



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 274 856**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01307058 .6**

86 Fecha de presentación : **20.08.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1186437**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.03.2002**

54 Título: **Un material de registro termosensible.**

30 Prioridad: **11.09.2000 JP 2000-275344**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.06.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.06.2007**

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

72 Inventor/es: **Mitsuo, Hirofumi y**  
**Iwasaki, Masayuki**

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 termosensible.

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

10 La presente invención se refiere a un material de registro termosensible, en particular a un material de registro termosensible que tiene una elevada densidad coloreante, poco velado en las porciones en que no hay imagen y excelente capacidad de conservación de imagen.

**Descripción de técnicas relacionadas**

15 Por lo general, los materiales de registro termosensibles se han utilizado ampliamente por la razón de que los materiales de registro termosensibles son relativamente baratos, y porque el equipo de registro para los mismos es compacto y de fácil mantenimiento. En estas circunstancias, recientemente, las ventas de papel termosensible se han hecho competitivas, ha habido una demanda de materiales de registro termosensibles con mayores funciones que las del pasado. Además, se están estudiando a fondo la densidad de coloración, la capacidad de conservación de la imagen y similares, de los materiales de registro termo-sensible.

20 En general, como compuestos aceptores de electrones para colorantes incoloros donadores de electrones utilizados para tales materiales de registro termosensibles, se ha empleado mucho, convencionalmente, el 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano (llamado "bisfenol A"). Sin embargo, aun no se ha encontrado un compuesto que satisfaga las demandas existentes con respecto a la sensibilidad, velado y capacidad de conservación de imagen.

Además, en los últimos años, ha habido una escalada en el uso de impresoras de chorro de tinta. Junto con esta escalada, se ha visto una tendencia a utilizar superposición de láminas de registro de chorro de tinta y material de registro termosensible después de haber sido registrada una imagen sobre él.

30 Sin embargo, cuando una lámina de registro de chorro de tinta y un material de registro termosensible, con imágenes registradas sobre él, se colocan superpuestos uno sobre otro, las respectivas superficies de registro de los mismos se ponen en contacto entre sí. En materiales de registro termo-sensibles convencionales, existe el problema de que se hace baja la densidad de porciones de imagen y velado de las porciones sin imagen crece empeorando. Como resultado de esto, ha habido casos en que se ha visto comprometido el propósito del material de registro termo-sensible.

35 La Patente EP-A-0675002 describe un material de registro termosensible con una capa que forma color termo-sensible, que incluye un colorante incoloro donador de electrones, y un compuesto aceptor de electrones, tal como 4,4'-dihidroxidifenilsulfona. Se puede incluir un sensibilizador, por ejemplo, una combinación de 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática.

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar un material termosensible de registro que tiene una elevada densidad coloreante, velado pequeño en las porciones sin imagen y excelente capacidad de conservación de las porciones con imagen.

**Compendio de la invención**

Un primer aspecto de la presente invención es un material de registro termosensible que comprende:

50 un material de registro termosensible que consta de:

un sustrato; y

55 una capa coloreante termosensible formada sobre el sustrato, incluyendo la capa coloreante termo-sensible

(a) un colorante incoloro donador de electrones,

(b) un compuesto aceptor de electrones que incluye al menos 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, y

60 (c) un sensibilizador que comprende 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática;

donde la relación en peso entre 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática está en el intervalo de 30/70 a 70/30.

65 Un segundo aspecto de la presente invención es un método de formación de un material de registro termosensible que comprende las etapas de:

(a) dispersión de un colorante incoloro donador de electrones, un compuesto aceptor de electrones, que comprende al menos 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, y un sensibilizador que comprende 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática en un aglutinante soluble en agua para formar un material de recubrimiento.

5 (b) secado de una película del material de recubrimiento sobre un sustrato para formar una capa coloreante termosensible; y

(c) alisado de la capa coloreante termosensible;

10 donde la relación de pesos entre 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática está en un intervalo de 30/70 a 70/30.

### Descripción de los modos de realización preferidos

15 Un material de registro termosensible de la presente invención comprende un sustrato, y una capa coloreante termosensible dispuesta sobre el sustrato y que contiene un colorante incoloro donador de electrones y un compuesto aceptor de electrones. La capa coloreante termosensible contiene, como compuesto aceptor de electrones, al menos 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, y contiene también un sensibilizador que consta de 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática en una relación de pesos (2-benciloxinaftaleno/monoamida alifática) que varía de 30/70 a 70/30.

20 A continuación se describe el material de registro termosensible de la presente invención.

#### 1. *Sustrato*

25 Como sustrato de la presente invención se pueden utilizar los sustratos convencionales conocidos. Específicamente, pueden emplearse sustratos de papel de calidad fina, papel recubierto con resina o pigmento aplicados al mismo, papel con lámina de resina, papel de fina calidad que tiene una capa de imprimación, papel sintético, película de plástico, y similares.

30 Desde el punto de vista de la reproducibilidad por puntos, es preferible, como sustrato un sustrato liso en que el alisado prescrito por JIS-8119 esté en el intervalo de 300 a 500 segundos.

El sustrato utilizado en la presente invención puede incluir también una capa de imprimación. Cuando se proporciona una capa de imprimación sobre el sustrato, se utiliza preferiblemente una capa de imprimación que contiene un pigmento como componente principal. Se pueden emplear pigmentos orgánicos e inorgánicos convencionales. 35 En particular, se emplea preferiblemente un pigmento en que la absorbencia de aceite prescrita por JIS-K5101 es 40 ml/100 g (cc/100 g) o más. Los ejemplos específicos del pigmento incluyen carbonato de calcio, sulfato de bario, hidróxido de aluminio, caolín, caolín calcinado, sílice amorfa, polvo de urea-resina de formalina, y similares. Entre estos pigmentos, se prefiere en particular caolín calcinado que tiene una absorbencia de aceite de 70 a 80 ml/100 g.

40 Además, la cantidad de pigmento para aplicarla al sustrato es de 2 g/m<sup>2</sup> o mayor, preferiblemente 4 g/m<sup>2</sup> o mayor, y lo más preferible 7 a 12 g/m<sup>2</sup>.

Entre los ejemplos de aglutinantes utilizados para la capa de imprimador antes descrita se incluyen polímeros hidrosolubles y aglutinantes hidrosolubles. Estos aglutinantes se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más. 45 Entre los ejemplos del polímero soluble en agua, se incluye almidón, poli alcohol vinílico, poli acrilamida, alcohol carboximetílico, metil celulosa o caseína.

El aglutinante soluble en agua es por lo general un látex de caucho sintético o una emulsión de resina sintética. Los ejemplos del aglutinante hidrosoluble incluyen látex de caucho de estireno-butadieno, látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno, látex de caucho de acrilato de metilo-butadieno, emulsión de acetato de vinilo, y similares. 50

La cantidad de aglutinante utilizada es de 3 a 100% en peso, preferiblemente 5 a 50% en peso, y lo más preferiblemente 8 a 15% en peso del peso total del pigmento añadido a la capa de imprimación. Además se pueden añadir ceras, inhibidores de decoloración, agentes tensioactivos, y similares, a la capa de imprimación. 55

Para aplicar la capa de imprimación, se pueden utilizar los métodos de recubrimiento conocidos en general. Específicamente, pueden emplearse métodos de recubrimiento utilizando recubridores de cuchilla, recubridores de rodillo, recubridores de hojas, recubridores por fotograbado, recubridores de cortina, y similares. Entre estos métodos, el preferible es un método de recubrimiento empleando recubridores de cuchilla. Además, si se necesita, se puede realizar 60 un alisado tal como calandrado.

#### 2. *Capa coloreante termosensible*

Una capa coloreante termosensible formada sobre el sustrato contiene al menos (1) un colorante incoloro donador de electrones, (2) un compuesto aceptor de electrones, y (3) un sensibilizador, y más preferiblemente, contiene también 65 (4) un estabilizador de imagen. Además, la capa coloreante termo-sensible se forma, preferiblemente, directamente sobre el sustrato.

## ES 2 274 856 T3

### (1) Colorante incoloro donador de electrones

Entre los ejemplos del colorante incoloro donador de electrones se incluyen los compuestos descritos después. Sin embargo, la presente invención no se limita solo a ellos. Es decir, ejemplos del colorante incoloro donador de electrones que colorea en negro, incluyen 3-di(n-butilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 2-anilino-3-metil-6-N-etil-N-sec-butilaminofluorano, 3-di(n-pentil-amino)-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-aminofluorano, 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 estos compuestos, los preferibles son 3-di(n-butilamino)-6-metil-7-anilino fluorano y 2-anilino-3-metil-6-N-etil-N-sec-butilaminofluorano, desde el punto de vista de bajo velado en las porciones sin imagen.

La cantidad de colorante incoloro donador de electrones aplicada es, preferiblemente, 0,1 a 1,0 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente 0,2 a 0,8 g/m<sup>2</sup> y lo más preferiblemente 0,2 a 0,5 g/m<sup>2</sup> desde el punto de vista de alta densidad coloreante y poco velado de las partes sin imagen.

### (2) Compuesto aceptor de electrones

El material de registro termo-sensible de la presente invención se caracteriza en que contiene 4,4'-dihidroxidifenilsulfona como compuesto aceptor de electrones.

El material de registro termosensible de la presente invención se caracteriza porque contiene 4,4'-dihidroxidifenilsulfona como compuesto aceptor de electrones.

La cantidad del compuesto aceptor de electrones añadida es, preferiblemente, 10 a 400% en peso, más preferiblemente 50 a 300% en peso, y lo más preferiblemente 100 a 250% en peso basado en el peso total del colorante incoloro donador de electrones.

Como compuestos aceptores de electrones de la presente invención, se pueden utilizar otros compuestos aceptores de electrones conocidos junto con 4,4'-dihidroxidifenilsulfona siempre que no se impidan los efectos de la presente invención.

Generalmente se pueden seleccionar y utilizar adecuadamente los compuestos aceptores de electrones conocidos se. En particular se prefieren los compuestos fenólicos, o derivados de ácido salicílico y sales metálicas de los mismos por razones de supresión de velados de las partes sin imagen.

Entre los ejemplos del compuesto fenol 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-octilidendifenol, 4,4'-sec-butilidendifenol, 4-terc-octilfenol, 4-p-metilfenilfenol, 4,4'-metilciclohexiliden-fenol, 4,4'-isopentilidenfenol, 4-hidroxi-4-isopropiloxidifenilsulfona, p-hidroxi benzoato de bencilo, y similares.

Además, entre los ejemplos de los derivados de ácido salicílico se incluye ácido 4-pentadecilsalicílico, ácido 3-5-di( $\alpha$ -metilbencil)salicílico, ácido 3,5-di(terc-octil)salicílico, ácido 5-octadecil salicílico, ácido 5- $\alpha$ -(p- $\alpha$ -metilbencilfenil)etilsalicílico, ácido 3- $\alpha$ -metilbencil-5-terc-octilsalicílico, ácido 5-tetradecilsalicílico, ácido 4-hexiloxisalicílico, ácido 4-ciclohexiloxisalicílico, ácido 4-deciloxisalicílico, ácido 4-dodeciloxisalicílico, ácido 4-pentadeciloxisalicílico, ácido 4-octadeciloxisalicílico, y sales de zinc, aluminio, calcio, cobre y plomo de los mismos.

Cuando se emplean compuestos aceptores de electrones conocidos junto con 4,4'-dihidroxidifenilsulfona en la presente invención, la cantidad de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona contenida es, preferiblemente, del 50% en peso o más, preferiblemente 70%, y particularmente preferible 90% en peso o más basado en el peso total del compuesto aceptor de electrones.

Cuando se prepara un líquido de recubrimiento para una capa coloreante termosensible de la presente invención, es preferible que el diámetro de partícula de media de pesos de las partículas del compuesto aceptor de electrones sea 1,0  $\mu$ m o menos, más preferiblemente 0,3 a 0,9  $\mu$ m, y lo más preferiblemente 0,5 a 0,7  $\mu$ m. Si el diámetro de partícula de media de pesos sobrepasa 1,0  $\mu$ m, puede decrecer la termosensibilidad. El diámetro de partícula de media de pesos puede medirse fácilmente con un aparato para medir la distribución de diámetros de partícula por difracción de láser (por ejemplo, LA 500 fabricado por Horiba LTD.)

### (3) Sensibilizador

El material de registro termosensible de la presente invención se caracteriza porque contiene un sensibilizador que comprende 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática. La relación de pesos entre 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática está en el intervalo de 30/70 a 70/30, y preferiblemente en particular en el intervalo de 40/60 a 60/40.

## ES 2 274 856 T3

Si la relación de pesos entre 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática es inferior a 30/70, la sensibilidad se hace baja. Además, si la relación de masas es superior a 70/30, la sensibilidad se hace baja también.

La monoamida alifática comprende amida de ácido esteárico y amida de ácido palmítico. Es preferible utilizar una monoamida alifática que comprende 65 a 95% en peso de amida de ácido esteárico y 5 a 35% en peso de amida de ácido palmítico. Cuando el sensibilizador que comprende los compuestos antes descritos está presente en la capa coloreante termosensible, la sensibilidad puede mejorar también.

La cantidad del sensibilizador antes descrito contenida está en el intervalo de 75 a 200 partes en peso, y, más preferiblemente, en un intervalo de 100 a 150 partes en peso basado en 100 partes en peso de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, que es el compuesto aceptor de electrones. Cuando la cantidad del sensibilizador contenida está en el intervalo de 75 a 200 partes en peso, el efecto de la mejora en la sensibilidad es mayor y la capacidad de conservación de la imagen es excelente.

Además del 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática, que constituyen el sensibilizador de la presente invención, se pueden emplear otros sensibilizadores conocidos en general siempre que no impidan los efectos de la presente invención.

Entre los ejemplos específicos de los sensibilizadores generalmente conocidos se incluyen estearil urea, p-bencilbifenilo, di(2-metilfenoxi)etano, di(2-metoxifenoxi)etano, éter  $\beta$ -naftol-(p-metilbencilico), éter  $\alpha$ -naftilbencilico, 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 bis(4-metoxifenílico) de dietilen glicol, m-terfenilo, metil bencil éter oxálico, 1,2-difenoximetilbenceno, 1,2-bis(3-metilfenoxi)etano, 1,4-bis(fenoximetil)benceno, y similares.

### (4) Estabilizador de imagen

Además, en la capa coloreante termosensible, se emplea preferiblemente 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano como estabilizador de imagen. Cuando el estabilizador de imagen está contenido en la capa coloreante termosensible, se reduce el velado en las porciones sin imagen debido a la interacción entre 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, que es el compuesto aceptor de electrones, y 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática, que constituyen el sensibilizador, con lo que puede mejorar más la capacidad de conservación de las porciones de imagen.

La cantidad del estabilizador de imagen utilizado es, preferiblemente 10 a 100 partes en peso, más preferiblemente 30 a 60 partes en peso, y lo más preferiblemente 40 a 55 partes en peso basado en 100 partes en peso del colorante incoloro donador de electrones por razones de la exhibición eficaz del deseado efecto de capacidad de conservación de imagen.

Además de 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, que es el estabilizador de imagen de la presente invención, se pueden utilizar otros estabilizadores de imagen conocidos en general junto con él siempre que los efectos de la presente invención no sean impedidos.

Como estabilizador de imagen conocidos en general, antes descrito, son eficaces los compuestos de fenol y, en particular, compuestos de fenol impedido. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-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-butilfenil)propano, 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-etilfenol), 4,4'-butilen-bis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tio-bis-(3-metil-6-terc-butilfenol), y similares.

En la presente invención, el colorante incoloro donador de electrones, compuesto aceptor de electrones, sensibilizador, y similar, se dispersan en un aglutinante soluble en agua. El aglutinante soluble en agua aquí utilizado es, preferiblemente, un compuesto del que se disuelven 5 partes en peso o más en agua a 25°C,

Entre los ejemplos específicos del aglutinante hidrosoluble antes descrito se incluyen poli alcohol vinílico, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, almidones (incluyendo almidón modificado), gelatina, goma arábica, caseína, compuesto saponificado de copolímero estireno-anhidrido maleico, y similares.

Estos aglutinantes no son solo para el propósito de dispersión, sino que sirven también para mejorar la resistencia de la película recubierta de la capa coloreante termosensible. Para mejorar la resistencia de una película recubierta, de la capa coloreante termosensible, se pueden utilizar látex de polímero sintético basado en aglutinantes tales como copolímero de estireno-butadieno, copolímero de acetato de vinilo, copolímero de acrilonitrilo-butadieno, copolímero de acrilato de metilo-butadieno, y cloruro de polivinilideno junto con aglutinantes hidro-solubles.

El colorante incoloro donador de electrones antes descrito, compuesto aceptor de electrones, sensibilizador, y similares, se dispersan simultáneamente o separadamente en una máquina de agitación/pulverización tal como un molino de bolas, una molidora, o un molino de arena, con lo que se prepara un líquido de recubrimiento. El líquido de recubrimiento puede contener además, según se requiera, varios pigmentos, jabones metálicos, ceras, agentes tensioactivos, agentes antiestáticos, absorbentes de rayos ultravioleta, agentes desespumantes, tintes fluorescentes o similares.

## ES 2 274 856 T3

Entre los ejemplos de pigmentos que se pueden utilizar se incluyen carbonato de calcio, sulfato de bario, litopon, agalmatolita, caolín, caolín calcinado, sílice amorfa, hidróxido de aluminio, y similares. Entre los ejemplos de jabón metálico se incluyen sales metálicas de ácido graso superior, tales como estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de aluminio, y similares.

Ejemplos de ceras incluyen cera de parafina, cera microcristalina, cera de carnauba, metilol estearamida, cera de polietileno, cera de poliestireno, cera basada en amida de ácido graso, y similares. Estas ceras se pueden emplear solas o en combinación de dos o más. Entre los ejemplos de agentes tensioactivos se incluyen sales de metal alcalino basadas en sulfosuccinato, agentes tensioactivos que contienen flúor, y similares. Estos materiales se mezclan juntos y después se aplican al sustrato. No hay ninguna limitación particular sobre el instrumento utilizado para aplicar los materiales al sustrato, ni hay limitaciones particulares sobre el método por el que se recubren los materiales sobre el sustrato. Por ejemplo, se pueden utilizar recubridores de cuchilla de aire, recubridores de rodillo, recubridores de hoja o recubridores de cortina. A continuación se seca la película recubierta y se somete a un proceso de pulido utilizando una calandria. En la presente invención es preferible utilizar, en particular, un recubridor de cortina.

La cantidad de capa coloreante termosensible que se va a recubrir no está limitada, pero es, preferiblemente, 2 a 7 g/m<sup>2</sup> en un peso seco normal.

Se puede proporcionar una capa protectora sobre la capa coloreante termosensible si se necesita. La capa protectora puede contener polvos finos orgánicos o inorgánicos, aglutinantes, agentes tensioactivos, materiales termo-fusibles, o similares. Como polvo fino, se puede emplear por ejemplo, polvo fino inorgánico, tal como carbonato de calcio, sílice, óxido de zinc, óxido de titanio, hidróxido de aluminio, sulfato de bario, arcilla, talco, o sílice o calcio tratados en la superficie, o polvo fino orgánico tal como urea-resina de formalina, copolímero de estireno-ácido metacrílico, o poliestireno.

Como aglutinante contenido en la capa protectora, se puede emplear poli alcohol vinílico, poli alcohol vinílico modificado con carboxilo, copolímero de acetato de vinilo-acrilamida, polialcohol vinílico modificado por silicio, almidón, almidón modificado, metil celulosa, carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, gelatinas, goma arábica, caseína, hidrolizado de copolímero estireno-ácido maleico, derivados de poliacrilamida, polivinilpirrolidona, y látex tales como latex de caucho de estireno-butadieno, látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno, látex de caucho de acrilato de metilo-butadieno, o emulsión de acetato de vinilo.

Además, se puede añadir un agente impermeabilizante con los componentes aglutinantes en la capa protectora que se reticula con el propósito de mejorar más la estabilidad de conservación del material de registro termosensible. Entre los ejemplos de agente impermeabilizante se incluyen condensados inicialmente hidrosolubles tales como N-metilol urea, N-metilol melamina, o urea-formalina, compuestos de dialdehído tales como glioxal o glutaraldehído, agentes de reticulación inorgánicos tales como ácido bórico, borax, o sílice coloidal, epiclorhidrina de poliamida y similares.

### Ejemplos

La presente invención se describirá a continuación específicamente con referencia a los Ejemplos que se dan después. La presente invención no queda limitada a estos Ejemplos. En los Ejemplos “partes” y “%” representan “partes en peso” y “% en peso”, respectivamente.

#### Ejemplo 1

##### *Formación de material de registro termosensible*

Preparación de líquido de recubrimiento para capa coloreante termo-sensible:

##### *1. Preparación de líquido A de dispersión*

Los siguientes componentes se dispersaron y se mezclaron en un molino de bolas para obtener un líquido de dispersión A con un diámetro medio de partícula de 0,6  $\mu$ m.

##### *Composición de líquido A de dispersión*

|                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3-Dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano<br>(colorante incoloro donador de electrones)        | 10 partes |
| Solución acuosa al 2,5% de poli alcohol vinílico<br>(PVA-105; fabricado por Kuraray Co., Ltd.) | 50 partes |

## ES 2 274 856 T3

### 2. Preparación de líquido B de dispersión

Se dispersaron los siguientes componentes y se mezclaron en un molino de bolas para obtener un líquido B de dispersión que tenía un diámetro medio de partícula de  $0,6\ \mu\text{m}$ .

#### Composición de líquido B de dispersión

|                                                                                                |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4,4'-Dihidroxdimetilsulfona<br>(compuesto aceptor de electrones)                               | 20 partes  |
| Solución acuosa al 2,5% de poli alcohol vinílico<br>(PVA-105, fabricado por Kuraray Co., Ltd.) | 100 partes |

### (3) Preparación de líquido C de dispersión

Se dispersaron los siguientes componentes y se mezclaron en un molino de bolas para obtener un líquido C de dispersión que tenía un diámetro medio de partículas de  $0,6\ \mu\text{m}$ .

#### Composición de líquido C de dispersión

|                                                                                                |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2-Benciloxinaftaleno (componente de sensibilizador)                                            | 20 partes  |
| Solución acuosa al 2,5% de poli alcohol vinílico<br>(PVA-105, fabricado por Kuraray Co., Ltd.) | 100 partes |

### (4) Preparación de líquido D de dispersión

Se dispersaron los componentes dados a continuación y se mezclaron en un molino de bolas para obtener un líquido D de dispersión que tenía un diámetro medio de partícula de  $0,8\ \mu\text{m}$ .

#### Composición de líquido D de dispersión

|                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1,1,3-Tris(2-metil-4-hidroxi-5-tert-butilfenil)butano<br>(estabilizador de imagen)             | 5 partes  |
| Solución acuosa al 2,5% de poli alcohol vinílico<br>(PVA-105, fabricado por Kuraray Co., Ltd.) | 25 partes |

### (5) Preparación de líquido E de dispersión de pigmento

Se dispersaron los siguientes componentes y se mezclaron en un molino de arena para obtener un líquido E de dispersión de pigmento que tenía un diámetro medio de partícula de  $2,0\ \mu\text{m}$ .

#### Composición de líquido E de dispersión de pigmento

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| Carbonato de calcio blando | 40 partes |
| Poliacrilato de sodio      | 1 parte   |
| Agua destilada             | 60 partes |

Se obtuvo un líquido de recubrimiento para una capa coloreante termo-sensible por mezclado de compuestos que tienen la siguiente composición.

## ES 2 274 856 T3

### *Composición de líquido de recubrimiento para capa coloreante termosensible*

|    |                                                                                                                                                                                                                                 |            |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5  | Líquido A de dispersión                                                                                                                                                                                                         | 60 partes  |
|    | Líquido B de dispersión                                                                                                                                                                                                         | 120 partes |
|    | Líquido C de dispersión                                                                                                                                                                                                         | 120 partes |
|    | Líquido D de dispersión                                                                                                                                                                                                         | 30 partes  |
|    | Líquido E de dispersión de pigmento                                                                                                                                                                                             | 101 partes |
| 10 | Líquido de dispersión de emulsión de monoamida de ácido graso<br>(componente de sensibilizador; concentración de componentes sólidos: 20%)<br>(composición del 70% en peso de amida esteárica y 30% en peso de amida palmítica) | 50 partes  |
|    | Líquido de dispersión de estearato de zinc al 30%                                                                                                                                                                               | 15 partes  |
| 15 | Dodecibencenosulfonato de sodio (25%)                                                                                                                                                                                           | 4 partes   |

Se aplicó una capa de imprimación que contenía un pigmento y un aglutinante como componentes principales, en una cantidad formadora de capa seca de  $\text{g/m}^2$ , con un recubridor de hoja sobre un papel de base que tenía un peso básico de  $50 \text{ g/m}^2$ , a lo largo de cinco segundos, con un barniz de aparejo para preparar así un papel de base de imprimación A continuación, se aplicó el líquido de recubrimiento para el material de registro termosensible sobre la capa de imprimación con un recubridor de cortina en una cantidad de formación de una capa seca de  $4 \text{ g/m}^2$  y se secó después. La superficie de la capa coloreante termo-sensible formada se sometió a calandrado para obtener el material de registro termo-sensible del Ejemplo 1.

#### 25 Ejemplo 2

El material de registro termo-sensible del Ejemplo 2 se obtuvo de la misma forma que el del Ejemplo 1 excepto en que el líquido de dispersión C se cambió de 120 partes a 90 partes y el líquido de dispersión de monoamida de ácido graso emulsionada se cambió de 50 partes a 75 partes.

#### 30 Ejemplo 3

El material de registro termo-sensible del Ejemplo 3 se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que el líquido C de dispersión se cambió de 120 partes a 60 partes y el líquido de dispersión de monoamida de ácido graso emulsionada se cambió de 50 partes a 100 partes.

#### Ejemplo 4

El material de registro termo-sensible del Ejemplo 4 se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto en que el líquido de dispersión de monoamida de ácido graso emulsionada se cambió por un líquido de dispersión emulsionado en el que se utilizaron 75 partes de una composición que comprendía 94% en peso de amida de ácido esteárico y 6% en peso de amida de ácido palmítico.

#### Ejemplo 5

El material de registro termo-sensible del Ejemplo 5 se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que el líquido de dispersión C se cambió de 120 partes a 60 partes.

#### Ejemplo 6

El material de registro termo-sensible del Ejemplo 6 se obtuvo de la misma manera que el del Ejemplo 1 excepto en que el líquido de dispersión de la monoamida de ácido graso se cambió de 50 partes a 100 partes.

#### Ejemplo 7

El material de registro termo-sensible del Ejemplo 7 se obtuvo de la misma manera que el del Ejemplo 1 excepto en que el líquido de dispersión D se cambió de 30 partes a 12 partes.

#### Ejemplo 8

El material de registro del Ejemplo 8 se obtuvo de la misma manera que el del Ejemplo 2 excepto en que se cambió el líquido de dispersión de monoamida de ácido graso emulsionada por una composición que comprendía un 50% en peso de amida de ácido esteárico y 50% en peso de amida de ácido palmítico.

## ES 2 274 856 T3

### Ejemplo 9

El material de registro termo-sensible del Ejemplo 9 se obtuvo de la misma manera que el del Ejemplo 1 excepto en que se cambió el líquido de dispersión C de 120 partes a 30 partes y el líquido de dispersión de monoamida de ácido graso emulsionada se cambió de 50 partes a 25 partes.

### Ejemplo 10

El material de registro termo-sensible de Ejemplo 10 se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que el líquido de dispersión C se cambió de 120 partes a 150 partes y el líquido de dispersión de monoamida de ácido graso emulsionada se cambió de 50 partes a 125 partes.

### Ejemplo Comparativo 1

Se obtuvo un material de registro termo-sensible del Ejemplo Comparativo 1 de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que el líquido de dispersión C se cambió de 120 partes a 30 partes y el líquido de dispersión de monoamida de ácido graso emulsionada se cambió de 50 partes a 125 partes.

### Ejemplo Comparativo 2

El material de registro termo-sensible de Ejemplo Comparativo 2 se obtuvo de la misma manera que el del Ejemplo 1 excepto en que el líquido de dispersión C se cambió de 120 partes a 150 pares y el líquido de dispersión de monoamida de ácido graso se cambió de 50 partes a 25 partes.

### Ejemplo Comparativo 3

El material de registro termo-sensible del Ejemplo Comparativo 3 se obtuvo de la misma manera que el del Ejemplo 1 excepto en que se cambió la 4,4'-dihidroxdifenilsulfona del líquido B de dispersión a 2,2-bis(4-hidroxifenil)etano.

### 30 Evaluación

#### (1) Sensibilidad

Se llevó a cabo una impresión sobre cada uno de los materiales de registro termosensibles obtenidos en los Ejemplos 1 a 10 y Ejemplos Comparativos 1 a 3 por utilización de un aparato de impresión termosensible que tiene una cabeza térmica (KJT-216-8MPD1) fabricado por Kyocera Corp. y un rodillo de presión de 100 kg/cm<sup>2</sup> localizado directamente antes de la cabeza. La impresión se llevó a cabo mientras se utilizaba el rodillo de presión bajo una tensión de cabeza de 24 V, un ciclo de impulsos de 10 ms y una amplitud de impulso de 2,1 ms, y la densidad de la impresión se midió empleando un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### (2) Velado de las porciones sin imagen

Se dejaron reposar los materiales de registro termosensibles obtenidos en los Ejemplos 1 a 10 y Ejemplos Comparativos 1 a 3 en un entorno a 60°C y humedad relativa del 20%, durante 24 horas. Se midieron después las porciones sin imagen de cada material con un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918). Los resultados se muestran en la Tabla 1. A medida que el valor numérico se hacía menor, se obtenía un mejor efecto.

#### (3) Capacidad de conservación de imagen

Se registró una imagen en cada uno de los materiales de registro termo-sensibles obtenidos en los Ejemplos 1 a 10 y Ejemplos Comparativos 1 a 3 por utilización del mismo aparato y en las mismas condiciones que las empleadas y especificadas en la medición de sensibilidad antes descrita. Se dejó el material de registro termo-sensible en un entorno a 60°C y una humedad relativa del 20%, durante 24 horas. A continuación, se midió la densidad de la imagen obtenida por utilización de un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918). La tasa residual para la densidad de la imagen sin procesar (dejada), registrada utilizando el mismo aparato y bajo las mismas condiciones que las empleadas y especificadas en la medición de la sensibilidad anteriormente descrita, se calculó con la ecuación dada a continuación. Los resultados se muestran también en la Tabla 1. A medida que el valor numérico se hace más alto, mejor es la capacidad de conservación de la imagen.

Capacidad de conservación de la imagen (%) = (densidad de imagen después del reposo/densidad de imagen no procesada) X 100

#### (4) Resistencia a lámina de chorro de tinta

Se superpusieron, con contacto de superficie con superficie, una lámina impresa con chorro de tinta empleando una impresora de chorro de tinta (MJ930C; fabricada por Seiko Epson Corporation) en modo superfino y un material de registro termosensible, habiéndose registrado la imagen empleando el mismo aparato y las mismas condiciones que

## ES 2 274 856 T3

las utilizadas y especificadas en la medición de la sensibilidad antes descrita, y se dejó a 25°C y a una humedad relativa de 50%, durante 48 horas. Después, se separó la lámina de chorro de tinta del material de registro termosensible y se midió la densidad de la imagen sobre el material de registro termo-sensible utilizando un densitómetro de reflexión Macbeth (RD-918) y se calculó la tasa residual para la densidad de imagen sin procesar (sin contacto) registrada por utilización del mismo aparato y las mismas condiciones utilizadas y especificadas en la medición de la sensibilidad antes descrita empleando la ecuación que se da a continuación. Los resultados se muestran también en la Tabla 1. A medida que el valor numérico se hace más alto, la resistencia de la lámina de chorro de tinta mejora.

$$\text{Resistencia de la lámina de chorro de tinta (\%)} = \left( \frac{\text{densidad de imagen que se debilita debida al contacto del material de registro termo-sensible y de la lámina de chorro de tinta/densidad de imagen no procesada}}{\text{densidad de imagen que se debilita debida al contacto del material de registro termo-sensible y de la lámina de chorro de tinta/densidad de imagen no procesada}} \right) \times 100$$

TABLA 1

|                       | Sensibilidad | Velado en porciones sin imagen | Capacidad de conservación de imagen | Resistencia de la lámina de chorro de tinta |
|-----------------------|--------------|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------|
| Ejemplo 1             | 1,28         | 0,08                           | 85%                                 | 85%                                         |
| Ejemplo 2             | 1,31         | 0,08                           | 83%                                 | 85%                                         |
| Ejemplo 3             | 1,27         | 0,09                           | 78%                                 | 82%                                         |
| Ejemplo 4             | 1,29         | 0,08                           | 82%                                 | 82%                                         |
| Ejemplo 5             | 1,29         | 0,07                           | 83%                                 | 80%                                         |
| Ejemplo 6             | 1,31         | 0,08                           | 75%                                 | 78%                                         |
| Ejemplo 7             | 1,31         | 0,08                           | 73%                                 | 78%                                         |
| Ejemplo 8             | 1,32         | 0,10                           | 70%                                 | 70%                                         |
| Ejemplo 9             | 1,25         | 0,08                           | 67%                                 | 80%                                         |
| Ejemplo 10            | 1,28         | 0,10                           | 68%                                 | 73%                                         |
| Ejemplo Comparativo   | 1,22         | 0,12                           | 45%                                 | 70%                                         |
| Ejemplo Comparativo 2 | 1,21         | 0,12                           | 58%                                 | 75%                                         |
| Ejemplo Comparativo   | 1,33         | 0,10                           | 48%                                 | 35%                                         |

De la Tabla 1 se puede deducir que los materiales de registro termo-sensibles obtenidos en los Ejemplos de la presente invención tiene, cada uno de ellos, una alta sensibilidad y bajo nivel de velado de la porción sin imagen y también tiene excelente estabilidad de conservación de imagen de una imagen de formación en color y resistencia de la lámina de chorro de tinta.

Como se ha descrito antes, el material de registro termosensible de la presente invención tiene alta densidad de coloración, poco velado en las porciones sin imagen, y excelente capacidad de conservación de las porciones de imagen al comparar con los materiales de registro termo-sensibles convencionales.

# REIVINDICACIONES

1. Un material de registro termo-sensible que comprende:

un sustrato, y

una capa coloreante termo-sensible formada sobre el sustrato, incluyendo la capa coloreante termosensible:

(a) un colorante incoloro donador de electrones

(b) un compuesto aceptor de electrones que incluye al menos 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, y

(c) un sensibilizador que comprende 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática;

**caracterizado** porque la relación en peso entre 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática está en el intervalo de 30/70 a 70/30.

2. El material de registro termo-sensible según la reivindicación 1, donde la monoamida alifática comprende 65 a 95% en peso de amida de ácido esteárico y 5 a 35% en peso de amida de ácido palmítico.

3. El material de registro termosensible según la reivindicación 1 o 2, donde la cantidad de este sensibilizador incluido en la capa coloreante termo-sensible está en el intervalo de 75 a 200 partes en peso basado en 100 partes en peso de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona.

4. El material de registro termo-sensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la capa coloreante termo-sensible incluye además 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano como estabilizador de imagen.

5. El material de registro termo-sensible según la reivindicación 4, donde la cantidad de estabilizador de imagen está en el intervalo de 10 a 100 partes en peso basado en 100 partes en peso de colorante incoloro donador de electrones.

6. El material de registro termo-sensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el sustrato comprende un alisado de 300 a 500 segundos.

7. El material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el sustrato incluye una capa de imprimación que comprende un pigmento como principal componente.

8. Un método de formación de un material de registro termo-sensible, que comprende las etapas de:

(a) dispersión de un colorante incoloro, donador de electrones, un compuesto aceptor de electrones, que comprende al menos 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, y un sensibilizador que comprende 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática en un aglutinante hidrosoluble para formar un material de recubrimiento;

(b) secado de la película del material de recubrimiento sobre un sustrato para formar una capa colorante termo-sensible; y

(c) alisado de la capa coloreante termo-sensible;

**caracterizado** porque la relación en peso entre 2-benciloxinaftaleno y monoamida alifática está en un intervalo de 30/70 a 70/30.