



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 275 867**

(51) Int. Cl.:
B41M 5/30 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02730827 .9**

(86) Fecha de presentación : **31.05.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1413452**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2004**

(54) Título: **Un material de registro térmico.**

(30) Prioridad: **28.06.2001 JP 2001-197200**
02.07.2001 JP 2001-201202
24.08.2001 JP 2001-254209
24.08.2001 JP 2001-254210

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

(73) Titular/es: **FUJIFILM Corporation**
26-30, Nishiazabu 2-chome
Minato-ku, Tokyo, JP

(72) Inventor/es: **Iwasaki, Masayuki;**
Watanabe, Tsutomu y
Mitsuo, Hirofumi

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un material de registro térmico.

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un material de registro térmico y, en particular, a un material de registro térmico que supone una reducida carga para el ambiente, que posee una alta sensibilidad y que es superior en cuanto al velado del fondo, la capacidad de conservación de la imagen, la resistencia a tintas de chorro de tinta, la resistencia química y que tiene capacidad de adaptación a la impresión por chorro de tinta. Asimismo, la invención se refiere a un material de registro térmico y, en particular, a un material de grabado térmico que posee una alta sensibilidad y que es superior en cuanto al velado del fondo, la capacidad de conservación de la imagen, la resistencia química, las características de ajuste del cabezal térmico (como por ejemplo la adhesión de escoria al cabezal térmico y las propiedades de abrasión del cabezal térmico) y la resistencia a tintas de chorro de tinta. Por otra parte, la invención se refiere a un material de registro térmico y, en particular, a un material de registro térmico que tiene una densidad de color alta y que es superior en cuanto al velado del fondo, la capacidad de conservación de la imagen y la resistencia química y que está provisto de la capacidad de adaptación al registro por chorro de tinta, así como la capacidad de adaptación a la escoria del cabezal.

Descripción de la técnica relacionada

Dado que los materiales de registro térmicos son relativamente económicos, y que los instrumentos de registro de los mismos son compactos y no requieren mantenimiento, está muy extendido el uso de materiales de registro térmicos. Y, con el fin de mejorar la densidad de color y la capacidad de conservación de la imagen de los materiales de registro térmicos se está llevando a cabo de manera extensiva no solamente el desarrollo de tintes incoloros donadores de electrones y compuestos aceptadores de electrones, sino también el estudio acerca de la estructura de capa de materiales de registro térmicos.

En los últimos años, la competencia en las ventas de papel termosensible se ha intensificado y existe la demanda de que los materiales de registro térmicos posean funciones superiores que los puedan diferenciar de las funciones convencionales. Por consiguiente, se están estudiando de manera exhaustiva los materiales de registro térmicos con respecto a la densidad del color, la capacidad de conservación de la imagen y similares.

En los materiales de registro térmicos convencionales, está muy extendido el uso de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A ó BPA) como compuesto aceptador de electrones contra los tintes incoloros donadores de electrones que se vayan a utilizar. No obstante, no se han alcanzado propiedades satisfactorias desde el punto de vista de la sensibilidad, el velado del fondo, la capacidad de conservación de la imagen, etc.

Por otra parte, en JP-B N° 4-20792 se describe que los materiales de registro en los que se utiliza sulfamoílfenol sustituido en N o sufamoílnaftol sustituido en N como compuesto aceptador de electrones mejoran en cuanto a la densidad de imagen, la estabilidad de imagen, el coste, etc. de los materiales de registro (termosensibles o sensibles a la presión). No obstante, queda espacio para otras mejoras en la densidad de imagen y la capacidad de conservación de imagen.

En los últimos años, en virtud de una mayor concienciación sobre el entorno, se está elevando la demanda de materiales de registro térmicos en los que se utiliza un soporte compuesto principalmente de pulpa de papel residual (el llamado papel "reciclado"). No obstante, cuando se utiliza como soporte papel reciclado, empeoran el velado del fondo y la capacidad de conservación de la imagen, y no siempre se han conseguido materiales de registro térmicos satisfactorios. En particular, cuando se utiliza el BPA que se ha mencionado como agente de revelado del color en el papel generado, empeoran el velado del fondo y la capacidad de conservación de la imagen.

Como materiales de registro térmicos con el uso de papel reciclado, en JP-A- N° 3-140287 se describe un material de registro térmico en el que se utiliza un agente de revelado de color a base de fenol (incluyendo agentes de revelado del color a base de bisfenol), un agente de revelado de color a base de sulfona, o un agente de revelado de color a base de ácido hidroxibenzoico, en el que se utiliza papel reciclado que tiene un valor de 8% o más medido mediante un sensor de homogeneidad superficial de tipo reflexión regular en condiciones de presión de 20 kg/cm² en lo que se refiere a la superficie del papel original, mejorando de este modo la sensibilidad de registro sin generar manchas en el fondo, con el resultado de la posibilidad de hacer que se corresponda con máquinas de velocidad super alta. No obstante, dicho material de registro térmico no es satisfactorio en la capacidad de conservación de la imagen.

En JP-A N° 4-21486 se describe un material de registro térmico que tiene un comportamiento de re-revelado del color bueno (propiedades de revelado del color después de la conservación) incluso cuando se utiliza papel reciclado como soporte, en el que se utiliza bis(4-hidroxifenil)acetato-n-butilo, 4-hidroxí-4-isopropoxi-difenilsulfona, 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol) o N,N'-difenil tiourea como agente de revelado del color. No obstante, el material de registro térmico descrito en este documento de patente no es satisfactorio en el velado del fondo y la capacidad de conservación de imagen.

Por otra parte, en los últimos años, se ha extendido el uso de impresiones por chorro de tinta como aplicaciones de salida de ordenadores personales, siendo corriente además que las oficinas y lugares por el estilo, ocurra que las superficies de registro de los materiales de registro por chorro de tinta y las de los materiales de registro térmicos se amontonen. Se dan problemas de velado de la porción del fondo del material de registro térmico y una reducción de la densidad de las porciones de imagen en los materiales de registro térmicos convencionales, cuando se pone en contacto la superficie de registro del material de registro térmico con la superficie de registro del material de registro por chorro de tinta, ya que los materiales de registro térmicos convencionales no tienen suficiente resistencia contra las tintas de chorro de tinta.

Por otra parte, cuando se registra la información a todo color sobre materiales de registro térmicos, frecuentemente se emplea el registro con el uso de tintas de chorro tinta. Cuando se lleva a cabo la impresión de chorro de tinta sobre materiales de registro térmicos, puede ocurrir que los colores de las tintas no se reproduzcan con precisión, y que no aparezcan colores vivos, teniendo ello como resultado que los colores resulten apagados. Y, cuando se lleva a cabo el registro por chorro de tinta sobre el material de registro térmico descrito en JP-B N° 4-20792, existe el problema de que los colores quedan apagados y negruzcos.

En US 4.585.483 se describe un material de registro que contiene un tinte incoloro donador de electrones y un compuesto aceptador de electrones. La base puede ser papel, una lámina plástica o papel recubierto con resina.

En JP 2000-247038 se describe un material de registro térmico que comprende una capa de registro térmica que contiene un tinte incoloro donador de electrones, un compuesto aceptador de electrones representado mediante una fórmula específica y un polialcohol vinílico que tiene un grado de saponificación de 88% como máximo.

Finalmente, en EP 0.992.363 A1 se describe un material de registro termosensible que comprende un soporte que tiene formado encima una o más capas de registro termosensibles, incluyendo dichas capas un tinte incoloro donador de electrones, un compuesto aceptador de electrones y un agente de absorción de rayos ultravioleta. Entre los ejemplos de soporte se incluyen papel sin pulpa de madera, papel neutro, papel ácido, papel regenerado, papel recubierto, papel estratificado con resina de poliolefina, papel sintético, película de poliéster, películas derivadas de celulosa, película de poliestireno o película de poliolefina.

Compendio de la invención

Teniendo en cuenta los problemas que se han mencionado, se ha realizado la presente invención. Un primer objeto de la presente invención es proporcionar un material de registro térmico en el que se emplea, como soporte, el llamado papel reciclado compuesto principalmente de pulpa de papel residual, que tiene una alta sensibilidad, presenta menos velado del fondo y es superior en cuanto a la capacidad de conservación de las porciones de imagen, con resistencia contra las tintas de chorro de tinta y sustancias químicas y con capacidad de adaptación a la impresión por chorro de tinta.

Un segundo objeto de la invención consiste en proporcionar un material de registro térmico que tiene una alta sensibilidad, un menor velado del fondo y que es superior en la capacidad de conservación de las porciones de imagen, con resistencia contra las tintas para chorro de tinta y a las sustancias químicas y que presenta buenas características de ajuste para el cabezal térmico (por ejemplo la adherencia de escoria al cabezal térmico y las propiedades de abrasión del cabezal térmico).

Un tercer objeto de la invención consiste en proporcionar un material de registro térmico que tiene una alta densidad del color, un menor velado del fondo y que es superior en la capacidad de conservación de las porciones de imagen con resistencia química de las porciones de imagen y las porciones del fondo, y que está provisto de la capacidad de adaptación al registro por chorro de tinta, así como la adaptación a la escoria del cabezal.

Estos objetos se alcanzan proporcionando los siguientes materiales de registro térmicos.

Un primer modo de realización de la invención proporciona un material de registro térmico que comprende un soporte y una capa de revelado del color termosensible dispuesta sobre el soporte, conteniendo la capa de revelado del color termosensible un tinte incoloro donador de electrones y un compuesto aceptador de electrones, conteniendo la capa de revelado del color termosensible 4-hidroxibencenosulfona anilida como compuesto aceptador de electrones y conteniendo el soporte pulpa de papel residual como componente principal del mismo.

Un segundo modo de realización de la invención proporciona el material de registro térmico del primer modo de realización, conteniendo la capa de revelado del color termosensible además un pigmento básico.

Un tercer modo de realización de la invención proporciona el material de registro térmico del segundo modo de realización, siendo el pigmento básico al menos un pigmento seleccionado del grupo que consiste en carbonato cálcico con forma de erizo (bur), hidróxido de aluminio, carbonato de magnesio básico y óxido de magnesio.

Un cuarto modo de realización de la invención proporciona el material de registro térmico del primer modo de realización, conteniendo la capa de revelado de color termosensible al menos un compuesto seleccionado entre 2-

ES 2 275 867 T3

anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-amilaminofluorano y 2-anilino-3-metil-6-[N-etil-N-p-bencil]aminofluorano como tinte incoloro donador de electrones.

5 Un quinto modo de realización de la invención proporciona el material de registro térmico del cuarto modo de realización, teniendo el soporte un pH de la superficie del papel de 6 a 9.

10 Un sexto modo de realización de la invención proporciona un material de registro térmico que comprende un soporte y una capa de revelado del color termosensible dispuesta sobre el soporte, conteniendo la capa de revelado de color termosensible un tinte incoloro donador de electrones y un compuesto aceptador de electrones, conteniendo la capa de revelado de color termosensible 4-hidroxibencenosulfona anilida como compuesto aceptador de electrones y conteniendo además al menos un carbonato cálcico de tipo calcita, sílice amorfa e hidróxido de aluminio como pigmento inorgánico.

15 Un séptimo modo de realización de la invención proporciona el material de registro térmico del sexto modo de realización, siendo el contenido del pigmento inorgánico de 50 a 250 partes en peso por cada 100 partes en peso del compuesto aceptador de electrones.

20 Un octavo modo de realización de la invención proporciona el material de registro térmico del sexto o séptimo modo de realización, teniendo el pigmento inorgánico un tamaño de partícula medio por volumen de 0,6 a 3,0 μm .

25 Un noveno modo de realización de la invención proporciona el material de registro térmico de uno de los modos de realización sexto a octavo, teniendo el soporte una capa de fondo que contiene caolín calcinado que tiene una absorbencia de aceite, tal como se define en JIS-K5101, de 70 a 80 mL/100 g, proporcionándose la capa de fondo mediante recubrimiento con cuchilla.

30 Un décimo modo de realización de la invención proporciona un material de registro térmico que comprende un soporte y una capa de revelado del color termosensible dispuesta sobre el soporte, conteniendo la capa de revelado del color termosensible un tinte incoloro donador de electrones y un compuesto aceptador de electrones, conteniendo la capa de revelado del color termosensible 4-hidroxibencenosulfona anilida como compuesto aceptador de electrones y al menos un compuesto seleccionado entre 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-amilaminofluorano y 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-p-bencil)aminofluorano como tinte incoloro donador de electrones; y la capa de revelado del color termosensible se forma mediante el uso de una dispersión de pigmento que tiene un pH de 7 a 10.

35 Un onceavo modo de realización de la invención proporciona el material de registro térmico del décimo modo de realización, seleccionándose el pigmento entre carbonato cálcico e hidróxido de aluminio.

Descripción detallada de la invención

40 A continuación, se describe el material de registro térmico de la presente invención en relación con el soporte y la capa de revelado de color termosensible en este orden.

1. Soporte

45 El soporte que se utiliza en los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención primero a quinto contiene pulpa de papel residual como componente principal. Es decir, el soporte se caracteriza porque la pulpa de papel residual constituye un 50% en peso o más del soporte.

La pulpa de papel residual se prepara generalmente a partir de una combinación de las siguientes tres etapas.

50 [1] *Disgregación*

Se trata el papel residual mediante una fuerza mecánica y con sustancias químicas con un pulpador y se suelta en una forma fibrosa, y se elimina la tinta de impresión de las fibras.

55 [2] *Eliminación del polvo*

Se eliminan las materias extrañas (como por ejemplo plásticos) y el polvo contenido en el papel residual.

60 [3] *Destintado*

Se separan las tintas de impresión de las fibras y se extraen del sistema por flotación o limpiado.

65 El blanqueado puede llevarse a cabo de manera simultánea a la etapa de destintado o en una etapa distinta, cuando sea necesario.

Utilizando un 100% en peso del papel residual obtenido de esta forma o una mezcla de papel residual y menos de un 50% en peso de pulpa virgen, se forma un material de registro térmico según el método habitual.

ES 2 275 867 T3

Como soporte mencionado, se utiliza un soporte que tiene una homogeneidad de la superficie, según se define en JIS-P8119, de 100 segundos o más, preferiblemente 150 segundos o más desde el punto de vista de la reproducibilidad de los puntos.

- 5 Por otra parte, en los materiales de registro térmicos de los modos de realización cuarto y quinto, es preferible desde el punto de vista de la sensibilidad, el velado del fondo y la capacidad de conservación de la imagen, que la superficie del soporte tenga un pH de la superficie del papel de 6 a 9.

- 10 Como soporte utilizado en los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención sexto a onceavo, se puede utilizar un soporte conocido convencionalmente. Entre los ejemplos concretos de los mismos se incluyen un soporte de papel como, por ejemplo, un papel de calidad fina, un papel de recubrimiento como, por ejemplo, un papel que esta recubierto con una resina o pigmento, un papel estratificado con resina, un papel original con capa de fondo provisto con una capa de fondo, papel sintético y películas plásticas. Desde el punto de vista de las características de ajuste del cabezal térmico, es preferible un papel original con capa de fondo que tenga una capa de fondo, siendo particularmente preferible un papel original de capa de fondo que tenga una capa de fondo que contenga un pigmento absorbente de aceite utilizando una revestidora de cuchilla.

- 15 Como soporte en los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención sexto a noveno, es preferible un soporte que tenga una homogeneidad de la superficie, tal como se define en JIS-P8119, de 300 segundos o más, desde el punto de vista de la reproducibilidad de los puntos.

- 20 Tal como se ha descrito anteriormente, es preferible que el soporte que se utilice en los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención sexto a noveno tenga una capa de fondo. Preferiblemente, la capa de fondo está provista sobre un soporte que tiene un tamaño Stoeckigt de 5 segundos o más, y consiste en un pigmento y un aglutinante como componentes principales.

- 25 Como soporte en los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención décimo y onceavo, es preferible un soporte que tenga una homogeneidad de la superficie, tal como se define en JIS-P8119, comprendida dentro del intervalo de 300 segundos a 500 segundos desde el punto de vista de la reproducibilidad de los puntos.

- 30 Por otra parte, el soporte utilizado en la invención puede estar provisto con una capa de fondo. Cuando se proporciona la capa de fondo sobre el soporte, es preferible proporcionar una capa de fondo que consiste en pigmento como componente principal sobre el soporte. Como pigmento, se pueden utilizar todos los pigmentos orgánicos o inorgánicos generales, si bien son preferibles en particular los pigmentos que tienen una absorbencia de aceite, tal como se define en JIS-K5105, de 40 mL/100 mL/100 g (cc/100 g) o más. Entre los ejemplos específicos se incluyen carbonato cálcico, sulfato de bario, hidróxido de aluminio, caolín, caolín calcinado, sílice amorfa y polvos de resina de urea-formalina. Entre ellos es especialmente preferible caolín calcinado con una absorbencia de aceite, tal como se ha definido anteriormente, de 70 mL/100 g a 80 mL/100 g. En los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención cuarto y quinto, es especialmente preferible caolín calcinado con una absorbencia de aceite, tal como se ha definido anteriormente, de 70 mL/100 g o más.

Cuando se aplica el pigmento sobre el soporte, el contenido de pigmento es 2 g/m² o más, preferiblemente 4 g/m² o más, siendo particularmente preferible de 7 g/m² a 12 g/m².

- 45 Como aglutinante utilizado en la capa de fondo, se pueden enumerar polímeros hidrosolubles y aglutinantes acuosos. Estos materiales pueden utilizarse en solitario o como una mezcla de dos o más de ellos.

- 50 Entre los ejemplos de polímeros hidrosolubles se incluyen almidón, polialcohol vinílico, poliacrilamida, alcohol carboximetílico, metil celulosa y caseína.

Los aglutinantes acuosos son generalmente latices de caucho sintéticos o emulsiones de resina sintética, incluyéndose entre sus ejemplos látex de caucho de estireno-butadieno, un látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno, un látex de caucho de acrilato de metilo-butadieno y una emulsión de acetato de vinilo.

- 55 La cantidad del aglutinante utilizado es de 3 a 100% en peso, preferiblemente de 5 a 50% en peso, siendo particularmente preferible de 8 a 15% en peso en función del pigmento que se añade a la capa de fondo. Por otra parte, se puede añadir a la capa de fondo ceras, agentes para prevenir la decoloración, agentes tensioactivos, etc.

- 60 Para la aplicación de la capa de fondo, se pueden utilizar los métodos de aplicación conocidos. Entre los métodos concretos que se pueden utilizar se incluyen una revestidora de rasqueta neumática, una revestidora de transferencia, una revestidora de cuchilla, una revestidora de grabado, una revestidora de o similares. Entre ellos, es preferible el método en el que se utiliza una revestidora de cuchilla. Por otra parte, la capa de fondo puede ser sometida a un proceso de alisado, como por ejemplo calandrado, si es necesario.

- 65 El método en el que se utiliza una revestidora de cuchilla no se limita únicamente a los métodos de recubrimiento en los que se utiliza una revestidora de tipo bisel o ventilación, sino que incluye también recubrimiento de cuchilla de transmisión y recubrimiento de doble tela. Por otra parte, el método de recubrimiento no se limita solamente a una revestidora que trabaja fuera de la formación (off-machine), sino también una revestidora que trabaja en la mesa de

formación (on machine) instalada en la máquina de fabricación del papel. Para obtener una homogeneidad superior superior y unas propiedades superficiales impartiendo fluidez durante el recubrimiento con cuchilla, se puede añadir carboximetil celulosa con un grado de esterificación de 0,6 a 0,8 y un peso molecular de peso medio de 20.000 a 200.000 en una cantidad de 1 a 5% en peso, preferiblemente de 1 a 3% en peso en función del pigmento a la solución de recubrimiento para la capa de fondo.

La cantidad de recubrimiento de la capa de fondo no está limitada en particular, pero normalmente consiste en 2 g/m² o más, preferiblemente 4 g/m² o más, siendo particularmente preferible de 7 g/m² a 12 g/m² con arreglo a las características del material de registro térmico.

2. Capa de revelado del color termosensible

Tinte incoloro donador de electrones

En los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención primero a quinto, es preferible que la capa de revelado del color termosensible que se vaya a formar sobre el soporte contenga al menos un tinte incoloro donador de electrones y un compuesto aceptador de electrones y que contenga además un sensibilizador, un pigmento y un estabilizante de imagen.

Entre los tintes incoloros donadores de electrones en los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención primero a tercero, se pueden enumerar los siguientes compuestos, si bien no debe interpretarse con ello que la invención quede limitada a ellos.

Entre los ejemplos de tintes incoloros donadores de electrones que se revelan en negro se incluyen 3-di(n-butilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 2-anilino-3-metil-6-N-etil-N-sec-butilaminofluorano, 3-di(n-pentilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-isoamil-N-etilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-n-hexil-N-etilamino) (-6-metil-7-anilino fluorano, 3-[N-(3-etoxipropil)-N-etilamino]6-metil-7-anilino fluorano, 3-di(n-butilamino)-7-(2-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-7-(2-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-ciclohexil-N-metilamino)-6-metil-7-anilino fluorano.

Entre ellos, son preferibles 3-di(n-butilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 2-anilino-3-metil-6-N-etil-N-sec-butilaminofluorano y 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano desde el punto de vista del velado del fondo de las proporciones sin imagen.

La cantidad de recubrimiento del tinte incoloro donador de electrones es preferiblemente de 0,1 a 1,0 g/m², siendo más preferible de 0,2 a 0,5 g/m² desde el punto de vista de la densidad del color y la densidad de velado del fondo.

En los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención cuarto y quinto, cuando está contenido al menos un compuesto seleccionado entre 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-amilaminofluorano y 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-p-bencil)aminofluorano como tinte incoloro donador de electrones, incluso un material de registro térmico en el que el soporte está compuesto principalmente de pulpa de papel residual presenta efectos como el de ser superior en sensibilidad, presentar menos velado del fondo y ser superior en la capacidad de conservación de las porciones de imagen, en la resistencia química y en la adaptabilidad a la impresión por chorro de tinta.

En la invención, cuando se utilizan conjuntamente los tintes incoloros donadores de electrones conocidos mencionados, el contenido en al menos un compuesto seleccionado entre 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-amilaminofluorano y 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-p-bencil)aminofluorano con arreglo a la invención es preferiblemente 50% en peso o más, siendo particularmente preferible 70% en peso o más en el total de tintes incoloros donadores de electrones.

En los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención sexto a noveno, la capa de revelado del color termosensible que se forma sobre el soporte contiene al menos un tinte incoloro donador de electrones, un compuesto aceptador de electrones y un pigmento inorgánico y puede contener además un sensibilizador y un estabilizante de imagen.

En los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención sexto a noveno, es preferible que el tinte incoloro donador de electrones sea al menos un compuesto seleccionado entre 2-anilino-3-metil-6-dietilaminofluorano, 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-isoamilamino) fluorano y 2-anilino-3-metil-5-(N-etil-N-propilamino) fluorano. Estos compuestos se pueden utilizar en solitario o como una mezcla de dos o más de ellos.

Al utilizar al menos un compuesto seleccionado entre 2-anilino-3-metil-6-dietilaminofluorano, 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-isoamilamino) fluorano y 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-propilamino) fluorano como tinte incoloro donador de electrones, se hace posible mejorar la capacidad de conservación de las porciones de imagen y la resistencia química.

Otros ejemplos de tintes incoloros donadores de electrones incluyen, además de los compuestos mencionados, 3-di(N-butilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 2-anilino-3-metil-6-N-etil-N-sec-butilaminofluorano, 3-di(n-pentilamino)-

ES 2 275 867 T3

6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-n-hexil-N-etilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-[N-(3-etoxipropil)-N-etilamino]-6-metil-7-anilino fluorano, 3-di(n-butilamino)-7-(2-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-7-(2-cloroanilino) fluorano, y 3-(N-ciclohexil-N-metilamino)-6-metil-7-anilino fluorano. Por otra parte, estos compuestos pueden utilizarse en solitario o como una mezcla de dos o más de ellos.

5

La cantidad de recubrimiento del tinte incoloro donador de electrones es preferiblemente la comprendida entre 0,1 y 1,0 g/m², más preferiblemente entre 0,2 a 0,5 g/m², desde el punto de vista de la densidad del color y la densidad de velado del fondo.

10 En los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención décimo y onceavo, la capa de revelado de color termosensible que se forma sobre el soporte contiene al menos un tinte incoloro donador de electrones y un compuesto aceptador de electrones y puede contener además un sensibilizador, un estabilizante de imagen y un agente de absorción de UV.

15 Los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención décimo y onceavo se caracterizan porque el tinte incoloro donador de electrones es al menos un compuesto seleccionado entre 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-amilaminofluorano y 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-p-bencil)aminofluorano. Estos compuestos se pueden utilizar en solitario o como una mezcla de dos o más de ellos.

20 Al utilizar al menos un compuesto seleccionado entre 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-amilaminofluorano y 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-p-bencil)aminofluorano como tinte incoloro donador de electrones, es posible mejorar aún más la densidad de color y la capacidad de conservación de las porciones de imagen.

25 Asimismo, siempre y cuando no se impidan los efectos de la invención, se pueden emplear otros tintes incoloros donadores de electrones distintos a los anteriores 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-amilaminofluorano y 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-p-bencil)aminofluorano conjuntamente como tinte incoloro donador de electrones.

30 Entre los ejemplos de otros tintes incoloros donadores de electrones conocidos que se pueden utilizar se incluyen 3-di(n-butilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 2-anilino-3-metil-6-N-etil-N-sec-butilaminofluorano, 3-di(n-pentilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-isoamil-N-etilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-n-hexil-N-etilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-[N-(3-etoxipropil)-N-etilamino]-6-metil-7-anilino fluorano, 3-di(n-butilamino)-7-(2-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-7-(2-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-ciclohexil-N-metilamino)-6-metil-7-anilino fluorano.

35 En la invención, cuando se utilizan conjuntamente los tintes incoloros donadores de electrones, el contenido de cualquiera de uno de los compuestos seleccionados entre 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-amilaminofluorano y 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-p-bencil)aminofluorano es preferiblemente 50% en peso o más, siendo particularmente preferible 90% en peso o más en el total de los tintes incoloros donadores de electrones.

Compuesto aceptador de electrones

45 El material de registro térmico de la invención se caracteriza por contener 4-hidroxibencenosulfona anilida como compuesto aceptador de electrones.

La cantidad del compuesto aceptador de electrones es preferiblemente de 50 a 400% en peso, siendo particularmente preferible de 10 a 300% en peso en función del tinte incoloro donador de electrones.

50

En la invención, siempre y cuando no se impida el efecto de la invención, se pueden utilizar conjuntamente otros compuestos aceptadores de electrones distintos a 4-hidroxibencenosulfona anilida como compuesto aceptador de electrones.

55 Se pueden seleccionar adecuadamente y utilizar compuestos aceptadores de electrones conocidos, si bien son particularmente preferibles los compuestos fenólicos o los derivados de ácido salicílico y sales de metal polivalente de los mismos desde el punto de vista de la inhibición del velado del fondo.

60 Entre los ejemplos de compuestos fenólicos se incluyen 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 4-t-butilfenol, 4-fenilfenol, 4-hidroxidifenoxido, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1'-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1'-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)-2-etilbutano, 4,4'-sec-isooctilideno difenol, 4,4'-sec-butilen difenol, 4-terc-octilfenol, 4-p-metilfenil fenol, 4,4'-metilciclohexiliden fenol, 4,4'-isopentiliden fenol, 4-hidroxi-4-isopropiloxidifenil sulfona, p-hidroxibenzoato de bencilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 2,4'-dihidroxidifenilsulfona, 2,4-bis(fenilsulfonil) fenol y N-(4-hidroxifenil)-p-toluen sulfonamida.

65

Entre los ejemplos de derivados de ácido salicílico se incluyen salicilato de 4-pentadecilo, salicilato de 3,5-di(α -metilbencilo), salicilato de 3,5-di(terc-octilo), salicilato de 5-octadecilo, salicilato de 5-(p- α -metilbencilfenil)etilo, salicilato de 3- α -metilbencil-5-terc-octilo, salicilato de 5-tetradecilo, salicilato de 4-hexiloxi, salicilato de 4-ciclohe-

ES 2 275 867 T3

xiloxi, salicilato de 4-deciloxi, salicilato de 4-dodeciloxi, salicilato de 4-pentadeciloxi, salicilato de 4-octadeciloxi y sus sales de zinc, aluminio, calcio, cobre y plomo.

5 En la invención, cuando se utilizan conjuntamente los compuestos aceptadores de electrones conocidos antes mencionados, el contenido de 4-hidroxibencenosulfona anilida con arreglo a la invención es preferiblemente 50% en peso o más, siendo particularmente preferible 70% en peso o más en el total de compuestos aceptadores de electrones.

10 En la invención, cuando se prepara una solución de recubrimiento para la capa de revelado de color termosensible, el tamaño de partícula del compuesto aceptador de electrones es preferiblemente $1,0\ \mu\text{m}$ o menos, siendo más preferible de $0,5$ a $0,7\ \mu\text{m}$ en lo que se refiere al tamaño de partícula de volumen medio. Cuando el tamaño de partícula de volumen medio excede $1,0\ \mu\text{m}$, es posible que se reduzca la densidad del color. El tamaño de partícula de volumen medio puede medirse fácilmente a través de un aparato de medida de distribución del tamaño de partícula de tipo difracción por láser (como por ejemplo LA500 (marca registrada) fabricado por Horiba Ltd.), etc.

15 *Sensibilizador*

El material de registro térmico de la invención contiene preferiblemente al menos un compuesto seleccionado entre 2-benciloxinaftaleno, oxalato de dimetilbencilo, m-terfenilo, éter tolfílico de etilen glicol, p-bencilbifenilo y 1,2-difenoximetilbenceno como sensibilizador en la capa de revelado de color termosensible. Gracias al contenido en
20 dicho sensibilizador se hace posible potenciar la sensibilidad en mayor grado.

El contenido de sensibilizador es preferiblemente de 75 a 200 partes en peso, más preferiblemente de 100 a 150 partes en peso por cada 100 partes en peso de 4-hidroxibencenosulfona anilida como compuesto aceptador de electrones. Cuando el contenido del sensibilizador entra dentro del intervalo de 75 a 200 partes en peso, no solamente
25 es mayor el efecto de potenciación de la sensibilidad, sino que también es buena la capacidad de conservación de la imagen.

Siempre y cuando no se entorpezcan los efectos de la invención, se pueden utilizar conjuntamente otros sensibilizadores distintos a los sensibilizadores que se han mencionado en la capa de revelado de color termosensible según la
30 invención. Cuando están contenidos otros sensibilizadores, el contenido del sensibilizador mencionado es preferiblemente 50% en peso o más, más preferiblemente 70% en peso o más del total de sensibilizadores.

Entre los ejemplos de otros sensibilizadores se incluyen monoamidas alifáticas, estearilurea, p-bencilfenilo, di (2-metilfenoxi)etano, di(2-metoxi-fenoxi)etano, éter β -naftol-(p-metilbencílico), éter α -naftilbencílico, éter 1,4-butanodiol-p-metilfenílico, éter 1,4-butanodiol-p-isopropilfenílico, éter 1,4-butanodiol-p-terc-octilfenílico, 1-fenoxi-2-(4-etilfenoxi)etano, 1-fenoxi-2-(clorofenoxi)etano, éter 1,4-butanodiolfenílico, éter dietilen glicol bis(4-metoxifenílico), m-terfenilo, éter bencílico de oxalato de metilo, 1,2-difenoximetilbenceno, 1,2-bis(3-metilfenoxi)etano y 1,4-bis(fenoximetil)benceno.

40 *Pigmento*

En los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención primero a quinto, es preferible que esté contenido un pigmento en la capa de registro térmica. Como pigmento, se puede utilizar al menos uno entre sílice amorfa, carbonato cálcico de sistema cúbico, carbonato cálcico (de tipo calcita) de forma de erizo, hidróxido de
45 aluminio, caolín, carbonato de magnesio y óxido de magnesio. Entre ellos, es preferible el uso de los pigmentos básicos como, por ejemplo, carbonato cálcico, hidróxido de aluminio, carbonato de magnesio básico y óxido de magnesio desde el punto de vista de obtener materiales de registro térmicos que tengan un menor velado del fondo. Por otra parte, para controlar las propiedades de abrasión del cabezal térmico, son preferibles los pigmentos con una dureza de Mohs de 3 o menos. El término "dureza de Mohs" tal como se utiliza aquí se refiere a "Dureza de Mohs" tal como se describe en la página 616 de *Eiwa Purasuchikku Kogyo Jiten* (Diccionario de la Industria del plástico inglés-japonés), 5ª ed. (Noburu Ogawa, publicado por Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd.). Entre los ejemplos de pigmentos básicos que tienen una dureza de Mohs de 3 o inferior se incluyen hidróxido de aluminio y carbonato cálcico, entre otros.

Entre los pigmentos de carbonato cálcico, es preferible el carbamato cálcico de tipo calcita (carbonato cálcico de forma de erizo) desde el punto de vista de la densidad del color por registro con cabezal térmico.
55

El carbonato cálcico (de tipo calcita) con forma de erizo tiene un tamaño de partícula de 1 a $3\ \mu\text{m}$. Por otra parte, el caolín tiene preferiblemente un tamaño de partícula de 1 a $3\ \mu\text{m}$. Otros pigmentos como hidróxido de aluminio tienen preferiblemente un tamaño de partícula medio en el intervalo de $0,3$ a $1,5\ \mu\text{m}$, más preferiblemente de $0,5$ a $0,9\ \mu\text{m}$.
60

Cuando se utiliza carbonato de magnesio básico u óxido de magnesio mezclados con otro pigmento, es preferible desde el punto de vista del velado del fondo. En tal caso, el contenido de carbonato de magnesio básico u óxido de magnesio es preferiblemente de 3 a 50% en peso, siendo particularmente preferible de 5 a 30% en peso en el total de los pigmentos.
65

En la invención, la cantidad de pigmento utilizada es preferiblemente de 50 a 1000% en peso, más preferiblemente de 100 a 500% en peso en función del tinte incoloro donador de electrones.

ES 2 275 867 T3

Pigmento inorgánico

La capa de revelado del color termosensible con arreglo a los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención sexto a noveno se caracteriza por un contenido de al menos uno entre carbonato cálcico de tipo calcita, sílice amorfa e hidróxido de aluminio como pigmento inorgánico.

El contenido de pigmento inorgánico es preferiblemente de 50 a 250 partes en peso, más preferiblemente de 70 a 170 partes en peso, siendo particularmente preferible de 90 a 140 partes en peso por cada 100 partes en peso del compuesto aceptador de electrones desde el punto de vista de la densidad del color y la adhesión de escoria al cabezal térmico.

El tamaño de partícula del pigmento inorgánico es preferiblemente de 0,6 a 2,5 μm , más preferiblemente de 0,8 a 2,0 μm , siendo particularmente preferible de 1,0 a 1,6 μm en lo que se refiere al tamaño de partícula de volumen medio desde el punto de vista de la densidad del color y la adhesión de escoria al cabezal térmico.

Por lo general, el carbonato cálcico ligero incluye formas cristalinas como calcita, aragonita y vaterita. No obstante, es preferible desde el punto de vista de la absorción y la dureza utilizar carbonato cálcico ligero del tipo calcita como pigmento inorgánico con arreglo a la invención, teniendo el carbonato cálcico ligero de tipo calcita preferiblemente una forma de partícula como por ejemplo forma de huso o forma de escalenoédrica.

Como proceso de fabricación del carbonato cálcico ligero del tipo calcita, se pueden emplear los procesos de fabricación conocidos.

Por otra parte, siempre y cuando no se impidan los efectos de la invención, se pueden emplear conjuntamente otros pigmentos inorgánicos distintos a los descritos. Entre los ejemplos de pigmentos inorgánicos distintos a carbonato cálcico ligero de tipo calcita se incluyen carbonato cálcico, sulfato de bario, litopona, agalmatolita, caolín, caolín calcinado y sílice amorfa. Cuando se utiliza conjuntamente el pigmento inorgánico según la invención con otros pigmentos inorgánicos como los mencionados, es preferible una relación (v/peso) (relación del peso total (v) del pigmento inorgánico de la invención al peso total (w) del otro pigmento inorgánico mencionado) de 100/0 a 60/40, más preferiblemente de 100/0 a 80/20.

La capa de revelado del color termosensible con arreglo a los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención décimo y onceavo se caracterizan porque se forman mediante el uso de una dispersión de pigmento que tiene un pH de 7 a 10. Al utilizar el pigmento cuya dispersión tiene un pH de 7 a 10, el velado del fondo de los materiales de registro térmicos presenta mejores propiedades. Cuando el pH es inferior a 7, el velado del fondo es alto, mientras que si excede 10, descende la sensibilidad y, por lo tanto, no es preferible.

El pigmento es preferiblemente al menos un pigmento seleccionado entre carbonato cálcico, hidróxido de aluminio y caolín. Es particularmente preferible desde el punto de vista de la absorción y la dureza, el uso de carbonato cálcico ligero de tipo calcita como pigmento inorgánico con arreglo a la invención, teniendo el carbonato cálcico ligero de tipo calcita preferiblemente una forma de partícula como por ejemplo forma de huso o forma escalenoédrica.

Como proceso de fabricación del carbonato cálcico ligero de tipo calcita, se pueden emplear los procesos de fabricación conocidos.

El contenido de pigmento inorgánico es preferiblemente de 50 a 250 parte en peso, más preferiblemente de 70 a 170 partes en peso, siendo particularmente preferible de 90 a 140 partes en peso por cada 100 partes en peso del compuesto aceptador de electrones desde el punto de vista de la densidad del color y la adhesión de escoria al cabezal térmico.

El tamaño de partícula del pigmento inorgánico es preferiblemente de 0,6 a 2,5 μm , más preferiblemente de 0,8 a 2,0 μm , siendo particularmente preferible de 1,0 a 1,6 μm en lo que se refiere al tamaño de partícula de volumen medio desde el punto de vista de la densidad de color y la adhesión de escoria al cabezal térmico.

Estabilizante de imagen

Por otra parte, es posible mejorar más la capacidad de conservación de las porciones de imagen incluyendo un estabilizante de imagen en la capa de revelado del color termosensible.

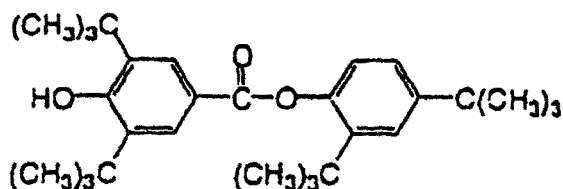
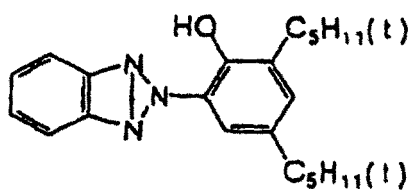
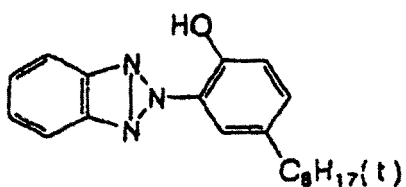
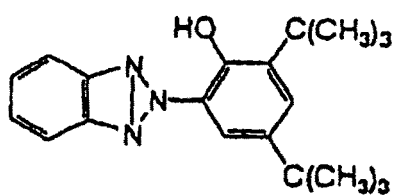
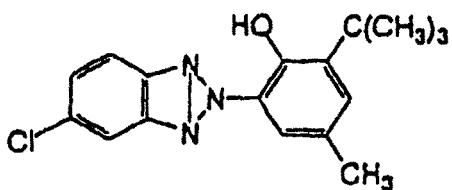
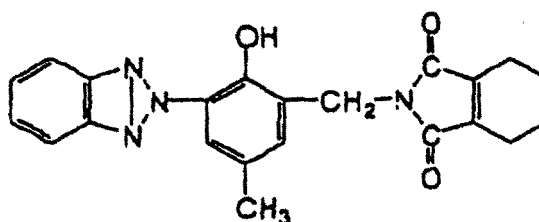
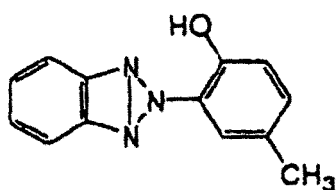
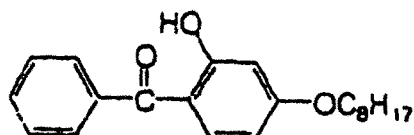
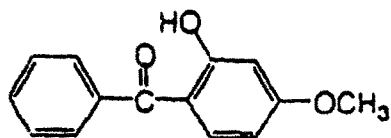
La cantidad del estabilizante de imagen que se utilice es preferiblemente de 10 a 100 partes en peso, más preferiblemente de 30 a 60 partes en peso por cada 100 partes en peso del tinte incoloro donador de electrones. Cuando la cantidad del estabilizante de imagen que se utilice es menos de 10 partes en peso, no se consiguen los efectos deseados de velado del fondo y capacidad de conservación de la imagen, mientras que cuando excede las 100 partes en peso, el aumento de los efectos es reducido.

Como estabilizante de imagen, son eficaces los compuestos de fenol, especialmente los compuestos de fenol impedido. Entre los ejemplos se incluyen 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(2-etil-4-hidroxi-5-ciclohexilfenil)butano, 1,1,3-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)butano, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butil-

fenil)propano, 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-etilfenol), 4,4'-butiliden-bis(6-terc-butil-3-metilfenol) y 4,4'-tio-bis(3-metil-6-terc-butilfenol).

En los materiales de registro térmicos de los modos de realización de la invención décimo a onceavo, la capa de revelado de color termosensible puede incluir además un agente de absorción de UV.

A continuación, se dan ejemplos de agentes de absorción de UV.



En la invención, la dispersión del tinte incoloro donador de electrones, el compuesto aceptador de electrones, el sensibilizador, etc., se puede llevar a cabo en un aglutinante hidrosoluble. El aglutinante hidrosoluble que se utilice en este caso es preferiblemente un compuesto que se disuelve en una cantidad de 5% en peso o más en agua a 25°C.

Entre los ejemplos específicos de aglutinante hidrosoluble se incluyen polialcohol vinílico, metil celulosa, carboximetil celulosa, almidones (incluyendo almidones modificados), gelatina, goma arábica, caseína y productos de saponificación de copolímero de estireno-anhídrido maleico.

El aglutinante se utiliza no solamente durante la dispersión, sino también con fines de potenciar la resistencia de la película de recubrimiento de la capa de revelado de color termosensible. Para alcanzar este propósito, se pueden utilizar conjuntamente aglutinantes a base de látex de polímero sintético como por ejemplo copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de acrilato de metilo-butadieno y cloruro de polivinilideno,

El tinte incoloro donador de electrones, el compuesto aceptador de electrones, el sensibilidad, etc. mencionados se dispersan simultáneamente o por separado con un mecanismo de agitación o un pulverizador, como por ejemplo un molino de bolas, una molidora, y un molino de arena, y se preparan como solución de recubrimiento. En la solución de recubrimiento, se pueden incluir además jabones metálicos, ceras, agentes tensioactivos, antiestáticos, agentes de absorción de UV, agentes antiespumantes, tintes fluorescentes, etc., cuando son necesarios.

Entre los ejemplos de jabones metálicos se incluyen sales metálicas de ácido graso superior como, por ejemplo, estearato de zinc, estearato de potasio y estearato de aluminio.

Entre los ejemplos de ceras se incluyen cera de parafina, cera microcristalina, cera de carnauba, metilol estearamida, cera de polietileno, cera de poliestireno y ceras a base de amida de ácido graso. Estas ceras se pueden utilizar en solitario o como una mezcla. Entre los ejemplos de agentes tensioactivos se incluyen sales de metal alcalino o sales de amonio de ácidos alquilbencenosulfónicos, sales de metal alcalino a base de ácido sulfosuccínico y agentes tensioactivos que contienen flúor.

En el material de registro térmico de la invención, para impartir capacidad de adaptación al registro por chorro de tinta, resulta eficaz el uso de un polímero catiónico. Se puede añadir el polímero catiónico a cualquier capa de registro térmico y la capa protectora. Entre los ejemplos de polímeros catiónicos se incluyen polietilenimina, polidialilamina, polialilamina, cloruro de polidialildimetilamonio, cloruro de polimetacrilofloxietyl β -hidroxietildimetilamonio, hidrocloreto de polialilamina, resinas de poliamida-poliamina, almidones catiónicos, condensados de dicianodiamida-formalina, polímeros de sal de dimetil 2-hidroxiopropilamonio, poliamidinas y polivinilaminas.

Se mezclan estos materiales y después se aplican sobre el soporte. El método de aplicación no está limitado en particular, sino que se aplica la mezcla utilizando por ejemplo, una revestidora de rasqueta neumática, una revestidora de transferencia, una revestidora de cuchilla, o una revestidora de cortina, se seca y se somete a un proceso de alisado por calandrado, y a continuación se pone en uso. Es particularmente preferible en la invención el método en el que se utiliza una revestidora de cortina.

Por otra parte, la cantidad de revestimiento de la capa de revelado de color termosensible no está limitada, aunque normalmente está comprendida preferiblemente entre aproximadamente 2 y 7 g/m² por peso en seco.

Asimismo, el material de registro térmico de la invención tiene preferiblemente un índice de retención de la imagen de 65% o más. El índice de retención de la imagen se expresa según el índice de densidad de imagen de una imagen después de su almacenamiento en una atmósfera a 60°C y a una humedad relativa de 20% durante 24 horas en relación con la densidad de imagen medida inmediatamente después de la impresión mediante un densitómetro de reflexión Macbeth (por ejemplo, RD-918).

$$\text{Índice de retención de imagen} = \left[\frac{\text{(densidad de imagen tras almacenamiento en las condiciones descritas)}}{\text{(densidad de imagen inmediatamente después de la impresión)}} \right] \times 100$$

Se puede proporcionar una capa protectora sobre la capa de revelado del color termosensible, si es necesario. La capa protectora puede contener polvos finos orgánicos o inorgánicos, aglutinantes, agentes tensioactivos, sustancias termoplásticas, etc. Entre los ejemplos de polvos finos se incluyen polvos finos inorgánicos como carbonato cálcico, sílice, óxido de zinc, óxido de titanio, hidróxido de aluminio, hidróxido de zinc, sulfato de bario, arcilla, talco y calcio o sílice tratados superficialmente; y polvos finos orgánicos como resinas de urea-formalina, copolímeros de estireno/ácido metacrílico y poliestireno.

Entre los ejemplos de aglutinantes que se pueden utilizar en la capa protectora se incluyen polialcohol vínfico, polialcohol vínfico modificado con carboxi, copolímeros de acetato de vinilo-acrilamida, polialcohol vínfico modificado con silicio, almidones, almidones modificados, metil celulosa, carboximetil celulosa, hidroximetil celulosa, gelatinas, goma arábica, caseína, hidrolizados de copolímero de estireno-ácido maleico, derivados de poli(acrilamida), polivinil pirrolidona y látices como látex de caucho de estireno-butadieno, un látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno, un látex de caucho de acrilato de metilo-butadieno y una emulsión de acetato de vinilo.

Por otra parte, es posible añadir un agente impermeable al agua que se reticule con el componente aglutinante en la capa protectora para mejorar aún más la capacidad de conservación de la capa de registro térmico. Entre los ejemplos de agente impermeable al agua se incluyen condensados de inicio hidrosolubles como N-metilolurea, N-metilolmelamina y urea-formalina; compuestos de dialdehído como glioxal y glutaraldehído; agentes de reticulación inorgánicos como ácido bórico, borax y sílice coloidal; y epiclorohidrina de polimida.

ES 2 275 867 T3

Ejemplos

La presente invención quedará descrita específicamente a continuación haciendo referencia a los siguientes ejemplos, si bien no deberá interpretarse que la invención queda limitada con ellos. Por otra parte, todas las partes y porcentajes son partes en peso y el % en peso, a no ser que se indique de otro modo.

Se midió el tamaño de partícula medio utilizando LA500 (marca registrada, fabricado por Horiba, Ltd.).

Ejemplo 1

Preparación de solución de recubrimiento para la capa de revelado del color termosensible

Preparación de solución A (tinte incoloro donador de electrones)

Empleando la siguiente composición, se obtuvo una dispersión que tenía un tamaño de partícula medio de 0,8 μm mediante un molino de bolas.

3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano	10 partes
Solución 2,5% de polialcohol vinílico (marca registrada: PVA-105 (grado de hidrólisis: 98,5% en moles, grado de polimerización: 500), fabricado por Kuraray Co., Ltd.).	50 partes

Preparación de solución B (compuesto aceptador de electrones)

Empleando la siguiente composición, se obtuvo una dispersión que tenía un tamaño de partícula medio de 0,8 μm con un molino de bolas.

4-hidroxibencenosulfona anilida:	20 partes
Solución 2,5% de polialcohol vinílico (marca registrada: PVA-105).	100 partes

Preparación de solución C (sensibilizador)

Empleando la siguiente composición, se obtuvo una dispersión con un tamaño de partícula medio de 0,8 μm con un molino de bolas.

2-benciloxinaftaleno:	20 partes
Solución 2,5% de polialcohol vinílico (marca registrada PVA-105)	100 partes

Preparación de solución D (pigmento)

Empleando la siguiente composición, se obtuvo una dispersión de pigmento con un tamaño de partícula medio de 2,0 μm con un molino de bolas.

Sílice amorfa (marca registrada: MUZUKASIL P-832, fabricado por Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.):	20 partes
Poliacrilato sódico	1 parte
Agua	80 partes

Se obtuvo una solución de la capa de registro térmica mezclando 60 partes de la solución A, 120 partes de la solución B, 120 partes de la solución C, 101 partes de la solución D, 15 partes de una dispersión al 30% de estearato de zinc, 15 partes de una solución de cera de parafina (30%) y 4 partes de dodecibencenosulfonato sódico (25%).

Preparación de solución de recubrimiento para la capa de fondo

Empleando los siguientes componentes, se llevaron a cabo el agitado y mezclado con un disolvente para obtener una dispersión.

Caolín calcinado (absorbencia de aceite: 75 mL/100 g):	100 partes
Hexametafosfato sódico	1 parte
Agua destilada:	110 partes

ES 2 275 867 T3

Se añadieron a la dispersión resultante 20 partes de SBR (látex de caucho de estireno-butadieno) y 25 partes de almidón oxidado (25%) para obtener una solución de recubrimiento para la capa de fondo.

Preparación del material de registro térmico

5 Se aplicó la solución de recubrimiento resultante para la capa de fondo sobre una lámina de papel reciclado (peso base: 50 g/m²) compuesto de 70% de pulpa de papel residual y 30% de LBKP y con una homogeneidad superficial, tal como se define en JIS-P8119, de 170 segundos, a una la cantidad de recubrimiento (tras el secado) de 8 g/m², mediante una revestidora de cuchilla, para formar una capa de fondo, que se secó a continuación y fue sometida a un tratamiento de calandrado para preparar una lámina de papel original con capa de fondo. A continuación, se aplicó la solución de recubrimiento anterior para el material de registro térmico sobre la capa de fondo en una cantidad de recubrimiento (tras el secado) de 4 g/m² mediante una revestidora de cortina, se secó y después se sometió a un tratamiento de calandrado para obtener el material de registro térmico del ejemplo 1.

15 Ejemplo 2

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo 2 del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que la sílice amorfa utilizada en la solución D del ejemplo 1 fue sustituida por 40 partes de carbonato cálcico de sistema cúbico (marca registrada: BRILLIANT 15, fabricado por Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd. dureza de Mohs: 3).

20 Ejemplo 3

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo 3 del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que la sílice amorfa utilizada en la solución D del ejemplo 1 fue sustituida por 40 partes de hidróxido de aluminio (marca registrada: HIGILITE H42, fabricado por Showa Denko K.K., tamaño de partícula medio: 1,0 µm, dureza de Mohs: 3).

Ejemplo 4

30 Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo 4 del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que la sílice amorfa utilizada en la solución D del ejemplo 1 fue sustituida por 40 partes de hidróxido de aluminio (marca registrada: C-3005, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., tamaño de partícula medio: 0,6 µm, dureza de Mohs: 3).

35 Ejemplo 5

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo 5 del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que la sílice amorfa utilizada en la solución D del ejemplo 1 fue sustituida por 40 partes de carbonato cálcico con forma de erizo (marca registrada: UNIBER 70, fabricado por Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd., tamaño de partícula medio: 1,5 µm, dureza de Mohs: 3).

Ejemplo 6

45 Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo 6 del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que la sílice amorfa utilizada en el ejemplo 1 fue sustituida por 30 partes de hidróxido de aluminio (marca registrada: C-3005, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., tamaño de partícula medio: 0,6 µm, dureza de Mohs: 3) y 10 partes de carbonato de magnesio básico (marca registrada: KINSEI, fabricado por Konoshima Chemical Kogyo Co, Ltd., tamaño de partícula medio: 0,6 µm).

50 Ejemplo 7

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo 7 del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que la sílice amorfa utilizada en el ejemplo 1 fue sustituida por 30 partes de hidróxido de aluminio (marca registrada: C-3005, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., tamaño de partícula medio: 0,6 µm, dureza de Mohs: 3) y 10 partes de óxido de magnesio (marca registrada: STARMAG M, fabricado por Konoshima Chemical Kogyo Co., Ltd. tamaño de partícula medio: 0,5 µm).

Ejemplo 8

60 Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo 8 del mismo modo que en el ejemplo 5, con la excepción de que la solución de recubrimiento para la capa de registro térmica del ejemplo 5 fue aplicada con una revestidora de cuchilla neumática.

Ejemplo comparativo 1

65 Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo comparativo 1 de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se sustituyó por bisfenol A la 4-hidroxibencenosulfona anilida de la solución B del ejemplo 1.

ES 2 275 867 T3

Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo comparativo 2 de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se sustituyó por p-bencilsulfamoyl fenol (es decir, N-bencil-4-hidroxibenceno-sulfonamida) la 4-hidroxibencenosulfona anilida utilizada en la solución B del ejemplo 1 tal como se describe en el ejemplo 2 de JP-B N° 4-20792.

Ejemplo de referencia 1

Se obtuvo el material de registro del ejemplo de referencia 1 de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó un papel de calidad fina compuesto de 50% de NBK y 50% de LBK y que tenía una homogeneidad superficial, tal como se define en JIS-P8119, de 170 segundos en lugar del papel reciclado del ejemplo comparativo 1.

En la tabla 1 se muestran los resultados de la evaluación en lo que se refiere a los materiales de registro térmicos obtenidos en los ejemplos 1 a 8, los ejemplos comparativos 1 y 2 y el ejemplo de referencia 1. En lo que se refiere a la tabla 1, se midieron la sensibilidad, el velado del fondo, la capacidad de conservación de la imagen y las propiedades de abrasión del cabezal térmico, así como la resistencia a las tintas de chorro de tinta del siguiente modo.

20 *Sensibilidad*

Se llevó a cabo la impresión utilizando un aparato de impresión termosensible que tenía un cabezal térmico (marca registrada: KJT-216-8MPD1, fabricado por Kyocera Corporation) y rodillos de presión de 100 kg/cm² inmediatamente antes del cabezal. Se llevó a cabo la impresión con una anchura de pulso de 1,5 ms en condiciones de un voltaje de cabezal de 24 V y una frecuencia de pulso de 10 ms, y se midió su densidad de impresión mediante un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918).

Velado del fondo

Se midió el fondo después de su almacenamiento en un entorno a 60°C durante 24 horas con un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918). Un valor numérico más bajo significa un mejor resultado.

Capacidad de conservación de imagen

Se midió la densidad de imagen después del almacenamiento en un entorno a 60°C durante 24 horas con un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918), y se calculó el índice de retención de la densidad de imagen del producto sin tratar. Un valor numérico más alto significa una mejor capacidad de conservación de imagen.

Propiedades de abrasión del cabezal térmico

Se imprimió un gráfico de ensayo con un índice de impresión de 20% sobre 1000 láminas de tamaño A4 utilizando un procesador de textos (marca comercial: TOSHIBA RUPO JV, fabricado por Toshiba Corporation). A continuación, se observó el nivel de abrasión del cabezal térmico en serie y se evaluó con arreglo a los siguientes criterios.

45 *Criterios*

A: No se observó una abrasión sustancial del cabezal térmico y no se observaron manchas o similares en las impresiones.

50 B: Se observó una ligera abrasión del cabezal térmico, pero no se observaron manchas blancas o similares sobre las impresiones.

C: El grado de abrasión del cabezal térmico fue alto, y se observaron sobre las impresiones defectos como manchas blancas.

55 *Resistencia a las tintas de chorro de tinta*

Se puso en contacto una imagen obtenida mediante impresión de alta calidad de imagen utilizando una impresora de chorro de tinta (marca registrada: MJ9130, fabricada por Seiko Epson Corporation) con la superficie de cada uno de los materiales de registro térmicos impresos de la misma manera que en el caso de la sensibilidad que se ha descrito, y después de su almacenamiento a 25°C durante 48 horas, se midió la densidad de imagen mediante un densitómetro Macbeth (RD-918). Se midió asimismo la densidad de imagen de un producto sin tratar. Se calculó el índice (índice de retención) de densidad de imagen del producto tratado del primero. Un valor numérico más alto significa una mejor resistencia contra las tintas de chorro de tinta.

65

TABLA 1

	Sensibilidad	Velado del fondo	Capacidad de conservación de imagen	Propiedades de abrasión de cabezal térmico	Resistencia a tintas de chorro de tinta
Ejemplo 1	1,23	0,10	88%	B	86%
Ejemplo 2	1,23	0,08	93%	A	91%
Ejemplo 3	1,23	0,08	91%	A	88%
Ejemplo 4	1,27	0,08	92%	A	90%
Ejemplo 5	1,26	0,08	91%	A	89%
Ejemplo 6	1,26	0,07	93%	A	91%
Ejemplo 7	1,25	0,07	91%	A	89%
Ejemplo 8	1,23	0,08	91%	A	89%
E.comp. 1	1,22	0,13	30%	B	37%
E.comp.2	1,10	0,10	65%	B	70%
E.ref. 1	1,22	0,10	70%	B	50%

Tal como se puede deducir de los resultados de la tabla 1, los materiales de registro térmicos obtenidos en los ejemplos de la invención resultaron materiales de registro térmicos superiores en cuanto a sensibilidad, velado del fondo y estabilidad en almacenamiento de las imágenes reveladas a color, a pesar de utilizar papel reciclado compuesto principalmente de pulpa de papel residual como soporte. Por otra parte, los materiales de registro térmicos de los ejemplos 1 a 8 tuvieron una reducida abrasión del cabezal térmico y resultaron superiores en cuanto a la resistencia a las tintas de chorro de tinta.

Por otra parte, cuando se utilizó bisfenol A como agente de revelado de color y papel reciclado como soporte, el velado del fondo y la capacidad de conservación de imagen resultaron considerablemente inferiores, y se observó abrasión del cabezal térmico. Por otra parte, en el ejemplo comparativo 2, en el que se utilizó un compuesto de sulfonamida diferente del compuesto de sulfonamida de la invención, no solamente la sensibilidad, el velado del fondo y la capacidad de conservación de la imagen fueron inferiores, sino que también se observó abrasión del cabezal térmico. Por otra parte, cuando se utilizó papel de calidad fina como soporte, en el caso en el que se utilizó bisfenol A como agente de revelado del color, la sensibilidad y la capacidad de conservación de la imagen fueron inferiores y se observó la abrasión del cabezal térmico. Por otra parte, los materiales de registro térmicos de los ejemplos comparativos 1 y 2 y el ejemplo de referencia 1 resultaron inferiores en cuanto a la resistencia a las tintas de chorro de tinta.

Ejemplo 9

Preparación de solución de recubrimiento para la capa de revelado de color termosensible

Preparación de solución E (tinte incoloro donador de electrones)

Empleando la siguiente composición, se obtuvo una dispersión que tenía un tamaño de partícula medio de $0,8 \mu\text{m}$ con un molino de bolas.

2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano:	10 partes
Solución 2,5% de polialcohol vinílico (marca registrada: PVA-105 (grado de hidrólisis: 98,5% en moles, grado de polimerización 500), fabricado por Kuraray Co., Ltd.):	50 partes

ES 2 275 867 T3

Preparación de la solución F (compuesto aceptador de electrones)

Empleando la siguiente composición, se obtuvo una dispersión que tenía un tamaño de partícula medio de 0,8 μm con un molino de bolas.

4-hidroxibencenosulfona anilida:	20 partes
Solución 2,5% de polialcohol vinílico (marca registrada PVA-105):	100 partes

Preparación de solución G (sensibilizador)

Empleando la siguiente composición, se obtuvo una dispersión que tenía un tamaño de partícula medio de 0,8 μm con un molino de bolas.

2-benciloxinaftaleno:	20 partes
Solución 2,5% de polialcohol vinílico (marca registrada: PVA-105):	100 partes

Preparación de solución H (pigmento)

Empleando la siguiente composición, se obtuvo una dispersión de pigmento que tenía tamaño de partícula medio de 2,0 μm con un molino de bolas.

Carbonato cálcico (marca registrada: UNIVER 70,	20 partes
fabricado por Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd.) Poliacrilato sódico:	1 parte
Agua:	80 partes

Se obtuvo una solución de la capa de registro térmica mezclando 60 partes de la solución E, 120 partes de la solución F, 120 partes de la solución G, 101 partes de la solución H, 15 partes de una dispersión al 30% de es-tearato de zinc, 15 partes de una solución de cera de parafina (30%) y 4 partes de dodecibencenosulfonato sódico (25%).

Preparación de una solución de recubrimiento para la capa de fondo

Empleando los siguientes componentes, se llevaron a cabo el agitado y el mezclado con un disolvedor para obtener una dispersión.

Caolín calcinado (absorbencia de aceite: 75/100 g):	100 partes
Hexametáfosfato sódico:	1 parte
Agua:	110 partes

Se añadieron a la dispersión resultante 20 partes de SBR (látex de caucho de estireno-butadieno) y 25 partes de almidón oxidado (25%) para obtener una solución de recubrimiento para la capa de fondo del soporte.

Preparación de material de registro térmico

Se aplicó la solución de recubrimiento resultante para la capa de fondo sobre una lámina de papel reciclado (peso base: 50 g/m²) compuesto de 70% de pulpa de papel residual y 30% de LBKP y que tenía un pH de la superficie del papel, según se midió utilizando un indicador de pH para la medida de la superficie del papel (fabricado por Kyoritsu Chemical-Check Lab., Corp.) de 6 y que tenía una homogeneidad superficial, tal como se define en JIS-P8119, de 170 segundos a una cantidad de recubrimiento (tras el secado) de 8 g/m², con una revestidora de cuchilla, para formar una capa de fondo que se secó a continuación y fue sometida a un tratamiento de calandrado para preparar una lámina del papel original con capa de fondo. A continuación, se aplicó la solución de recubrimiento para el material de registro térmico anterior sobre la capa de fondo a una cantidad de recubrimiento (tras el secado) de 4 g/m², con una revestidora de cortina, se secó y después se sometió a un tratamiento de calandrado para obtener un material de registro térmico del ejemplo 9.

Ejemplo 19

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo 10 de la misma manera que la del ejemplo 9, con la excepción de que se sustituyó el tinte donador de electrones (2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano) utilizado en la solución E del ejemplo 9 por 2-anilino-3-metil-6-di-n-amilaminofluorano (BLACK 305).

ES 2 275 867 T3

Ejemplo 11

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo 11 de la misma manera que en el ejemplo 9, con la excepción de que se sustituyó el tinte donador de electrones (2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano) utilizado en la solución E del ejemplo 9 por 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-p-bencil)aminofluorano.

Ejemplo 12

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo 12 de la misma manera que en el ejemplo 9, con la excepción de que se sustituyó el papel reciclado que tenía un pH de 6 utilizado en el ejemplo 9 por papel reciclado con un pH de 9.

Ejemplo 13

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo 13, de la misma manera que en el ejemplo 9, con la excepción de que se sustituyó el papel reciclado que tenía un pH de 6 utilizado en el ejemplo 9 por un papel reciclado que tenía un pH de 5.

Ejemplo 14

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo 14, de la misma manera que en el ejemplo 9, con la excepción de que se sustituyó el papel reciclado que tenía un pH de 6 utilizado en el ejemplo 9 por un papel reciclado que tenía un pH de 10.

Ejemplo comparativo 3

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo comparativo 3 de la misma manera que en el ejemplo 9, con la excepción de que se sustituyó la 4-hidroxibencenosulfona anilida utilizada como compuesto aceptador de electrones en la solución F del ejemplo 9 por bisfenol A.

Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo comparativo 4 de la misma manera que en el ejemplo 9, con la excepción de que se sustituyó la 4-hidroxibencenosulfona anilida utilizada como compuesto aceptador de electrones en la solución F del ejemplo 9 por N-bencil-4-hidroxibencenosulfonamida.

Ejemplo comparativo 5

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo comparativo 5 de la misma manera que en el ejemplo 9, con la excepción de que se sustituyó el 2-amino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano utilizado como tinte incoloro donador de electrones en la solución E del ejemplo 9 por 2-anilino-3-metil-6-(N-ciclohexil)-N-metilaminofluorano.

Ejemplo comparativo 6

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo comparativo 6 de la misma manera que en el ejemplo 9, con la excepción de que se sustituyó el 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano utilizado como tinte incoloro donador de electrones en la solución E del ejemplo 9 por 3-dimetilamino-6-metil-7-(m-toluidino)-fluorano.

Ejemplo comparativo 7

Se obtuvo el material de registro térmico del ejemplo comparativo 7 de la misma manera que en el ejemplo 9, con la excepción de que se utilizó el papel de calidad fina compuesto de 50% de NBKP y 50% de LBKP y que tenía un pH de la superficie del papel, tal como se midió empleando un indicador del pH para la medida de la superficie del papel (fabricado por Kyoritsu Chemical-Check Lab., Corp.) de 6, y que tenía una homogeneidad superficial, tal como se define en JIS-P8119, de 170 segundos, en lugar del papel reciclado compuesto de 70% de pulpa de papel residual y 30% de KBKP y que tenía un pH de la superficie del papel, medido mediante el empleo de un indicador de pH para la medida de la superficie del papel (fabricado por Kyoritsu Chemical-Check Lab., Corp.) de 6 y con una homogeneidad superficial, tal como se define en JIS-8119, de 170 segundos como el utilizado en el ejemplo comparativo 3.

En la tabla 2 se muestran los resultados de la evaluación en lo que se refiere a los materiales de registro térmicos obtenidos en los ejemplos 9 a 14, y los ejemplos comparativos 3 a 7. En lo que se refiere a la tabla 2, se evaluaron la sensibilidad, el velado de imagen, la conservación de imagen, la resistencia química y la capacidad de adaptación para impresión por chorro de tinta del siguiente modo.

Sensibilidad

Se llevó a cabo la impresión utilizando un aparato de impresión termosensible que tenía un cabezal térmico (marca registrada: KJT-216-8MPD1, fabricado por Kyocera Corporation) y rodillos de presión de 100 kg/cm² inmediatamente

ES 2 275 867 T3

antes del cabezal. Se llevó a cabo la impresión con una anchura de pulso de 1,5 ms en condiciones de un voltaje de cabezal de 24 V y una frecuencia de pulso de 10 ms, y se midió su densidad de impresión mediante un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918).

5 *Velado del fondo*

Se midió el fondo después de su almacenamiento en un entorno a 60°C durante 24 horas con un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918). Un valor numérico más bajo significa un mejor resultado.

10 *Capacidad de conservación de imagen*

Se midió la densidad de imagen después del almacenamiento en un entorno a 60°C durante 24 horas con un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918), y se calculó el índice de retención de la densidad de imagen del producto sin tratar. Un valor numérico más alto significa una mejor capacidad de conservación de imagen.

15 *Resistencia química*

Se imprimió cada uno de los materiales de registro térmicos en las mismas condiciones que en el caso de la sensibilidad antes descrito, y se llevó a cabo la escritura sobre las superficies de las porciones del fondo e impresa de los mismos utilizando una pluma fluorescente (marca registrada: ZEBRA FLUORESCENT PEN 2-PINK, fabricado por Zebra Co., Ltd.). Un día después de la escritura, se observaron a simple vista el estado de la generación de velado de fondo y la estabilidad de las porciones de imagen del material de registro térmico y se evaluaron con arreglo a los siguientes criterios.

25 *Criterios*

A: No se observó generación de velado y no se observaron cambios en las porciones de imagen.

B: Se observó una ligera generación de velado y se desvaneció ligeramente el color de las porciones de imagen.

30 C: Se observó una considerable generación de velado y se desvaneció sustancialmente el color de las porciones de imagen.

35 *Evaluación de capacidad de adaptación de tintes para chorro de tinta*

Se imprimió cada uno de los materiales de registro térmico con letras rojas en un modo superfino utilizando una impresora por chorro de tinta (marca registrada: MJ930 fabricada por Seiko Epson Corporation) y se evaluó el color (velado) de las letras con arreglo a los siguientes criterios.

40 *Criterios*

A: rojo intenso

B: Rojo apagado

45 C: Más negro que rojo.

50 (Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 275 867 T3

TABLA 2

	Sensibilidad	Velado del fondo	Capacidad conservación imagen	Resistencia química	Capacidad adaptación impresión chorro de tinta
Ejemplo 9	1,32	0,06	90%	A	A
Ejemplo 10	1,33	0,06	89%	A	A
Ejemplo 11	1,30	0,06	90%	A	A
Ejemplo 12	1,34	0,07	89%	A	A
Ejemplo 13	1,36	0,09	92%	A	A
Ejemplo 14	1,26	0,06	87%	A	A
Ej.comp.3	1,21	0,13	70%	C	C
Ej.comp.4	1,15	0,10	60%	A	C
Ej.comp.5	1,16	0,12	92%	A	A
Ej.comp.6	1,15	0,12	91%	A	A
Ej.comp.7	1,31	0,06	89%	A	A

Tal como se puede deducir de los resultados de la tabla 2, los materiales de registro térmicos obtenidos en los ejemplos de la invención consistieron en materiales de registro térmicos superiores en cuanto a la sensibilidad, velado del fondo y estabilidad de almacenamiento de las imágenes reveladas a color, a pesar de utilizar papel reciclado compuesto principalmente de pulpa de papel residual. Por otra parte, los materiales de registro térmicos de los ejemplos 9 a 14 fueron superiores en cuanto a la resistencia química y la capacidad de adaptación a la impresión por chorro de tinta (velado de chorro de tinta).

Por otra parte, cuando se utilizó bisfenol A como agente de revelado de color y se utilizó papel reciclado como soporte, el velado del fondo y la capacidad de conservación de la imagen resultaron considerablemente inferiores, y la resistencia química y la capacidad de adaptación para impresión por chorro de tinta fueron inferiores. Por otra parte, en el ejemplo comparativo 4, en el que se utilizó un compuesto de sulfonamida diferente al compuesto de sulfonamida de la invención, no solamente fueron inferiores la sensibilidad, el velado del fondo y la capacidad de conservación de imagen, sino que también se observó velado de chorro de tinta. Asimismo, los materiales de registro térmicos obtenidos en los ejemplos comparativos 5 y 6, en los que no se utilizó 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano, ni 2-anilino-3-metil-6-di-n-amilaminofluorano ni 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-p-bencil)aminofluorano, como tinte incoloro donador de electrones fueron considerablemente inferiores en el velado del fondo.

Por otra parte, los materiales de registro térmicos de la invención en los que se utilizó papel reciclado como soporte se mantuvieron comparables en cualquiera de los puntos de comprobación incluso con el material de registro térmico del ejemplo de referencia 1 con el uso de un papel de calidad fina como soporte.

Ejemplo 15

Formación de material de registro térmico

Preparación de solución de recubrimiento para la capa de revelado del color termosensible

Preparación de dispersión I)

Se mezclaron los componentes correspondientes indicados a continuación en un molino de arena con dispersión para obtener una dispersión I que tenía un tamaño de partícula medio de 0,6 μ m.

Composición de la dispersión I

2-anilino-3-metil-6-dietilaminofluorano (tinte incoloro donador de electrones	10 partes
Solución 2,5% de polialcohol vinílico (marca registrada: PVA-105, fabricado por Kuraray Co., Ltd.	50 partes

ES 2 275 867 T3

Preparación de dispersión J

Se mezclaron los componentes correspondientes que se indican a continuación en un molino de arena con dispersión para obtener una dispersión J que tenía un tamaño de partícula medio de 0,6 μm .

Composición de la dispersión J

4-hidroxibencenosulfona anilida (compuesto aceptador de electrones)	25 partes
Solución 2,5% de polialcohol vinílico (marca registrada: PVA-105, fabricado por Kuraray Co., Ltd):	100 partes

Preparación de dispersión K

Se mezclaron los componentes correspondientes que se indican a continuación en un molino de arena con dispersión para obtener la dispersión K que tenía un tamaño de partícula medio de 0,6 μm .

Composición de dispersión K

2-benciloxinaftalen (sensibilizador):	25 partes
Solución 2,5% de polialcohol vinílico (marca registrada PVA-105, fabricado por Kuraray Co., Ltd.)	100 partes

Preparación de dispersión de pigmento L

Se mezclaron los componentes correspondientes que se indican a continuación en un molino de arena con dispersión para obtener una dispersión de pigmento L con un tamaño de partícula medio de 1,2 μm .

Composición de dispersión de pigmento L

Carbonato cálcico ligero de tipo calcita (marca registrada UNIVER 70, fabricado por Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd.)	30 partes
Hexametafosfato sódico:	0,3 partes
Agua destilada:	40 partes

Se mezclaron los compuestos que presentaban la siguiente composición para obtener una solución de recubrimiento para la capa de revelado de color termosensible.

Composición de la solución de recubrimiento para la capa de revelado de color termosensible

Dispersión I:	60 partes
Dispersión J:	125 partes
Dispersión K:	125 partes
Dispersión de pigmento L:	70 partes
Dispersión 30% de estearato de zinc:	15 partes
Cera de parafina (30%):	15 partes
Dodecibencenosulfonato sódico (25%):	4 partes

Preparación de solución de recubrimiento para la capa de fondo de soporte

Se agitaron los componentes correspondientes que se indican a continuación y se mezclaron con un disolvente, a lo que se añadieron después 20 partes de SBR (látex de caucho de estireno-butadieno) y 25 partes de almidón oxidado (25%) para obtener una solución de recubrimiento para la capa de fondo del soporte.

Composición de la solución de recubrimiento para la capa de fondo del soporte

Caolín calcinado (absorbencia de aceite: 75 mL/100 g):	100 partes
Hexametafosfato sódico:	1 parte
Agua destilada:	110 partes

Preparación de material de registro térmico

Se aplicó la solución de recubrimiento obtenida de esta forma para la capa de fondo de soporte sobre una lámina de papel original de calidad fina que tenía un tamaño Stoeckigt de 10 segundos y un peso base de 50 g/m², a una cantidad

ES 2 275 867 T3

de recubrimiento (tras el secado) de 8 g/m², con una revestidora de cuchilla, se secó y después se sometió a un proceso de calandrado para preparar una capa de fondo. A continuación, se aplicó la solución de recubrimiento anterior para el material de registro térmico sobre la capa de fondo a una cantidad de recubrimiento (tras el secado) de 4 g/m² con una revestidora de cortina, seguido de secado. La superficie de la capa de revelado de color termosensible así formada fue sometida a un tratamiento de calandrado para obtener un material de registro térmico del ejemplo 15.

Ejemplo 16

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 16 de la misma manera que en el ejemplo 15, con la excepción de que el carbonato cálcico ligero del tipo calcita (UNIVER 70) de la dispersión de pigmento L del ejemplo 15 fue sustituido por carbonato cálcico de tipo calcita (marca registrada: TAMA PEARL, 121, fabricado por Okutama Kogyo Co., Ltd.).

Ejemplo 17

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 17 de la misma manera que en el ejemplo 15, con la excepción de que se sustituyó el carbonato cálcico ligero de tipo calcita (UNIVER 70) de la dispersión de pigmento L del ejemplo 15 por hidróxido de aluminio (marca registrada: HIGILITE H42, fabricado por Showa Denko K.K.).

Ejemplo 18

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 18 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se cambió la cantidad de la dispersión de pigmento L del ejemplo 15 de 70 partes a 35 partes.

Ejemplo 19

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 19 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se cambió la cantidad de la dispersión de pigmento L del ejemplo 15 de 70 partes a 140 partes.

Ejemplo 20

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 20 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se cambió la cantidad de la dispersión de pigmento L del ejemplo 15 de 70 partes a 17,5 partes.

Ejemplo 21

Se preparó un material del registro térmico con arreglo al ejemplo 21 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se cambió la cantidad de la dispersión de pigmento L del ejemplo 15 de 70 partes a 210 partes.

Ejemplo 22

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 22 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se cambió el tamaño de partícula medio de la dispersión L del ejemplo 15 de 1,2 µm a 2,2 µm.

Ejemplo 23

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 23 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se cambió el tamaño de partícula medio de la dispersión L del ejemplo 15 de 1,2 µm a 0,8 µm.

Ejemplo 24

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 24 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se cambió el tamaño de partícula medio de la dispersión L del ejemplo 15 de 1,2 µm a 0,5 µm.

Ejemplo 25

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 25 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se cambió el tamaño de partícula medio de la dispersión L en el ejemplo 15 de 1,2 µm a 3,0 µm.

Ejemplo 26

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 26 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que en el ejemplo 15 se aplicó la solución de recubrimiento que se indica a continuación para la capa de fondo del soporte sobre una lámina de papel original de calidad fina que tenía un tamaño Stoeckigt de 10 segundos y un peso base de 50 g/m² a una cantidad de recubrimiento (tras el secado) de 8 g/m² mediante una revestidora de rasqueta neumática en lugar de una revestidora de cuchilla, se secó y después se sometió a un tratamiento de calandrado, para preparar una lámina de papel original con capa de fondo.

ES 2 275 867 T3

Preparación de solución de recubrimiento para la capa de fondo del soporte

Se agitaron los componentes correspondientes que se indican a continuación, y se mezclaron con un disolvente, al que se añadieron después 20 partes de SBR (látex de caucho de estireno-butadieno) y 25 partes de almidón oxidado (25%) para obtener una solución de recubrimiento para la capa de fondo del soporte.

Composición de la solución de recubrimiento para la capa de fondo del soporte

10	Caolín calcinado (absorbencia de aceite: 75 mL/100 g):	100 partes
	Hexametáfosfato sódico:	1 parte
	Agua destilada:	314 partes

Ejemplo 27

15 Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 27 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que en el ejemplo 15, se aplicó la solución de recubrimiento para el material de registro térmico sobre la capa de fondo con una revestidora de rasqueta neumática en lugar de la revestidora de cortina.

20 Ejemplo 28

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 28 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se cambió el carbonato cálcico ligero de tipo calcita (UNIBER 70) de la dispersión de pigmento L del ejemplo 15 por caolín (marca registrada: KAOGLOSS, fabricado por Shiraishi Calcium Kaisha, Ltd.).

25 Ejemplo 29

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 29 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que en el ejemplo 15, antes de someter la capa de revelado de color termosensible formada a tratamiento de calandrado, se aplicó además la solución de recubrimiento para la capa protectora que se indica a continuación sobre la capa de revelado de color termosensible a una cantidad de recubrimiento (tras el secado) de 2 g/m² mediante una revestidora de cortina, y a continuación se secó para formar una capa protectora, seguido del tratamiento de calandrado de la superficie de la capa protectora.

35 *Preparación de solución de recubrimiento de la capa protectora*

En primer lugar, se dispersó la composición que se indica a continuación en un molino de arena para obtener una dispersión de pigmento que tenía un tamaño de partícula medio de 2 µm. A continuación, se añadieron 60 partes de agua a 200 partes de una solución acuosa al 15% de almidón fosfatado de urea (marca registrada: MS4600, fabricado por Nihon Shokuhinkako Co., Ltd.) y 200 partes de una solución acuosa al 15% de polialcohol vinílico (marca registrada: PVA-105, fabricado por Kuraray Co., Ltd.) con lo que se mezcló la dispersión de pigmento anterior. Se mezcló además la mezcla con 25 partes de una dispersión emulsionada de estearato de zinc que tenía un tamaño medio de partícula de 0,15 µm (marca registrada: HYDRIN F115, fabricado por Chukyo Yushi Co., Ltd.) y 125 partes de una solución acuosa al 2% de sal sódica de sulfosuccinato de 2-etilhexilo, para obtener una solución de recubrimiento para la capa protectora.

Composición de solución de recubrimiento para la capa protectora

50	Hidróxido de aluminio (tamaño de partícula medio: 1 µm) (marca registrada: HIGILITE H42, fabricado por Showa Denko K.K.):	40 partes
	Poliacrilato sódico:	1 parte
	Agua:	60 partes

55 Ejemplo 30

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 30 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se cambió el carbonato cálcico ligero de tipo calcita (UNIBER 70) de la dispersión de pigmento L del ejemplo 15 por sílice amorfa (marca registrada: MIZUKASIL P78A, fabricado por Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.).

Ejemplo 31

65 Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo 31 de la misma manera que en el ejemplo 30, a excepción de que en el ejemplo 30, se añadieron 30 partes de poliamina poliamida epíclorohidrina (nombre registrado: ARAFIX 2300, fabricado por Arakawa Chemical Industries, Ltd.).

Ejemplo comparativo 8

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo comparativo 8 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se cambió el carbonato cálcico ligero de tipo calcita (UNIBER 70) de la dispersión de pigmento L del ejemplo 15 por carbonato cálcico a base de aragonita (marca registrada: CALLITA SA, fabricado por Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd.).

Ejemplo comparativo 9

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo comparativo 9 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se cambió la 4-hidroxibencenosulfona anilida de la dispersión J del ejemplo 15 por 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A).

Ejemplo comparativo 10

Se preparó un material de registro térmico con arreglo al ejemplo comparativo 10 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se cambió la 4-hidroxibencenosulfona anilida de la dispersión J del ejemplo 15 por N-bencil-4-hidroxibencenosulfonamida (es decir, p-N-bencilsulfamoílfenol).

20 *Evaluación*

(1) *Sensibilidad*

Se imprimió cada uno de los materiales de registro térmicos obtenidos en los anteriores ejemplos 15 a 31 y ejemplos comparativos 8 a 10 utilizando un aparato de impresión termosensible que tenía un cabezal térmico (marca registrada: KJT-216-8MPD1, fabricado por Kyocera Corporation) y rodillos de presión de 100 kg/cm² inmediatamente anteriores al cabezal. Se llevó a cabo la impresión con una anchura de pulso de 12,5 ms en condiciones de un voltaje de cabezal de 24 V y una frecuencia de pulso de 10 ms, y se midió su densidad de impresión mediante un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918). En la tabla 3 se muestran los resultados.

(2) *Velado del fondo*

En lo que se refiere a los materiales de registro térmicos obtenidos en los anteriores ejemplos 15 a 31 y ejemplos comparativos 8 a 10, se midió el fondo después del almacenamiento en un entorno a 60°C y una humedad relativa de 20% durante 24 horas mediante un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918). En la tabla 3 se muestran los resultados. Un valor numérico bajo significa un mejor resultado.

(3) *Capacidad de conservación de imagen*

Se registró cada uno de los materiales de registro térmicos obtenidos en los anteriores ejemplos 15 a 31 y ejemplos comparativos 8 a 10 con una imagen utilizando el mismo aparato en las mismas condiciones que en el punto (1) anterior y, a continuación, se almacenaron en un entorno a 60°C y a una humedad relativa de 20% durante 24 horas. A continuación, se midió la densidad de imagen con un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918) y se calculó el índice de retención para la densidad de imagen de un producto sin tratar sobre el que se había registrado una imagen utilizando el mismo aparato y en las mismas condiciones que las indicadas en el punto (1) anterior aplicando la siguiente ecuación. En la tabla 3 se muestran los resultados. Un valor numérico más alto significa una mejor capacidad de conservación de la imagen.

Índice de retención de imagen (%) = [(Densidad de imagen después del almacenamiento en las condiciones indicadas)/(Densidad de imagen inmediatamente después de la impresión)] x100

(4) *Resistencia química*

Se realizó escritura sobre la superficie de cada uno de los materiales de registro térmicos obtenidos en los anteriores ejemplos 15 a 31 y ejemplos comparativos 8 a 10, utilizando una pluma fluorescente (marca registrada: ZEBRA FLUORESCENT PEN 2-PINK, fabricado por Zebra Co., Ltd). Un día después de la escritura, se observaron a simple vista el estado de generación de velado de fondo y la estabilidad de las porciones de imagen de cada uno de los materiales de registro térmicos y se evaluaron con arreglo a los siguientes criterios.

60 *Criterios*

A: No se observó la generación del velado y no se observaron cambios en las porciones de imagen.

65 B: Se observó una ligera generación de velado y el color de las porciones de imagen se desvaneció ligeramente.

C: Se observó una considerable generación de velado y se desvaneció sustancialmente el color de las porciones de imagen.

ES 2 275 867 T3

(5) Adherencia de escoria al cabezal térmico

Se imprimieron aproximadamente 100 m de cada uno de los materiales de registro térmico obtenidos en los anteriores ejemplos 15 a 31 y ejemplos comparativos 8 a 10 utilizando una máquina facsimile (marca registrada: SFX 85, fabricado por Sanyo Electric Co., Ltd.) y el Gráfico N° 3 de la Sociedad de Imagen de Japón como gráfico de ensayo. A continuación, se observó el estado de adhesión de escoria al cabezal térmico y se evaluó con arreglo a los siguientes criterios. En la tabla 3 se muestran los resultados.

Criterios

A: No se observó adhesión de escoria y no se encontraron manchas blancas o similares sobre las impresiones.

B: Hubo una ligera cantidad de adhesión de escoria y se encontraron manchas blancas y similares sobre las impresiones.

C: La cantidad de adhesión de escoria fue intermedia, y no se observaron manchas blancas y similares sobre las impresiones.

D: La cantidad de adhesión de escoria fue alta, y se observaron defectos como manchas blancas sobre las impresiones.

(6) Propiedades de abrasión del cabezal térmico

En lo que se refiere a cada uno de los materiales de registro térmicos obtenidos en los anteriores ejemplos 15 a 31 y ejemplos comparativos 8 a 10, se imprimió un gráfico de ensayo con índice de impresión de 20% sobre 1000 láminas de tamaño A4 utilizando un procesador de textos (marca registrada: TOSHIBA, RUPO JV, fabricado por Toshiba Corporation). A continuación, se observó el nivel de abrasión de un cabezal térmico en serie y se evaluó con arreglo a los siguientes criterios. En la tabla 3 se muestran los resultados.

Criterios

A: No se observó abrasión del cabezal térmico y tampoco se encontraron manchas blancas o similares sobre las impresiones.

B: No se observó sustancialmente abrasión del cabezal térmico y no se encontraron manchas blancas o similares sobre las impresiones.

C: Se observó una ligera abrasión del cabezal térmico, pero no se encontraron manchas blancas o similares sobre las impresiones.

D: El grado de abrasión del cabezal térmico fue alto, y se encontraron defectos como manchas blancas sobre las impresiones.

(7) Capacidad de adaptación para registro por chorro de tinta

Se imprimió una lámina en la que se habían impreso letras utilizando un procesador de textos (marca registrada: TOSHIBA RUPO JW-95JU, fabricado por Toshiba Corporation) con una impresora de chorro de tinta, y se registró el sangrado del registro por chorro de tinta y el desvanecimiento del color de las letras registradas mediante el procesador de textos con arreglo a los siguientes criterios.

Criterios

A: No se observó sangrado ni desvanecimiento del color y no hubo problema en la lectura.

B: Las letras quedaron ligeramente pálidas, pero no hubo problema en la lectura.

C: Las letras se desvanecieron, pero se podían leer.

D: Las letras se desvanecieron completamente y resultaron ilegibles.

(8) Resistencia a las tintas para chorro de tinta

Se puso en contacto una imagen obtenida por impresión de alta calidad de imagen utilizando una impresora de chorro de tinta (marca registrada: MJ930C, fabricado por Seiko Epson Corporation) con la superficie de cada uno de los materiales de registro térmicos impresos de la misma manera que en el caso de la sensibilidad que se ha descrito anteriormente y, después del almacenamiento a 25°C durante 48 horas, se midió la densidad de imagen mediante un densitómetro de reflexión de Macbeth (RD-918). Se midió también la densidad de imagen de un producto no tratado.

ES 2 275 867 T3

Se calculó el índice (índice de retención) de la densidad de imagen del producto tratado con respecto al anterior. Un valor numérico más alto significa una mejor resistencia frente a las tintas para chorro de tinta.

TABLA 3

	Sensibilidad	Velado del fondo	Capacidad de conservación de imagen (%)	Resistencia química
Ejemplo 15	1,31	0,09	93	A
Ejemplo 16	1,3	0,09	91	A
Ejemplo 17	1,32	0,10	88	A
Ejemplo 18	1,32	0,09	92	A
Ejemplo 19	1,29	0,08	87	A
Ejemplo 20	1,31	0,10	88	A
Ejemplo 21	1,28	0,09	84	A
Ejemplo 22	1,29	0,09	88	A
Ejemplo 23	1,31	0,09	89	A
Ejemplo 24	1,31	0,10	86	A
Ejemplo 25	1,28	0,09	83	A
Ejemplo 26	1,27	0,09	73	A
Ejemplo 27	1,28	0,10	84	A
Ejemplo 28	1,24	0,11	82	A
Ejemplo 29	1,26	0,10	98	A
Ejemplo 30	1,27	0,09	93	A
Ejemplo 31	1,25	0,09	94	A
Ej.comp.8	1,24	0,11	82	A
Ej.comp.9	1,22	0,10	70	C
Ej.comp.10	1,16	0,10	60	A

ES 2 275 867 T3

TABLA 3 (continuación)

	Escoria cabezal	Abrasión cabezal	Chorro de tinta	
			Adaptación a registro	Resistencia a tintas (%)
Ejemplo 15	B	B	B	90
Ejemplo 16	B	B	B	89
Ejemplo 17	B	B	B	85
Ejemplo 18	B	B	B	90
Ejemplo 19	B	B	B	89
Ejemplo 20	C	B	B	85
Ejemplo 21	B	B	B	80
Ejemplo 22	B	B	B	85
Ejemplo 23	C	B	B	84
Ejemplo 24	C	B	B	82
Ejemplo 25	B	B	B	80
Ejemplo 26	B	B	B	70
Ejemplo 27	C	B	B	80
Ejemplo 28	C	B	B	78
Ejemplo 29	A	B	B	95
Ejemplo 30	B	B	A	90
Ejemplo 31	B	B	A	91
Ej.comp.8	B	D	B	88
Ej.comp.9	B	B	B	40
Ej.comp.10	B	B	B	70

Tal como se puede deducir de la tabla 3, los materiales de registro térmico con arreglo a los ejemplos 15 a 31 resultaron buenos en cuanto a la sensibilidad, el velado del fondo, la capacidad de conservación de la imagen, la resistencia química, la adhesión de escoria al cabezal y la abrasión del cabezal. En particular, los materiales de registro térmicos en los que la cantidad del pigmento inorgánico utilizada fue de 50 a 250% en función del compuesto aceptador de electrones resultaron superiores en los comportamientos mencionados. Por otra parte, al comparar el ejemplo 15 y el ejemplo 26, cuando se aplicó la capa de fondo utilizando la revestidora de cuchilla, la estabilidad de imagen fue superior.

Por otra parte, los materiales de registro térmico con arreglo a los ejemplos comparativos 8 a 10 resultaron inferiores en cualquiera de los comportamientos mencionados. Especialmente, cuando se utilizó bisfenol A como compuesto aceptador de electrones, la capacidad de conservación de imagen resultó extremadamente baja.

ES 2 275 867 T3

Ejemplo 32

Formación de material de registro térmico

5 *Preparación de solución de recubrimiento para la capa de revelado de color termosensible*

Preparación de dispersión M (tinte incoloro donador de electrones)

10 Se mezclaron los componentes correspondientes que se indican a continuación en un molino de bolas al mismo tiempo que se dispersaba para obtener una dispersión M con un tamaño de partícula medio de 0,7 μm .

Composición de dispersión M

15	2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano:	10 partes
	Solución 2,5% de polialcohol vinílico (marca registrada: PVA-105, fabricado por Kuraray Co., Ltd):	50 partes

Preparación de dispersión N (compuesto aceptador de electrones)

20 Se mezclaron los componentes correspondientes que se indican a continuación en un molino de bolas al mismo tiempo que se dispersaba para obtener una dispersión N con un tamaño de partícula medio de 0,7 μm .

Composición de la dispersión N

25	4-hidroxibencenosulfona anilida:	20 partes
	Solución 2,5% de polialcohol vinílico (marca registrada: PVA-105, fabricado por Kuraray Co., Ltd.)	100 partes

30 *Preparación de dispersión O (sensibilizador)*

Se mezclaron los componentes correspondientes que se indican a continuación en un molino de bolas al mismo tiempo que se dispersaba para obtener una dispersión O con un tamaño de partícula medio de 0,7 μm .

35 *Composición de dispersión O*

40	2-benciloxinaftalen (sensibilizador):	20 partes
	Solución 2,5% de polialcohol vinílico (marca registrada: PVA-105, fabricado por Kuraray Co., Ltd.)	100 partes

Preparación de dispersión de pigmento P

45 Se mezclaron los componentes correspondientes que se indican a continuación en un molino de arena al mismo tiempo que se dispersaba para obtener una dispersión de pigmento P con un tamaño de partícula medio de 2,0 μm y un pH de 9,5.

Composición de dispersión de pigmento P

50	Carbonato cálcico ligero:	40 partes
	Poliacrilato sódico:	1 parte
	Agua:	60 partes

55 Se mezclaron compuestos con la composición que se indica a continuación para obtener una solución de recubrimiento para la capa de revelado de color termosensible.

Composición de solución de recubrimiento para la capa de revelado de color termosensible

60	Dispersión M:	60 partes
	Dispersión N:	120 partes
	Dispersión O:	120 partes
	Dispersión de pigmento P:	101 partes
65	Dispersión 30% de estearato de zinc:	15 partes
	Cera de parafina (30%)	15 partes
	Dodecibencenosulfonato sódico (25%):	4 partes

ES 2 275 867 T3

Preparación de solución de recubrimiento para la capa de fondo del soporte

Se agitaron y mezclaron los componentes correspondientes que se indican a continuación con un disolventador para obtener una dispersión.

Caolín calcinado (absorbencia de aceite: 75 mL/100 g):	100 partes
hexametafosfato sódico:	1 parte
Agua:	110 partes

Se añadieron a la dispersión resultante 20 partes de SBR (látex de caucho de estireno-butadieno) y 25 partes de almidón oxidado (25%) para obtener una solución de recubrimiento para la capa de fondo del soporte.

Preparación de material de registro térmico

Se aplicó la solución de recubrimiento obtenida de este modo para la capa de fondo del soporte sobre una lámina de papel de calidad fina que tenía una homogeneidad superficial con arreglo a JIS-P8119 de 150 segundos, a una cantidad de recubrimiento (tras el secado) de 8 g/m², mediante una revestidora de cuchilla, para formar una capa de fondo. Al proporcionar la capa de fondo, el soporte tenía una homogeneidad superficial, con arreglo a JIS-P8119, de 350 segundos. A continuación, se aplicó la solución de recubrimiento anterior para el material de registro térmico sobre la capa de fondo, a una cantidad de recubrimiento (tras el secado) de 4 g/m², mediante una revestidora de cortina, seguido de secado. Se sometió la superficie de la capa de revelado de color termosensible así formada a tratamiento de calandrado para obtener un material de registro térmico según el ejemplo 32.

Ejemplo 33

Se preparó el material de registro térmico del ejemplo 33 de la misma manera que la del ejemplo 32, a excepción de que se cambió el 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano de la composición de la dispersión M del ejemplo 32 por 2-anilino-3-metil-6-d-n-amilaminofluorano.

Ejemplo 34

Se preparó el material de registro térmico del ejemplo 34 de la misma manera que la del ejemplo 32, a excepción de que se cambió el 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano de la composición de la dispersión M del ejemplo 32 por 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-p-bencil)aminofluorano.

Ejemplo 35

Se preparó el material de registro térmico del ejemplo 35 de la misma manera que la del ejemplo 32, a excepción de que se cambió el carbonato cálcico ligero de la composición de la dispersión de pigmento P del ejemplo 32 por hidróxido de aluminio (marca registrada: HIGILIGE H42, fabricado por Showa Denko K.K.) y que se cambió el pH de la dispersión a 9,1.

Ejemplo 36

Se preparó el material de registro térmico del ejemplo 36 de la misma manera que la del ejemplo 32, a excepción de que se cambió el carbonato cálcico ligero de la composición de la dispersión de pigmento P del ejemplo 32 por caolín (marca registrada: KAOGLOSS, fabricado por Shiraishi Calcium Kaisha, Ltd.) y que se cambió el pH de la dispersión a 7.

Ejemplo 37

Se preparó el material de registro térmico del ejemplo 37 de la misma manera que la del ejemplo 32, a excepción de que se cambió el carbonato cálcico ligero de la composición de la dispersión de pigmento P del ejemplo 32 por sílice (marca registrada: MIZUKASIL P526, fabricado por Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.) y que se cambió el pH de la dispersión a 6,5.

Ejemplo comparativo 11

Se preparó el material de registro térmico del ejemplo comparativo 11 de la misma manera que la del ejemplo 32, a excepción de que se cambió la 4-hidroxibencenosulfona anilida de la composición de la dispersión N del ejemplo 32 por bisfenol A.

ES 2 275 867 T3

Ejemplo comparativo 12

Se preparó el material de registro térmico del ejemplo comparativo 12 de la misma manera que la del ejemplo 32, a excepción de que se cambió la 4-hidroxibencenosulfona anilida de la composición de la dispersión N del ejemplo 32 por N-bencil-4-hidroxibencenosulfonamida.

Ejemplo comparativo 13

Se preparó el material de registro térmico del ejemplo comparativo 13 de la misma manera que la del ejemplo 32, a excepción de que se cambió el 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano de la composición de la dispersión M del ejemplo 32 por 2-anilino-3-metil-6-(N-ciclohexil-N-metil)aminofluorano.

Ejemplo comparativo 14

Se preparó el material de registro térmico del ejemplo 14 de la misma manera que la del ejemplo 32, a excepción de que se cambió el 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano de la composición de la dispersión M del ejemplo 32 por 3-dimetil-amino-6-metil-7-(m-toluidino)-fluorano.

Ejemplo comparativo 15

Se preparó el material de registro térmico del ejemplo comparativo 15 de la misma manera que la del ejemplo 32, a excepción de que no se utilizó el carbonato cálcico ligero de la composición de la dispersión de pigmento P del ejemplo 32.

25 Evaluación del material de registro térmico

Se evaluó cada uno de los materiales de registro térmico de los ejemplos 32 a 37 y los ejemplos comparativos 11 a 15 en lo que respecta a los siguientes puntos.

30 (1) Sensibilidad

Se llevó a cabo la impresión utilizando un aparato de impresión termosensible que tenía un cabezal térmico (marca registrada: KJT-216-8MPD1, fabricado por Kyocera Corporation). Se llevó a cabo la impresión con una anchura de pulso de 1,5 ms en condiciones de un voltaje de cabezal de 24 V y una frecuencia de pulso de 10 ms, y se midió su densidad de impresión mediante un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918). En la tabla 4 se muestran los resultados.

(2) Velado del fondo

En lo que se refiere a cada uno de los materiales de registro térmicos, se midió el fondo después del almacenamiento en un entorno a 60°C y una humedad relativa de 20% durante 24 horas mediante un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918). En la tabla 4 se muestran los resultados. Un valor numérico bajo significa un mejor resultado.

(3) Capacidad de conservación de imagen

En lo que se refiere a los materiales de registro térmicos, se registró una imagen utilizando el mismo aparato en las mismas condiciones que en el punto (1) anterior y, a continuación, se almacenó en un entorno a 60°C y a una humedad relativa de 20% durante 24 horas. A continuación, se midió la densidad de imagen con un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918). Se calculó el índice (índice de retención de imagen) para la densidad de imagen inmediatamente después de la impresión, en las mismas condiciones que las indicadas en el punto (1) anterior aplicando la siguiente ecuación. En la tabla 4 se muestran los resultados. Un valor numérico más alto significa una mejor capacidad de conservación de la imagen.

Índice de retención de imagen = [(densidad de imagen tras almacenamiento en las condiciones indicadas)/(densidad de imagen inmediatamente después de la impresión)] x 100

(4) Resistencia química

Se imprimió cada uno de los materiales de registro térmicos en las mismas condiciones que las del punto (1) anterior, y se llevó a cabo la escritura sobre las superficies del fondo y las porciones impresas del mismo utilizando una pluma fluorescente (marca comercial: ZEBRA FLUORESCENT PENT 2-PINK, fabricado por Zebra Co. Ltd.). Un día después de la escritura, se observó el estado de generación de velado del fondo y la estabilidad de las porciones de imagen del material de registro térmico a simple vista y se evaluaron con arreglo a los siguientes criterios. En la tabla 4 se muestran los resultados.

ES 2 275 867 T3

Criterios

A: No se observó generación de velado, y no se observó cambio de las porciones de imagen.

B: Se observó una ligera generación de velado y se desvaneció ligeramente el color de las porciones de imagen.

C: Se observó una generación considerable de velado y se desvaneció sustancialmente el color de las porciones de imagen.

(5) Evaluación de la capacidad de adaptación a la impresión por chorro de tinta

Se imprimió cada uno de los materiales de registro térmicos con letras rojas en un modo superfino utilizando una impresora de chorro de tinta (marca registrada: MJ930, fabricado por Seiko Epson Corporation) y se evaluó en cuanto al color (velado) de las letras con arreglo a los siguientes criterios.

A: rojo intenso

B: rojo apagado

C: Más negro que rojo.

(6) Adhesión de escoria al cabezal térmico

Se imprimieron aproximadamente 100 m de cada uno de los materiales de registro térmicos obtenidos en los anteriores ejemplos 32 a 37 y ejemplos comparativos 11 a 15 utilizando una máquina fasimile (marca registrada: SFX 85, fabricado por Sanyo Electric Co., Ltd.) y el gráfico N° 3 de la Sociedad de Imagen de Japón como gráfico de ensayo. A continuación, se observó el estado de adhesión de escoria al cabezal térmico y se evaluó con arreglo a los siguientes criterios. En la tabla 4 se muestran los resultados.

Criterios

A: No se observó adhesión de escoria y no se encontraron manchas blancas o similares sobre las impresiones.

B: La cantidad de adhesión de escoria fue ligera y no se encontraron manchas blancas o similares sobre las impresiones.

C: La cantidad de adhesión de escoria fue media y no se encontraron manchas blancas y similares sobre las impresiones.

D: La cantidad de adhesión de escoria fue grande y se encontraron defectos como manchas blancas sobre las impresiones.

TABLA 4

	Sensibilidad	Velado fondo	Conservación imagen (%)	Resistencia química	Adaptación impresión chorro de tinta	Adherencia escoria a cabezal
Ejemplo 32	1,32	0,06	90	A	A	B
Ejemplo 33	1,33	0,06	89	A	A	B
Ejemplo 34	1,30	0,06	90	A	A	B
Ejemplo 35	1,30	0,07	89	A	A	B
Ejemplo 36	1,29	0,07	91	A	A	B
Ejemplo 37	1,33	0,08	92	A	A	B
Ej.comp.11	1,21	0,07	70	C	C	B
Ej.comp.12	1,15	0,10	60	A	C	B
Ej.comp.13	1,16	0,10	92	A	A	B
ej.comp.14	1,15	0,12	91	A	A	B
Ej.comp.15	1,25	0,07	90	A	A	D

Tal como se puede deducir de la tabla 4, los materiales de registro térmicos obtenidos en los ejemplos 32 a 37 de la invención fueron superiores en cuanto la sensibilidad, el velado del fondo, la estabilidad en almacenamiento de la imagen de revelado a color y la resistencia química y presentaron capacidad de adaptación al registro por chorro de tinta y adaptabilidad a la escoria del cabezal. Por otra parte, el material de registro térmico obtenido en el ejemplo 11, en el que se empleó bisfenol A como compuesto aceptador de electrones, resultó inferior en sensibilidad, capacidad de conservación de imagen, resistencia química y capacidad de adaptación al registro por chorro de tinta y el material de registro térmico obtenido en el ejemplo comparativo 12, en el que se empleó un compuesto de sulfonamida diferente al compuesto de sulfonamida de la invención, fue inferior en cuanto a la capacidad de adaptación a registro por chorro de tinta además de la sensibilidad y la capacidad de conservación de imagen. Por otra parte, el material termosensible obtenido en el ejemplo comparativo 13, en el que se utilizó 2-anilino-3-metil-6-(N-ciclohexil-N-metil)amino-fluorano como tinte incoloro donador de electrones y el material de registro térmico obtenido, en el ejemplo comparativo 14 en el que se utilizó 3-dimetilamino-6-metil-7-(m-toluidino)-fluorano como tinte incoloro donador de electrones, fueron inferiores, en cuanto a la sensibilidad y el velado del fondo; y el material de registro térmico obtenido en el ejemplo comparativo 15, en el que no se utilizó pigmento, fue inferior en cuanto a la capacidad de adaptación a la escoria de cabezal.

De acuerdo con la invención, incluso cuando se utiliza papel reciclado como soporte, a través del uso de un agente de revelado de color específico, se hace posible proporcionar un material de registro térmico que presenta un buen equilibrio de las características de sensibilidad, velado del fondo y capacidad de conservación de imagen, presentando además una baja abrasión del cabezal térmico y siendo además superior en cuanto a la resistencia de las tintas para chorro de tinta.

Por otra parte, de acuerdo con la invención, incluso cuando se utiliza papel reciclado como soporte, al utilizar un agente de revelado de color específico, se hace posible proporcionar un material de registro térmico que presenta un buen equilibrio de las características de sensibilidad, velado del fondo y capacidad de conservación de la imagen y que es superior en cuanto a la resistencia química y la capacidad de adaptación a la impresión por chorro de tinta.

Asimismo, de acuerdo con la invención, al incluir 4-hidroxibencenosulfona anilida como compuesto aceptador de electrones y al menos uno entre un carbonato cálcico ligero de tipo calcita, sílice amorfa e hidróxido de aluminio como pigmento inorgánico en la capa de revelado de color termosensible, se hace posible proporcionar un material de registro térmico que es superior en cuanto a la sensibilidad, el velado del fondo, la capacidad de conservación de las porciones de imagen y la resistencia química, y que también es superior en cuanto a las características de ajuste del cabezal térmico (como, por ejemplo, adhesión de escoria al cabezal térmico y las propiedades de abrasión del cabezal térmico), en comparación con los materiales de registro térmicos convencionales.

Por otra parte, la invención se caracteriza porque la capa de revelado del color termosensible contiene 4-hidroxibencenosulfona anilida como compuesto aceptador de electrones y al menos un compuesto seleccionado entre 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-amilaminofluorano y 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-p-bencil)aminofluorano como tinte incoloro donador de electrones y se forma mediante el uso de una dispersión de pigmento que tiene un pH de 7 a 10. De esta forma, es posible proporcionar un material de registro térmico que es superior en cuanto a la densidad de color, con menor velado del fondo y que es superior en la capacidad de conservación de las porciones de imagen y la resistencia química, y está provisto de capacidad de adaptación a la escoria del cabezal y tiene capacidad de adaptación al registro por chorro de tinta, en comparación con los materiales de registro térmicos convencionales.

REIVINDICACIONES

5 1. Un material de registro térmico que comprende un soporte y una capa de revelado del color termosensible sobre el soporte, conteniendo la capa de revelado del color termosensible un tinte incoloro donador de electrones y un compuesto aceptador de electrones, conteniendo la capa de revelado de color termosensible 4-hidroxibencenosulfona anilida como compuesto aceptador de electrones, y conteniendo el soporte pulpa de papel residual como componente principal del mismo.

10 2. El material de registro térmico de la reivindicación 1, en el que la capa de revelado de color termosensible contiene además un pigmento básico.

15 3. El material de registro térmico de la reivindicación 2, en el que el pigmento básico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato cálcico con forma de erizo (bur), hidróxido de aluminio, carbonato de magnesio básico y óxido de magnesio.

20 4. El material de registro térmico de la reivindicación 1, en el que la capa de revelado de color termosensible contiene al menos un compuesto seleccionado entre 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilaminofluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-amilaminofluorano y 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-N-p-bencil)aminofluorano como tinte incoloro donador de electrones.

25 5. El material de registro térmico de la reivindicación 4, en el que la superficie del soporte tiene un pH de la superficie del papel de 6 a 9.

30

35

40

45

50

55

60

65