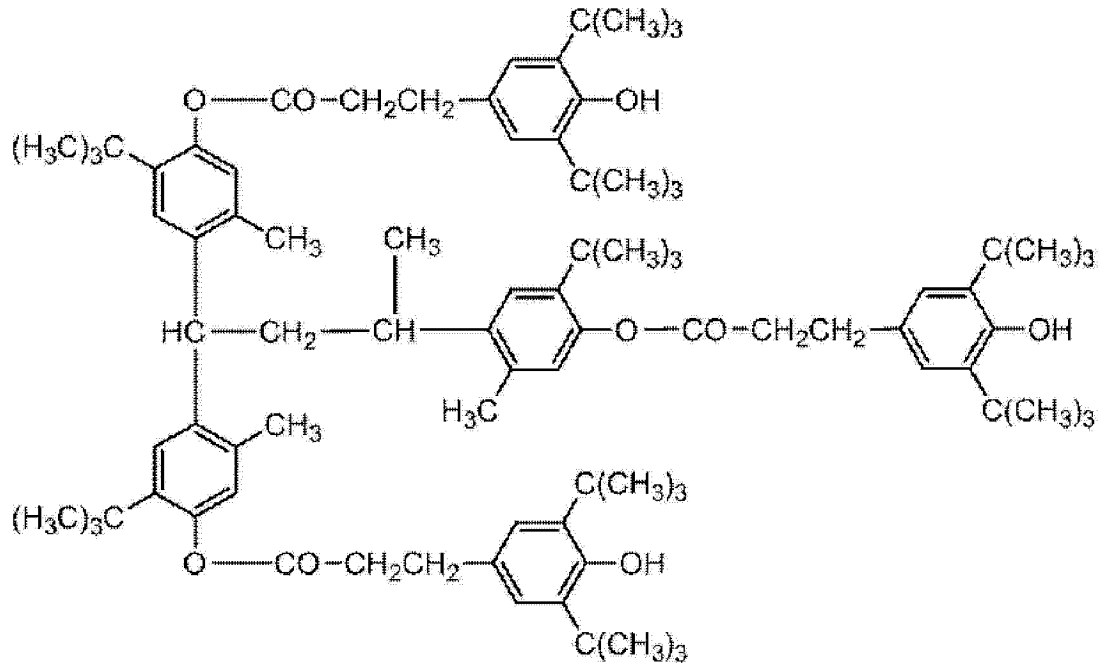
[0042] 在本发明中使用的受阻酚化合物通常在一个分子中包含一个以上并且不多于 15 个、优选两个以上并且不多于 6 个的酚基,并且具有通常不低于 200 并且不高于 3000,优选不低于 300 并且不高于 2500,更优选不低于 400 并且不高于 2500 的分子量。

[0043] 在本发明中使用的受阻酚化合物具有优选不低于 70℃、更优选不低于 100℃的熔点,并且具有通常不高于 300℃、优选不高于 150℃的熔点上限。

[0044] 在本发明使用的受阻酚化合物中,至少一个酚基优选在 2- 位或 6- 位上具有氢原子。

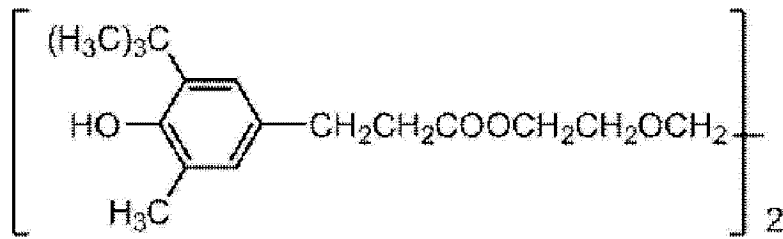
[0045] 在本发明中使用的受阻酚化合物的具体实例包括下列化合物。

[0046]



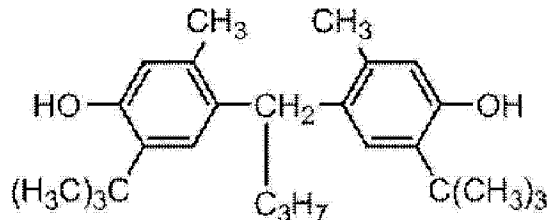
[0047] (由 API Corporation 生产:TOMINOX TT(商品名));

[0048]



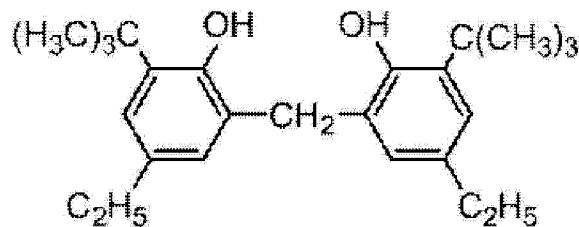
[0049] (由 API Corporation 生产 :TOMINOX 917(商品名)) ;

[0050]



[0051] (由 API Corporation 生产 :YOSHINOX BB(商品名)) ;

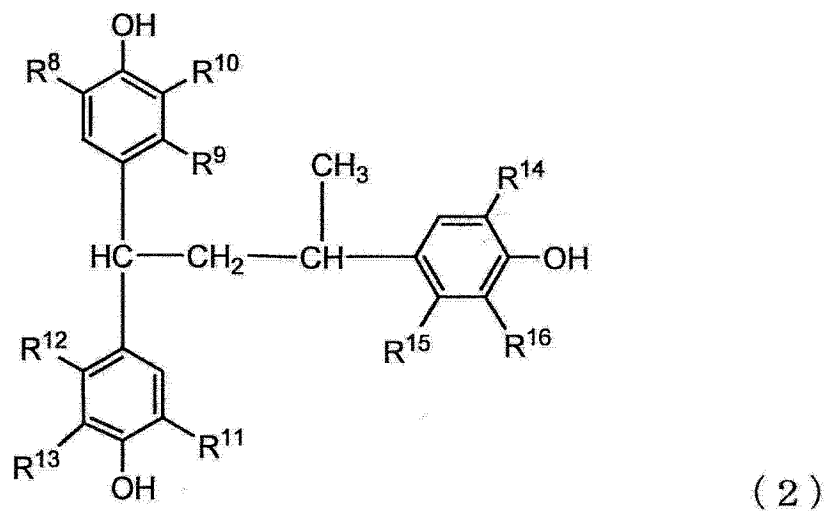
[0052]



[0053] (由 API Corporation 生产 :YOSHINOX 425(商品名)) ;

[0054] 由式 (2) 表示的 1,1,3-三取代的丁烷化合物 :

[0055]



[0056] 其中  $R^8$ 、 $R^{11}$  和  $R^{14}$  各自独立地为具有 1-8 碳数的烷基, 而  $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{16}$  各自独立地为氢原子或具有 1-8 碳数的烷基 ; 以及

[0057] 三(羟基苯基)烷烃、在 JP-B-39-4469、JP-A-S56-40629 等中描述的 1,1,3-三取代的丁烷化合物。

[0058] 在本发明中, 可以使用任一种类型的受阻酚化合物, 或可以将其两种以上以混合物形式使用。

[0059] 具体地, 从涂布溶液的耐着色性方面考虑, 优选三(羟基苯基)烷烃、1,1,3-三取



代的丁烷化合物,并且特别优选三(羟基苯基)烷烃、在 JP-B-39-4469、JP-A-S56-40629 等中描述的 1,1,3-三取代的丁烷化合物,由上述式(2)表示的 1,1,3-三取代的丁烷化合物(下文也称作式(2)的 1,1,3-三取代的丁烷化合物)。

[0060] 在式(2)的 1,1,3-三取代的丁烷化合物中,用于  $R^8$ 、 $R^{11}$  或  $R^{14}$  的具有 1-8 碳数的烷基可以是直链、支链或环状的,并且其具体实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基、2-甲基丁基、正己基、异己基、仲己基、叔己基、环己基、庚基、正辛基、异辛基、仲辛基、叔辛基、2-乙基己基,等等。这些中,优选具有 1-6 碳数的烷基。在所述式中, $R^8$ 、 $R^{11}$  和  $R^{14}$  优选是相同的。

[0061] 在式(2)的 1,1,3-三取代的丁烷化合物中,用于  $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$  或  $R^{16}$  的具有 1-8 碳数的烷基可以是直链、支链或环状的,并且其具体实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基、2-甲基丁基、正己基、异己基、仲己基、叔己基、环己基、庚基、正辛基、异辛基、仲辛基、叔辛基、2-乙基己基等。这些中,优选具有 1-5 碳数的烷基。

[0062] 在式中, $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{16}$  各自优选为氢原子或具有 1-5 碳数的烷基,并且  $R^{10}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{16}$  中的至少一个更优选为氢原子。

[0063] 式(2)的 1,1,3-三取代的丁烷化合物优选为其中  $R^8$ 、 $R^{11}$  和  $R^{14}$  各自为叔丁基, $R^9$ 、 $R^{12}$  和  $R^{15}$  各自为甲基,并且  $R^{10}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{16}$  各自为氢原子的化合物(例如,ADK STAB AO-30(商品名),由 ADEKA CORPORATION 生产,OS-930(商品名),由 OSAKA SHINYAKU CO.,LTD 生产,等);或其中  $R^8$ 、 $R^{11}$  和  $R^{14}$  各自为环己基, $R^9$ 、 $R^{12}$  和  $R^{15}$  各自为甲基,并且  $R^{10}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{16}$  各自为氢原子的化合物(例如,ADEKAARKLS DH-43(商品名),由 ADEKA CORPORATION 生产,等),特别优选为其中  $R^8$ 、 $R^{11}$  和  $R^{14}$  各自为叔丁基, $R^9$ 、 $R^{12}$  和  $R^{15}$  各自为甲基并且  $R^{10}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{16}$  各自为氢原子的化合物(即,“1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷”)。

[0064] 此外,式(2)的 1,1,3-三取代的丁烷化合物优选是具有如下晶体结构的水合物,所述晶体结构在使用  $\text{CuK}\alpha$  射线作为 X 射线源的 X 射线衍射测量中显示:最大衍射 X 射线峰在衍射角  $(2\theta) = 6.4^\circ - 6.6^\circ$  的范围内;第二最大衍射 X 射线峰在  $(2\theta) = 13.0^\circ - 13.2^\circ$  和  $(2\theta) = 19.6^\circ - 19.8^\circ$  中之一的范围内,而第三最大衍射 X 射线峰在另一个范围内;更优选具有如下晶体结构的水合物,该晶体结构显示:最大衍射 X 射线峰在衍射角  $(2\theta) = 6.4^\circ - 6.6^\circ$  的范围之内,第二最大衍射 X 射线峰在  $(2\theta) = 13.0^\circ - 13.2^\circ$  的范围内,而第三最大衍射 X 射线峰在  $(2\theta) = 19.6^\circ - 19.8^\circ$  的范围内。

[0065] 此外,式(2)的 1,1,3-三取代的丁烷化合物优选具有  $100^\circ\text{C} - 140^\circ\text{C}$ 、更优选  $110^\circ\text{C} - 135^\circ\text{C}$  的熔点。这里,所述熔点根据 JIS K 0064 测量。

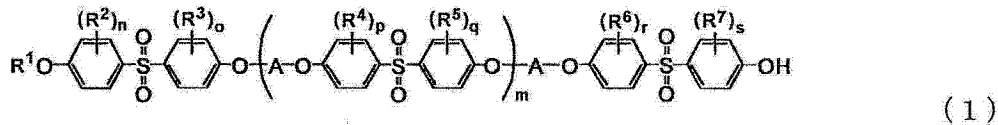
[0066] 具有这样的优选晶体结构和熔点的式(2)的 1,1,3-三取代的丁烷化合物的具体实例包括在 JP-A-S56-40629 中描述的化合物、由 OSAKASHINYAKU CO.,LTD 生产的 OS-930(商品名),等等。

[0067] 而且,式(2)的 1,1,3-三取代的丁烷化合物还优选是无定形化合物,其在使用  $\text{CuK}\alpha$  射线作为 X 射线源的 X 射线衍射测量中显示在衍射角  $(2\theta)$  处的最大衍射 X 射线峰的半值宽度为不高于 2。这样的化合物可以例如通过包括使 1,1,3-三取代的丁烷化合物晶体在高温熔融并且快速冷却它们等的方法制备。

[0068] <受电子显色剂>

[0069] 在本发明的感热记录材料中,由下式(1)表示的二苯砜衍生物用作受电子显色剂。

[0070]



[0071] 其中,  $R^1$  是具有 1-12 的碳数的直链或支链的饱和或不饱和烷基,  $R^2-R^7$  各自独立地为卤素原子, 或具有 1-12 的碳数的烷基或烯基,  $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  和  $s$  各自是 0-4 的整数,  $m$  是 0-5 的整数, 并且每一个 A 独立地为具有 1-12 的碳数并且任选具有醚键的直链或支链的饱和或不饱和烷基。

[0072] 在二苯砜衍生物中, 当用于式中的  $R^1$  的具有 1-12 的碳数的直链或支链的饱和或不饱和烷基为饱和烷基时, 碳数优选为 1-5, 更优选为 1-4, 例如可以提及甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异戊基等。当它是不饱和烷基时, 碳数优选为 2-5, 并且例如, 可以提及乙烯基(乙炔基)、烯丙基、异丙烯基、1-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1,3-丁二烯基、2-甲基-2-丙烯基, 等等。

[0073] 在式中,  $R^2-R^7$  各自独立地为卤素原子、或具有 1-12 的碳数的烷基或烯基。卤素原子的实例包括氯、溴、氟和碘, 并且特别优选氯和溴。具有 1-12 的碳数的烷基可以是直链或支链的, 并且优选具有 1-5 的碳数, 更优选 1-4 的碳数。其实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、正己基、异己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基, 等。烯基可以是直链或支链的, 并且优选具有 2-12 的碳数。其实例包括乙烯基(乙炔基)、烯丙基、异丙烯基、1-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1,3-丁二烯基、2-甲基-2-丙烯基, 等, 优选乙烯基和烯丙基。

[0074] 在式中,  $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  和  $s$  各自是 0-4、优选 0-2、更优选 0 的整数。当  $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  和  $s$  各自是 2-4 时,  $R^2-R^7$  中 2 至 4 个基团可以相同或不同, 并且优选相同。

[0075] 在式中, 每一个 A 独立地为具有 1-12 的碳数并且任选具有醚键的直链或支链的饱和或不饱和烷基。优选是任选具有醚键的直链饱和烷基, 并且更优选是没有醚键的直链饱和烷基。

[0076] 饱和烷基是例如具有 1-12、优选 2-6、更优选 3-4 的碳数的直链或支链饱和烷基。具体实例包括亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、十一亚甲基、十二亚甲基、甲基亚甲基、二甲基亚甲基、甲基亚乙基、亚甲基亚乙基、乙基亚乙基、1,2-二甲基亚乙基、1-甲基三亚甲基、1-甲基四亚甲基、1,3-二甲基三亚甲基、1-乙基-4-甲基-四亚甲基, 等, 优选亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基和六亚甲基。

[0077] 不饱和烷基例如是具有 1-12、优选 2-6、更优选 2-4 的碳数的直链或支链的不饱和烷基。其具体实例包括亚乙烯基、亚乙炔基、亚丙烯基、2-亚丁烯基、2-亚丁炔基、1-乙烯基亚乙基, 等等, 优选亚丙烯基、2-亚丁烯基, 等等。

[0078] 具有醚键的烷基的实例包括亚乙基氧基亚乙基、四亚甲基氧基四亚甲基、亚乙基氧基亚乙基氧基亚乙基、亚乙基氧基亚甲基氧基亚乙基、1,3-二噁烷-5,5-双亚甲基等, 优选亚乙基氧基亚乙基和亚乙基氧基亚乙基氧基亚乙基。

[0079] 在式中, m 是 0-5、优选 0-2、更优选 0 的整数。

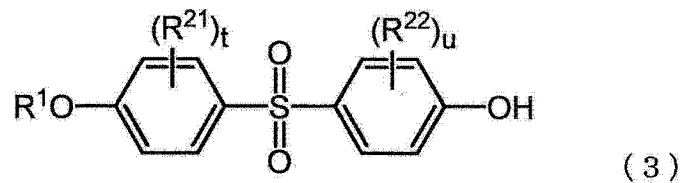
[0080] 在本发明中, 由式 (1) 表示的二苯砜衍生物可以是其中 m 是特定数字的单一化合物, 或可以是 m 不同的化合物以任意混合比的混合物。

[0081] 由式 (1) 表示的二苯砜衍生物的具体实例包括但不限于下列化合物。

[0082] 1-[4-(4-羟基苯基磺酰基)苯氧基]-2-[4-(4-异丙氧基苯基磺酰基)苯氧基]乙烷、1-[4-(4-羟基苯基磺酰基)苯氧基]-3-[4-(4-异丙氧基苯基磺酰基)苯氧基]丙烷、1-[4-(4-羟基苯基磺酰基)苯氧基]-4-[4-(4-异丙氧基苯基磺酰基)苯氧基]丁烷、1-[4-(4-羟基苯基磺酰基)苯氧基]-5-[4-(4-异丙氧基苯基磺酰基)苯氧基]戊烷、1-[4-(4-羟基苯基磺酰基)苯氧基]-6-[4-(4-异丙氧基苯基磺酰基)苯氧基]己烷、1-[4-(4-羟基苯基磺酰基)苯氧基]-7-[4-(4-异丙氧基苯基磺酰基)苯氧基]庚烷、1-[4-(4-羟基苯基磺酰基)苯氧基]-8-[4-(4-异丙氧基苯基磺酰基)苯氧基]辛烷、4-(4-[4-(4-羟基苯基磺酰基)苯氧基]丁氧基)-4'-(4-[4-(4-甲氧基苯基磺酰基)苯氧基]丁氧基)二苯砜、4-(4-(2-(4-(4-(2-(4-(4-(2-(4-(4-甲氧基苯基磺酰基)苯氧基)丁氧基)苯基磺酰基)苯氧基)丁氧基)苯基磺酰基)苯氧基)丁氧基)苯基磺酰基)苯酚, 等等。这些中, 从显色灵敏度和储存性之间的平衡考虑, 优选 1-(4-(4-羟基苯基磺酰基)苯氧基)-4-(4-(4-异丙氧基苯基磺酰基)苯氧基)丁烷。

[0083] 由式 (1) 表示的二苯砜衍生物可以容易地通过合成方法获得, 所述合成方法包括例如由式 (3) 表示的化合物与式 (4) 表示的化合物在碱性催化剂的存在下反应:

[0084]



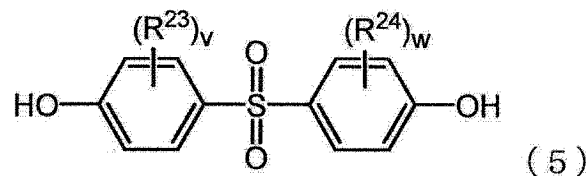
[0085] 其中,  $R^1$  具有如上所述的定义,  $R^{21}$  和  $R^{22}$  各自独立地为卤素原子, 或具有 1-12 的碳数的烷基或烯基, 并且 t 和 u 各自是 0-4 的整数,

[0086] Cl-A-Cl (4)

[0087] 其中, A 具有如上所述的定义,

[0088] 并且使所得化合物与由式 (5) 表示的化合物在碱性催化剂等的存在下进一步反应:

[0089]



[0090] 其中  $R^{23}$  和  $R^{24}$  各自独立地为卤素原子, 或具有 1-12 的碳数的烷基或烯基, 并且 v 和 w 各自是 0-4 的整数。所述反应在能够溶解起始原料和反应产物并且对反应惰性的合适的溶剂 (例如, 水, 甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、乙腈、甲苯、氯仿、二乙醚、N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二甲基甲酰胺、苯、氯苯、二氯苯、二乙基酮、乙基甲基酮、丙酮、四氢呋喃, 等) 中, 在 0°C -150°C 的反应温度进行几小时至几十小时。在反应之后, 可以通过从这些溶剂中的重结晶或采用硅胶柱色谱的纯化而以高收率获得单一目标化合物。

[0091] 在本发明的感热记录材料中,在感热显色层中的受阻酚化合物含量通常是相对于每 1 重量份的由式 (1) 表示的二苯砜衍生物为 0.01 重量份 -10 重量份,优选为 0.02 重量份 -2 重量份、更优选 0.05 重量份 -0.5 重量份。

[0092] 在本发明中,在感热显色层用涂布溶液中的受阻酚化合物含量通常是相对于每 1 重量份的式 (1) 的二苯砜衍生物为 0.01 重量份 -10 重量份、优选 0.02 重量份 -2 重量份、更优选 0.05 重量份 -0.5 重量份。

[0093] 当受阻酚化合物含量小于 0.01 重量份时,对感热显色层用涂布溶液的着色的抑制效果可能是不充分的,而当它高于 10 重量份时,在感热记录材料上的印刷部(图像部)的储存性比如耐增塑剂性、耐油性、耐热性等可能是低的。

[0094] 在本发明的感热记录材料中,只要由式 (1) 表示的二苯砜衍生物的效果没有受损,还可以在感热显色层中同时使用其它显色剂。在组合使用其它显色剂时,待组合的显色剂的量根据所需的性质和记录性质而确定,并且没有特别限制,并且相对于每 1 重量份的由式 (1) 表示的二苯砜衍生物,它通常为 0.001 重量份 -1000 重量份,优选为 0.01 重量份 -50 重量份。

[0095] 作为这样的其它显色剂,在压敏或感热记录纸的领域中通常已知的任何显色剂均如各种受电子化合物或氧化剂等可以被使用,没有特别限制。

[0096] 例如,可以提及无机酸性物质,比如活性白色粘土,绿坡缕石、胶体二氧化硅、硅酸铝等;4,4'-异亚丙基二苯酚、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、2,2-双(4-羟基苯基)-4-甲基戊烷、4,4'-二羟基二苯基硫醚、氢醌单苄基醚、4-羟基苯甲酸苄酯、2,4'-二羟基二苯砜、双(3-烯丙基-4-羟基苯基)砜、4-羟基苯基-4'-苄基氧基苯基砜、3,4-二羟基苯基-4'-甲基苯基砜、在 JP-A-H08-59603 中描述的氨基苯砜酰胺衍生物、双(4-羟基苯基硫代乙氧基)甲烷、1,5-二(4-羟基苯硫基)-3-氧杂戊烷、乙酸双(对-羟基苯基)丁酯、乙酸双(对-羟基苯基)甲酯、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯乙烷、1,4-双[ $\alpha$ -甲基- $\alpha$ -(4'-羟基苯基)乙基]苯、1,3-双[ $\alpha$ -甲基- $\alpha$ -(4'-羟基苯基)乙基]苯、二(4-羟基-3-甲基苯基)硫醚、2,2'-硫代双(3-叔辛基苯酚)、2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)、在 W002/081229 或 JP-A-2002-301873 中描述的化合物,等等。

[0097] 此外,可以提及硫脲化合物,比如 N, N'-二-间-氯苯硫脲等;芳族羧酸,比如对-氯苯甲酸、樟酸十八烷基酯、双[水杨酸 4-(正辛基氧基羰基氨基)锌]二水合物、4-[2-(对-甲氧基苯氧基)乙基氧基]水杨酸、4-[3-(对-甲苯基磺酰基)丙氧基]水杨酸、5-[对-(2-对-甲氧基苯氧基乙氧基)枯基]水杨酸,以及这些芳族羧酸与多价金属盐,比如锌、镁、铝、钙、钛、镁、锡、镍等的盐;硫氰酸锌安替比林配合物;对酞醛酸和其它芳族羧酸的复合锌盐,等。这些显影剂可以单独使用或以其两种以上可以组合。此外,可以提及金属螯合物型显色组分,比如在 JP-A-H10-258577 中描述的高级脂肪酸金属重盐,多价羟基芳族化合物,等等。

[0098] <给电子隐色染料>

[0099] 作为在本发明中使用的无色或淡色给电子隐色染料,在压敏或感热记录的领域中的通常已知的那些均可以使用,而没有限制。尽管它没有特别限制,但是优选三苯甲烷化合物、茚烷化合物、茚、二乙烯基化合物,等。代表性的无色或淡色给电子隐色染料(染料前体)的具体实例显示如下。这些染料(染料前体)可以单独使用或可以将其两种以上组合。

- [0100] <三苯基甲烷隐色染料>
- [0101] 3,3-双(对-二甲基氨基苯基)-6-二甲基氨基苯酐 [aka 结晶紫内酯]、
- [0102] 3,3-双(对-二甲基氨基苯基)苯酐 [aka 孔雀石绿内酯]
- [0103] <荧烷隐色染料>
- [0104] 3-二乙基氨基-6-甲基荧烷,
- [0105] 3-二乙基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷,
- [0106] 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(邻,对-二甲基苯胺基)荧烷,
- [0107] 3-二乙基氨基-6-甲基-7-氯荧烷,
- [0108] 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(间-三氟甲基苯胺基)荧烷,
- [0109] 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(邻-氯苯胺基)荧烷,
- [0110] 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(对-氯苯胺基)荧烷,
- [0111] 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(邻-氟苯胺基)荧烷,
- [0112] 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(间-甲基苯胺基)荧烷,
- [0113] 3-二乙基氨基-6-甲基-7-正辛基苯胺基荧烷,
- [0114] 3-二乙基氨基-6-甲基-7-正辛基氨基荧烷,
- [0115] 3-二乙基氨基-6-甲基-7-苄基氨基荧烷,
- [0116] 3-二乙基氨基-6-甲基-7-二苄基氨基荧烷,
- [0117] 3-二乙基氨基-6-氯-7-甲基荧烷,
- [0118] 3-二乙基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷,
- [0119] 3-二乙基氨基-6-氯-7-对-甲基苯胺基荧烷,
- [0120] 3-二乙基氨基-6-乙氧基乙基-7-苯胺基荧烷,
- [0121] 3-二乙基氨基-7-甲基荧烷,
- [0122] 3-二乙基氨基-7-氯荧烷,
- [0123] 3-二乙基氨基-7-(间-三氟甲基苯胺基)荧烷,
- [0124] 3-二乙基氨基-7-(邻-氯苯胺基)荧烷,
- [0125] 3-二乙基氨基-7-(对-氯苯胺基)荧烷,
- [0126] 3-二乙基氨基-7-(邻-氟苯胺基)荧烷,
- [0127] 3-二乙基氨基-苯并[a]荧烷,
- [0128] 3-二乙基氨基-苯并[c]荧烷,
- [0129] 3-二丁基氨基-6-甲基-荧烷,
- [0130] 3-二丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷,
- [0131] 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(邻,对-二甲基苯胺基)荧烷,
- [0132] 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(邻-氯苯胺基)荧烷,
- [0133] 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(对-氯苯胺基)荧烷,
- [0134] 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(邻-氟苯胺基)荧烷,
- [0135] 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(间-三氟甲基苯胺基)荧烷,
- [0136] 3-二丁基氨基-6-甲基-氯荧烷,
- [0137] 3-二丁基氨基-6-乙氧基乙基-7-苯胺基荧烷,
- [0138] 3-二丁基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷,

- [0139] 3-二丁基氨基-6-甲基-7-对-甲基苯胺基荧烷，  
[0140] 3-二丁基氨基-7-(邻-氯苯胺基)荧烷，  
[0141] 3-二丁基氨基-7-(邻-氟苯胺基)荧烷，  
[0142] 3-二-正戊基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0143] 3-二-正戊基氨基-6-甲基-7-(对-氯苯胺基)荧烷，  
[0144] 3-二-正戊基氨基-7-(间-三氟甲基苯胺基)荧烷，  
[0145] 3-二-正戊基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷，  
[0146] 3-二-正戊基氨基-7-(对-氯苯胺基)荧烷，  
[0147] 3-吡咯烷基-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0148] 3-哌啶子基-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0149] 3-(N-甲基-N-丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0150] 3-(N-甲基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0151] 3-(N-乙基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0152] 3-(N-乙基-N-己基氨基)-6-甲基-7-(对-氯苯胺基)荧烷，  
[0153] 3-(N-乙基-对-甲苯氨基(toluideno))-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0154] 3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0155] 3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-氯-7-苯胺基荧烷，  
[0156] 3-(N-乙基-N-四氢糠基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0157] 3-(N-乙基-N-异丁基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0158] 3-(N-乙基-N-乙氧基丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0159] 3-环己基氨基-6-氯荧烷，  
[0160] 2-(4-氧杂己基)-3-二甲基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0161] 2-(4-氧杂己基)-3-二乙基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0162] 2-(4-氧杂己基)-3-二丙基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷，  
[0163] 2-甲基-6-对-(对-二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷，  
[0164] 2-甲氧基-6-对-(对-二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷，  
[0165] 2-氯-3-甲基-6-对-(对-苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷，  
[0166] 2-氯-6-对-(对-二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷，  
[0167] 2-硝基-6-对-(对-二乙基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷，  
[0168] 2-氨基-6-对-(对-二乙基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷，  
[0169] 2-二乙基氨基-6-对-(对-二乙基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷，  
[0170] 2-苯基-6-甲基-6-对-(对-苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷，  
[0171] 2-苄基-6-对-(对-苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷，  
[0172] 2-羟基-6-对-(对-苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷，  
[0173] 3-甲基-6-对-(对-二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷，  
[0174] 3-二乙基氨基-6-对-(对-二乙基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷，  
[0175] 3-二乙基氨基-6-对-(对-二丁基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷，  
[0176] 2,4-二甲基-6-[(4-二甲基氨基)苯胺基]-荧烷。  
[0177] < 芴隐色染料 >

- [0178] 3,6,6'-三(二甲基氨基)螺[芴-9,3'-苯酐],
- [0179] 3,6,6'-三(二乙基氨基)螺[芴-9,3'-苯酐].
- [0180] <二乙烯基隐色染料>
- [0181] 3,3-双-[2-(对-二甲基氨基苯基)-2-(对-甲氧基苯基)乙烯基]-4,5,6,7-四溴苯酐,
- [0182] 3,3-双-[2-(对-二甲基氨基苯基)-2-(对-甲氧基苯基)乙烯基]-4,5,6,7-四氯苯酐,
- [0183] 3,3-双-[1,1-双(4-吡咯烷基苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四溴苯酐,
- [0184] 3,3-双-[1-(4-甲氧基苯基)-1-(4-吡咯烷基苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四氯苯酐。
- [0185] <其它>
- [0186] 3-(4-二乙基氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐,
- [0187] 3-(4-二乙基氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-辛基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐,
- [0188] 3-(4-环己基乙基氨基-2-甲氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐,
- [0189] 3,3-双(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)苯酐,
- [0190] 3,6-双(二乙基氨基)荧烷-γ-(3'-硝基)苯胺基内酰胺,
- [0191] 3,6-双(二乙基氨基)荧烷-γ-(4'-硝基)苯胺基内酰胺,
- [0192] 1,1-双-[2',2',2'',2''-四-(对-二甲基氨基苯基)-乙烯基]-2,2-二腈乙烷,
- [0193] 1,1-双-[2',2',2'',2''-四-(对-二甲基氨基苯基)-乙烯基]-2-β-萘酰乙烷,
- [0194] 1,1-双-[2',2',2'',2''-四-(对-二甲基氨基苯基)-乙烯基]-2,2-二乙酰基乙烷,
- [0195] 双-[2,2,2',2'-四-(对-二甲基氨基苯基)-乙烯基]-甲基丙二酸二甲基酯。
- [0196] 下面示出可以包含在本发明的感热记录材料的感热显色层中的其它材料的实例。感热显色层可以包含增感剂、粘结剂、交联剂、润滑剂等,只要本发明的效果不被抑制即可。
- [0197] <增感剂>
- [0198] 作为增感剂,常规已知的增感剂都可以被使用,并没有限制。例如,可以作为实例提及的有脂肪酸酰胺,比如硬脂酸酰胺、棕榈酸酰胺等,亚乙基二酰胺、褐煤酸蜡、聚乙烯蜡、1,2-二-(3-甲基苯氧基)乙烷,对-苄基联苯、β-苄基氧基萘、4-联苯基-对-甲苯基醚、间-三联苯、1,2-二苯氧基乙烷、草酸二苄酯、草酸二(对-氯苄基)酯、草酸二(对-甲基苄基)酯、对苯二甲酸二苄酯、对-苄基氧基苯甲酸苄酯、碳酸二-对-甲苯酯、α-萘基碳酸苯酯、1,4-二乙氧基萘、1-羟基-2-萘甲酸苯酯、邻-二甲苯-双-(苯基醚),4-(间-甲基苯氧基甲基)联苯、4,4'-亚乙基二氧基-双-苯甲酸二苄酯、二苯甲酰氧基甲烷、1,2-二(3-甲基苯氧基)乙烯,双[2-(4-甲氧基-苯氧基)乙基]醚,对-硝基苯甲酸甲酯、对-甲苯磺酸苯酯。这些中,从显色灵敏度方面考虑,优选β-苯甲基氧基萘和1,2-二-(3-甲基苯氧基)乙烷。
- [0199] <粘结剂>

[0200] 尽管粘结剂没有特别限制,但是优选下列粘结剂。例如,可以提及聚乙烯醇大分子物质,比如完全皂化的聚乙烯醇、部分皂化的聚乙烯醇、乙酰乙酰基聚乙烯醇、羧基改性的聚乙烯醇、酰胺-改性的聚乙烯醇、磺酸改性的聚乙烯醇、丁缩醛-改性的聚乙烯醇、烯炔-改性的聚乙烯醇、腈-改性的聚乙烯醇、吡咯烷酮-改性的聚乙烯醇、硅氧烷-改性的聚乙烯醇、其它改性的聚乙烯醇,等等;纤维素衍生物,比如羟基乙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素、乙酰基纤维素,等等;苯乙烯共聚物,比如苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物等,以及类似物。此外,作为实例可以提及酪蛋白、阿拉伯树胶、氧化淀粉、醚化淀粉、二醛淀粉、酯化淀粉、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚苯乙烯和它们的共聚物,聚酰胺树脂、硅氧烷树脂、石油树脂、萘烯树脂、酮树脂和氧茛树脂等。可以使用这些大分子物质中的一种或多种。这些中,优选聚乙烯醇大分子物质。粘结剂通常溶解在溶剂比如水、醇、酮、酯、炔等中,或处理成溶液或分散液的形式,在所述溶液或分散液中粘结剂被分散成乳液或膏状物,并且用于感热显色层在支持体上的形成。

[0201] < 交联剂 >

[0202] 交联剂没有特别限制,并且可以根据目标从已知的交联剂中适当地选择。例如,可以使用乙二醛、羟甲基蜜胺、蜜胺甲醛树脂、蜜胺脲树脂、聚胺表氯醇树脂、聚酰胺表氯醇树脂、过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、氯化铁、氯化镁、硼砂、硼酸、明矾、氯化铝等。取决于所需的质量,可以使用它们中的任一种或将其两种以上组合使用。

[0203] < 颜料 >

[0204] 颜料没有特别限制,并且可以根据目标从已知的颜料中适当选取。例如,可以提及无机颜料,比如二氧化硅、高岭土、煅烧的高岭土、碳酸钙、氧化铝、氧化钛、碳酸镁、硅酸铝、硅酸镁、硅酸钙、氢氧化铝、硅藻土、滑石等。还可以使用有机颜料(例如,蜜胺树脂填料、脲-福尔马林树脂填料、聚乙烯粉末、尼龙粉末,等)。可以使用这些颜料中的一种或多种。

[0205] < 润滑剂 >

[0206] 润滑剂没有特别限制,并且可以根据目标从已知的润滑剂中适当选择。例如,可以提及脂肪酸金属盐,比如硬脂酸锌、硬脂酸钙等,蜡,硅氧烷树脂,等等。可以使用这些润滑剂中的一种或多种。

[0207] 除了上述增感剂、颜料、润滑剂等,还可以根据目标将图像稳定剂、二苯甲酮类型或三唑类型的紫外线吸收剂、分散剂、消泡剂、抗氧化剂、荧光染料等与感热显色层混合。

[0208] 在本发明的感热记录材料中,用于感热显色层的显色剂的量根据所需性质和记录性质确定,并没有特别限制。通常地,相对于每 1 重量份的无色或淡色给电子隐色染料,显色剂以约 0.1 重量份-10 重量份、优选约 0.5 重量份-5 重量份的量使用。当其用量太高时,储存性可能降低,并且当其太小时,印刷密度可能变低并且储存性可能降低。

[0209] 增感剂、图像稳定剂、颜料、润滑剂等的种类和量,以及用于感热显色层的各种其他组分根据感热记录材料所需要的性质和记录性质而确定,并没有特别限制。增感剂优选以每 1 重量份染料约 0.5 重量份-10 重量份的量使用,而图像稳定剂以每 1 重量份染料约 0.01 重量份-10 重量份的量使用。其它组分各自通常以每 1 重量份染料约 0.01 重量份-10 重量份的量使用。

[0210] 上述粘结剂、交联剂、颜料等还可以不仅用于感热显色层,而且还用于根据需要而



形成的各种功能层,比如下面提及的用于保护感热显色层的保护层,等等。

[0211] <支持体>

[0212] 支持体在其形状、结构、尺寸、材料等方面没有任何特别限制,并且可以根据目标而适当选择。形状的实例包括薄片、卷材、平板等。结构可以是单层结构或层压体结构,并且尺寸可以根据目标感热记录材料的使用而适当选择。材料的实例包括塑料膜、合成纸、无木材纸、废纸浆、回收纸、光泽纸、耐油纸、涂布纸、铜版纸、流延涂布纸、弱涂布纸、树脂层压纸、脱膜纸等等。备选地,可以使用由上述这些的组合制成的复合片材作为支持体。

[0213] 支持体的厚度(总厚度)没有特别限制,并且可以根据目标而适当选择。其优选为  $30\ \mu\text{m}$ - $2,000\ \mu\text{m}$ 、更优选  $50\ \mu\text{m}$ - $1,000\ \mu\text{m}$ 。

[0214] 在本发明的感热记录材料中,形成感热显色层的方法没有特别限制,并且可以使用通常已知的方法来形成。例如,所述层可以通过如下过程形成:制备涂布溶液(感热显色层用涂布溶液),其中将必要时添加的染料、显色剂(由式(1)表示的二苯砜衍生物)和受阻酚化合物,以及其他材料(增感剂等)分散,将所述涂布溶液涂敷在支持体上以产生涂膜,并且干燥该膜。对于涂布溶液的制备,可以使用溶剂,比如水、醇、酮、酯等。

[0215] 各种材料(染料、显色剂、受阻酚化合物、增感剂等)优选在通过研磨机或乳化装置比如球磨机、磨碎机、砂磨机等分开成平均粒径为几个微米以下的细粒之后用于涂布溶液的制备。此外,优选制备每一种材料的分散液并且将这些分散液混合以产生涂布溶液。特别地,涂布溶液(感热显色层用涂布溶液)优选通过如下过程制备:制备每一种材料的分散液,其中所述材料已经在粘结剂和溶剂比如水、醇、酮、酯等的存在下湿粉碎成平均粒径为不高于几微米(优选约  $0.1\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$ )的细粒,以及将它们混合。

[0216] 在本说明书中的平均粒径是指在数基分布中的体积平均粒径(D50),其可以通过激光衍射/散射粒径分布分析仪测量。具体地,它可以通过由 NIKKISO CO., LTD 生产的激光衍射散射型粒度分析仪 Microtrack MT3000 测量。

[0217] 在本发明中,受阻酚化合物优选具有不高于  $0.5\ \mu\text{m}$ 、更优选  $0.1\ \mu\text{m}$ - $0.3\ \mu\text{m}$ 、特别优选  $0.1\ \mu\text{m}$ - $0.2\ \mu\text{m}$  的平均粒径(D50)。当受阻酚化合物的平均粒径超过  $0.5\ \mu\text{m}$  时,不可能实现在保存过程中的对涂布溶液的充分的防着色效果。当其低于  $0.1\ \mu\text{m}$  时,白度可能降低,虽然涂布溶液的浅绿色的着色可能得到抑制。

[0218] 此外,由式(1)表示的二苯砜衍生物的平均粒径(D50)优选为  $0.5\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$ 、更优选  $0.5$ - $1.5\ \mu\text{m}$ ,还更优选为  $0.5$ - $1.0\ \mu\text{m}$  并且最优选为  $0.5\ \mu\text{m}$ - $0.9\ \mu\text{m}$ 。当二苯砜衍生物的平均粒径低于  $0.5\ \mu\text{m}$  时,对涂布溶液的防着色效果趋向于不足,并且当其超过  $5\ \mu\text{m}$  时,显色灵敏度趋向于降低。

[0219] 在本发明中,用于制备涂布溶液的含有由式(1)表示的二苯砜衍生物的分散液在  $40^\circ\text{C}$ - $80^\circ\text{C}$ 、优选  $50^\circ\text{C}$ - $70^\circ\text{C}$  加热,由此可以获得更高的防着色效果。当加热温度超过  $80^\circ\text{C}$  时,可能发生聚集从而改变其属性,并且当其低于  $40^\circ\text{C}$  时,可能实现不了加热带来的充足效果。加热时间通常为约 6 小时-72 小时。为了在更短时间内实现充足的效果,它优选为 6 小时-48 小时,更优选 6 小时-30 小时。

[0220] 涂布溶液的固含量通常优选为约 20 重量%-40 重量%。涂布溶液的涂敷方法没有特别限制,并且溶液可以根据常规使用的熟知技术涂敷。例如,适当选择并使用配有各种涂布机比如气刀涂布机、棒式刮刀涂布机、弯曲刮刀涂布机、斜面型刮刀涂布机、辊涂机、幕

涂机等的机外涂布机和机内涂布机。干燥涂膜的方法没有特别限制,并且可以使用各种方法,比如通过静置的干燥、使用强迫通风的干燥器的干燥,等等。对于使用加热的干燥,温度优选为约 30°C -100°C。

[0221] 被涂布的感热显色层的量(涂膜的干重)可以根据其组成、感热记录材料的用途等而适当确定。其通常为  $1\text{g}/\text{m}^2$ - $20\text{g}/\text{m}^2$ , 优选  $2\text{g}/\text{m}^2$ - $12\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0222] 对于本发明的感热显色层用涂布溶液,根据 JIS Z 8729 测量的在  $L^*a^*b^*$  色系中的  $a^*$  通常为 -4.0 以上,优选 -3.6 以上、更优选 -3.4 以上(上限优选为 10 以下),而根据 JIS Z 8715 测量的白度 W 通常为 62 以上,优选 65 以上、更优选 66 以上,特别优选为 67 以上。为了这个原因,通过将感热显色层用涂布溶液涂敷在支持体上而制备出的感热显色层呈现出感觉上与白色没有差别的颜色。尽管白度 W 越高越好而没有限制,但上限为 100 以下,90 以下或 80 以下。

[0223] 对于本发明的感热显色层用涂布溶液,在根据 JIS Z 8729 测量的  $L^*a^*b^*$  色系中的  $b^*$  通常是 -8 以上且 55 以下、优选 -5 以上且 2 以下,而  $L^*$  通常为 84 以上、优选 85 以上、更优选 86 以上。如果  $a^*$  是 -3.4 以上且 10 以下,则变得不能显现绿色,并且获得感觉上与白色的差别较少的颜色,因而这是特别优选的。如果  $a^*$  小于 -4.0,则绿色强烈显现到能够在形成于支持体上的感热显色层上产生绿色着色的程度,因而涉及条形码(barcode)应用性缩小等。

[0224] 在本发明中,感热显色层用涂布溶液的耐着色性可以通过在刚制备涂布溶液之后与在随时间流逝之后的色差( $\Delta E^*$ )来评价;理想地, $\Delta E^*$ 可以被最小化,特别优选  $\Delta E^*$ 为 2 以下。这里,在刚制备涂布溶液之后与在随时间流逝之后的色差( $\Delta E^*$ )可以通过如下这样确定:将刚制备出涂布溶液和随时间流逝之后之间的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  的差的平方相加而获得的值进行平方根计算。例如,如果在刚制备出涂布溶液之后的测量值被记录为  $L1^*$ 、 $a1^*$  和  $b1^*$ ,并且在制备涂布溶液之后经过 24 小时后的测量值被记录为  $L2^*$ 、 $a2^*$  和  $b2^*$ ,则色差可以通过  $\Delta E^* = \{(L2^*-L1^*)^2 + (a2^*-a1^*)^2 + (b2^*-b1^*)^2\}^{1/2}$  测量。

[0225] 而且,在本发明中,在感热显色层用涂布溶液刚制备之后以及在经过一定时间之后之间的白度差( $\Delta W$ )理想地尽可能小。 $\Delta W$  优选为不高于 5、更优选不高于 3,特别优选为不高于 2。

[0226] 本发明的感热记录材料具有包括支持体和形成在支持体上的感热显色层的基本结构。除感热显色层之外,能够进一步形成功能层。下面解释这种功能层。

[0227] <保护层>

[0228] 在本发明的感热记录材料中,从印刷部的耐增塑剂性、耐油性、耐热性、对光的着色坚牢性、耐水性、耐湿性、印刷走行性(print runnability)等考虑,优选在感热显色层上设置主要基于大分子物质的保护层;作为这样的大分子物质,广泛种类的上述示例为“粘结剂”的大分子物质都可应用。通常地,优选提供主要基于水溶性大分子物质比如聚乙烯醇大分子物质或淀粉并且还包含颜料和/或润滑剂的保护层。

[0229] 在本发明的感热记录材料中,具体地,从耐热性、耐水性和耐湿性考虑,优选其中含羧基树脂比如羧基改性的聚乙烯醇被用作大分子物质并且进一步使用表氯醇树脂和聚胺树脂/聚酰胺树脂的实施方案。据推测其原因如下:

[0230] 首先,交联反应(第一耐水性处理)在含羧基树脂的羧基和作为交联剂的表氯醇

树脂的胺部分或酰胺部分之间发生。接着,由含羧基树脂和表氯醇树脂形成的亲水性的已交联部分和聚胺树脂 / 聚酰胺树脂的亲水性部分彼此吸引,因而,这种交联部分表现出外部由聚胺树脂 / 聚酰胺树脂的疏水基团包裹的状态,即,其中亲水性的已交联部分被疏水基团(第二耐水性处理)保护而免受水的影响的状态。因此,赋予了在保护层中使用的树脂和交联剂的反应部位以更高疏水性,由此获得了良好的耐水性和耐湿性。

[0231] 据认为,当含羧基树脂是羧基改性的聚乙烯醇时,尤其是聚胺树脂 / 聚酰胺树脂和羧基改性的聚乙烯醇的亲水性部分吸引,使得羧基改性的聚乙烯醇处于外部被聚胺 / 聚酰胺树脂的疏水基团包裹的状态,以及使得聚胺树脂 / 聚酰胺树脂的阳离子部位涉及与羧基改性的聚乙烯醇的羧基的交联反应,由此显现高的耐水性并且改善耐热性。

[0232] 感热记录材料具有由羧基改性的聚乙烯醇和表氯醇树脂之间的交联反应产生的三维结构,并且当其包括包含在保护层中的颜料时,据认为阳离子聚胺树脂 / 聚酰胺树脂表现出对阴离子颜料的分散效果,因而相比于常规技术,保护层变为多孔性层。由于这种原因,低耐热性的材料的熔融产物被吸附到保护层的孔中,因而还可以显现优异的印刷走行性(防打印头灰尘性、防粘性)。

[0233] 因此,理想地,在本发明的保护层中组合使用表氯醇树脂和聚胺树脂 / 聚酰胺树脂。如果各自单独使用,则不能够获得满意的耐水性,此外出现诸如堵塞之类的缺陷。如果将表氯醇树脂或聚胺树脂 / 聚酰胺树脂与另外的普通交联剂例如乙二醛组合使用,则不能够获得足够的耐水性。

[0234] 含羧基的树脂没有特别限制,只要它是具有羧基的树脂即可。其实例包括:包含具有羧基的单官能丙烯酸类单体的树脂,所述单官能丙烯酸类单体为比如甲基丙烯酸、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯,甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯,甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯,甲基丙烯酸缩水甘油酯,甲基丙烯酸四氢糠酯等,氧化的淀粉、羧甲基纤维素和其中羧基已经被引入到聚乙烯醇中的羧基-改性的聚乙烯醇,等等。尤其是,优选使用在耐热性和耐溶剂性方面优异的羧基-改性的聚乙烯醇。

[0235] 在羧基-改性的聚乙烯醇中,羧基已经被引入用于提高聚乙烯醇的反应性。它是作为聚乙烯醇和多价羧酸或其酸酐的反应产物获得,所述多价羧酸或其酸酐比如富马酸、邻苯二甲酸酐、无水苯六甲酸、衣康酸酐等;或作为这些反应产物的酯获得;或作为乙酸乙烯酯和含烯属不饱和基的单或二羧酸的共聚物的皂化产物获得,所述单或二羧酸比如是马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等。具体地,例如,可以提及在 JP-A-S53-91995 中描述的制备方法等。

[0236] 表氯醇树脂的具体实例包括聚酰胺表氯醇树脂、聚胺表氯醇树脂等。这些中任何一种可以单独使用或组合使用。作为存在于表氯醇树脂的主链中的胺,伯至季胺都可以使用,并没有特别限制。而且,为了实现良好的耐水性,阳离子化程度和分子量分别优选不高于 5meq/g·固体(在 pH 7 测量)和不低于 500,000。具体实例包括 Sumirez 树脂 650(30)、Sumirez 树脂 675A、Sumirez 树脂 6615(全部由住友化学株式会社生产)、WS4002、WS4020、WS4024、WS4030、WS4046、WS4010、CP8970(全部由 SEIKO PMC CORPORATION 生产)等。

[0237] 在本发明中,“聚胺树脂 / 聚酰胺树脂”是指聚胺树脂和 / 或聚酰胺树脂,或聚胺聚酰胺树脂。聚胺树脂 / 聚酰胺树脂包括例如聚酰胺树脂、聚胺树脂、聚酰胺脲树脂、聚乙烯亚胺树脂、聚亚烷基聚胺树脂、聚亚烷基聚酰胺树脂,聚胺聚脲树脂、改性的聚胺树脂、

改性的聚酰胺树脂、聚亚烷基聚胺脲福尔马林树脂、聚亚烷基聚胺聚酰胺聚脲树脂,等等。可以使用这些中的一种或多种。具体实例包括 Sumirez 树脂 302(由住友化学株式会社(Sumitomo Chemical Co.,Ltd.)生产:聚胺聚脲树脂)、Sumirez 树脂 712(由住友化学株式会社生产:聚胺聚脲树脂)、Sumirez 树脂 703(由住友化学株式会社生产:聚胺聚脲树脂)、Sumirez 树脂 636(由住友化学株式会社生产:聚胺聚脲树脂)、Sumirez 树脂 SPI-100(由住友化学株式会社生产:改性聚胺树脂)、Sumirez 树脂 SPI-102A(由住友化学株式会社生产:改性聚胺树脂)、Sumirez 树脂 SPI-106N(由住友化学株式会社生产:改性聚酰胺树脂)、Sumirez 树脂 SPI-203(50)(由住友化学株式会社生产:聚酰胺树脂)、Sumirez 树脂 SPI-198(由住友化学株式会社生产:聚酰胺树脂)、Printive A-700(由 Asahi Kasei Corporation 生产)、Printive A-600(由 Asahi Kasei Corporation 生产)、PA6500(由 SEIKO PMC CORPORATION 生产:聚亚烷基聚胺脲福尔马林树脂)、PA6504(由 SEIKO PMC CORPORATION 生产:聚亚烷基聚胺脲福尔马林树脂)、PA6634、PA6638、PA6640、PA6644、PA6646、PA6654、PA6702、PA6704(全部由 SEIKO PMC CORPORATION 生产:聚亚烷基聚胺聚酰胺聚脲树脂)、CP8994(由 SEIKO PMC CORPORATION 生产:聚乙烯亚胺树脂)等。虽然没有特别限制,但从显色灵敏度方面考虑,理想地使用至少聚胺树脂或聚胺聚酰胺树脂(聚亚烷基聚胺树脂、聚胺聚脲树脂、改性聚胺树脂、聚亚烷基聚胺脲福尔马林树脂和聚亚烷基聚胺聚酰胺聚脲树脂等)。

[0238] 表氯醇树脂和聚胺树脂/聚酰胺树脂在保护层中的含量相对于每 100 重量份的含羧基树脂比如羧基-改性的聚乙烯醇等各自优选为 1 重量份-100 重量份、更优选 5 重量份-50 重量份。当该含量太小时,交联反应变得不足,并且不可能实现良好的耐水性。当它太高时,发生操作问题,比如增加涂布溶液的粘度和凝胶形成。由于交联反应在 pH 6.0 以上在表氯醇树脂中发生,因此用于形成保护层的保护层用涂布溶液的 pH 理想地被调节至不低于 6.0。

[0239] 在本发明中,保护层优选包含颜料。作为颜料,可以使用示例作为上述感热显色层用颜料的那些颜料。这样的颜料可以单独使用,或将其两种以上的混合物使用。在保护层中的颜料和大分子物质的含量优选为每 100 重量份颜料约 30 重量份-300 重量份的大分子物质(固含量)。

[0240] 此外,需要时,保护层可以包含不同于上述那些的组分,比如润滑剂等。这样的组分的类型和量可以根据所需性质和记录性质而确定。

[0241] 涂敷保护层的量(涂布膜干重)可以根据其组成、感热记录材料的用途等而适当确定。它通常优选为约  $1\text{g}/\text{m}^2$ - $5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0242] <其它层>

[0243] 在本发明的感热记录材料中,为了进一步提高显色灵敏度,可以在感热显色层之下形成包含颜料、大分子物质等的底涂层。还在支持体的与感热显色层相反的面上提供背涂层以实现弯曲校正。可以在支持体和感热显色层之间、在感热显色层和保护层之间和在支持体和背层之间形成中间层(绝热层)。当本发明的感热记录材料被制备为具有保护层和底涂层时,这些不同于感热显色层的功能层可以以与上述形成感热显色层的方法相同的方式形成。具体地,制备构成功能层的材料的分散液,将该分散液作为涂布溶液涂敷以形成涂膜,并且将该涂膜干燥。如果需要,可以适当地增加在感热记录材料的领域中公知的各种

技术,比如在涂敷每一层之后使用超级研光机等进行平滑处理。

[0244] <感热记录材料>

[0245] 本发明的感热记录材料是至少具有支持体和设置在支持体上的感热显色层的感热记录材料,其中所述层包含无色或淡色给电子隐色染料、受电子显色剂和受阻酚化合物,优选在感热记录层上具有保护层。需要时,可以存在底涂层和中间层。

[0246] 即使使用由上述式(1)表示的二苯砜衍生物作为显色剂,本发明的感热记录材料也没有浅绿色显现,并且也没有感觉到与白色差异的颜色。

## 实施例

[0247] 下面,本发明通过下列实施例进行说明。本发明不受这些实施例的限制,只要其不背离本发明的范围即可。

[0248] 在下列实施例和比较例中,在支持体的一个表面上形成下层、感热显色层(记录层)和必要时的保护层。在所述说明中,份和%分别是指重量份和重量%。

[0249] 用于感热记录材料的每一个涂层的涂布溶液按如下制备。

[0250] <感热显色层用涂布溶液>

[0251] 下列溶液A-D分别通过砂磨机进行湿研磨,直到在液体中的固体材料的平均粒径变为约 $0.5\mu\text{m}$ 。

[0252] 平均粒径是通过激光衍射散射型粒径分析仪Microtrack MT3000(由NIKKISO CO., LTD. 生产)测量出的数基分布中的体积平均粒径(D50)。

[0253] 溶液A(受阻酚化合物分散液)

[0254] • 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷<由OSAKA SHINYAKU CO., LTD. 生产,商品名:OS-930,分子量545,熔点不低于 $185^{\circ}\text{C}$ >6.0份

[0255] • 聚乙烯醇<由The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. 生产,商品名:GOHSERAN L-3266>10%水溶液,5.0份

[0256] • 水 1.5份

[0257] 上述的1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷<由OSAKA SHINYAKU CO., LTD. 生产,商品名:OS-930>在使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为X射线源的X射线衍射测量中显示,最大衍射X射线峰在衍射角( $2\theta$ )= $6.5^{\circ}$ ,第二最大衍射X射线峰在衍射角( $2\theta$ )= $13.1^{\circ}$ ,第三最大衍射X射线峰在衍射角( $2\theta$ )= $19.7^{\circ}$ (参见图1)。

[0258] 上述OS-930(商品名)是水含量为6%的晶体(下面被称作晶体A)。

[0259] 上述OS-930(商品名)的上述熔点(不低于 $185^{\circ}\text{C}$ )常在常压、 $130^{\circ}\text{C}$ 加热1小时之后测量。当上述OS-930(商品名)的熔点根据JIS K 0064测量时,测得为 $123^{\circ}\text{C}$ 。

[0260] X射线衍射使用由RIGAKU Corporation生产的X射线衍射仪RAD-RB测量。

[0261] (测量条件)

[0262] X射线:CuK $\alpha$ 1

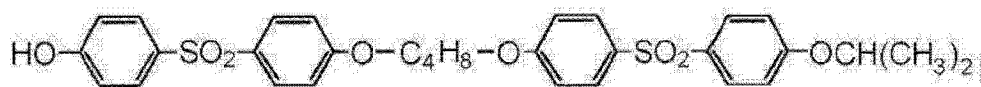
[0263] 管电压/管电流:40kv/40Ma

[0264] 发散狭缝:1/2度

[0265] 散射狭缝:1/2度

[0266] 接收狭缝:0.3mm

- [0267] 扫描模式 :连续  
 [0268] 扫描速度 :4 度 /min  
 [0269] 扫描步长 :0.02 度  
 [0270] 扫描轴 :2 θ / θ  
 [0271] 扫描范围 :2 度 -60 度  
 [0272] 溶液 B(显色剂分散液)  
 [0273] • 1-[4-(4-羟基苯基磺酰基)苯氧基]-4-[4-(4-异丙氧基苯基磺酰基)苯氧基]丁烷 < 由 JP-A-2003-212841 中描述的方法合成,并且由下式表示的化合物 >6.0 份  
 [0274] • 聚乙烯醇 < 由 The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. 生产,商品名 :GOHSERAN L-3266 >10% 水溶液,5.0 份  
 [0275] • 水 1.5 份  
 [0276]



- [0277] 溶液 C(碱性无色染料分散液)  
 [0278] • 3-二丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷 < 由 YAMAMOTO CHEMICALS Inc. 生产,商品名 :ODB-2 >6.0 份  
 [0279] • 聚乙烯醇 < 由 The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. 生产,商品名 :GOHSERAN L-3266 >10% 水溶液,5.0 份  
 [0280] • 水 1.5 份  
 [0281] 溶液 D(增感剂分散液)  
 [0282] • β-苄基氧基萘 < 由 UENO FINE CHEMICALS INDUSTRY, LTD. 生产 >6.0 份  
 [0283] • 聚乙烯醇 < 由 The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. 生产,商品名 :GOHSERAN L-3266 >10% 水溶液,5.0 份  
 [0284] • 水 1.5 份  
 [0285] < 底涂层用涂布溶液 >  
 [0286] • 煅烧高岭土 < 由 BASF 生产,商品名 :Ansilex 90 >90.0 份  
 [0287] • 苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳(固含量 50%),10.0 份  
 [0288] • 水 50.0 份  
 [0289] 将上述材料混合并且搅拌以产生底涂层用涂布溶液。  
 [0290] < 保护层用涂布溶液 >  
 [0291] • 氢氧化铝 50% 分散液 < 由 Martinswerg 生产,商品名 :Martifin 0L >9.0 份  
 [0292] • 羧基-改性的聚乙烯醇 < 由 KURARAY CO., LTD. 生产,商品名 :KL118,聚合度 :约 1700,皂化度 :95 摩尔% -99 摩尔% >10% 水溶液,30.0 份  
 [0293] • 聚酰胺表氯醇树脂 < 由 SEIKO PMC CORPORATION 生产,商品名 :WS4030,固含量 25%,阳离子化程度 :2.7,分子量 :2,200,000,季胺 >4.0 份  
 [0294] • 改性的聚胺树脂 < 由住友化学株式会社生产,商品名 :Sumirez 树脂 SPI-102A,固含量 45% >2.2 份  
 [0295] • 硬脂酸锌 < 由 Tyukyo Yushi CO., LTD. 生产,商品名 :Hydrin Z-7-30,固含量

30% >2.0 份

[0296] 将上述材料混合并搅拌,以产生保护层用涂布溶液。

[0297] [ 实施例 1]

[0298] 将各个分散液以下列比率混合以产生感热显色层用涂布溶液。

[0299]

溶液 A (受阻酚化合物分散液)	1.8 份
溶液 B (显色剂分散液)	16.2 份
溶液 C (碱性无色染料分散液)	18.0 份
溶液 D (增感剂分散液)	36.0 份

二氧化硅<由 Mizusawa Industrial Chemicals, LTD.生产, 商品名:

P537 25% 分散液> 17.5 份

聚乙烯醇 <由 The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.生产, 商品名: GOHSERAN L-3266> 10%溶液, 25.0 份

[0300] 涂布溶液在 22 °C -23 °C 保存。在 24 小时之后,使用由 NIPPON DENSYOKU INDUSTRIES, CO., LTD 生产的光谱色度计 SE-2000 并且在反射法的条件下根据 JIS Z 8729 测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ):光源 :D65, 视场 :2 度。此外,还根据 JIS Z 8715 测量白度 W。结果显示在表 1 中。

[0301] 在  $L^*a^*b^*$  色系中,亮度由  $L^*$  显示,并且显示色调和色饱和度的色度由  $a^*$ 、 $b^*$  表示。 $a^*$ 、 $b^*$  表示颜色方向,其中正值的  $a^*$  表示红色方向,而负值表示绿色方向,而正值的  $b^*$  表示黄色方向,并且负值表示蓝色方向。

[0302] [ 实施例 2]

[0303] 除了将在实施例 1 的涂布溶液中的溶液 A 的量改变为 3.6 份以及将溶液 B 的量改变为 14.4 份之外,以与实施例 1 相同的方式,制备感热显色层用涂布溶液,并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。

[0304] [ 实施例 3]

[0305] 除了将在实施例 1 的涂布溶液中的溶液 A 的量改变为 5.4 份以及将溶液 B 的量改变为 12.6 份之外,以与实施例 1 相同的方式,制备感热显色层用涂布溶液,并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。

[0306] [ 实施例 4]

[0307] 除了将实施例 1 的涂布溶液中的溶液 A 的量改变为 0.9 份以及将溶液 B 的量改变为 18.0 份之外,以与实施例 1 相同的方式,制备感热显色层用涂布溶液,并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。

[0308] [ 实施例 5]

[0309] 除了将实施例 1 的涂布溶液中的溶液 A 的量改变为 1.8 份以及将溶液 B 的量改变为 18.0 份之外,以与实施例 1 相同的方式,制备感热显色层用涂布溶液,并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。

[0310] [ 实施例 6]

[0311] 除了将实施例 1 的涂布溶液中的溶液 A 的量改变为 9.0 份以及将溶液 B 的量改变为 18.0 份之外, 以与实施例 1 相同的方式, 制备感热显色层用涂布溶液, 并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。

[0312] [ 实施例 7]

[0313] 除了将实施例 5 的涂布溶液中的溶液 D 中的苜基氧基萘改变为 1,2-二-(3-甲基苯氧基)乙烷(由 SANKO CO.,LTD. 生产, 商品名:KS232) 之外, 以与实施例 5 相同的方式, 制备感热显色层用涂布溶液, 并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。

[0314] [ 实施例 8]

[0315] 除了将实施例 5 的涂布溶液中的溶液 A 改变为具有 0.2  $\mu\text{m}$  的平均粒径 (D50) 的受阻酚化合物分散液之外, 以与实施例 5 相同的方式, 制备感热显色层用涂布溶液, 并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。

[0316] 此外, 测量从涂布溶液制备起 24 小时之后的感热显色层用涂布溶液的色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W, 并且测量在刚制备之后与 24 小时之后之间的色差 ( $\Delta E^*$ ) 和白度差 ( $\Delta W$ )。结果, 色差 ( $\Delta E^*$ ) 为 0.59 并且白度差 ( $\Delta W$ ) 为 1.0。

[0317] [ 实施例 9]

[0318] 除了将实施例 8 的涂布溶液中的溶液 B 改变为具有 0.9  $\mu\text{m}$  的平均粒径的显色剂分散液以及将溶液 B 在 60°C 加热 24 小时之外, 以与实施例 8 相同的方式, 制备感热显色层用涂布溶液, 并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。

[0319] [ 实施例 10]

[0320] 除了将实施例 9 的涂布溶液中的溶液 A 改变为 0.36 份之外, 以与实施例 9 相同的方式, 制备感热显色层用涂布溶液, 并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。

[0321] [ 实施例 11]

[0322] 无定形 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷(下面称作晶体 B) 通过下列方法制备。

[0323] 在氮气氛下, 在 200°C 将 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷 <由 ADEKA CORPORATION 生产, 商品名:AO-30>(35g, 64.2mmol) 在 200mL 四口 kolben 中熔融, 并且快速冷却以产生无定形 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷(32g, 58.7mmol)。所得化合物的性质通过 X 射线衍射测量法确定并且证实为无定形(参见图 2)。在所得化合物中没有检测到水。

[0324] 除了将实施例 5 的涂布溶液中的溶液 A 中的 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷改变为晶体 B 之外, 以与实施例 5 相同的方式, 制备感热显色层用涂布溶液, 并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。

[0325] [ 比较例 1]

[0326] 除了将溶液 A 中的 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷改变为水之外, 以与实施例 1 相同的方式, 制备感热显色层用涂布溶液, 并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。所得涂布溶液的颜色为绿色, 并且其白度也降低。

[0327] 此外, 测量从涂布溶液制备起 24 小时之后的感热显色层用涂布溶液的色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W, 并且测量在刚制备之后与 24 小时之后之间的色差 ( $\Delta E^*$ ) 和白度差



( $\Delta W$ )。结果,色差 ( $\Delta E^*$ ) 为 9.14 并且白度差 ( $\Delta W$ ) 为 14.2。

[0328] [ 实施例 12]

[0329] 除了将溶液 A 中的 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷改变为 AO-30(由 ADEKA CORPORATION 生产)之外,以与实施例 5 相同的方式,制备感热显色层用涂布溶液,并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。

[0330] 与上述晶体 A 和晶体 B 不同,在使用 CuK $\alpha$  射线作为 X 射线源的 X 射线衍射测量(测量条件与上述相同)中,AO-30(由 ADEKACORPORATION 生产)显示强峰在衍射角 ( $2\theta$ ) = 6.9°、9.7° 和 11.1° (参见图 3)。在所得化合物(下面称作晶体 C)中没有检测到水。根据 JIS K 0064 测量熔点。结果,熔点为 185°C。

[0331] [ 比较例 2]

[0332] 除了将溶液 A 的平均粒径改变为 0.9  $\mu\text{m}$  之外,以与实施例 4 相同的方式,制备感热显色层用涂布溶液,并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。所得涂布溶液的颜色稍微有点绿色,并且其白度降低。

[0333] [ 实施例 13]

[0334] 除了将溶液 B 的平均粒径改变为 0.3  $\mu\text{m}$  之外,以与实施例 4 相同的方式,制备感热显色层用涂布溶液,并且测量色调 ( $L^*a^*b^*$ ) 和白度 W。将其结果显示在表 1 中。

[0335] 表 1

[0336]

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	W
实施例 1	88.8	-2.5	0.5	71.2
实施例 2	90.1	-1.8	0.9	72.5
实施例 3	90.4	-1.7	1.1	71.8
实施例 4	86.5	-3.4	0.3	67.4
实施例 5	89.2	-2.3	0.6	71.8
实施例 6	90.7	-1.3	1.5	70.6
实施例 7	86.2	-3.1	0.1	67.9
实施例 8	89.1	-1.7	0.8	70.3
实施例 9	89.1	-1.4	0.9	70.0
实施例 10	86.4	-2.7	0.7	65.5
实施例 11	87.3	-2.2	0.6	68.3

比较例 1	83.5	-4.6	0.2	61.9
实施例 12	85.0	-3.5	0.6	64.6
比较例 2	82.5	-4.1	0.4	59.7
实施例 13	84.2	-3.6	0.5	62.0

[0337] [ 实施例 14]

[0338] 使用 Mayer 棒将底涂层用涂布溶液涂敷到无木浆纸 (47g/m<sup>2</sup> 基材纸) 的一个表面上,使得涂布量以干重计为 10.0g/m<sup>2</sup>,并且进行干燥(强迫通风干燥器,60°C,2min),以得到底涂布的纸。底涂纸的底涂层用实施例 1 中制备的感热显色层用涂布溶液进行涂布,使得涂布量以干重计为 6.0g/m<sup>2</sup>,并且干燥(强迫通风干燥器,60°C,2min)。所得片材用超级研光机处理以实现 500 秒-1000 秒的平滑度,从而获得感热记录材料。所获得的感热记录材料没有绿色的颜色,并且感觉不到与白色的差别。

[0339] [ 实施例 15]

[0340] 除了将感热显色层用涂布溶液改变为实施例 2 中制备的感热显色层用涂布溶液之外,以与实施例 14 相同的方式制备感热记录介质材料。所得感热记录材料没有绿色的颜色,并且感觉不到与白色的差别。

[0341] [ 实施例 16]

[0342] 除了将感热显色层用涂布溶液改变为实施例 3 中制备的感热显色层用涂布溶液之外,以与实施例 14 相同的方式制备感热记录介质材料。所得感热记录材料没有绿色的颜色,并且感觉不到与白色的差别。

[0343] [ 比较例 3]

[0344] 除了将感热显色层用涂布溶液改变为比较例 1 中制备的感热显色层用涂布溶液之外,以与实施例 14 相同的方式制备感热记录介质材料。所得感热记录材料具有绿色的颜色,并且光亮度降低。

[0345] 表 2

[0346]

	L*	a*	b*
实施例 14	91.5	-0.7	-0.1
实施例 15	91.9	-0.5	-0.1
实施例 16	91.9	-0.5	-0.2
比较例 3	90.4	-1.5	0.5

[0347] 工业适用性

[0348] 本发明的感热记录材料还被用作传真、计算机打印机、自动售票机、测量记录仪、

户外使用的便携式终端等的输出介质。

[0349] 本申请是以在日本提交的专利申请 2009-91569 为基础的,该专利申请 2009-91569 的内容全部结合在此。

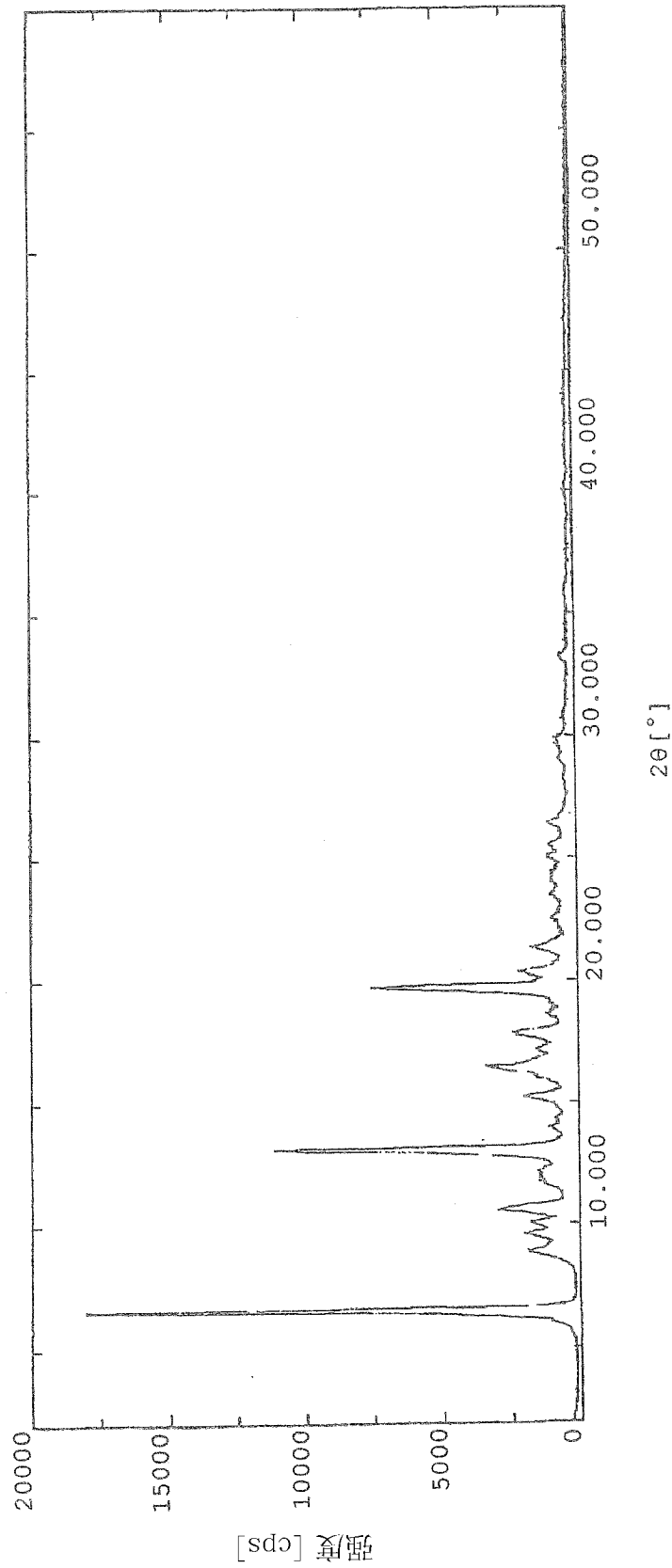


图 1

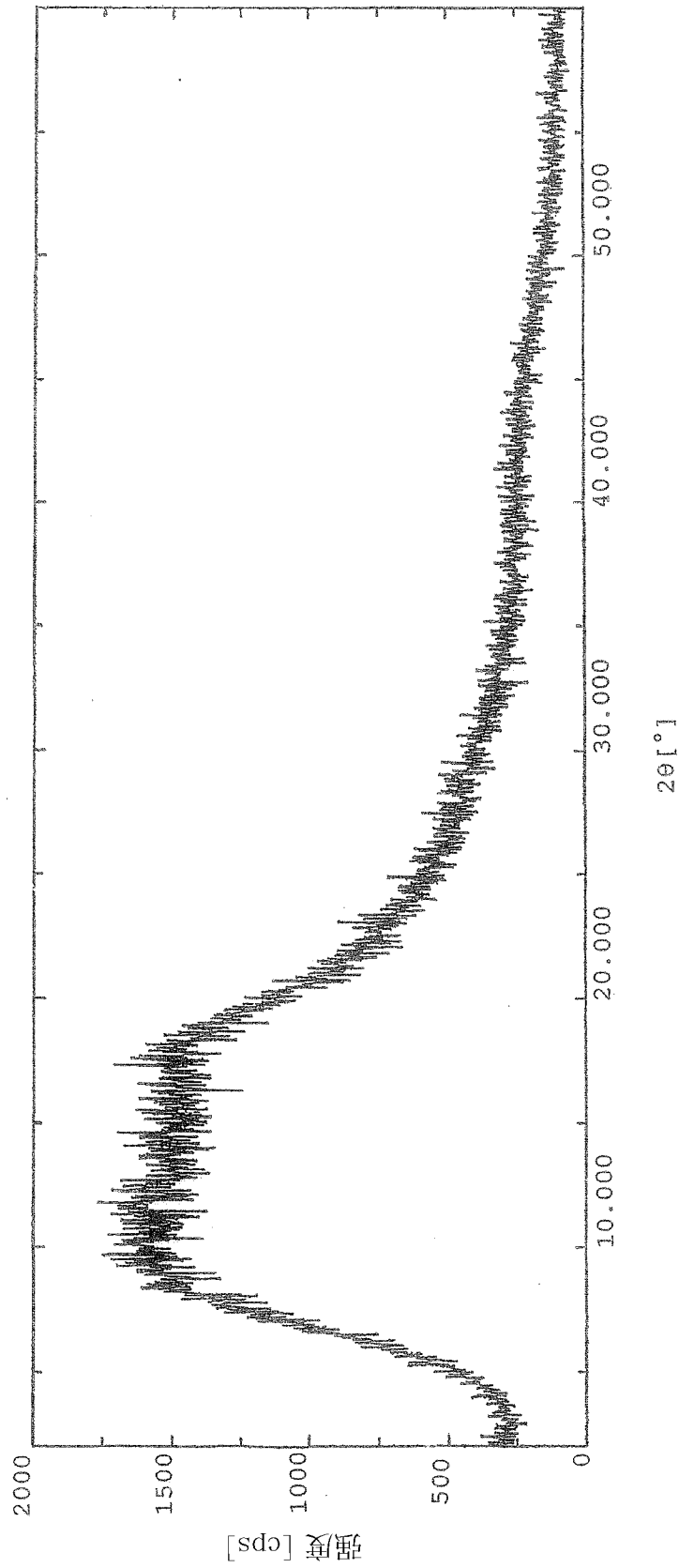


图 2

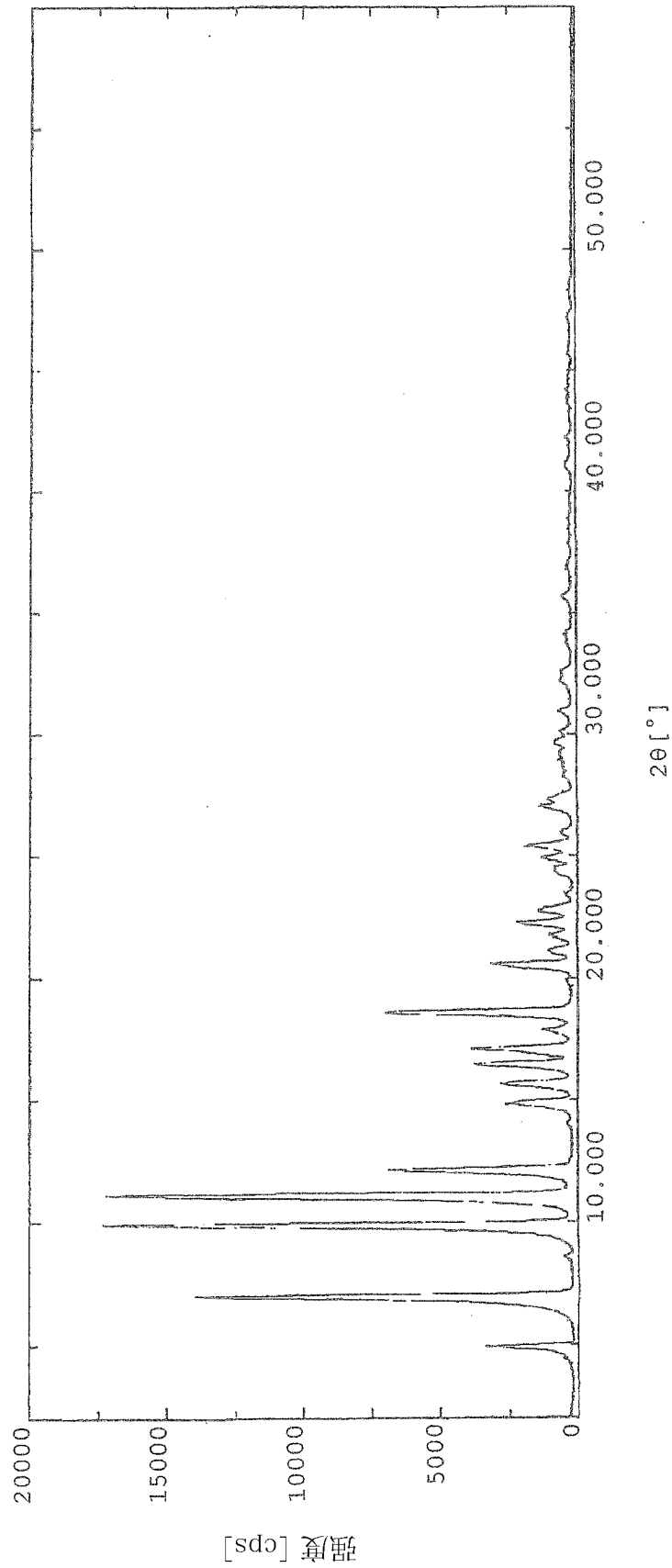


图 3