

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 729 338

②① N° d'enregistrement national : **96 00328**

⑤① Int Cl[®] : B 41 M 5/40, 5/30

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 12.01.96.

③⑦ Priorité : 12.01.95 JP 1972095.

⑦① Demandeur(s) : RICOH CY LTD — JP.

⑦② Inventeur(s) : MORI YASUTOMO, ORIHARA MOTOI,
HADA KUNIHIKO et MIYAMOTO SHUJI.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 19.07.96 Bulletin 96/29.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤④ **SUPPORT D'ENREGISTREMENT THERMOSENSIBLE.**

⑤⑦ L'invention concerne un support d'enregistrement
thermosensible qui comprend un support et une couche de
développement de couleur thermosensible formée sur ledit
support et contenant un leucodérivé ayant un point de fu-
sion d'au moins 200°C et un développeur chromogène
ayant un point de fusion d'au moins 180°C et capable de
réagir avec le leucodérivé à haute température pour déve-
lopper une couleur.

FR 2 729 338 - A1



La présente invention concerne un support d'enregistrement thermosensible comportant un support et une couche de développement de couleur thermosensible formée sur le support et contenant un leucodérivé et un développeur chromogène capable de réagir avec le leucodérivé à température élevée pour développer une couleur.

Les supports d'enregistrement thermosensibles capables d'enregistrer thermiquement une image par le biais d'une réaction colorée entre un leucodérivé incolore ou légèrement coloré et un développeur tel qu'un composé phénolique sont maintenant utilisés de manière croissante dans différents domaines tels que les papiers d'enregistrement pour imprimante d'ordinateur et télécopieur et les étiquettes de points de vente. Ainsi, on souhaite que les supports d'enregistrement thermosensibles possèdent une stabilité au stockage même lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement lumineux et à des températures élevées.

Le document JP-A-3 292 193 décrit l'utilisation du bis(4-hydroxyphényl)acétate de butyle comme développeur en combinaison avec un leucodérivé constitué par un composé fluorane spécifique pour améliorer la résistance thermique. Le document JP-A-1 10977 suggère l'utilisation d'un développeur constitué par un diphénoxyéthane spécifique et d'un leucodérivé constitué par le 3-butylamino-6-méthyl-7-anilinofluorane pour éviter la fatigue du fond à haute température. Le document JP-A-64 1578 propose l'incorporation d'un composé de phénothiazine dans une couche d'enregistrement thermosensible contenant un leucodérivé et un développeur pour améliorer sa solidité à la lumière. Le document JP-A-3 231 892 propose l'utilisation d'une combinaison d'un développeur constitué par un dérivé spécifique de l'acide salicylique et d'un leucodérivé constitué par un dérivé spécifique du fluorane. Cependant, ces techniques connues ne sont pas totalement satisfaisantes en ce qui concerne la résistance à la chaleur et à la lumière des supports d'enregistrement thermosensibles.

C'est pourquoi, la présente invention a pour but de fournir un support d'enregistrement thermosensible ayant une excellente solidité à la lumière et une excellente résistance thermique.

La présente invention a également pour but de fournir un support d'enregistrement thermosensible exempt de décoloration et de détérioration des images enregistrées et de coloration du fond même lorsqu'il est exposé à des températures élevées et à un rayonnement lumineux.

La présente invention a également pour but de fournir un support d'enregistrement thermosensible du type mentionné ci-dessus qui soit capable de donner des images stables avec une densité d'image élevée même lorsque la chaleur qui lui est appliquée pour l'enregistrement est minimisée.

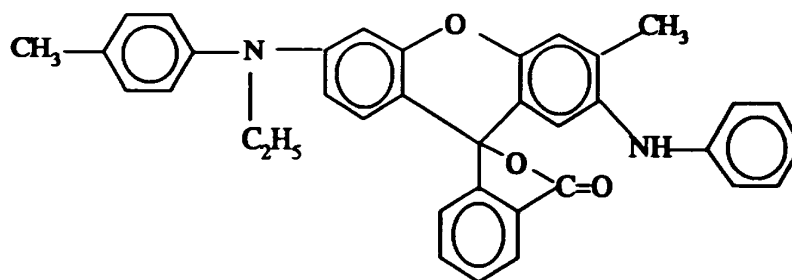
5 Ainsi, la présente invention propose un support d'enregistrement thermosensible qui comprend un support et une couche de développement de couleur thermosensible formée sur le support et contenant un leucodérivé ayant un point de fusion d'au moins 200°C et un développeur chromogène ayant un point de fusion d'au moins 180°C.

10 D'autres objets, caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée suivante des modes de réalisation de l'invention que l'on préfère.

Le support d'enregistrement thermosensible selon la présente invention comprend un support sur lequel se trouve une couche de développement de couleur thermosensible contenant un leucodérivé et un développeur chromogène. Il est possible d'utiliser un support conventionnel quelconque tel que le papier, un film plastique ou un papier synthétique.

Il est important que le leucodérivé utilisé dans la présente invention ait un point de fusion d'au moins 200°C, de préférence de 200 à 250°C, pour obtenir une bonne solidité à la lumière et une bonne résistance thermique. Les leucodérivés suivants sont des exemples de leucodérivés appropriés :

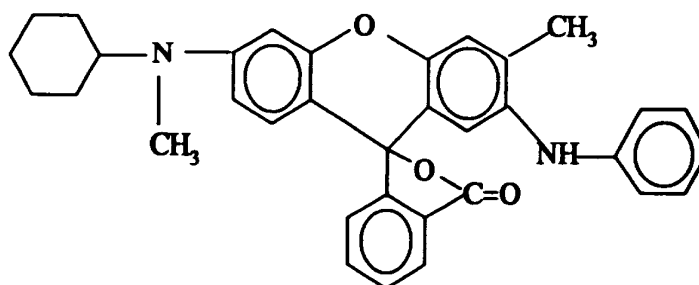
(A) 3-(N-éthyl-p-toluidino)-6-méthyl-7-anilinofluorane de formule :



25

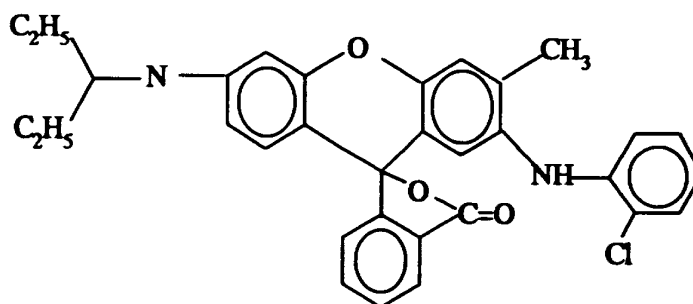
(point de fusion : 203°C) ;

(B) 3-(N-cyclohexyl-N-méthylamino-6-méthyl-7-anilino)fluorane de formule :



5 (point de fusion : 210°C) ;

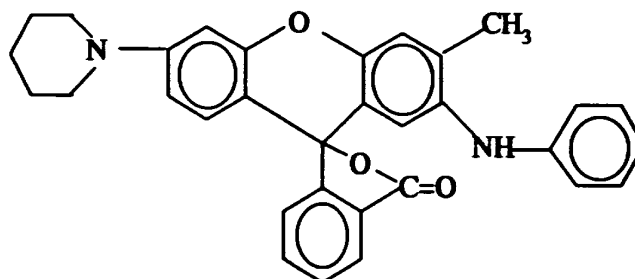
(C) 3-diéthylamino-6-méthyl-7-o-chloroanilino)fluorane de formule :



10

(point de fusion : 210°C) ; et

(D) 3-pipéridino-6-méthyl-7-anilino)fluorane de formule :



15

(point de fusion : 226°C).

On préfère en particulier utiliser le 3-(N-éthyl-p-toluidino)-6-méthyl-7-anilino)fluorane. On peut utiliser les leucodérivés isolément ou en combinaison de deux ou plusieurs d'entre eux. Si on le souhaite, on peut utiliser un leucodérivé ayant un point de fusion d'au moins 200°C (appelé dans la suite

20

premier leucodérivé) en combinaison avec un second leucodérivé ayant un point de fusion inférieur à 200°C. Les leucodérivés suivants sont des exemples de seconds leucodérivés :

- 5 (1) colorants à base de triallylméthane tels que le 3,3-bis(p-diméthylamino-phényl)-6-diméthylaminophtalide, le 3,3-bis(p-diméthylaminophényl)phtalide, le 3-(p-diméthylaminophényl)-3-(1,2-diméthylindol-3-yl)phtalide, le 3-(p-diméthylaminophényl)-3-(2-méthylindol-3-yl)phtalide, le 3,3-bis(1,2-diméthylindol-3-yl)-5-diméthylaminophtalide, le 3,3-bis(1,2-diméthylindol-3-yl)-6-diméthylaminophtalide, le 3,3-bis(9-éthylcarbazol-3-yl)-6-diméthylaminophtalide, le 3,3-bis(2-phénylindol-3-yl)-6-diméthylaminophtalide et le 3-p-diméthylaminophényl-3-(1-méthylpyrrol-3-yl)-6-diméthylaminophtalide ;
- 10 (2) colorants à base de diphénylméthane tels que le 4,4'-bis-diméthylaminobenzhydrylbenzyléther, la N-halogénophénylleucoauramine et la N-2,4,5-trichlorophényl-leucoauramine ;
- (3) colorants à base de thiazine tels que le bleu de benzoylleucométhylène et le bleu de p-nitrobenzoylméthylène ;
- (4) colorants spiraniques tels que le 3-méthyl-spirodinaphtopyrane, le 3-éthyl-spirodinaphtopyrane, le 3-phényl-spirodinaphtopyrane, le 3-benzyl-spirodinaphtopyrane, le 3-méthyl-naphto-(6'-méthoxybenzo)-spiropyrane et le 3-propyl-spirodibenzopyrane ;
- 20 (5) colorants lactames tels que l'anilinolactame de rhodamine B, le p-nitroanilinolactame de rhodamine et le o-chloroanilinolactame de rhodamine ; et
- 25 (6) colorants à base de fluorane tels que le 3-diméthylamino-7-méthoxyfluorane, le 3-diéthylamino-6-méthoxyfluorane, le 3-diéthylamino-7-méthoxyfluorane, le 3-diéthylamino-7-chlorofluorane, le 3-diéthylamino-6-méthyl-7-chlorofluorane, le 3-diéthylamino-6,7-diméthylfluorane, le 3-(N-éthyl-p-toluidino)-7-méthylfluorane, le 3-diéthylamino-7-N-acétyl-N-méthylaminofluorane, le 3-diéthylamino-7-N-méthylaminofluorane, le 3-diéthylamino-7-dibenzylaminofluorane, le 3-diéthylamino-7-N-méthyl-N-benzylaminofluorane, le 3-diéthylamino-7-N-chloroéthyl-N-méthylaminofluorane, le 3-diéthylamino-7-N-diéthylaminofluorane, le 3-(N-éthyl-p-toluidino)-6-méthyl-7-anilino-30 fluorane, le 3-(N-éthyl-p-toluidino)-6-méthyl-7-(p-toluidino)fluorane, le 3-diéthylamino-6-méthyl-7-anilino-35 fluorane, le 3-diéthylamino-7-(2-carbométhoxyanilino)fluorane, le 3-(N-cyclohexyl-N-méthylamino)-6-méthyl-7-

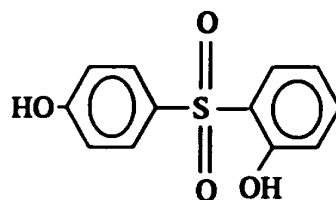
anilinofluorane, le 3-pyrrolidino-6-méthyl-7-anilinofluorane, le 3-pipéridino-6-méthyl-7-anilinofluorane, le 3-diéthylamino-6-méthyl-7-xylidinofluorane, le 3-diéthylamino-7-(o-chloroanilino)fluorane, le 3-dibutylamino-7-(o-chloroanilino)fluorane, le 3-pyrrolidino-6-méthyl-7-p-butylanilinofluorane, le 3-diéthylamino-7-(o-fluoroanilino)fluorane, le 3-dibutylamino-7-(o-fluoroanilino)fluorane, le 3-dibutylamino-6-méthyl-7-anilinofluorane, le 3-dipentylamino-6-méthyl-7-anilinofluorane, le 3-(N-méthyl-N-n-amy)amino-6-méthyl-7-anilinofluorane, le 3-(N-éthyl-N-n-amy)amino-6-méthyl-7-anilinofluorane, le 3-(N-éthyl-N-isoamy)amino-6-méthyl-7-anilinofluorane, le 3-(N-méthyl-N-n-hexyl)amino-6-méthyl-7-anilinofluorane, le 3-(N-éthyl-N-β-éthylhexyl)amino-6-méthyl-7-anilinofluorane, le 3-(N-éthyl-N-tétrahydrofurfuryl)amino-6-méthyl-7-anilinofluorane et le 3-(N-éthyl-N-cyclopentyl)amino-6-méthyl-7-anilinofluorane.

En général, le leucodérivé est utilisé en une quantité de 10 à 50 % en masse, de préférence de 20 à 40 % en masse par rapport à la masse de la couche de développement de couleur thermosensible pour des raisons de densité de couleur et de stabilité au stockage.

Il est important également que le développateur chromogène utilisé dans la présente invention ait un point de fusion d'au moins 180°C, de préférence de 180 à 220°C, pour obtenir une bonne solidité à la lumière et une bonne résistance thermique. Les développateurs suivants sont des exemples de développateurs appropriés :

(A) 2,4'-dihydroxyphénylsulfone de formule :

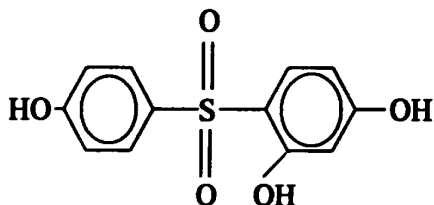
25



(point de fusion : 185°C) ;

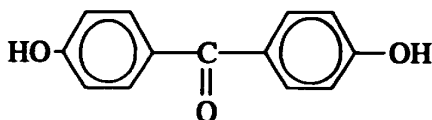
30

(B) 2,4,4'-trihydroxyphénylsulfone de formule :



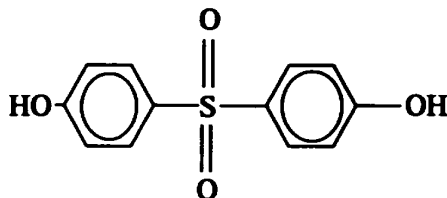
5 (point de fusion : 215°C) ;

(C) 4,4'-dihydroxybenzophénone de formule :



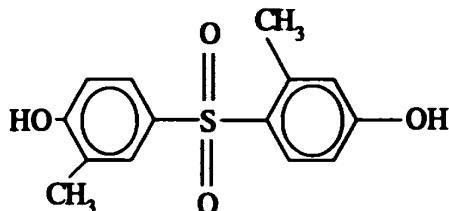
10 (point de fusion : 216°C) ;

(D) bis(4-hydroxyphényl)sulfone de formule :



15 (point de fusion : 247°C) ; et

(E) 4,4'-dihydroxy-2,3'-diméthylphénylsulfone de formule :



20 (point de fusion : 276°C).

On préfère particulièrement utiliser la 2,4'-dihydroxyphénylsulfone.

Les développeurs chromogènes ci-dessus peuvent être utilisés isolément ou en combinaison de deux ou plusieurs d'entre eux.

Si on le souhaite, on peut utiliser le développeur chromogène ayant un point de fusion d'au moins 180°C (appelé dans la suite premier développeur) en combinaison avec un second développeur ayant un point de fusion inférieur à 180°C. Les seconds développeurs sont par exemple les suivants :

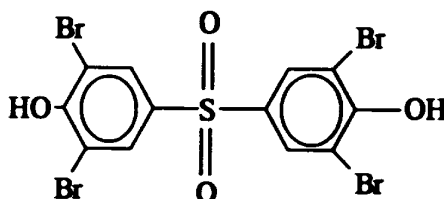
- 5 (1) composés phénoliques tels que le 4-t-butylphénol, le 4-hydroxydiphénoxyde, l' α -naphtol, le β -naphtol, le 4-hydroxyacétophénol, le 4-t-octylcatéchol, le 2,2'-dihydroxydiphénol, le 4,4'-isopropylidènebis(2-t-butylphénol), le 4,4'-s-butylidènediphénol, le 4-phénylphénol, le 4,4'-isopropylidènediphénol, le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)-4-méthylpentane, le 2,2'-méthylènebis-10 (4-chlorophénol), l'hydroquinone, le 4,4'-cyclohexylidènediphénol, le sulfure de 4,4'-dihydroxydiphényle et l'hydroquinonehomobenzyléther ;
- (2) composés d'hydroxybenzophénone tels que la 4-hydroxybenzophénone, la 2,4-dihydroxybenzophénone, la 2,4,4'-trihydroxybenzophénone et la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone ;
- 15 (3) esters aromatiques ayant un groupe hydroxyle phénolique tels que le 4-hydroxyphthalate de diméthyle, le 4-hydroxybenzoate de méthyle, le 4-hydroxybenzoate de propyle, le 4-hydroxybenzoate de sec-butyle, le 4-hydroxybenzoate de pentyle, le 4-hydroxybenzoate de phényle, le 4-hydroxybenzoate de benzyle, le 4-hydroxybenzoate de tolyle, le 4-hydroxybenzoate de chlorophényle, 20 le 4-hydroxybenzoate de phénylpropyle, le 4-hydroxybenzoate de phénéthyle, le 4-hydroxybenzoate de p-chlorobenzyle et le 4-hydroxybenzoate de p-méthoxybenzyle ;
- (4) copolymères de type phénolique tels que les résines novolaques du phénol et les polyphénols ;
- 25 (5) acides carboxyliques aromatiques tels que l'acide benzoïque, l'acide p-t-butylbenzoïque, l'acide trichlorobenzoïque, l'acide téréphtalique, l'acide 3-s-butyl-4-hydroxybenzoïque, l'acide 3-cyclohexyl-4-hydroxybenzoïque et l'acide 3,5-diméthyl-4-hydroxybenzoïque ;
- (6) composés de 4-hydroxydiphénylsulfone tels que la 4,4'-dihydroxydiphénylsulfone, la 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphénylsulfone, la bis(3-allyl-30 4-hydroxyphényl)sulfone, la 4-hydroxy-4'-méthyldiphénylsulfone, la 3,4-dihydroxydiphénylsulfone et la 3,4-dihydroxy-4'-méthyldiphénylsulfone ;
- (7) sulfures tels que le sulfure de bis(3-t-butyl-4-hydroxy-6-méthylphényle) et le sulfure de bis(2-méthyl-4-hydroxy-6-t-butylphényle) ; et
- 35 (8) composés acides organiques tels que le complexe d'antipyrine du thiocyanate de zinc et sels des développeurs (1)-(3) et (5) ci-dessus tels que les sels de zinc,

de magnésium, d'aluminium, de calcium, de titane, de manganèse, d'étain et de nickel.

Le développeur chromogène est généralement utilisé en une quantité supérieure de 1 à 5 fois, de préférence de 2 à 4 fois, à la masse du leucodérivé pour des raisons de densité de couleur et de stabilité au stockage.

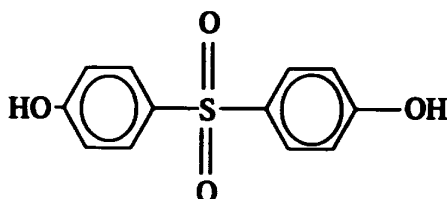
Il est préférable que la couche de développement de couleur thermo-sensible contienne en outre un agent stabilisateur d'image qui est une substance organique ayant un point de fusion d'au moins 200°C pour des raisons de plus grande stabilité des images développées, en particulier pour une plus grande résistance des images à l'eau et aux produits chimiques tels que les plastifiants. L'agent stabilisateur d'image est de manière appropriée un composé aromatique ayant de préférence deux ou plusieurs cycles benzéniques. Les agents stabilisateurs d'image suivant sont des exemples d'agents stabilisateurs d'image appropriés :

15 (A) bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)sulfone de formule :



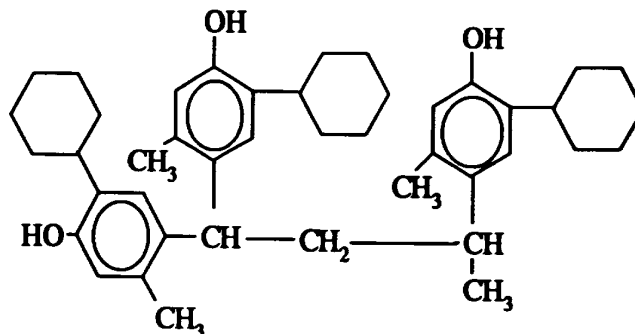
(point de fusion : 290°C) ;

20 (B) bis(4-hydroxyphényl)sulfone de formule :



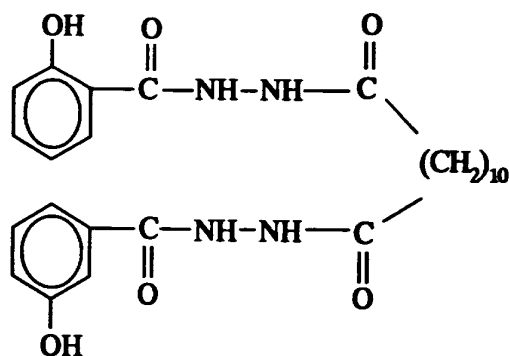
(point de fusion : 216°C) ;

(C) 1,1,3-tris(2-méthyl-4-hydroxy-5-cyclohexylphényl)butane de formule :



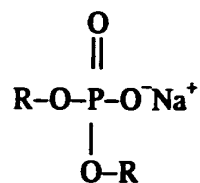
5 (point de fusion : 215°C) ;

(D) dodécanedio-bis[(2-hydroxybenzoyl)hydrazide] de formule :



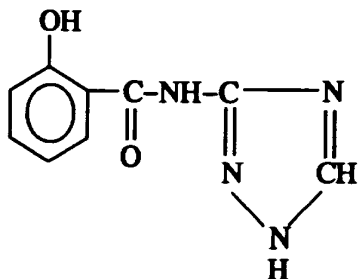
10 (point de fusion : 210°C) ;

(E) di(2,4,6-tri-t-butylphényl)-phosphate de sodium de formule :



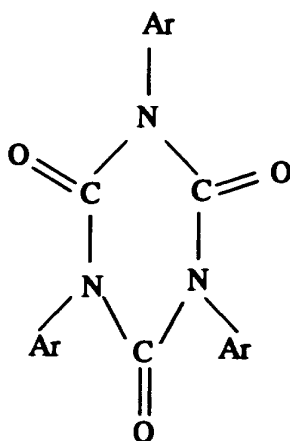
15 où R représente un groupe 2,4,6-tri-t-butylphényle
(point de fusion : 300°C) ;

(F) 3-(2-hydroxybenzoylamino)-1H-1,2,4-triazine de formule :



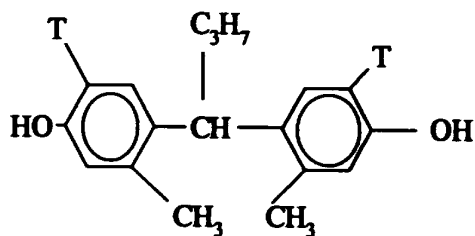
5 (point de fusion : 300°C) ;

(G) acide 1,3,5-tris(4-hydroxy-3,5-di-t-butylbenzyl)isocyanurique de formule :



10 où Ar représente un groupe 4-hydroxy-3,5-di-t-butylbenzyle
(point de fusion : 221°C) ; et

(H) 1,1-bis(2-méthyl-4-hydroxy-5-t-butylphényl)butane de formule :



15

où T représente un groupe t-butyle
(point de fusion : 209°C).

Les agents stabilisateurs d'image peuvent être utilisés isolément ou en combinaison et on préfère en particulier utiliser les agents stabilisateurs d'image (A)–(D).

En général, l'agent stabilisateur d'image est utilisé en une quantité
5 égale à 0,5–5 fois, de préférence 1–3 fois, la masse du leucodérivé.

La couche de développement de couleur thermosensible peut contenir un liant pour fixer solidement la couche au support. Il est possible d'utiliser tout liant utilisé de manière conventionnelle dans le domaine des supports d'enregist-
10 trement thermosensibles. Les liants appropriés sont par exemple l'amidon, l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, la gélatine, la caséine, la gomme arabique, le poly(alcool vinylique), un sel d'un copolymère styrène–anhydride maléique, un sel d'un copolymère styrène–acide acrylique et une émulsion d'un copolymère styrène–butadiène.

Différents additifs peuvent également être incorporés dans la couche de
15 développement de couleur. Ces additifs comprennent un agent dispersant tel que le dioctylsulfosuccinate de sodium, le dodécylbenzènesulfonate de sodium, le laurylsulfate de sodium ou un sel métallique d'un acide gras, un agent absorbant les UV tel que le triazole, un agent antimousse, un colorant fluorescent, un pigment, un lubrifiant pour empêcher le support d'enregistrement d'adhérer à une tête
20 thermique, par exemple une cire de stéarate, une cire de polyéthylène, la cire de carnauba, une cire microcristalline, une cire de paraffine carboxyle–modifiée, le stéarate de zinc ou le stéarate de calcium, et une charge inorganique ou organique pour empêcher le dépôt de poussière sur une tête thermique, par exemple le kaolin, l'argile, le talc, le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, l'argile
25 calcinée, l'oxyde de titane, la terre de diatomées, la silice anhydre, l'argile activée, des microbilles de polystyrène, une poudre de Nylon, une poudre de polyéthylène ou une résine urée–formaldéhyde.

La couche de développement d'image thermosensible peut être formée sur le support par application d'un revêtement d'une composition contenant les
30 ingrédients ci-dessus. Par exemple, les ingrédients ci-dessus sont disposés de manière homogène dans un milieu de dispersion approprié tel que l'eau et la dispersion résultante est appliquée en revêtement au moyen d'une barre en une épaisseur prédéterminée sur le support, après quoi le revêtement est séché. En général, la couche de développement de couleur a une épaisseur de 2 à 10 μm , de
35 préférence de 4 à 8 μm .

De préférence, une couche d'isolation thermique est prévue entre le support et la couche de développement de couleur. Grâce à cette couche d'isolation thermique, l'énergie thermique appliquée au support pour l'enregistrement peut être utilisée efficacement si bien que l'on peut obtenir une image ayant une densité
5 d'image élevée même avec une énergie thermique limitée. En outre, lorsque de la chaleur est appliquée depuis le côté dorsal du support, la couche d'isolation thermique permet d'empêcher une coloration de la couche de développement de couleur. Ainsi, la résistance thermique du support d'enregistrement thermosensible peut être améliorée.

10 La couche d'isolation thermique contient une charge sous forme de billes vides ayant un diamètre externe D_e de 0,1 à 10 μm , de préférence de 1 à 5 μm , et un diamètre interne D_i qui est au moins égal à 30 %, de préférence égal à 50–95 %, du diamètre externe ($D_i \geq 0,3D_e$, de préférence $0,95D_e \geq D_i \geq 0,5D_e$). L'épaisseur de la couche d'isolation thermique est généralement de 1 à 10 μm , de
15 préférence de 3 à 5 μm . La charge constituée par des billes vides est généralement utilisée en une quantité égale à au moins 30 %, de préférence égale à 50 à 80 %, du volume de la couche d'isolation thermique.

Il est possible d'utiliser des billes vides organiques et des billes vides inorganiques. Les billes inorganiques appropriées sont par exemple des billes
20 vides en verre ou des billes vides en céramique. Les billes organiques appropriées sont par exemple des billes vides constituées par un polymère tel qu'un polymère acrylique ou le poly(chlorure de vinylidène). Les billes vides sont disponibles dans le commerce sous les dénominations commerciales OP-90 et OP-62 (produits de la société Rohm & Haas.) et MICROSPHERES (produit de la société Sakamoto
25 Yushi.). Un liant tel qu'une résine en émulsion ou une résine hydrosoluble peut être utilisé pour soutenir les billes dans la couche d'isolation thermique et pour fixer la couche à la couche adjacente et au support. La couche d'isolation thermique peut être formée de la même manière que la couche de développement de couleur thermosensible.

30 Il est possible, si on le souhaite, de prévoir différentes autres couches supplémentaires dans le support d'enregistrement thermosensible. Par exemple, il est possible de prévoir une couche de couverture sur la surface de la couche de développement de couleur thermosensible pour la protéger. Une couche protectrice peut également être prévue sur la surface du côté dorsal du support pour protéger le
35 support d'enregistrement pendant l'opération d'enregistrement. Une couche

adhésive peut être disposée entre le support et la couche de développement de couleur pour améliorer leur adhésion.

Le support d'enregistrement thermosensible ainsi obtenu peut être chauffé suivant une image au moyen d'une tête thermique pour produire une image à développement chromogène.

Les exemples non limitatifs suivants sont destinés à illustrer la présente invention de manière plus précise. Les parties et pourcentages sont en masse.

Exemples 1 à 10 et exemples comparatifs 1 à 17

10

Préparation de la dispersion A :

Les constituants suivants ont été broyés dans un broyeur à sable pendant environ 10 h jusqu'à un diamètre moyen de particule de 1 à 2 μm pour obtenir la dispersion A.

Leucodérivé	10 parties
Solution aqueuse de méthylcellulose à 5 %	20 parties
Eau	70 parties

15

Préparation de la dispersion B :

Les constituants suivants ont été broyés dans un broyeur à sable pendant environ 10 h jusqu'à un diamètre moyen de particule de 1 à 2 μm pour obtenir la dispersion B.

Développateur	10 parties
Solution aqueuse de méthylcellulose à 5 %	20 parties
Eau	70 parties

20

Préparation du liquide de revêtement I :

Les constituants suivants ont été mélangés pour obtenir le liquide de revêtement I.

Dispersion A	10 parties
Dispersion B	30 parties
Dispersion de stéarate de zinc à 10 %	1 partie
Dispersion de kaolin à 10 %	20 parties
Eau	39 parties

Préparation du liquide de revêtement II :

Les constituants suivants ont été mélangés pour obtenir le liquide de revêtement II.

Dispersion de billes vides à 30 %* 50 parties

Emulsion de latex styrène-butadiène à 30 % 50 parties

* : billes constituées par une résine styrène-acrylique

(diamètre externe : 1,0 μm ,

diamètre interne : 0,5 μm)

5 **Préparation de supports d'enregistrement thermosensibles :**

Le liquide de revêtement I obtenu ci-dessus a été appliqué en revêtement sur la surface d'un papier de haute qualité et séché pour former une couche de développement de couleur thermosensible ayant une masse sèche de 5 g/m². On a fait varier les leucodérivés et les développeurs comme le montre le tableau 1

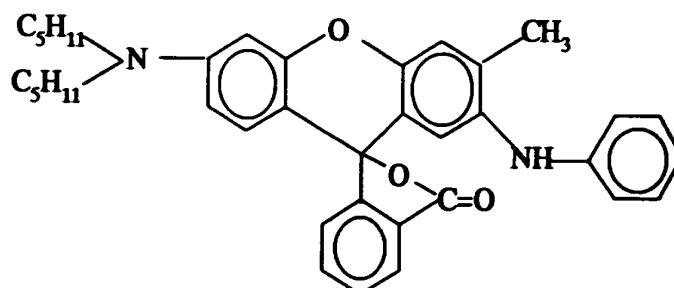
10 suivant pour obtenir les supports d'enregistrement thermosensibles des exemples 1 à 10 et des exemples comparatifs 1 à 17. Dans le cas des supports d'enregistrement de l'exemple 10 et de l'exemple comparatif 17, le liquide de revêtement II a été appliqué en revêtement et séché pour former une couche d'isolation thermique

15 ayant une masse sèche de 3 g/m² avant la formation de la couche de développement de couleur thermosensible. Dans le tableau 1, les leucodérivés (A), (B) et (C) et les développeurs (A), (C) et (D) sont les mêmes que ceux qui ont été présentés ci-dessus.

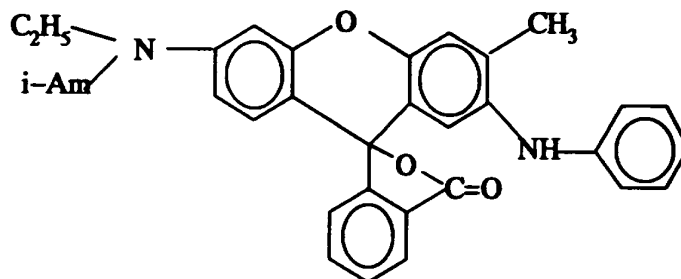
Tableau 1
Combinaison de leucodérivé et de développeur

Exemple n°	Leucodérivé	Développeur
1	(C)	(D)
2	(C)	(C)
3	(C)	(A)
4	(B)	(D)
5	(B)	(C)
6	(B)	(A)
7	(A)	(D)
8	(A)	(C)
9	(A)	(A)
10	(A)	(A)
Exemple comp. 1	(C)	(*3)
Exemple comp. 2	(C)	(*4)
Exemple comp. 3	(B)	(*3)
Exemple comp. 4	(B)	(*4)
Exemple comp. 5	(A)	(*3)
Exemple comp. 6	(A)	(*4)
Exemple comp. 7	(*1)	(D)
Exemple comp. 8	(*1)	(C)
Exemple comp. 9	(*1)	(A)
Exemple comp. 10	(*1)	(*3)
Exemple comp. 11	(*1)	(*4)
Exemple comp. 12	(*2)	(D)
Exemple comp. 13	(*2)	(C)
Exemple comp. 14	(*2)	(A)
Exemple comp. 15	(*2)	(*3)
Exemple comp. 16	(*2)	(*4)
Exemple comp. 17	(C)	(*3)

*1 : 3-diamylamino-6-méthyl-7-anilinofluorane (point de fusion : 182°C) de formule :

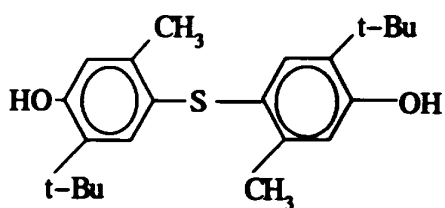


5 *2 : 3-(N-éthyl-N-isoamyl)amino-6-méthyl-7-anilinofluorane (point de fusion : 165°C) de formule :



10 où i-Am représente un groupe isoamyle

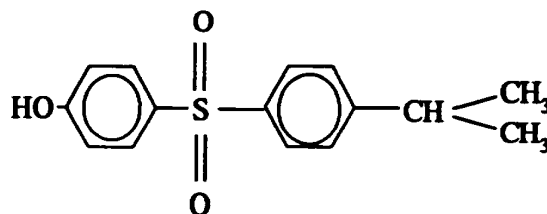
*3 : sulfure de bis(2-méthyl-4-hydroxy-5-t-butyle) (point de fusion : 159°C) de formule :



15

où t-Bu représente un groupe t-butyle

*4 : 4-hydroxy-4'-isopropylidiphénylsulfone (point de fusion : 127°C) de formule :



5

Les supports d'enregistrement thermosensibles ainsi obtenus ont été testés en ce qui concerne leur sensibilité thermique, leur résistance thermique, leur solidité à la lumière et la résistance thermique du côté dorsal pour obtenir les résultats présentés dans le tableau 2 ci-dessous. Les méthodes d'essai utilisées sont les suivantes.

10

Sensibilité thermique :

Une énergie électrique de 0,65 W est appliquée pendant 1,2 ms à un support d'enregistrement au moyen d'un simulateur (fabriqué par la société Hatsushita Electronic Components). La densité de l'image ainsi développée est mesurée au moyen d'un densitomètre McBeth RD-914.

15

Résistance thermique :

Un support d'enregistrement qui a été soumis à un processus d'enregistrement de la même manière que dans l'essai de sensibilité thermique est laissé au repos à 100°C pendant 24 h. Puis, les densités de couleur du fond (F) et de l'image (I) sont mesurées au moyen du densitomètre McBeth RD-914.

20

Solidité à la lumière :

Un support d'enregistrement qui a été soumis à un processus d'enregistrement de la même manière que dans l'essai de sensibilité thermique est irradié avec une lumière de 0,35 W/m² provenant d'une lampe à xénon pendant 24 h. Ensuite, les densités de couleur du fond (F) et de l'image (I) sont mesurées au moyen du densitomètre McBeth RD-914.

25

Résistance thermique du côté dorsal :

Le côté dorsal d'un support d'enregistrement est mis en contact avec une plaque chaude à 250°C pendant 2 s. Puis, les densités de couleur de la couche de développement de couleur thermosensible sont mesurées au moyen du densitomètre McBeth RD-914.

D'après les résultats présentés dans le tableau 2, on constate que les supports d'enregistrement thermosensibles selon la présente invention présentent une sensibilité thermique plus élevée et une meilleure résistance thermique et à la lumière que les supports comparatifs. En ce qui concerne la solidité à la lumière il est à noter que la différence de densité de couleur entre l'image et le fond est située dans le domaine de 0,8 à 1,2 dans le cas de la présente invention tandis qu'elle est située dans le domaine de 0,49 à 0,84 dans le cas des supports comparatifs. Ceci indique que l'image enregistrée selon la présente invention présente un contraste satisfaisant même après exposition à la lumière.

15

Tableau 2

Exemple n°	Sensibilité thermique	Résistance thermique		Solidité à la lumière		Résistance thermique du côté dorsal
		F	I	F	I	
1	1,19	0,12	1,15	0,13	1,00	0,20
2	1,20	0,13	1,16	0,13	1,03	0,18
3	1,20	0,14	1,18	0,13	1,02	0,19
4	1,20	0,14	1,18	0,13	1,00	0,18
5	1,21	0,13	1,19	0,13	0,97	0,17
6	1,22	0,13	1,19	0,14	0,95	0,18
7	1,22	0,14	1,16	0,14	0,96	0,18
8	1,22	0,12	1,18	0,13	1,04	0,18
9	1,24	0,13	1,24	0,11	1,25	0,18
10	1,30	0,14	1,30	0,11	1,28	0,12
Ex. comp. 1	1,20	0,35	0,95	0,18	0,92	1,10
Ex. comp. 2	1,24	0,90	1,00	0,18	0,92	1,20
Ex. comp. 3	1,22	0,36	0,92	0,19	1,02	1,20
Ex. comp. 4	1,24	0,98	1,02	0,17	0,99	1,25
Ex. comp. 5	1,20	0,40	0,85	0,18	1,02	1,28
Ex. comp. 6	1,21	0,95	0,95	0,19	0,89	1,27
Ex. comp. 7	1,20	0,75	0,85	0,22	0,92	1,28
Ex. comp. 8	1,22	0,85	1,02	0,22	0,98	1,29
Ex. comp. 9	1,24	0,79	0,88	0,23	1,01	1,30
Ex. comp. 10	1,24	0,98	1,12	0,24	1,02	1,30
Ex. comp. 11	1,26	1,05	1,05	0,25	0,98	1,30
Ex. comp. 12	1,24	1,21	1,21	0,18	0,72	1,30
Ex. comp. 13	1,26	1,20	1,20	0,18	0,75	1,29
Ex. comp. 14	1,26	1,20	1,20	0,19	0,68	1,30
Ex. comp. 15	1,30	1,20	1,20	0,18	0,69	1,29
Ex. comp. 16	1,30	1,19	1,18	0,20	0,72	1,30
Ex. comp. 17	1,30	1,20	1,20	0,19	0,73	1,30

Exemples 11–19, exemples comparatifs 18 et 19 et exemples de référence 1 et 2

Préparation de la dispersion C :

Les constituants suivants ont été broyés dans un broyeur à sable pendant environ 10 h jusqu'à un diamètre moyen de particule de 1 à 2 μm pour obtenir la dispersion C.

Agent stabilisateur d'image	10 parties
Solution aqueuse de méthylcellulose à 5 %	20 parties
Eau	70 parties

Préparation du liquide de revêtement III :

Les constituants suivants ont été mélangés pour obtenir le liquide de revêtement III.

Dispersion A	10 parties
Dispersion B	30 parties
Dispersion C	20 parties
Dispersion de stéarate de zinc à 10 %	1 partie
Dispersion de kaolin à 10 %	20 parties
Eau	19 parties

Préparation de supports d'enregistrement thermosensibles :

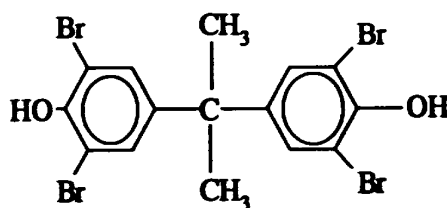
Les supports d'enregistrement thermosensibles des exemples 11 à 19, des exemples comparatifs 18 et 19 et des exemples de référence 1 et 2 ont été préparés de la même manière que dans l'exemple 1 à l'aide du liquide de revêtement III obtenu ci-dessus. Dans les exemples 11 à 19 et dans les exemples de référence 1 et 2, le leucodérivé et le développeur étaient identiques à ceux utilisés dans l'exemple 9. Le leucodérivé et le développeur utilisés dans les exemples comparatifs 18 et 19 étaient identiques à ceux utilisés dans les exemples comparatifs 6 et 9 respectivement. On a fait varier les agents stabilisateurs d'image de la manière représentée dans le tableau 3. Dans le seul cas du support d'enregistrement de l'exemple 19, le liquide de revêtement II a été appliqué en revêtement et séché pour former une couche d'isolation thermique ayant une masse sèche de 3 g/m^2 avant la formation de la couche de développement de couleur thermosensible. Dans le tableau 3, les agents stabilisateurs d'image (A)–(H) sont identiques à ceux qui ont été présentés ci-dessus.

Tableau 3
Combinaison de leucodérivé, de développeur
et d'agent stabilisateur d'image

Exemple n°	Leucodérivé et développeur	Agent stabilisateur d'image	Couche d'isolation thermique
9	Exemple 9	aucun	aucune
11	Exemple 9	(E)	aucune
12	Exemple 9	(F)	aucune
13	Exemple 9	(A)	aucune
14	Exemple 9	(G)	aucune
15	Exemple 9	(B)	aucune
16	Exemple 9	(C)	aucune
17	Exemple 9	(D)	aucune
18	Exemple 9	(H)	aucune
19	Exemple 9	(D)	présente
Ex. comp. 18	Ex. comp. 6	(D)	aucune
Ex. comp. 19	Ex. comp. 9	(D)	aucune
Ex. de réf. 1	Exemple 9	(*5)	aucune
Ex. de réf. 2	Exemple 9	(*6)	aucune

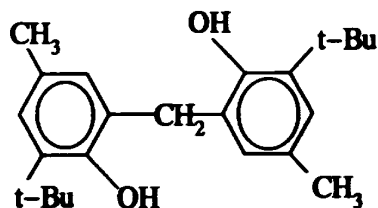
5

*5 : 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)propane (point de fusion : 178°C) de formule :



10

*6 : 2,2'-méthylènebis(4-méthyl-6-t-butylphénol) (point de fusion : 130°C) de formule :



où t-Bu représente un groupe t-butyle.

- 5 Les supports d'enregistrement thermosensibles ainsi obtenus ont été testés en ce qui concerne leur sensibilité thermique, leur résistance thermique, leur solidité à la lumière, leur résistance à l'eau et la résistance thermique du côté dorsal pour obtenir les résultats présentés dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Exemple n°	Sensibilité thermique	Résistance thermique		Solidité à la lumière		Résistance à l'eau		Résistance thermique du côté dorsal
		F	I	F	I	F	I	
9	1,24	0,13	1,24	0,11	1,25	0,11	1,05	0,18
11	1,24	0,12	1,18	0,11	1,22	0,11	1,20	0,18
12	1,25	0,11	1,19	0,11	1,22	0,11	1,18	0,17
13	1,24	0,12	1,20	0,11	1,24	0,11	1,19	0,19
14	1,26	0,11	1,20	0,11	1,24	0,11	1,18	0,16
15	1,23	0,12	1,22	0,11	1,24	0,11	1,19	0,17
16	1,25	0,12	1,20	0,11	1,24	0,11	1,21	0,18
17	1,25	0,12	1,19	0,11	1,24	0,11	1,22	0,16
18	1,24	0,12	1,20	0,11	1,24	0,11	1,24	0,17
19	1,30	0,11	1,20	0,11	1,28	0,11	1,26	0,11
Ex. comp. 18	1,27	1,02	1,20	0,13	0,65	0,11	1,08	1,21
Ex. comp. 19	1,26	1,02	1,20	0,13	1,18	0,11	1,10	1,24
Ex. de réf. 1	1,23	0,75	1,05	0,13	1,15	0,11	1,07	0,85
Ex. de réf. 2	1,25	0,85	1,09	0,14	1,16	0,11	1,06	0,88

La méthode d'essai pour déterminer la résistance à l'eau selon le tableau 4 est la suivante :

Résistance à l'eau :

- 5 Un support d'enregistrement qui a été soumis à un processus d'enregistrement de la même manière que dans l'essai de sensibilité thermique présenté ci-dessus est plongé dans l'eau à la température ambiante pendant 24 h. Puis, les densités de couleur du fond (F) et de l'image (I) sont mesurées au moyen du densitomètre McBeth RD-914.
- 10 Quand on compare les résultats de l'exemple 9 avec ceux des exemples 11 à 19 présentés dans le tableau 4, on constate que la résistance à l'eau est améliorée du fait de l'addition des agents stabilisateurs. Plus précisément, tandis que la densité de l'image est réduite de 0,19 au cours de l'essai de résistance à l'eau dans le cas de l'exemple 9, la réduction est seulement de 0 à 0,08 dans le cas des
- 15 exemples 11 à 19. De plus, l'addition de l'agent stabilisateur n'a pas d'effet néfaste sur les autres caractéristiques.

REVENDICATIONS

1. Support d'enregistrement thermosensible caractérisé en ce qu'il comprend un support et une couche de développement de couleur thermosensible formée sur ledit support et contenant un leucodérivé ayant un point de fusion d'au moins 200°C et un développeur chromogène ayant un point de fusion d'au moins 180°C.

2. Support d'enregistrement thermosensible selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche de développement de couleur contient en outre un agent stabilisateur d'image qui est une substance organique ayant un point de fusion d'au moins 200°C.

3. Support d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre entre ledit support et ladite couche de développement de couleur une couche d'isolation thermique qui contient une charge sous forme de billes vides ayant un diamètre externe de 0,1 à 10 μm et un diamètre interne qui est égal à au moins 30 % du diamètre externe.

4. Support d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit leucodérivé est le 3-(N-éthyl-p-toluidino)-6-méthyl-7-anilino-fluorane et ledit développeur chromogène est la 2,4'-dihydroxyphénylsulfone.

5. Support d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que ledit agent stabilisateur d'image est au moins un élément choisi dans le groupe consistant en la bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)sulfone, la bis(4-hydroxyphényl)sulfone, le 1,1,3-tris(2-méthyl-4-hydroxy-5-cyclohexylphényl)butane, le dodécanedio-bis[(2-hydroxybenzoyl)hydrazide], le di(2,4,6-tri-t-butylphényl)phosphate de sodium, la 3-(2-hydroxybenzoylamino)-1H-1,2,4-triazine, l'acide 1,3,5-tris(4-hydroxy-3,5-di-t-butylbenzyl)isocyanurique et le 1,1-bis(2-méthyl-4-hydroxy-5-t-butylphényl)butane.