



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 298 635**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04004566 .8**

86 Fecha de presentación : **27.02.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1452334**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2004**

54 Título: **Material de grabación termosensible.**

30 Prioridad: **28.02.2003 JP 2003-52417**
12.12.2003 JP 2003-415118

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

73 Titular/es: **Ricoh Company, Ltd.**
3-6, Nakamagome 1-chome
Ohta-ku, Tokyo 143-8555, JP

72 Inventor/es: **Kajikawa, Takeshi;**
Ikeda, Toshiaki y
Naruse, Mitsuru

74 Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

ES 2 298 635 T3

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

Material de grabación termosensible.

5 Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a un material de grabación termosensible, y más en particular a un material de grabación termosensible capaz de producir imágenes con excelente estabilidad de conservación y/o resistencia química mejorada a plastificantes o materiales que contienen grasas o aceites.

Discusión de los antecedentes

15 Con la diversificación de información y la expansión de necesidades consiguiente en los últimos años, se han desarrollado y puesto en práctica varios tipos de materiales de grabación en el campo de la grabación de información. Los materiales de grabación termosensibles se usan ampliamente en diversos campos como el procesamiento de la información (salida de calculadoras de escritorio, ordenadores o similar), grabadoras para dispositivos médicos de medida, fax de baja o alta velocidad, máquinas automáticas de billetes (billetes de ferrocarril, billetes de admisión o similar), máquinas de copiado térmico, etiquetas de un sistema TPV (terminal de punto de venta) y etiquetas para equipaje debido a las siguientes ventajas:

20 Los materiales de grabación termosensibles se han usado para aplicaciones en las que se requiere fiabilidad de imágenes, como sistemas TPV y artículos como comidas en cajas y platos del día.

25 Por ejemplo, los materiales de grabación se han usado para aplicaciones en las que se requiere que los materiales de grabación tengan buena estabilidad de conservación para plastificantes y materiales que contienen aceites y grasas; y aplicaciones en las que se requiere que los materiales de grabación tengan estabilidad de almacenamiento para varios años.

30 El nivel de los requisitos para los materiales de grabación termosensibles se hace cada vez más alto de año en año. Por tanto, se han hecho intentos para proporcionar combinaciones de componentes que incluyen reveladores de color y aditivos como estabilizantes de conservación, para cumplir con estos retos. Sin embargo, todavía no se han desarrollado materiales que tengan una combinación bien equilibrada de sensibilidad de coloración y estabilidad de conservación de imágenes.

35 Se han propuesto compuestos de alto peso molecular para su uso como revelador para proporcionar en particular alta estabilidad de conservación frente a plastificantes y materiales que contienen grasas y/o aceites. Los compuestos siguientes son ejemplos de dichos reveladores: compuestos de alto peso molecular basados en derivados de difenilsulfona (Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público No. H08-333329); derivados de ácido (poli)4-hidroxibenzoico (WO99/51444); y compuestos urea uretano de alto peso molecular (Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público No. 2000-143611).

45 En cuanto a estos reveladores, la estabilidad de conservación es alta frente a plastificantes y materiales que contienen grasas y/o aceites. Sin embargo, tienen el problema de que la sensibilidad de coloración es baja. Por ejemplo, se ha propuesto la combinación de un revelador de color de alto peso molecular basado en derivados de difenilsulfona y un sensibilizador de bajo punto de fusión con el fin de complementar la sensibilidad de coloración. (Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público No. H10-297089 y publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público No. H10-297090).

50 Estas composiciones intentan dar densidad de grabación de imagen mejorada en regiones de baja energía del material de grabación usando la combinación de un revelador y un sensibilizador que tienen un punto de fusión bajo. Mientras la sensibilidad de coloración de la capa superior del material de grabación se mejora, se encuentra que existe una caída importante de la densidad de imagen debido a resistencia química reducida, como a plastificantes. Esto muestra la dificultad de obtener tanto sensibilidad de coloración mejorada como conservación de imagen y resistencia química mejoradas cuando se usa un revelador de color de alto peso molecular.

60 Otro problema que se produce al mejorar la sensibilidad de coloración es que la coloración de fondo empieza a producirse a temperaturas más bajas. Una solución que se ha propuesto es el uso de un compuesto de tipo reticulación de difenilsulfona como revelador de color, combinado con un compuesto aromático que tiene un grupo aminosulfonilo (-SO₂NH₂) como sensibilizador. (Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público No. 2000-135867). Sin embargo, aunque se proporcionó sensibilidad suficiente, la sensibilidad incrementada no era compatible con la resistencia al calor mejorada.

65 Otro enfoque que se ha sugerido con el fin de resolver estos problemas es impedir la coloración de un fondo a la vez que se tiene sensibilidad mejorada usando una combinación de un revelador de color de bajo peso molecular junto con 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona como sensibilizador, para proporcionar resistencia al calor y sensibilidad y resistencia química (Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público No. 2001-310.561).

Además, se ha propuesto un enfoque que usa una técnica de emulsificación para proporcionar una dispersión, con control de dispersión de un tinte leuco usando energía térmica de un cabezal térmico. Se proporciona un efecto de aislamiento del calor mediante el uso de una capa de recubrimiento interior que incluye partículas huecas de tamaño submicrométrico. Sin embargo, la sensibilidad no es suficiente y se produce coloración de fondo.

Resumen de la invención

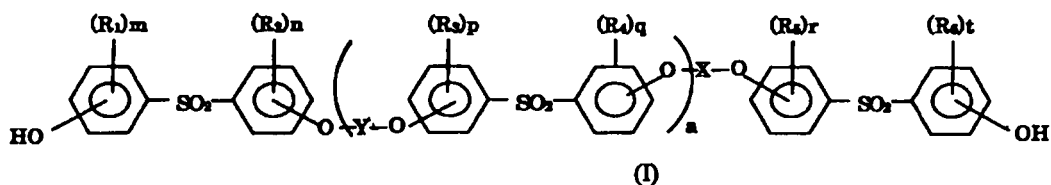
En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar un material de grabación termosensible que tiene resistencia química mejorada, en particular respecto a plastificantes y/o materiales que contienen grasas o aceites.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un material de grabación termosensible que tiene alta sensibilidad de coloración, evitando a la vez la creación de niveles inaceptables de coloración de fondo.

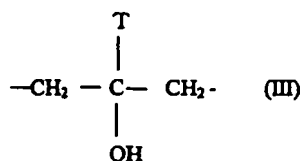
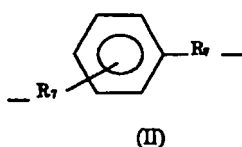
Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un material de grabación termosensible que tiene resistencia al calor mejorada.

Estos y otros objetos de la presente invención se satisfacen, individualmente o en combinación, mediante el descubrimiento de un material de grabación termosensible, que comprende un sustrato y una capa de grabación termosensible en dicho sustrato, comprendiendo la capa de grabación termosensible un tinte leuco, al menos dos sensibilizadores y un revelador de color para inducir formación de color en el tinte leuco tras la aplicación de calor al mismo,

en el que los al menos dos sensibilizadores comprenden como compuesto primario 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona y respecto al compuesto sensibilizador primario una pequeña cantidad de 4,4'-dialiloxidifenilsulfona, y en el que el revelador de color es por lo menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en derivados de difenilsulfona representados por la siguiente fórmula (I)



en la que X e Y son cada uno, independientemente, un grupo de hidrocarburos lineales o ramificados saturados o insaturados que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, que pueden poseer opcionalmente un enlace de éter, o un grupo de fórmula II o III



en la que

R₇ indica un grupo metileno o un grupo etileno,

T indica un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

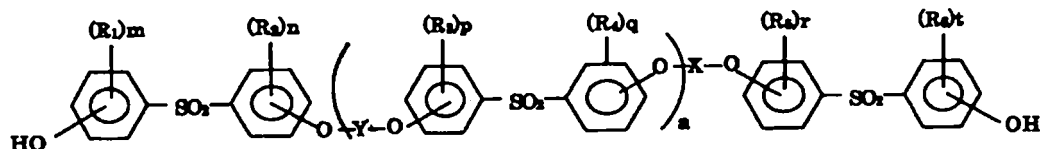
R₁-R₆ indican cada uno, independientemente, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono,

cada uno de m, n, p, q, r, y t indica independientemente un número entero de 0 a 4, y a es un número entero de 0 a 10.

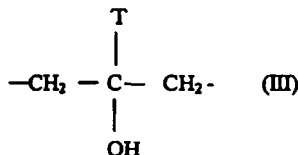
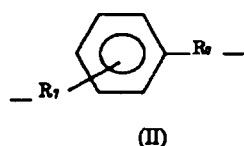
Descripción detallada de las formas de realización preferidas

La presente invención se refiere a un material de grabación termosensible, que comprende un sustrato y una capa de grabación termosensible en dicho sustrato, la capa de grabación termosensible que comprende un tinte leuco, al menos dos sensibilizadores y un revelador de color para inducir formación de color en el tinte leuco tras la aplicación de calor al mismo,

en el que los al menos dos sensibilizadores comprenden como compuesto primario 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona y respecto al compuesto sensibilizador primario una pequeña cantidad de 4,4'-dialiloxidifenilsulfona, y en el que el revelador de color es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en derivados de difenilsulfona representados por la siguiente fórmula (I)



en la que X e Y son cada uno, independientemente, un grupo de hidrocarburos lineales o ramificados saturados o insaturados que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, que puede poseer opcionalmente un enlace de éter, o un grupo de fórmula II o III



en la que

R₇ indica un grupo metileno o un grupo etileno,

T indica un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

R₁-R₆ indican cada uno, independientemente, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo alqueno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono,

cada uno de m, n, p, q, r, y t indica independientemente un número entero de 0 a 4, y a es un número entero de 0 a 10.

La presente invención proporciona un material de grabación termosensible que es superior en resistencia al calor y alta sensibilidad de formación de imágenes, a la vez que evita la formación de color del fondo, y puede alcanzar una solución al problema de equilibrar estas propiedades simultáneamente.

En la presente invención, la proporción de retención de imagen por el material de grabación termosensible (el factor de conservación de imagen), se incrementa para ser preferentemente mayor que el 80%, más preferentemente mayor que el 90%, más preferentemente todavía lo más cercano posible al 100%.

Anteriormente, existía el problema de que se produciría un descenso en el factor de conservación de imágenes (presumiblemente debido a baja resistencia química) (cayendo a entre el 60% y el 80%, aproximadamente), cuando se realizaban intentos de crear materiales de alta resistencia al calor y alta sensibilidad dando alta densidad de grabación, a la vez que se evitaba la coloración de fondo.

El material de grabación termosensible de la presente invención puede comprender además una o más capas adicionales, como una capa intermedia entre el sustrato y la capa de grabación termosensible, una capa de impresión en

ES 2 298 635 T3

la capa de grabación termosensible y una capa adhesiva en la cara posterior del sustrato (en el lado opuesto a la capa de grabación termosensible).

El material de grabación termosensible puede comprender además un medio de memoria de información, incluyendo pero sin limitarse a una capa de grabación magnética que puede estar situada en o al menos parcialmente dentro del material de grabación termosensible.

El material de grabación termosensible puede tomar cualquier forma deseada. Los usos preferidos para el material incluyen, pero no se limitan a, el uso como un billete o como una tarjeta de puntos.

Aunque no se conocen las razones por las que la presente invención proporciona la combinación deseada de propiedades, se cree que la combinación de propiedades se mejora debido a la compatibilidad mejorada del revelador de fórmula (I) con los dos sensibilizadores basados en difenilsulfona.

La presente invención proporciona un sistema que comprende un tinte leuco y un revelador de fórmula (I), con un sensibilizador que contiene 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona como componente sensibilizador primario, que se dopa con una pequeña cantidad (respecto al componente sensibilizador primario) de 4,4'-dialiloxidifenilsulfona.

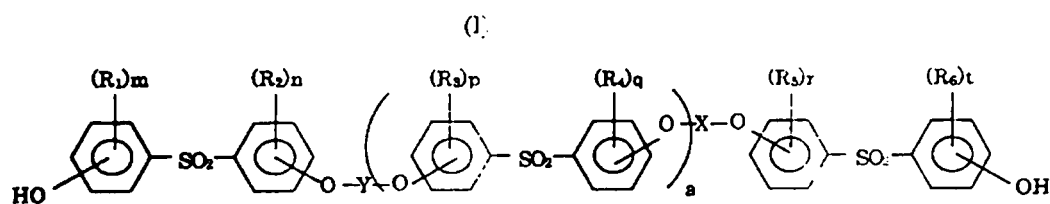
Aunque la cantidad de 4,4'-dialiloxidifenilsulfona no es crítica en particular, se prefiere que la 4,4'-dialiloxidifenilsulfona esté presente en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso, más preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso, y en particular preferentemente de 0,5 a 1 partes en peso, respecto a 100 partes en peso de 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona.

Cuando 4,4'-dialiloxidifenilsulfona está presente en más de 10 partes en peso, existe una mejora en la sensibilidad. Sin embargo, a estos niveles empieza a aparecer un descenso en la proporción del factor de conservación de imágenes, así como un descenso en la resistencia química a los plastificantes. Cuando la 4,4'-dialiloxidifenilsulfona está presente en una cantidad menor que 0,5 partes en peso, la compatibilidad y la prevención de coloración de fondo disminuyen.

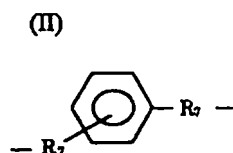
La combinación de los sensibilizadores de difenilsulfona puede prepararse por cualquier procedimiento deseado, incluyendo, pero sin limitarse a, mezclado de 4,4'-dialiloxidifenilsulfona y 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona en la proporción deseada o generando la cantidad deseada de 4,4'-dialiloxidifenilsulfona *in situ* como un producto de la síntesis de 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona.

La cantidad de 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona y revelador de fórmula (I) en la composición es preferentemente de 2 a 7 partes en peso para cada uno, más preferentemente de 3 a 5 partes en peso para cada uno, respecto a 1 parte en peso de tinte leuco. Además, la proporción en peso de 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona y revelador de fórmula (I) es preferentemente de 7:3 a 3:7, más preferentemente de 6:4 a 4:6. Cuando se usa 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona en una cantidad que es inferior al 30% de la cantidad de revelador, la capacidad de coloración se hace insuficiente. Además, cuando se usa el revelador de fórmula (I) en cantidades mayores que el 70%, el efecto de mejora en la estabilidad de conservación se hace insuficiente.

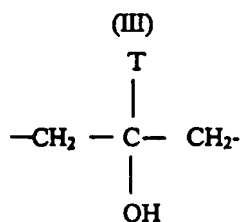
El revelador de color de la presente invención es al menos un derivado de difenilsulfona representado por la fórmula general (I)



en la que X e Y son cada uno, independientemente, un grupo de hidrocarburos lineales o ramificados saturados o insaturados que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, que puede contener opcionalmente un enlace de éter, o indica un grupo de fórmulas (II) o (III)



ES 2 298 635 T3



5

10

en las que

R_7 indica un grupo metileno o un grupo etileno,

15

T indica un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

R_1 - R_6 indican cada uno, independientemente, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo alqueno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono,

20

cada uno de m, n, p, q, r, y t indica independientemente un número entero de 0 a 4, y a es un número entero de 0 a 10.

Preferentemente X e Y son el mismo grupo de hidrocarburos ramificados saturados que tienen de 1 a 12 átomos de carbono y que poseen un enlace de éter en la cadena de hidrocarburos, más preferentemente X e Y son el mismo grupo de hidrocarburos ramificados saturados que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y que contienen un enlace de éter en la cadena de hidrocarburos, con la máxima preferencia X e Y son cada uno $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$.

25

En el revelador, preferentemente R es hidrógeno, preferentemente T es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente T es hidrógeno.

30

Además, preferentemente R_1 - R_6 son cada uno, independientemente, hidrógeno o átomo de halógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alqueno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono. Con la máxima preferencia R_1 - R_6 son cada uno, independientemente, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

35

Preferentemente m, n, p, q, r, t indican un número entero de 0 a 4, más preferentemente m, n, p, q, r, t indican un número entero de 0 ó 1. Preferentemente a es un número entero de 0 a 10, más preferentemente un número entero de 0 a 7.

40

Un derivado de difenilsulfona preferido que tiene fórmula general (I) es una composición comercializada con el nombre comercial "D-90" (disponible comercialmente en Nippon Soda Co., Ltd.).

Como tinte leuco de la presente invención, que puede emplearse en solitario o en combinaciones de dos o más, puede emplearse cualquier tinte leuco convencional para su uso en tinte leuco que contiene materiales de grabación. Ejemplos preferidos adecuados de tintes leuco incluyen, pero no se limitan a, tintes leuco de tipo trifenilmetano, tintes leuco de tipo fluorano, tintes leuco de tipo fenotiazina, tintes leuco de tipo auramina, tintes leuco de tipo espiropirano, tintes leuco de tipo indorinofaluro que se emplean preferentemente. Ejemplos específicos más preferidos de tintes leuco incluyen, pero no se limitan a:

50

3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-ftaluro,

3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftaluro (o Lactona de Violeta de Cristal),

3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dietilaminoftaluro,

55

3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-clorofaluro,

3,3-bis(p-dibutilaminofenil)ftaluro,

3-ciclohexilamino-6-clorofluorano

60

3-dimetilamino-5,7-dimetilfluorano,

3-N-metil-N-isobutil-6-metil-7-anilinofluorano,

65

3-N-etil-N-isoamil-6-metil-7-anilinofluorano,

3-dietilamino-7-clorofluorano,

ES 2 298 635 T3

- 3-dietilamino-7-metilfluorano,
3-dietilamino-7,8-benzfluorano,
5 3-dietilamino-6-metil-7-clorofluorano,
3-(N-p-tolil-N-etilamino)-6-metil-7-anilinofluorano,
3-pirrolidino-6-metil-7-anilinofluorano,
10 2-{N-(3-trifluorometil-fenil)amino}-1,6-dietilaminofluorano,
2-{ácido 3,6-bis(dietilamino)-9-(o-cloroanilino)xantilbenzoico lactama}
15 3-dietilamino-6-metil-7-(m-triclorometil-anilino)fluorano,
3-dietilamino-7-(o-cloroanilino)fluorano,
3-dibutilamino-7-(o-cloroanilino)fluorano,
20 3-N-cmetil-N-amilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N-metil-N-ciclohexilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
25 3-dietilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-dietilamino-6-metil-7-(2',4'-dimetil-anilino)fluorano,
3-(N,N-dietilamino)-5-metil-7-(N,N-dibencilamino-)fluorano,
30 azul de metileno benzoil leuco,
6'-cloro-8'-metoxi-benzoindolino-espiropirano,
35 6'-bromo-3'-metoxi-benzoindolino-espiropirano,
3-(2'-hidroxi-4'-dimetilaminofenil)-3-(2'-metoxi-5'-clorofenil)ftaluro,
3-(2'-hidroxi-4'-dimetilaminofenil)-3-(2'-metoxi-5'-nitrofenil)ftaluro,
40 3-(2'-hidroxi-4'-dietilaminofenil)-3-(2'-metoxi-5'-metil-fenil)ftaluro,
3-(2'-metoxi-4'-dimetil-aminofenil)-3-(2'-hidroxi-4'-cloro-5'-metil-amino-fenil)ftaluro,
45 3-(N-morforino-7-(N-propil-trifluorometilanilino)fluorano,
3-pirrolidino-7-trifluorometil-anilinofluorano,
3-dietilamino-5-cloro-7-(N-benciltrifluorometil-anilino)fluorano,
50 3-pirrolidino-7-(di-p-clorofenil)metilaminofluorano
3-dietilamino-5-cloro-7-(α -feniletilamino)fluorano,
55 3-(N-etil-p-toluidino)-7-(α -feniletilamino)fluorano,
3-dietilamino-7-(o-metoxicarbonilfenilamino)fluorano,
3-dietilamino-5-metil-7-(α -feniletilamino)fluorano,
60 3-dietilamino-7-piperidinofluorano,
2-cloro-3-(N-metiltoluidino)-7-(p-n-butilanilino)fluorano,
65 3-(N-metil-N-isopropilamino)-6-metil-7-anilinofluorano,
3-dibutilamino-6-metil-7-anilinofluorano,

ES 2 298 635 T3

- 3-dietilamino-6-etil-7-(3-metilnilino)fluorano,
3,6-bis(dimetilamino)fluorenoespiro(9,3')-6'-dimetilaminofaluro,
5 3-(N-bencil-N-ciclohexilamino)-5,6-benzo-7- α -naphtilamino-4'-bromo-fluorano,
3-dietilamino-6-cloro-7-anilino fluorano,
3-N-etil-N-(2-etoxipropil)amino-6-metil-7-anilino fluorano,
10 3-N-etil-N-tetrahidrofurfurilamino-6-metil-7-anilino fluorano,
3-dietilamino-6-metil-7-mesidino-4',5'-benzofluorano,
15 3-(p-dimetilaminofenil)-3-{1,1-bis(p-dimetilaminofenil)etileno-2-il}-ftaluro,
3-(p-dimetilaminofenil)-3-{1,1-bis(p-dimetilaminofenil)etileno-2-il}-6-dimetilamino-ftaluro,
3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1-p-dimetilaminofenil-1-feniletieno-2-il)ftaluro,
20 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1-p-dimetilaminofenil-1-p-clorofeniletieno-2-il)-6-dimetilaminofaluro,
3-(4'-dimetilamino-2'-metoxi)-3-(1''-p-dimetilaminofenil-1''-p-cloro-fenil-1'',3''-butadieno-4''-il)benzofaluro,
25 3-(4'-dimetil-amino-2'-benciloxi)-3-(1''-p-dimetil-amino-fenil-1''-fenil-1'',3''-butadieno-il)benzofaluro,
3-dimetilamino-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'(6'-dimetil-amino-)ftaluro,
3,3-bis(1,2-(p-dimetilaminofenil)-2-(p-metoxifenil)etenil-1,4,5,6,7-tetraclorofaluro,
30 3-bis{1,1-bis(4-pirrolidinofenil)etileno-2-il}-5,6-dicloro-4,7-dibromofaluro,
bis(p-dimetilaminoestiril)-1-naftalenosulfonilmetano, o
35 bis(p-dimetilaminoestiril)-4-p-tolilsulfonilmetano.

Un efecto primario deseado de la presente invención es proporcionar resistencia química superior de la imagen formada, y en particular, resistencia respecto a plastificantes. Un efecto secundario es proporcionar alta sensibilidad de formación de imagen junto con alta resistencia térmica con mínima coloración del fondo. Los ejemplos específicos más preferibles de tintes leuco para estos propósitos son los siguientes:

- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano,
45 3-di(n-pentil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, y
3-(N-etil-N-p-toluidino)-6-metil-7-anilino fluorano.

Además, la sensibilidad puede potenciarse usando preferentemente tintes leuco que tienen diámetros de partícula medios inferiores o iguales a $1,0 \mu\text{m}$, más preferentemente con diámetros de partícula medios inferiores o iguales a $0,3 \mu\text{m}$. Sin embargo, la coloración de fondo empieza a producirse cuando el diámetro de las partículas de tinte leuco se hace demasiado pequeño (normalmente inferior a $0,1 \mu\text{m}$). En consecuencia, es más preferible usar tintes leuco que tienen diámetros de partícula medios de $0,1 \mu\text{m}$ a $0,3 \mu\text{m}$, con la máxima preferencia de $0,15$ a $0,2 \mu\text{m}$.

Preferentemente cuando el diámetro de partícula medio del tinte leuco es igual o inferior a $0,3 \mu\text{m}$, se añade un tensioactivo en una cantidad del 5 al 20% en peso respecto a la cantidad de tinte leuco.

Los tintes leuco de diámetro de partícula pequeño pueden prepararse usando cualquier procedimiento convencional, incluyendo, pero sin limitarse a, un triturador de bolas, una molidora, un triturador de arena o un triturador de chorro de alta presión. En particular, los procedimientos de preparación del tinte leuco de diámetro pequeño de partículas, que contiene preferentemente tensioactivo, usan más preferentemente un medio de vehículo convencional para tintes leuco, como circonia. En particular, el medio es preferentemente circonia, ya sea con distribución de diámetro de partícula unimodal o bimodal. El diámetro de partícula puede ser (1) inferior o igual a $0,5 \text{ mm}$ o (2) de $0,5 \text{ mm}$ a $1,0 \text{ mm}$, o más preferentemente en una combinación de (1) y (2) en una distribución bimodal.

Los diámetros de partícula medios para las partículas del componente de la presente invención pueden medirse usando procedimientos convencionales, como dispersión por análisis láser (tipo LA920 fabricado en plataforma de

ES 2 298 635 T3

micromotor tipo HRA9320-X100 Horiba, Ltd., aparato Lasentec FBRM), o mediante máquinas de medida como modo de sedimentación centrífuga, contador Coulter o microscopio electrónico.

5 El material de la presente invención puede contener además otros aditivos auxiliares convencionales según se desee. Ejemplos adecuados de dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, compuestos de fenoles impedidos y compuestos de aminas impedidos. Algunos ejemplos específicos de dichos aditivos incluyen:

2,2'-metileno-bis(4-etil-6-terc-butilfenol),

10 4,4'-butilideno-bis(6-terc-butil-2-metilfenol),

1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano,

15 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexilfenil)butano,

4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol),

tetrabromobisfenol A,

20 tetrabromobisfenol S,

4,4'-tiobis(2-metilfenol),

25 4,4'-tiobis(2-clorofenol),

tetraquis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, y

tetraquis(1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato.

30

Para obtener un material de grabación termosensible según la presente invención, puede emplearse también una variedad de agentes aglutinantes convencionales en la capa de grabación termosensible para aglutinar el tinte leuco, los reveladores de color y los componentes auxiliares mencionados anteriormente. Algunos ejemplos específicos de agentes aglutinantes incluyen, pero no se limitan a:

35

Polímeros solubles en agua como

polialcohol vinílico,

40 almidón y derivados de almidón,

derivados de celulosa como

45 hidroximetilcelulosa,

hidroxietilcelulosa,

carboximetilcelulosa,

50 metilcelulosa,

etilcelulosa,

55 poliacrilato de sodio,

polivinilpirrolidona,

copolímero de acrilamida-éster acrílico,

60 tercpolímero de acrilamida-éster acrílico-ácido metacrílico,

copolímero de sales alcalinas de estireno-anhídrido maleico,

copolímero de sal alcalina de isobutileno-anhídrido maleico,

65

poliacrilamida,

alginato de sodio,

ES 2 298 635 T3

gelatina,

y caseína;

5 emulsiones como poliacetato de vinilo,

poliuretano,

10 ácido poliacrílico,

poliéster acrílico,

copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo,

15 polibutylmetacrilato,

copolímero de etileno-acetato de vinilo,

látex como

20 copolímero de estireno-butadieno,

y copolímero de estireno-butadieno-acrílico.

25 Además, pueden emplearse varias clases de materiales de fusibilidad por calor convencionales dependiendo del propósito deseado (por ejemplo, potenciador de la sensibilidad). Sin embargo, cuando se requiere resistencia al calor, cualquiera de dichos compuestos usados ha de tener un punto de fusión superior o igual a 100 grados C. Algunos ejemplos adecuados de materiales de fusibilidad por calor incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:

30

ácidos grasos como ácido esteárico,

y ácido behénico;

35 amidas grasas como

amida esteárica,

40 y amida de ácido palmítico;

sales metálicas de ácidos grasos como

estearato de cinc,

45 estearato de aluminio,

estearato de calcio,

50 palmitato de cinc

y behenato de cinc;

y p-bencilbifenilo,

55 m-terfenilo,

p-acetilbifenilo,

60 trifenilmetano,

p-benciloxibenzoato,

β -benciloxinaftaleno,

65 β -naftoato de fenilo,

1-hidroxi-2-naftoato de fenilo,

ES 2 298 635 T3

1-hidroxi-2-naftoato de metilo,
carbonato de difenilo,
5 carbonato de guayacol,
tereftalato de dibencilo,
tereftalato de dimetilo,
10 1,4-dimetoxinaftaleno,
1,4-dietoxinaftaleno,
15 1,4-dibenciloxinaftaleno,
1,2-difenooxietano,
1,2-bis(3-metilfenoxi)etano,
20 1,2-bis(4-metilfenoxi)etano,
1,4-difenoxi-2-buteno,
25 1,2-bis(4-metoxifeniltio)etano,
dibenzoilmetano,
1,3-bis(2-viniloxietoxi)benceno,
30 1,4-bis(2-viniloxietoxi)benceno,
p-(2-viniloxietoxi)bifenilo,
35 p-ariloxibifenil,
p-propargiloxibifenilo,
dibenzoiloximetano,
40 disulfuro de dibencilo,
1,1-difeniletanol,
45 1,1-difenilpropanol,
alcohol p-(benciloxi)bencilico,
1,3-fenoxi-2-propanol,
50 N-octadecilcarbamoil-p-metoxicarbonilbenceno,
N-octadecilcarbamoilbenceno,
55 1,2-bis(4-metoxifenoxi)propano,
1,5-bis(4-metoxifenoxi)-3-oxapentano,
1,2-bis(3,4-dimetilfenoxi)etano,
60 oxalato de bencilo,
bis(4-metilbencil)oxalato, y
65 bis(4-clorobencil)oxalato,

ES 2 298 635 T3

Como sustrato para su uso en el material de grabación termosensible de la presente invención, puede usarse cualquier material de soporte convencional, incluyendo pero sin limitarse a, papel de alta calidad, soportes hechos con pulpa de papel usado (la pulpa de papel usado se emplea en más del 50%), papel sintético o papel laminado.

Además, puede usarse una capa de recubrimiento superior en la parte superior de la capa de grabación termosensible, y/o puede usarse una capa de recubrimiento inferior entre el soporte y la capa de grabación termosensible. El material que forma la capa de recubrimiento inferior y/o la capa de recubrimiento superior puede ser cualquier material convencional usado en dichas capas, y puede emplear un agente aglutinante, una carga y un agente de reticulación para reticular la capa en la capa de grabación termosensible.

En formas de realización adicionales, el material de grabación termosensible de la presente invención comprende además una capa intermedia interpuesta entre el soporte y la capa de grabación termosensible. En dichos casos, la capa intermedia comprende preferentemente, como el plástico del componente principal, partículas con huecos diminutas. Entre sus funciones, esta capa intermedia sirve como una capa aislante del calor, de manera que la energía térmica suministrada por medios de aplicación de calor como un cabezal térmico puede usarse eficientemente para mejorar el material de grabación termosensible.

Las partículas con huecos para su uso en la capa intermedia comprenden preferentemente una resina termoplástica que forma una envoltura de cada partícula con huecos. El aire o los gases están contenidos en el hueco de las partículas. Es preferible que el diámetro de partícula medio de las partículas con huecos esté en el intervalo de $0,4 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$, más preferentemente de $1,0 \mu\text{m}$ a $5,0 \mu\text{m}$, con la máxima preferencia de $2,0 \mu\text{m}$ a $4,0 \mu\text{m}$.

Cuando el tamaño de partícula de las partículas con huecos está dentro del intervalo anterior, no hay problema en la producción de la capa intermedia ya que el vaciado de las partículas con huecos puede determinarse libremente. Además, la lisura superficial de la capa intermedia no se reduce, aunque se prepara por recubrimiento con un líquido de recubrimiento que comprende dichas partículas con huecos y secado del mismo, de manera que la adhesión de la capa de grabación al cabezal término no disminuye, y en consecuencia, puede prevenirse el deterioro de la termosensibilidad del material de grabación. Cuando se tienen en consideración además las ventajas mencionadas anteriormente, es preferible que las partículas con huecos tengan una estrecha distribución de tamaños.

Es preferible además que el vaciado de las partículas con huecos para su uso en la capa intermedia sea mayor, con el factor de hueco igual o superior al 30% del volumen de partícula, más preferentemente igual o superior al 70% del volumen de partícula, con la máxima preferencia del 90 al 98% del volumen de partícula. En la presente invención, el vaciado de las partículas con huecos para su uso en la capa intermedia se expresa por la siguiente fórmula:

$$\text{Vaciado (\%)} = (\text{diámetro interior de partículas con huecos}) / (\text{diámetro exterior de partículas con huecos}) \times 100$$

En la presente invención, las partículas con huecos para su uso en la capa intermedia se forman preferentemente a partir de una resina termoplástica. Las resinas termoplásticas incluyen, pero no se limitan a, poliestireno, policloruro de vinilo, policloruro de vinilideno, poliácrlato de vinilo, poliácrlonitrilo, polibutadieno o copolímeros de cualquiera de estas resinas con uno o más monómeros diferentes. Más preferentemente, la resina es un copolímero de cloruro de vinilideno/acrilonitrilo.

Cuando el vaciado de las partículas con huecos es suficiente, puede obtenerse un buen efecto de aislamiento del calor de la capa intermedia, de manera que se impide que la energía térmica suministrada por el cabezal térmico escape a través del sustrato del material de grabación termosensible. En consecuencia, puede aumentarse el efecto de mejora de la termosensibilidad.

El material de la presente invención puede usarse en cualquier procedimiento convencional de grabación termosensible, incluyendo, pero sin limitarse a, procedimientos que usan aguja de calor, cabezal térmico o calentamiento por láser.

El material de la presente invención puede prepararse por cualquier procedimiento convencional para preparar materiales de grabación termosensibles. Por ejemplo, la capa de grabación termosensible puede formarse en el sustrato, seguido de aplicación de una capa protectora. Para formar estas capas de la forma de realización ilustrativa, la capa de grabación termosensible y la capa protectora están dispersas cada una en el sustrato usando a su vez procedimientos convencionales para formar capas líquidas, y la capa resultante se deshumidifica después de cada aplicación. Los procedimientos adecuados para dispersar el líquido que forma la capa de grabación termosensible y capa protectora incluyen, pero no se limitan a, procedimientos de dispersión por cuchilla, procedimientos de dispersión por capa de aire, procedimientos de dispersión por fotograbado, procedimientos de dispersión por recubrimiento mediante rodillo, procedimientos de dispersión por pulverización, procedimientos de dispersión por loción por inmersión, procedimientos de dispersión mediante barra y procedimientos de dispersión de baja presión.

En la presente invención, pueden usarse según se desee otros aditivos, que se usan convencionalmente para esta clase de materiales de grabación termosensibles, como cargas, tensioactivos, lubricantes y elementos de protección de coloración inducida por presión.

ES 2 298 635 T3

Algunos ejemplos específicos de dichas cargas incluyen, pero no se limitan a, materiales de partículas inorgánicas como carbonato de calcio, sílice, óxido de cinc, óxido de titanio, óxido de aluminio, hidróxido de cinc, sulfato de bario, arcilla, caolín, talco y carbonato de calcio y sílice con tratamiento de superficie; y materiales de partículas orgánicas como resinas de urea-formaldehído, copolímero de estireno-ácido metacrílico, resina de poliestireno, resinas de cloruro de vinilideno, etc.

Algunos ejemplos específicos de lubricante incluyen, pero no se limitan a, ácidos grasos superiores y sus sales metálicas, amidas de ácidos grasos superiores, ésteres de ácidos grasos superiores, ceras como ceras animales, ceras vegetales, ceras minerales, ceras de petróleo, etc.

Las resinas adecuadas para su uso como una capa de recubrimiento superior de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, resinas, preferentemente resinas solubles en agua, como polialcoholes vinílicos, materiales celulósicos, almidón y sus derivados, polialcoholes vinílicos modificados con grupo carboxilo, ácidos poliacrílico y derivados de los mismos, copolímeros de estireno-ácido acrílico y derivados de los mismos, poli(met)acrilamida y derivados de los mismos, copolímeros de estireno-ácido acrílico-acrilamida, polialcoholes vinílicos modificados con grupo amino, polialcoholes vinílicos modificados con epóxido, polietilenoiminas, poliésteres solubles en agua, poliuretanos solubles en agua, copolímeros de isobutileno-anhídrido maleico y derivados de los mismos, poliuretanos, polímeros de acrilato, copolímeros de estireno-acrilato, resinas de epóxido, policloruro de vinilideno, policloruro de vinilo y derivados de los mismos.

Preferentemente, la resina es un polímero soluble en agua como polialcohol vinílico modificado con acetoacetilo.

Los ejemplos de cargas adecuadas para añadirse a la capa protectora incluyen cualquiera de las usadas en la capa de grabación termosensible, preferentemente hidróxido de aluminio o sílice. La cantidad de carga añadida a la capa protectora no está limitada en particular, sino que es preferentemente del 30 al 80% en peso de la capa protectora total, y preferentemente del 40 al 70% en peso.

Se prefiere que la capa protegida tenga una adhesión a la capa de grabación termosensible de menos de 2,0 g/m², dado que la adhesión superior a ésta suele causar transferencia de calor a la capa de grabación termosensible desde la parte inferior de la capa protectora.

Ejemplos

Otras características de esta invención se harán evidentes en el curso de la siguiente descripción de formas de realización ilustrativas que se ofrecen para ilustración de la invención y no pretenden ser limitativas de la misma.

Ejemplos 1 - 14 y Ejemplos Comparativos 1 - 6

(1) Preparación de dispersiones

El siguiente componente se trituró con un triturador de arena a un diámetro de partícula medio según se proporciona en la Tabla 1 para obtener la dispersión A.

Los siguientes componentes se trituraron con un triturador de arena a un diámetro de partícula medio de 1,0 μm aproximadamente para obtener las dispersiones B, C y D.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 298 635 T3

Dispersión A

tinte leuco según se define en la Tabla 1:	20 partes
solución acuosa al 10% de polialcohol vinílico:	20 partes
agua:	60 partes

Dispersión B

4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona:	20 partes
solución acuosa al 10% de polialcohol vinílico:	20 partes
silíce amorfa:	10 partes
agua:	50 partes

Dispersión C

4,4'-dialiloxidifenilsulfona:	20 partes
solución acuosa al 10% de polialcohol vinílico:	20 partes
agua:	60 partes

Dispersión D

Revelador de color: (D-90 fabricada por Nippon Soda Company)	20 partes
solución acuosa al 10% polialcohol vinílico:	20 partes
agua:	60 partes

(2) Formación de la capa de grabación termosensible

Los componentes anteriores se agitaron y dispersaron con una proporción según se define en la Tabla 1, de manera que se preparó un líquido de recubrimiento para la capa de grabación termosensible.

(3) Formación de la capa intermedia

Se agitó y dispersó una mezcla de los siguientes componentes, de manera que se prepararon líquido de recubrimiento E y líquido F para la capa intermedia.

Dispersión E

caolín calcinado:	20 partes
látex de copolímero de estireno/butadieno: (contenido sólido: 47,5% en peso):	20 partes
agua:	60 partes

Dispersión F

partículas con huecos de plástico: (Vaciado 90%, diámetro de partícula medio 3,5 μm , contenido sólido: 40% en peso)	25 partes
látex de copolímero de estireno/butadieno: (contenido sólido: 47,5% en peso):	15 partes
agua:	60 partes

ES 2 298 635 T3

(4) Preparación de materiales de grabación termosensibles

a. Materiales de grabación termosensibles de Ejemplos de 1 - 12 y Ejemplos Comparativos 1 - 4

5 Con el líquido de recubrimiento de la capa de grabación termosensible preparado se recubrió una superficie de
papel con un peso de base de 60 g/m^2 , actuando como un sustrato, a una proporción del componente del tinte de $0,5$
 g/m^2 sobre una base seca, con lo que se formó una capa de grabación termosensible en el sustrato. La superficie de la
capa de grabación termosensible así preparada se trató con satinadora. Las clases de líquido de recubrimiento de capa
de grabación termosensible se variaron según se muestra en la Tabla 1.
10

b. Materiales de grabación termosensibles de Ejemplos 13-14 y Ejemplos Comparativos 5-6

15 Con el líquido de recubrimiento de la capa intermedia preparado se recubrió una hoja de papel con un peso de base
de 60 g/m^2 , actuando como un sustrato, a una proporción del componente de la capa intermedia de $3,0 \text{ g/m}^2$ sobre una
base seca, con lo que se formó una capa intermedia en un sustrato.

Con el líquido de recubrimiento de la capa de grabación termosensible así preparado se recubrió la capa intermedia.

20 La superficie de la capa de grabación termosensible así preparada se trató con satinadora. Las clases de líquido de
recubrimiento de capa de grabación termosensible se variaron según se muestra en la Tabla 1.

25

(Tabla pasa a página siguiente)

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 1

	Capa intermedia	Dispersión A		Dispersión B Cantidad de adición (partes)	Dispersión C Cantidad de adición (partes)	Dispersión D Cantidad de adición (partes)
		Tinte leuco	Tamaño de partícula (µm)			
Ej. 1	Ninguna	Tinte leuco 1	1,0	20	0,1	20
Ej. 2	Ninguna	Tinte leuco 1	1,0	20	0,5	20
Ej. 3	Ninguna	Tinte leuco 1	1,0	20	2,0	20
Ej. 4	Ninguna	Tinte leuco 1	1,0	20	3,0	20
Ej. 5	Ninguna	Tinte leuco 1	1,0	30	0,5	10
Ej. 6	Ninguna	Tinte leuco 1	1,0	10	0,5	30
Ej. 7	Ninguna	Tinte leuco 2	1,0	20	0,5	20
Ej. 8	Ninguna	Tinte leuco 3	1,0	20	0,5	20
Ej. 9	Ninguna	Tinte leuco 4	1,0	20	0,5	20
Ej. 10	Ninguna	Tinte leuco 1	0,8	20	0,5	20
Ej. 11	Ninguna	Tinte leuco 1	0,4	20	0,5	20
Ej. 12	Ninguna	Tinte leuco 1	0,2	20	0,5	20
Ej. 13	Dispersión E	Tinte leuco 1	1,0	20	0,5	20
Ej. 14	Dispersión F	Tinte leuco 1	1,0	20	0,5	20
Ej. Comp. 1	Ninguna	Tinte leuco 1	1,0	20	Ninguna	20
Ej. Comp. 2	Ninguna	Tinte leuco 2	1,0	20	Ninguna	20
Ej. Comp. 3	Ninguna	Tinte leuco 3	1,0	20	Ninguna	20
Ej. Comp. 4	Ninguna	Tinte leuco 1	0,2	20	Ninguna	20
Ej. Comp. 5	Dispersión E	Tinte leuco 1	1,0	20	Ninguna	20
Ej. Comp. 6	Dispersión F	Tinte leuco 1	1,0	20	Ninguna	20

*Tinte leuco 1: 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano

*Tinte leuco 2: 3-di(n-pentil)amino-6-metil-7-anilino fluorano

*Tinte leuco 3: 3-(N-etil-p-N-toluidino)-6-metil-7-anilino fluorano

*Tinte leuco 4: 3-(N-etil-N-isoamil)-6-metil-7-anilino fluorano

ES 2 298 635 T3

Los materiales de grabación termosensibles así obtenidos se sometieron a pruebas de rendimiento de coloración térmica, resistencia al calor y resistencia a plastificantes para obtener los resultados mostrados en la Tabla 2. Los procedimientos de prueba fueron los siguientes.

5 *Prueba de rendimiento de coloración térmica*

Usando un simulador (fabricado por Ohkura Electric Co., Ltd.), se aplica a un material de grabación de muestra con la energía cambiada a 0,27 mJ/punto, 0,36 mJ/punto y 0,45 mJ/punto. La densidad de la imagen así desarrollada se mide mediante densitómetro Macbeth RD-914.

10

Prueba de resistencia al calor

Se aplica a un material de grabación de muestra con la energía 0,45 mJ/punto. El material de grabación de muestra que se ha sometido a un procedimiento de grabación de la misma manera que en la prueba de rendimiento de coloración térmica se deja reposar a 100°C durante 24 horas. Posteriormente, se miden las densidades de color del fondo (FN) y la imagen (IM) mediante densitómetro Macbeth RD-914.

15

Prueba de resistencia a plastificantes

Se aplica a un material de grabación de muestra con la energía 0,45 mJ/punto. Se laminan tres películas de PVC en el material de grabación de muestra. Se aplican diez pedazos de papel en las mismas, bajo la aplicación de una presión de 200 g/cm² aproximadamente. Después de la prueba se deja reposar la muestra a 40°C en una condición seca durante 24 horas, se miden las densidades de color del fondo (FN) y la imagen (IM) mediante densitómetro Macbeth RD-914.

20

25

(Tabla pasa a página siguiente)

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 2

	Rendimiento de coloración térmica					Resistencia al calor		Resistencia al plastificante			
	IM					FN	IM	FN	IM	FN	Proporción (%)
	0,27 mJ/punto	0,36 mJ/punto	0,45 mJ/punto								
Ej. 1	0,83	1,24	1,33	0,09	0,09	1,33	0,12	1,33	0,08	1,22	91,7
Ej. 2	0,83	1,25	1,33	0,08	0,08	1,33	0,11	1,33	0,08	1,23	92,5
Ej. 3	0,85	1,26	1,33	0,08	0,08	1,33	0,12	1,33	0,08	1,21	91,0
Ej. 4	0,86	1,27	1,33	0,08	0,08	1,31	0,11	1,31	0,08	1,20	90,2
Ej. 5	0,88	1,30	1,40	0,08	0,08	1,35	0,11	1,35	0,08	1,18	84,3
Ej. 6	0,78	1,22	1,33	0,08	0,08	1,33	0,11	1,33	0,08	1,30	97,7
Ej. 7	0,80	1,23	1,33	0,10	0,10	1,33	0,13	1,33	0,08	1,20	90,2
Ej. 8	0,75	0,98	1,25	0,08	0,08	1,24	0,08	1,24	0,08	1,15	92,0
Ej. 9	0,85	1,28	1,33	0,10	0,10	1,33	0,15	1,33	0,08	1,25	94,0
Ej. 10	0,85	1,25	1,33	0,09	0,09	1,33	0,12	1,33	0,08	1,23	92,5
Ej. 11	0,87	1,28	1,35	0,09	0,09	1,35	0,13	1,35	0,08	1,23	91,1
Ej. 12	0,90	1,29	1,35	0,10	0,10	1,35	0,14	1,35	0,1	1,24	91,9
Ej. 13	0,90	1,30	1,35	0,10	0,10	1,35	0,14	1,35	0,1	1,24	91,9
Ej. 14	1,00	1,33	1,35	0,10	0,10	1,35	0,14	1,35	0,1	1,24	91,9
Ej. Comp. 1	0,78	1,22	1,33	0,12	0,12	1,31	0,19	1,31	0,15	1,20	90,2
Ej. Comp. 2	0,78	1,22	1,33	0,13	0,13	1,31	0,20	1,31	0,15	1,18	88,7
Ej. Comp. 3	0,69	0,9	1,25	0,09	0,09	1,23	0,1	1,23	0,09	1,10	88,0
Ej. Comp. 4	0,83	1,27	1,33	0,15	0,15	1,33	0,20	1,33	0,16	1,21	91,0
Ej. Comp. 5	0,85	1,27	1,33	0,12	0,12	1,33	0,19	1,33	0,15	1,21	91,0
Ej. Comp. 6	0,92	1,31	1,33	0,12	0,12	1,33	0,19	1,33	0,15	1,21	91,0

ES 2 298 635 T3

Según se muestra en la Tabla 2, la sensibilidad ha mejorado cuando se comparan los resultados de los Ejemplos de 1 a 4 que contienen 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona y 4,4'-dialiloxidifenilsulfona con el Ejemplo Comparativo 1 que contiene sólo 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona como sensibilizador.

5 Los resultados muestran que la estabilidad de la imagen, la coloración de fondo, la resistencia al calor y al plastificante han mejorado para los ejemplos de la presente invención. Como para el Ejemplo Comparativo 1, la proporción de supervivencia de una imagen después de la prueba (estabilidad de imagen) en oposición al plastificante se ha mantenido a un nivel elevado, pero la resistencia al calor y la coloración de fondo son pobres.

10 Los Ejemplos 5-10 muestran el efecto de la proporción de 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona y fórmula general (I), y el efecto de usar diferentes tintes leuco, proporcionando cada uno buenas características en las propiedades medidas.

Los Ejemplos Comparativos 2 y 3 mostraron el uso de diferentes clases de tintes en ausencia de 4,4'-dialil difenilsulfona, en comparación con los Ejemplos 7 y 8.

15 Los Ejemplos 2 y 10-12 muestran el efecto del tamaño de partícula de tinte leuco. Se encontró que la sensibilidad mejoraba al reducirse el tamaño de partícula. El Ejemplo Comparativo 4 usó el diámetro de partícula reducido comparable al Ejemplo 12, pero sin 4,4'-dialildifenilsulfona. Mientras la sensibilidad fue buena, la coloración del fondo fue inaceptable.

20 Los Ejemplos 13-14 muestran el uso de una capa intermedia (incluyendo partículas huecas de plástico) y dio sensibilidad mejorada en comparación con el Ejemplo 2. Los Ejemplos Comparativos 5 y 6 pueden compararse con los Ejemplos 13-14, respectivamente. Mientras los Ejemplos Comparativos tenían buena sensibilidad, la cantidad de coloración del fondo fue inaceptable.

25 Según se muestra en los ejemplos, la presente invención es superior respecto a sensibilidad, resistencia al calor, prevención de coloración de fondo y resistencia química a plastificantes.

30 Este documento reivindica prioridad y contiene material sujeto relacionado con las Solicitudes de Patente de Japón No. 2003-52417 y 2003-415118, presentadas el 28 de febrero de 2003 y el 12 de diciembre de 2003, respectivamente.

35

40

45

50

55

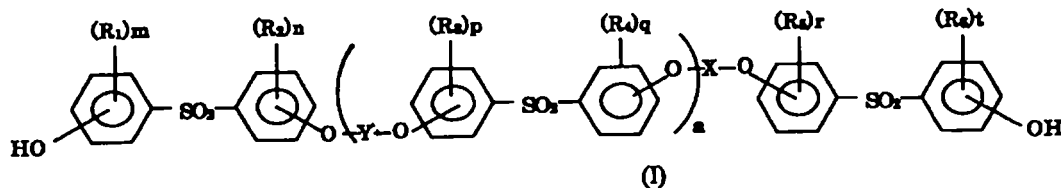
60

65

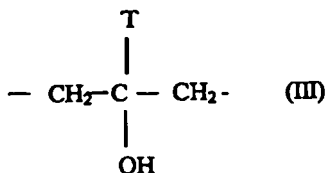
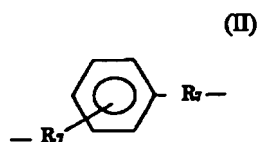
REIVINDICACIONES

1. Un material de grabación termosensible, que comprende un sustrato y una capa de grabación termosensible sobre dicho sustrato, comprendiendo dicha capa de grabación termosensible un tinte leuco, al menos dos sensibilizadores y un revelador de color para inducir formación de color en dicho tinte leuco bajo la aplicación de calor al mismo,

en el que dichos al menos dos sensibilizadores comprenden como compuesto primario 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona y respecto al compuesto sensibilizador primario una pequeña cantidad de 4,4'-dialiloxidifenilsulfona, y en el que el revelador de color es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en derivados de difenilsulfona representados por la siguiente fórmula (I)



en la que X e Y son cada uno, independientemente, un grupo de hidrocarburos lineales o ramificados saturados o insaturados que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, que pueden poseer opcionalmente un enlace de éter, o un grupo de fórmula II o III



en la que

R₇ indica un grupo metileno o un grupo etileno,

T indica un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

R₁-R₆ indican cada uno, independientemente, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo alquenoilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono,

cada uno de m, n, p, q, r, y t indica independientemente un número entero de 0 a 4 y cuando es 2 o más, R₁-R₆ pueden ser diferentes, y a es un número entero de 0 a 10.

2. El material de grabación termosensible según la reivindicación 1, en el que la capa de grabación termosensible comprende de 0,5 a 10 partes en peso de 4,4'-dialiloxidifenilsulfona, respecto a 100 partes en peso de 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona.

3. El material de grabación termosensible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la proporción en peso de 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona y revelador de fórmula (I) es de 3:7 a 7:3.

4. El material de grabación termosensible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho tinte leuco es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-di(n-pentil)amino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-p-toluidino)-6-metil-7-anilino fluorano.

5. El material de grabación termosensible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho tinte leuco tiene un diámetro de partícula medio de 0,1 μm a 0,3 μm.

ES 2 298 635 T3

6. El material de grabación termosensible según la reivindicación 5, en el que dicho tinte leuco tiene un diámetro de partícula medio de 0,15 a 0,2 μm .

5 7. El material de grabación termosensible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además una capa intermedia situada entre dicho sustrato y dicha capa de grabación termosensible.

8. El material de grabación termosensible según la reivindicación 7, en el que dicha capa intermedia comprende partículas con huecos de plástico que incluyen una resina termoplástica.

10 9. El material de grabación termosensible según la reivindicación 8, en el que dichas partículas con huecos tienen un diámetro de partícula medio de 0,4 μm a 10 μm y un vaciado del 30% o más.

15 10. El material de grabación termosensible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además una capa de impresión situada en dicha capa de grabación termosensible.

11. El material de grabación termosensible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además una capa adhesiva proporcionada en una cara posterior de dicho sustrato, opuesta a dicha capa de grabación termosensible respecto a dicho sustrato.

20 12. El material de grabación termosensible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además un medio de memoria de información.

25 13. El material de grabación termosensible según la reivindicación 12, en el que el medio de memoria de información es una capa de grabación magnética que está alojada al menos en una parte en el material.

14. El material de grabación termosensible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el material de grabación termosensible está en la forma de un billete.

30 15. El material de grabación termosensible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el material de grabación termosensible está en la forma de una tarjeta de puntos.

35

40

45

50

55

60

65