

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 993**

51 Int. Cl.:  
**B41M 5/333** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07828396 .7**  
96 Fecha de presentación: **26.09.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2072274**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.06.2009**

54 Título: **MATERIAL DE REGISTRO TERMOSENSIBLE.**

30 Prioridad:  
**29.09.2006 JP 2006269252**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.03.2012**

73 Titular/es:  
**Nippon Paper Industries Co., Ltd.**  
**4-1, Ohji 1-chome Kita-ku**  
**Tokyo 114-0002, JP y**  
**API Corporation**

72 Inventor/es:  
**NATSUI, Junpei;**  
**KOHAMA, Hiroshi;**  
**SUGA, Mamoru y**  
**AOSAKI, Yoshimune**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 375 993 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 registro termosensible.

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un material de registro termosensible que proporciona imágenes registradas utilizando una reacción de desarrollo de color entre un leucocolorante básico, incoloro o pálido, y un revelador que actúa por calor.

**Antecedentes de la invención**

10 En general, materiales de registro termosensibles que proporcionan imágenes registradas utilizando una reacción de desarrollo de color entre un leucocolorante básico, incoloro o pálido, y un revelador que actúa por calor, han sido puestos profusamente en uso práctico para faxes, en el campo de la informática, en diversos equipos de medida y dispositivos semejantes, teniendo en cuenta ventajas tales como desarrollo de color muy intenso, registro sin ruidos, uso de aparatos relativamente económicos y compactos, facilidad de mantenimiento y características semejantes. En los últimos años ha ido creciendo rápidamente el uso como soportes de salida de diversos tipos de impresoras y plóteres, en usos tales como etiquetas, rótulos, terminales móviles compactos para medidas efectuadas en exteriores, (terminales manuales), hojas de control de vehículos, y soportes de salida semejantes. Particularmente, está aumentando rápidamente el uso como soportes de salida en inspecciones de electricidad, gas, agua corriente y semejantes, impresoras móviles (terminales manuales) utilizadas para ventas internas (en trenes de alta velocidad, etc.), control de consigna en almacenes y depósitos semejantes, etc. Tales impresoras móviles (terminales manuales) han sido disminuidas de tamaño para facilidad de transporte, ahorrándose de este modo energías de impresión y energías de conducción. Junto con ello, se necesitan materiales de registro termosensibles de alta calidad para conseguir mayores propiedades de sensibilidad de desarrollo del color y de adecuación de la impresión comparables con las de la impresión general (litografía offset, etc.) Además, dado que estos materiales se usan frecuentemente al exterior, se requiere de ellos propiedades de preservación para su uso seguro en condiciones ambientales perjudiciales en comparación con las de los materiales convencionales, tales como expuestos a la luz del día, mantenidos en temperaturas altas durante el verano en el interior de un vehículo, exposición a humedad tal como bajo la lluvia, etc. y semejantes, es decir, se requiere de un material de registro termosensible resistencia al calor, a la humedad, al agua y condiciones semejantes, que haga posible mantener la densidad de las imágenes registradas y suprimir el desarrollo de color en zonas sin imagen, incluso cuando se expone al calor, la humedad, el agua y condiciones semejantes.

30 Para mejorar la propiedad de preservación de la calidad de las imágenes, por ejemplo, el documento de patente nº 1 propone la adición de un antioxidante a una capa de registro termosensible junto con un revelador. Sin embargo, la adición no es preferible ya que la calidad de las imágenes tal como la sensibilidad de desarrollo de color y semejantes, se degrada. Para mejorar la propiedad de preservación, además, pueden utilizarse solos un revelador de alta propiedad de preservación tal como un compuesto de ureauretano, descrito en el documento de patente nº 2 o el documento de patente nº 3, compuestos fenólicos tales los como compuestos de tipo de reticulación de difenilsulfona, descritos en el documento de patente nº 4, y compuestos semejantes. No obstante, tales reveladores que poseen una alta propiedad de preservación son más costosos que los reveladores de uso común y, en general, ponen de manifiesto una sensibilidad baja de desarrollo de color aun cuando la propiedad de preservación está mejorada hasta un cierto nivel. Por ello, un material de registro termosensible que posea propiedades suficientemente satisfactorias para uso práctico en cuanto a sensibilidad de desarrollo de color, propiedades de preservación (resistencia al calor, resistencia a la humedad, resistencia al agua, etc.) y costo, no ha sido obtenido todavía.

Documento de patente nº 1 : JP-A-59-2891

Documento de patente nº 2 : WO00/14058

45 Documento de patente nº 3: JP-A-2002-332271

Documento de patente nº 4: WO97/16420

50 El documento US-A-3.937.864 se refiere a una hoja de registro termosensible (material de registro termosensible) con estabilidad mejorada, que comprende una sustancia colorante, incolora o pálida, y un ácido orgánico que origina el desarrollo de color de la sustancia colorante y que está caracterizado por un derivado fenólico específico contenido en ella. En la hoja de registro termosensible (material de registro termosensible), el revelador es un ácido orgánico y el derivado fenólico específico es el estabilizador de uso con el ácido orgánico.

55 El documento JP-A-63-013779 se refiere a un material de registro que utiliza desarrollo de color por contacto de un colorante incoloro que libera electrones y un compuesto capaz de aceptar electrones, que está caracterizado por el uso de un bisfenol específico. El bisfenol no se usa como revelador. El revelador es un compuesto que tiene la capacidad de aceptar electrones, que produce coloración por contacto con el colorante incoloro.

El documento JP-A-2002-326463 describe el uso combinado de un colorante básico, incoloro o pálido, y 3-(p-hidroxifenil)-1,1,3-trimetil-5-indanol y 1,1-espirobis(3,3-dimetil-6-hidroxoindano), en combinación con un revelador que origina coloración por contacto con el colorante, y además, el uso como revelador de al menos una clase de compuesto fenólico seleccionado entre los de las fórmulas [1] – [7].

- 5 El documento JP-A-2002-326464 describe el uso combinado, como revelador, de un colorante básico, incoloro o pálido, y una mezcla de 3-(p-hidroxifenil)-1,1,3-trimetil-5-indanol y al menos una clase de un compuesto fenólico seleccionado entre los de las fórmulas [1] – [7], que origina coloración por contacto con el colorante.

10 El documento JP-A-2005-125779 describe un material de registro termosensible que contiene el revelador representado por la fórmula (1) de la presente invención (primer revelador) y, como sensibilizador, diafenilsulfona contenida en una capa termosensible que forma color. La capa termosensible que forma color contiene 0,1-10 partes en peso de un revelador orgánico convencional (segundo revelador) y 0,01-10,0 partes en peso de un sensibilizador por 1 parte en peso del primer revelador. En los Ejemplos de dicha referencia bibliográfica se usa como el segundo revelador 4,4'-bis(3-(fenoxicarbonilamino)metilfenilureido)diafenilsulfona (UU), o una composición de revelador que contiene 2,2'-bis-{[4-(4-hidroxifenilsulfonil)fenoxi]dietiléter}(D-90), 3-{{(fenilamino)carbonil}amino}bencenosulfonamida, 15 y 4-hidroxi-4'-isopropoxidifenilsulfona. Se describe que la cantidad del segundo revelador es 0,1-10 partes en peso por 1 parte en peso del primer revelador. En el Ejemplo, el segundo revelador se emplea en una cantidad de 0,2 partes en peso ó 0,3 partes en peso por 1 parte en peso del primer revelador. Dicha referencia bibliográfica tiende a conseguir resistencia a plastificante.

20 Los documentos EP-A-1437231 y EP-A-1393923 describen un material de registro termosensible que contiene el revelador de fórmula (1) de la presente invención en una capa termosensible que forma color y enseñan que la capa termosensible que forma color puede contener un revelador orgánico convencional. Sin embargo, en los Ejemplos de D6 y D7 no se usa un revelador distinto del revelador de fórmula (1). Dichas referencias bibliográficas enseñan que puede añadirse un revelador orgánico convencional distinto de los de fórmula (1) hasta un nivel que no perjudica el efecto de la presente invención.

## 25 Descripción de la invención

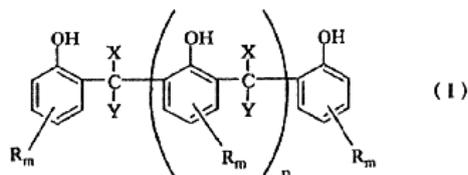
Problemas a resolver por la invención

A la vista de la situación anterior, el problema a resolver por la invención es el de proporcionar un material de registro termosensible que posea una mayor sensibilidad en cuanto al desarrollo de color y superiores propiedades de preservación. Además, es el de proporcionar un material de registro termosensible que posea las propiedades 30 superiores mencionadas, y que sea capaz de mantener el coste bajo.

Medios de resolución de los problemas

Los presentes inventores han llevado a cabo estudios intensos con la intención de resolver los problemas antes expuestos y han encontrado que puede obtenerse un material de registro termosensible que posee propiedades mejoradas de sensibilidad y de preservación (resistencia al calor, resistencia a la humedad, resistencia al agua) con respecto a los materiales convencionales, combinando, como revelador, una composición policíclica condensada (composición condensada) representada por la fórmula (1) que sigue (el primer revelador) y un revelador (el segundo revelador) diferente del de la composición condensada (el primer revelador), y fijando en un intervalo particular, relativamente pequeño, la proporción de la composición condensada representada por la fórmula (1) (el primer revelador) con respecto a la cantidad total de los reveladores, intensificando con ello la acción de desarrollo de color del segundo revelador, lo que da por resultado la realización de la presente invención. Por consiguiente, la 40 presente invención proporciona lo siguiente:

(1) Un material de registro termosensible que comprende un soporte y una capa de registro termosensible que comprende un leucocolorante básico, incoloro o pálido, y un revelador para desarrollar el color del leucocolorante básico, en el que dicho revelador comprende un primer revelador que es una composición condensada representada por la fórmula (1) que sigue y un segundo revelador diferente del primer revelador, en cuyo material la composición condensada representada por la fórmula (1) comprende, principalmente, un condensado de la fórmula (1) en el que n=0, y comprende, además, al menos una clase de condensado seleccionada entre los condensados de la fórmula (1) en la que n es 1 – 3; el segundo revelador es al menos una clase seleccionada entre el grupo que consiste en bisfenol A, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4-hidroxi-4'-n-propoxidifenilsulfona, 2,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona y bis(3-alil-4-hidroxifenil)sulfona; y la proporción del primer revelador con respecto a la cantidad total de los reveladores es 5% en peso a 40% en peso:



5 en cuya fórmula R es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxilo, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo arilo o un grupo aralquilo; R, en el número de m, puede ser igual o diferente; m es un número entero de 0 a 1; n es un número entero de 0 a 3; y X e Y son, cada uno, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo.

(2) El material de registro termosensible del apartado (1) anteriormente citado, en el que el contenido del condensado de la fórmula (1) en la que n=0, es 40 – 99%.

(3) El material de registro termosensible de los apartados 1 ó 2 anteriormente citados, en el que R en la fórmula (1) está unido a la posición para del grupo hidroxilo de un grupo fenólico.

10 (4) El material de registro termosensible de uno cualquiera de los apartados 1 a 3 anteriormente citados, en el que la capa de registro termosensible comprende, además, un sensibilizador.

### Efecto de la invención

15 Según la presente invención puede proporcionarse un material de registro termosensible superior en cuanto a la sensibilidad del desarrollo de color y que posee buena propiedad de preservación. Además, dado que no se utiliza un revelador costoso que posee alta propiedad de preservación, tal material de registro termosensible que tiene alta propiedad de preservación puede ser proporcionado a un costo relativamente bajo.

### Modo mejor para llevar a cabo la invención

La presente invención se describe con mayor detalle en la descripción que sigue.

20 El material de registro termosensible de la presente invención se caracteriza principalmente por usar como revelador una combinación de un revelador que es un condensado o una composición condensada, representada por la fórmula (1) anterior (primer revelador) y un revelador (segundo revelador) diferente del revelador (el primer revelador), cuyo revelador está contenido en la capa de registro termosensible junto con un colorante básico, y por que la proporción del primer revelador con respecto a la cantidad total de los reveladores se fija para que esté contenida dentro un intervalo relativamente pequeño.

25 En la fórmula (1), n es un número entero de 0 – 3. Además, m es un número entero de 0 – 3, preferiblemente 1 – 3, más preferiblemente 1. Cuando m es 2 ó 3, R, en el número de m, puede ser igual o diferente. Cuando m es 1 – 3, R está preferiblemente unido a la posición meta o a la posición para del grupo hidroxilo de un grupo fenólico, y R está unido, más preferiblemente, a la posición para del grupo hidroxilo de un grupo fenólico.

30 Además, R, en el número de m, son, cada uno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 – 5, un grupo alcoxilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 – 5, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo arilo o un grupo aralquilo, preferiblemente un grupo alquilo que posee un número de átomos de carbono de 1 – 5, o un grupo aralquilo.

35 Como ejemplos del átomo de halógeno se incluyen átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de flúor, dándose preferencia a un átomo de cloro. Como ejemplos del grupo alquilo que posee un número de átomos de carbono de 1 – 5, se incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, t-butilo y t-amilo, dándose preferencia a metilo, isopropilo y t-butilo. El grupo alcoxilo que posee un número de átomos de carbono de 1 – 5 tiene, preferiblemente, un número de átomos de carbono de 1 – 4, y los ejemplos del grupo alcoxilo que tienen un número de átomos de carbono de 1 – 4 incluyen los grupos metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi y t-butoxi, dándose preferencia a metoxi. Como ejemplos del grupo arilo se incluyen fenilo, toliilo y naftilo, con preferencia para fenilo. Como ejemplos del grupo aralquilo se incluyen cumilo y  $\alpha$ -metilbencilo.

45 En la fórmula X e Y son, cada uno, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo. El grupo alquilo posee, preferiblemente, un número de átomos de carbono de 1 – 5, particularmente preferible 1 – 4 y pueden citarse específicamente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo y semejantes. El grupo arilo es, por ejemplo, fenilo, toliilo, naftilo y semejantes, con preferencia para fenilo. Preferiblemente, al menos uno de X e Y es un átomo de hidrógeno, y más preferiblemente, ambos son átomos de hidrógeno

En la presente invención, la “composición condensada representada por la fórmula (1)”, que es el primer revelador, es un condensado de la fórmula (1) en la que n es 0, 1, 2 ó 3, o una composición de al menos dos clases de tales

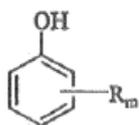
4 clases de condensados. Según la invención, se usa una composición que comprende principalmente un condensado de fórmula ( I ) en la que  $n=0$  (condensado de 2 núcleos), y, además, al menos una clase de los condensados de fórmula ( I ) en la que  $n = 1 - 3$  (condensados de 3 - 5 núcleos). En esta memoria, "al menos una clase de condensados en que  $n = 1 - 3$  (condensados de 3 - 5 núcleos)" significa uno cualquiera de un condensado en el que  $n = 1$  (condensado de 3 núcleos) solo, dos clases de condensados en que  $n = 1$  (condensado de 3 núcleos) y un condensado en el que  $n = 2$  (condensado de 4 núcleos), y tres clases de un condensado en que  $n = 1$  (condensado de 3 núcleos), un condensado en el que  $n = 2$  (condensado de 4 núcleos) y un condensado en el que  $n = 3$  (condensado de 5 núcleos), y "que comprende principalmente un condensado en el que  $n = 0$  (condensado de 2 núcleos) " significa que la proporción de un condensado en el que  $n = 0$  (condensado de 2 núcleos) es máxima entre los condensados que constituyen la composición. En la presente invención, por otra parte, el condensado o la composición condensada representada por la fórmula ( I ) puede contener, cuando se usa, un condensado de la fórmula ( I ) en la que  $n$  es no menor que 4, que es una impureza, en tanto no resulte inhibido el objeto de la presente invención.

Como ejemplos del condensado en el que  $n=0$  (condensado de 2 núcleos) se incluyen: 2,2'-metilfenol, 2,2'-etilfenol, 2,2'-isopropilfenol, 2,2'-t-butilfenol, 2,2'-n-propilfenol, 2,2'-n-butilfenol, 2,2'-t-amilfenol, 2,2'-cumilfenol, 2,2'-etilidifenol, 2,2'-etilidifenol(4-etilfenol), 2,2'-etilidifenol(4-n-propilfenol), 2,2'-etilidifenol(4-isopropilfenol), 2,2'-etilidifenol(4-t-butilfenol), 2,2'-etilidifenol(4-n-butilfenol), 2,2'-etilidifenol(4-t-amilfenol), 2,2'-etilidifenol(4-cumilfenol), 2,2'-butilidifenol(4-metilfenol), 2,2'-butilidifenol(4-t-butilfenol), y semejantes. De estos, son preferibles el 2,2'-metilfenol, 2,2'-etilfenol, 2,2'-isopropilfenol, 2,2'-t-butilfenol, 2,2'-n-butilfenol, 2,2'-n-propilfenol, 2,2'-t-amilfenol, 2,2'-cumilfenol, 2,2'-etilidifenol(4-t-butilfenol) y 2,2'-butilidifenol(4-t-butilfenol).

Además, un ejemplo específico de la composición condensada (es decir, la composición que comprende principalmente un condensado en el que  $n=0$  (condensado de 2 núcleos), y también, al menos una clase de los condensados en que  $n=1 - 3$  (condensados de 3 - 5 núcleos), es una composición que comprende principalmente el condensado descrito como un ejemplo específico del condensado de 2 núcleos antes mencionado (un condensado en el que  $n=0$ ), y además, un condensado de 3 - 5 núcleos (condensado en el que  $n= 1- 3$ ) correspondiente a ello.

En esta composición condensada, el contenido de un condensado en el que  $n=0$  (condensado de 2 núcleos) es, preferiblemente, 40 - 99%, más preferiblemente, 45 - 99%, y particularmente preferible, 50 - 80%. El "%" significa en esta memoria el "% de área" obtenido de los resultados del análisis por cromatografía líquida de alta resolución, y alude a la proporción del área de un condensado en el que  $n=0$  (condensado de 2 núcleos) con respecto al área total de los condensados de la fórmula en la que  $n= 0 - 3$ , que constituyen la composición.

La composición condensada representada por la fórmula ( I ) puede ser producida, por ejemplo, mediante un método de síntesis conocido que comprende hacer reaccionar un fenol sustituido representado por la fórmula ( II ) que sigue, y un compuesto cetónico o un compuesto aldehídico representado por la fórmula ( III ) que sigue, en presencia de un catalizador ácido (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido p-toluenosulfónico, etc.), y semejantes. La reacción se lleva a cabo en el seno de un disolvente adecuado (por ejemplo, agua, metanol, etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, acetonitrilo, tolueno, cloroformo, éter dietílico, N,N-dimetilacetamida, benceno, clorobenceno, diclorobenceno, tetrahidrofurano, etc.) capaz de disolver el material de partida y el producto de reacción, y que es inerte para la reacción, en una temperatura de reacción de 0 - 150°C, desde algunas horas hasta varias docenas de horas. Después de la reacción, se destila el fenol sustituido que no ha reaccionado obteniéndose el condensado o composición condensada (sólido) objeto de la reacción, con un rendimiento elevado. El condensado o composición condensada objeto que se ha obtenido de este modo, puede contener un condensado de la fórmula ( I ) en la que  $n$  no es menor que 4, que es una impureza, en tanto que el efecto del primer revelador no resulte perjudicado. El condensado o composición condensada que se ha obtenido de este modo, puede recristalizarse en un disolvente adecuado para obtener el condensado o composición condensada objeto con una mayor pureza. Puede obtenerse una composición condensada que comprende condensados con diferentes sustituyentes (R, X, Y en la fórmula), mezclando productos de reacción (condensado o composición condensada) diferentes unos de otros, que hubieran sido producidos previamente usando compuestos de partida diferentes unos de otros, o añadiendo a un sistema de reacción para la síntesis de un condensado o composición condensada particular, un condensado o composición condensada que posea un sustituyente diferente o varios sustituyentes diferentes de los del condensado o composición condensada producidos con anterioridad.



(II)

en cuya fórmula R y m son como se ha definido anteriormente



en cuya fórmula X e Y son como se ha definido anteriormente.

- 5 En el material de registro termosensible de la presente invención se utiliza como revelador una combinación de un revelador, que es una composición condensada representada por la fórmula ( I ) anteriormente citada (primer revelador) y un revelador (segundo revelador) distinto del primer revelador y que es capaz de desarrollar color de un leucocolorante básico, contenida en la capa de registro termosensible. Es importante utilizar el primer revelador en una proporción relativamente pequeña con respecto a la cantidad total de los reveladores (es decir, la cantidad total del primer revelador y del segundo revelador) de la capa de registro termosensible. En general, el primer revelador se utiliza en una proporción no menor que 2% en peso y menor que 50% en peso, con respecto a la cantidad total de los reveladores. Cuando la cantidad del primer revelador con respecto a la cantidad total de los reveladores está en este intervalo, se obtiene una alta sensibilidad de desarrollo de color y se mejora la propiedad de preservación del mismo tal como resistencia al calor, resistencia a la humedad, resistencia al agua y semejantes. Cuando la cantidad del primer revelador con respecto a la cantidad total de los reveladores es menor que 2% en peso, el efecto de mejora de la propiedad de preservación se hace pequeño, y cuando es no menor que 50% en peso, el efecto de preservación disminuye bastante. Por consiguiente, la proporción del primer revelador con respecto a la cantidad total de los reveladores es 5 – 40% en peso, más preferiblemente 5 – 25% en peso. Estando en tal intervalo, el efecto de mejora de la propiedad de preservación se hace, todavía, mayor.
- 10
- 15
- 20 En la presente invención, el otro revelador (el segundo revelador) utilizado en combinación con la composición condensada representada por la fórmula ( I ) (el primer revelador), no está especialmente limitado en tanto que sea un revelador conocido (excluyendo los reveladores explicados en los Antecedentes de la Invención, que tienen alta propiedad de preservación) utilizado convencionalmente en el campo de papeles sensibles a la presión o papeles de registro termosensibles. Específicamente, por ejemplo, pueden citarse sustancias inorgánicas ácidas tales como arcilla blanca activa, attapulgita, sílice coloidal, silicato de aluminio, y semejantes; compuestos fenólicos tales como 4,4'-isopropilidendifenol, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-4-metilpentano, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfuro, eter hidroquinona-monobencílico, benzoato de 4-hidroxibencilo, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona (aka:bisfenol S), 2,4'-dihidroxi-difenilsulfona, 4-hidroxil-4'-isopropoxidifenilsulfona, 4-hidroxil-4'-n-propoxidifenilsulfona, 4-hidroxil-4'-etoxidifenilsulfona, 4-hidroxibencenosulfonilida, bis(3-alil-4-hidroxifenil)sulfona, 4-hidroxil-4'-aliloxidifenil-
- 25
- 30 sulfona, 4-hidroxil-4'-metildifenilsulfona, 4-hidroxifenil-4'-benciloxifenilsulfona, 3,4-dihidroxifenil-4'-metilfenilsulfona, bis(4-hidroxifenil)etoximetano, 1,5-di(4-hidroxifenil)-3-oxapentano, acetato de bis(p-hidroxifenil)butilo, acetato de bis(p-hidroxifenil)metilo, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano, 1,4-bis[ $\alpha$ -metil- $\alpha$ -(4'-hidroxifenil)etil]benceno, 1,3-bis[ $\alpha$ -metil- $\alpha$ -(4'-hidroxifenil)etil]benceno, di(4-hidroxil-3-metilfenil)sulfuro, 2,2'-tiobis(3-terc-octilfenol), 2,2'-tiobis(4-terc-octilfenol), compuesto de tipo de reticulación de difenilsulfona descrito en el documento WO97/16420, y semejantes;
- 35
- 40 compuestos de tiourea tales como 4,4'-bis(3-(fenoxicarbonilamino)metilfenilureido)diafenilsulfona (fabricado por UU (nombre comercial)), compuestos descritos en los documentos WO02/081229, JP-A-2002-301873 y semejantes (fabricados por NIPPON SODA CO., LTD., D-100 (nombre comercial)), compuestos descritos en los documentos JP-B-3456792, JP-B-3612746 y semejantes, el derivado de aminobencenosulfonamida descrito en el documento JP-A-8-59603, N,N'-di-m-clorofeniltiourea, y semejantes; compuestos de la serie de ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido p-clorobenzoico, galato de estearilo, bis[4-(n-octiloxycarbonilamino)salicilato de cinc] dihidrato, ácido 4-[2-(p-metoxifenoxi)etiloxi]salicílico, ácido 4-[3-(p-tolilsulfonil)propiloxi]salicílico, ácido 5-[p-(2-p-metoxifenoxietoxi)cumil]salicílico y semejantes y sales de estos compuestos del tipo de ácidos carboxílicos aromáticos con un metal tal como cinc, magnesio, aluminio, calcio, titanio, manganeso, estaño, níquel y metales semejantes; complejo de tiocianato de cinc-antipirina; compuesto de sal de cinc del ácido tereftalaldehído y otro ácido carboxílico aromático, y semejantes. Estos reveladores pueden utilizarse solos o pueden combinarse dos o más clases de los mismos.
- 45

Entre estos compuestos son preferibles los compuestos fenólicos y son particularmente preferibles los compuestos bisfenol A, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona (aka: bisfenol S), 4-hidroxil-4'-n-propoxidifenilsulfona, 2,4'-dihidroxi-difenilsulfona, 4-hidroxil-4'-aliloxidifenilsulfona, y bis(3-alil-4-hidroxifenil)sulfona.

- 50 En el material de registro termosensible de la presente invención, el colorante básico que está contenido en la capa de registro termosensible, puede ser cualquier colorante básico, incoloro o pálido, conocido y empleado en el campo de materiales de papel sensibles a la presión o de papeles de registro termosensibles y no está especialmente limitado. Particularmente, es preferible un leucocolorante tal como uno del tipo de trifenilmetano, fluorano, fluoreno, divinilo y semejante. Ejemplos específicos de colorantes básicos preferibles se muestran en la exposición que sigue.

Una cualquiera de las clases de estos colorantes básicos puede usarse sola o en una combinación de dos o más de sus clases.

<Leucocolorante de trifenilmetano>

- 5 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida [aka: lactona de violeta cristal], 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)ftalida [aka: lactona de verde de malaquita].

<Leucocolorante de fluorano>

- 3-dietilamino-6-metilfluorano,  
 3-dietilamino-6-metil-7-anilinofluorano,  
 3-dietilamino-6-metil-7-(o,p-dimetilanilino)fluorano,  
 10 3-dietilamino-6-metil-7-clorofluorano,  
 3-dietilamino-6-metil-7-(m-trifluorometilanilino)fluorano,  
 3-dietilamino-6-metil-7-(o-cloroanilino)fluorano,  
 3-dietilamino-6-metil-7-(p-cloroanilino)fluorano,  
 3-dietilamino-6-metil-7-(o-fluoroanilino)fluorano,  
 15 3-dietilamino-6-metil-7-(m-metilanilino)fluorano,  
 3-dietilamino-6-metil-7-n-octilanilinofluorano,  
 3-dietilamino-6-metil-7-n-octilaminofluorano,  
 3-dietilamino-6-metil-7-bencilaminofluorano,  
 3-dietilamino-6-metil-7-dibencilaminofluorano,  
 20 3-dietilamino-6-cloro-7-metilfluorano,  
 3-dietilamino-6-cloro-7-anilinofluorano,  
 3-dietilamino-6-cloro-7-p-metilanilinofluorano,  
 3-dietilamino-6-etoxietil-7-anilinofluorano,  
 3-dietilamino-7-metilfluorano,  
 25 3-dietilamino-7-clorofluorano,  
 3-dietilamino-7-(m-trifluorometilanilino)fluorano,  
 3-dietilamino-7-(o-cloroanilino)fluorano,  
 3-dietilamino-7-(p-cloroanilino)fluorano,  
 3-dietilamino-7-(o-fluoroanilino)fluorano,  
 30 3-dietilamino-benzo[ a ]fluorano,  
 3-dietilamino-benzo[ c ]fluorano,  
 3-dibutilamino-6-metilfluorano  
 3-dibutilamino-6-metil-7-anilinofluorano,  
 3-dibutilamino-6-metil-7-(o,p-dimetilanilino)fluorano,  
 35 3-dibutilamino-6-metil-7-(o-cloroanilino)fluorano,  
 3-dibutilamino-6-metil-7-(p-cloroanilino)fluorano,  
 3-dibutilamino-6-metil-7-(o-fluoroanilino)fluorano,

- 3-dibutilamino-6-metil-7-(m-trifluorometilanilino)fluorano,  
3-dibutilamino-6-metil-clorofluorano  
3-dibutilamino-6-etoxietil-7-anilinofluorano,  
3-dibutilamino-6-cloro-7-anilinofluorano,  
5 3-dibutilamino-6-metil-7-p-metilanilinofluorano,  
3-dibutilamino-7-(o-cloroanilino)fluorano,  
3-dibutilamino-7-(o-fluoroanilino)fluorano,  
3-di-n-pentilamino-6-metil-7-anilinofluorano,  
3-di-n-pentilamino-6-metil-7-(p-cloroanilino)fluorano,  
10 3-di-n-pentilamino-7-(m-trifluorometilanilino)fluorano,  
3-di-n-pentilamino-6-cloro-7-anilinofluorano,  
3-di-n-pentilamino-7-(p-cloroanilino)fluorano,  
3-pirrolidino-6-metil-7-anilinofluorano,  
3-piperidino-6-metil-7-anilinofluorano,  
15 3-(N-metil-N-propilamino)-6-metil-7-anilinofluorano,  
3-(N-metil-N-ciclohexilamino)-6-metil-7-anilinofluorano,  
3-(N-etil-N-ciclohexilamino)-6-metil-7-anilinofluorano,  
3-(N-etil-N-ciclohexilamino)-6-metil-7-(p-cloroanilino)fluorano  
3-(N-etil-p-toluideno)-6-metil-7-anilinofluorano,  
20 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilinofluorano,  
3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-cloro-7-anilinofluorano  
3-(N-etil-N-tetrahidrofurfurilamino)-6-metil-7-anilinofluorano,  
3-(N-etil-N-isobutilamino)-6-metil-7-anilinofluorano,  
3-(N-etil-N-etoxipropilamino)-6-metil-7-anilinofluorano,  
25 3-ciclohexilamino-6-clorofluorano,  
2-(4-oxahexil)-3-dimetilamino-6-metil-7-anilinofluorano,  
2-(4-oxahexil)-3-dietilamino-6-metil-7-anilinofluorano,  
2-(4-oxahexil)-3-dipropilamino-6-metil-7-anilinofluorano,  
2-metil-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilinofluorano,  
30 2-metoxi-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilinofluorano,  
2-cloro-3-metil-6-p-(p-fenilaminofenil)aminoanilinofluorano,  
2-cloro-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilinofluorano,  
2-nitro-6-p-(p-dietilaminofenil)aminoanilinofluorano,  
2-amino-6-p-(p-dietilaminofenil)aminoanilinofluorano,  
35 2-dietilamino-6-p-(p-dietilaminofenil)aminoanilinofluorano,  
2-fenil-6-metil-6-p-(p-fenilaminofenil)aminoanilinofluorano,

- 2-bencil-6-p-(p-(p-fenilaminofenil)aminoanilino)fluorano,  
 2-hidroxi-6-p-(p-fenilaminofenil)aminoanilino)fluorano,  
 3-metil-6-p(p-dimetilaminofenil)aminoanilino)fluorano,  
 3-dietilamino-6-p-(p-dietilaminofenil)aminanilino)fluorano
- 5 3-dietilamino-6-p-(p-dibutilaminofenil)aminoanilino)fluorano,  
 2,4-dimetil-6-[(4-dimetilamino)anilino]-fluorano.  
 <leucocolorante de fluoreno>  
 3,6,6'-tris(dimetilamino)espiro[fluoreno-9,3'-ftalida],  
 3,6,6'-tris(dietilamino)espiro[fluoreno-9,3'-ftalida].
- 10 <leucocolorante divinílico>  
 3,3-bis-[2-(p-dimetilaminofenil)-2-(p-metoxifenil)etenil]-4,5,6,7-tetrabromoftalida,  
 3,3-bis-[2-(p-dimetilaminofenil)-2-(p-metoxifenil)etenil]-4,5,6,7-tetracloroftalida,  
 3,3-bis-[1,1-bis(4-pirrolidinofenil)etilen-2-il]-4,5,6,7-tetrabromoftalida,  
 3,3-bis-[1-(4-metoxifenil)-1-(4-pirrolidinofenil)etilen-2-il]-4,5,6,7-tetracloroftalida.
- 15 <otros colorantes básicos>  
 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida,  
 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-octil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida,  
 3-(4-ciclohexiletilamino-2-metoxifenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida,  
 3,3-bis(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida
- 20 3,6-bis(dietilamino)fluorano- $\gamma$ -(3'-nitro)anilino)lactama,  
 3,6-bis(dietilamino)fluorano- $\gamma$ -(4'-nitro)anilino)lactama,  
 1,1-bis-[2', 2', 2'', 2'' -tetrakis-(p-dimetilaminofenil)-etenil]-2,2-dinitriloetano,  
 1,1-bis-[2', 2', 2'', 2'' -tetrakis-(p-dimetilaminofenil)-etenil]-2- $\beta$ -naftoiletano,  
 1,1-bis-[2', 2', 2'', 2'' -tetrakis-(p-dimetilaminofenil)-etenil]-2,2-diacetiletano,
- 25 éster dimetílico del ácido bis-[2, 2', 2'-tetrakis-(p-dimetilaminofenil)-etenil]-metilmalónico.

En el material de registro termosensible de la presente invención, es decir, la capa de coloración por calor, puede utilizarse un sensibilizador conocido convencionalmente, hasta el punto de que el efecto de la invención no quede perjudicado o que esté comprendido dentro del intervalo en que el efecto de la invención pueda ser intensificado. Como ejemplos del sensibilizador se incluyen, aun cuando no se limita a ellos, etilenobisamida, cera de ácido montánico, cera de polietileno, p-bencilbifenilo,  $\beta$ -benciloxinaftaleno, éter 4-bifenil-p-tolílico, m-terfenilo, éster dibencílico del ácido 4,4'-etilenodioxo-bis-benzoico, dibenzoiloximetano, éter bis[2-(4-metoxi-fenoxi)etílico], p-nitrobenzoato de metilo, oxalato dibencílico, oxalato di(p-clorobencílico), oxalato di(p-metilbencílico), tereftalato de dibencilo, p-benciloxibenzoato de bencilo, carbonato de di-p-tolilo,  $\alpha$ -naftilcarbonato de fenilo, 1,4-dietoxinaftaleno, 1-hidroxi-2-naftoato de fenilo, 4-(m-metilfenoximetil)bifenilo, o-toluenosulfonamida, p-toluenosulfonamida, 1,2-difenoxietano, 1,2-di(3-metilfenoxi)etano, y semejantes. Una clase cualquiera de estos sensibilizadores puede ser empleada de modo aislado o en combinación con dos o más clases de los mismos.

En el material de registro termosensible de la presente invención, como ejemplos de los otros componentes que pueden ser añadidos a la capa de registro termosensible, pueden citarse un pigmento, un agentes de unión (lo que se denomina un aglomerante) , y componentes semejantes.

- 40 En cuanto al pigmento, pueden citarse materiales de carga inorgánicos u orgánicos tales como sílice coloidal, sílice, carbonato de calcio, caolín, caolín calcinado, tierra de diatomeas, talco, óxido de titanio, hidróxido de aluminio, pigmentos plásticos y similares, y materiales de carga semejantes. Entre estos materiales es preferible el uso de

5 sílice amorfa, dado que mejora la densidad de desarrollo de color y que puede evitar la adherencia de residuos a la capa termosensible y pegajosidad. Como una sílice amorfa tal es preferible una que tenga un tamaño medio de partícula no menor que 5  $\mu\text{m}$ , y es más preferible una que posea un tamaño medio de partícula de 5 – 10  $\mu\text{m}$ . Es preferible una sílice que ponga de manifiesto una absorción de aceite no menor que 150 ml/100 g y todavía es más preferible una que ponga de manifiesto una absorción de aceite de 150 – 400 ml/100 g. Es preferible una que posea un área de la superficie específica de 150  $\text{m}^2/\text{g}$  o inferior, y es más preferible una que tenga un área de la superficie específica de 50 – 150  $\text{m}^2/\text{g}$ . El “tamaño medio de partícula” al que alude esta memoria, se determina mediante un analizador de tamaños de partículas Mastersizer (diámetro D50%). La “absorción de aceite” se mide según la norma JIS K5101. El “área de la superficie específica” se mide según BET THEORY. Cuando el tamaño medio de partícula de la sílice amorfa es menor que 5  $\mu\text{m}$ , no se obtiene fácilmente un efecto preventivo de adhesividad, y cuando es mayor que 10  $\mu\text{m}$ , la vida útil de la cara termosensible puede llegar a hacerse más corta, la resistencia de una de las capa de revestimiento de papel puede debilitarse y puede degradarse la calidad de las imágenes. Por otra parte, cuando la absorción de aceite es menor que 150 ml/100 g, no se obtiene con facilidad el efecto preventivo de adherencia de residuos o de pegajosidad., y cuando el área de la superficie específica es mayor que 150  $\text{m}^2/\text{g}$ , la blancura de la pintura puede disminuir. Como ejemplos de sílices amorfas preferibles se incluyen CARPLEX101 (fabricada por Degussa Japan (nombre comercial), Finesil P-8, fabricada por Tokuyama Corporation (nombre comercial), y sílices semejantes.

20 Junto con la sílice amorfa se añade, preferiblemente, carbonato cálcico, dado que se obtiene con mayor facilidad el efecto preventivo de adherencia de residuos o de pegajosidad. El carbonato cálcico tiene un tamaño medio de partícula no menor que 3  $\mu\text{m}$  y preferiblemente no mayor que 10  $\mu\text{m}$ . El “tamaño medio de partícula” al que se alude en esta memoria, se determina mediante un analizador del tamaño de partículas Mastersizer (diámetro D50%). Como ejemplos de carbonato cálcico que tiene un tamaño medio de partícula no menor que 3  $\mu\text{m}$ , se incluyen HAKUENKA PZ (agregado de carbonato cálcico de estructura cúbica), PC/PCX (carbonato cálcico de estructura ahusada), Cal-Light SA (carbonato cálcico de estructura de aragonita), tuNEX E (coagulado de carbonato cálcico de estructura ahusada), y semejantes, fabricados por SHIRAIISHI CALCIUM KAISHA, LTD.. Cuando se mezclan la sílice amorfa y el carbonato cálcico, la razón de cantidades (la razón en peso) de la mezcla es, preferiblemente, 1:10 – 10:1.

30 Como aglomerante pueden emplearse los que se conocen generalmente para mejorar la fluidez de materiales de revestimiento y semejantes, en tanto en cuanto el efecto deseado de la presente invención no resulte inhibido. Como ejemplos específicos se incluyen: poli(alcohol vinílico) totalmente hidrolizado que tiene un grado de polimerización de 200-1900, poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado, poli(alcohol vinílico) desnaturalizado con carboxilo, poli(alcohol vinílico) modificado con grupos amido, poli(alcohol vinílico) modificado con ácido sulfónico, poli(alcohol vinílico) modificado con butiral, otros poli(alcoholes vinílicos) modificados, derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etilcelulosa, y acetilcelulosa, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-butadieno, poli(cloruro de vinilo), poli(acetato de vinilo), poli(acrilamida, ésteres de poli(ácido acrílico), polivinilbutiral, poliestireno y sus copolímeros, resina de poliamida, resina de silicona, resina de petróleo, resina terpénica, resina cetónica. y resina de cumarona. Estas sustancias poliméricas se disuelven en un disolvente tal como agua, alcohol, cetona, éster, hidrocarburo y semejante, y después se utilizan, o se emplean en la forma de una emulsión o una dispersión semejante a un pasta en el seno de agua u otro medio, y pueden mezclarse para conseguir la calidad deseada.

45 Además, puede añadirse un estabilizador en tanto que el efecto de la invención no resulte inhibido, así como proporcionar imágenes registradas con resistencia al aceite y propiedades semejantes. Como ejemplos de estabilizador se incluyen 4,4'-butilideno(6-t-butil-3-metilfenol), 2,2'-di-t-butil-5,5'-dimetil-4,4'-sulfonildifenol, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexilfenil)butano, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil)butano, 4-benciloxi-4'-(2,3-epoxi-2-metilpropxi)difenilsulfona, resinas epoxídicas y semejantes.

También es posible utilizar, además del estabilizador, un lubricante tal como una cera y semejante, un absorbente de radiación UV del tipo de benzofenona o de tipo triazólico, un aditivo resistente al agua tal como glioxal y semejante, un agente dispersante, un agente antiespumante, un antioxidante, un colorante de fluorescencia y semejantes.

50 En el material de registro termosensible de la presente invención, la clase y cantidad del leucocolorante básico, del revelador y de los otros diversos componentes (materiales), se determinan conforme a las propiedades deseadas y la adecuación al registro, y no están particularmente limitadas. En general, el revelador se usa en una cantidad de 0,5 – 10 partes en peso, preferiblemente 1 – 5 partes en peso, por 1 parte en peso de un leucocolorante básico, un pigmento se usa en una cantidad de 0,5 – 10 partes en peso por 1 parte en peso de un leucocolorante básico, y se usa un sensibilizador en una cantidad de 0,5 – 10 partes en peso por 1 parte en peso de un leucocolorante básico. Otros componentes pueden ser empleados en cantidades adecuadas sin que perjudiquen el efecto de la invención.

Para obtener el material de registro termosensible de la presente invención, por ejemplo, se preparan líquidos de dispersión de cada uno de los componentes, un colorante, un revelador, un sensibilizador y semejantes, junto con un aglomerante y se añaden y se mezclan con los líquidos de dispersión los otros aditivos necesarios tales como un

material de carga y aditivos semejantes, para obtener un líquido de revestimiento que se aplica sobre un sustrato (soporte), y se seca para formar la capa de registro termosensible. Como disolvente para usar para el líquido de revestimiento pueden usarse agua, alcohol y semejantes. El contenido de sólidos del líquido de revestimiento es, preferiblemente, 15 – 40% en peso. Los líquidos de dispersión de cada componente (material) se someten, preferiblemente, a molienda en húmedo en un dispositivo de pulverización tal como un molino de bolas, una molidora, un triturador de chorro de arena, y dispositivos semejantes, o un aparato de emulsificación adecuado, para hacer que cada componente (material) tenga un tamaño de partícula de varios micrómetros o inferior.

Como soporte puede utilizarse papel, papel reciclado, papel sintético, películas, películas de materiales plásticos, películas de plástico espumadas, tela sin tejer, y soportes semejantes, y asimismo puede emplearse como soporte una hoja compuesta combinando estos materiales.

El método de aplicación del líquido de revestimiento no está limitado particularmente, y el líquido puede aplicarse según una de las técnicas de revestimiento bien conocidas, utilizada convencionalmente. Por ejemplo, puede seleccionarse y utilizarse apropiadamente un dispositivo de revestimiento (revestidor) manual y un revestidor mecánico provisto de varios dispositivos de revestimientos tales como un revestidor neumático, un revestidor de varilla, un revestidor de rodillo, un revestidor de cortina y semejantes. Si bien la cantidad de la capa de registro termosensible que ha de ser formada no está limitada particularmente, es generalmente de 2 – 12 g/m<sup>2</sup> en peso seco.

El material de registro termosensible de la presente invención pueden poseer, además, una capa de sobrerrevestimiento situada sobre la capa de registro termosensible para intensificar la propiedad de preservación, o una capa de revestimiento subyacente de una sustancia polimérica que contiene un pigmento, y semejantes, bajo la capa de registro termosensible para intensificar la sensibilidad de desarrollo de color. Por otra parte, también es posible intentar la corrección de rizados mediante la formación de una capa de retrorrevestimiento sobre la cara opuesta de la capa de registro termosensible situada sobre el soporte. Además, también, pueden adicionarse apropiadamente, según sea necesario, diversas técnicas conocidas en el campo de los materiales de registro termosensibles, tales como un tratamiento de alisamiento (por ejemplo, aplicación de supercalandria y semejante) después del revestimiento de cada capa, y semejante.

### Ejemplos

La presente invención se expone con detalle en la descripción que sigue por referencia a Ejemplos, que no han de ser considerados como limitativos. A menos que se especifique de otro modo, "partes" significa en todos los Ejemplos "partes en peso" .

La composición del primer revelador (composición condensada representada por la fórmula (I)), se determinó mediante análisis por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en las condiciones que siguen, en las que se expone la razón (% de área) de cada componente constituyente con respecto al área total de los componentes constituyentes tomada como 100%, y no están incluidas otras impurezas.

35 Columna: Inertsil ODS-2

Tamaño de partículas: 5 µm

Columna: φ 4,6 mm, longitud: 15 cm

Eluyente: acetonitrilo: solución acuosa de ácido fosfórico al 0,05% en volumen = 98:2 (en volumen)

Caudal: 0,8 ml/min

40 Longitud de onda: 280 nm

Volumen de inyección: 1,0 µl

Temperatura de la columna: 40°C

Tiempo de análisis: 25 minutos

Concentración de la muestra: 2500 ppm aproximadamente

45 1. Primer revelador orgánico

(1) Composición condensada que comprende 60% de 2,2'-metilenbis(4-t-butilfenol)

[composición]

2,2'-metilenbis(4-t-butilfenol) : 2,6-bis(2-hidroxi-5-t-butilfenol)-4-t-butilfenol : 2,2'-metilenbis[6-[(2-hidroxi-5-t-butilfenil)-metil]-4-t-butilfenol] : 2,6-bis[[2-hidroxi-3-[(2-hidroxi-5-t-butilfenil)metil]-5-t-butilfenil]metil]-4-t-butilfenol : 2,2'-metilenbis-6-[[2-hidroxi-3-[(2-hidroxi-5-t-butilfenil)metil]-5-t-butilfenil]metil]-4-t-butilfenol] : 2,6-bis[[2-hidroxi-3-[2-hidroxi-3-[(2-hidroxi-5-t-butilfenil)metil]-5-t-butilfenil]metil]-5-t-butilfenil]metil]-4-t-butilfenol = 63,2:26:8:2,2:0,5:0,1.

5 (2) Composición condensada que comprende 60% de 2,2'-metilenbis (4-metilfenol)

[composición]

2,2'-metilenbis(4-metilfenol) : 2,6-bis(2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenol : 2,2'-metilenbis[6-[(2-hidroxi-5-metilfenil)metil]-4-metilfenol] : 2,6-bis[[2-hidroxi-3-[(2-hidroxi-5-metilfenil)metil]-5-metilfenil]metil]-4-metilfenol : 2,2'-metilenbis[6-[[2-hidroxi-3-[(2-hidroxi-5-metilfenil)metil]-5-metilfenil]metil]-4-metilfenol] : 2,6-bis [[2-hidroxi-3-[2-hidroxi-3-[(2-hidroxi-5-metilfenil)metil]-5-metilfenil]metil]-5-metilfenil]metil]-4-metilfenol = 56:29:10:3,6:0,9:0,5.

10

2. Material de registro termosensible

[Ejemplo 1]

Líquidos de dispersión de cada material, un colorante, un revelador y un sensibilizador, que tenían la formulación que figura a continuación, fueron preparados por anticipado y sometidos a molienda en húmedo en un dispositivo de molienda por arena, hasta obtener un tamaño medio de partícula de 0,5 µm

15

<Líquido de dispersión A del revelador>

Bisfenol A (segundo revelador)	6,0 partes
Solución acuosa al 10% de poli(alcohol vinílico)	18,8 partes
Agua	11,2 partes

20

<Líquido de dispersión B del revelador>

Composición condensada que contiene 60% de

2,2'-metilenbis(4-t-butilfenol) (primer revelador)	6,0 partes
Solución acuosa al 10% de poli(alcohol vinílico)	18,8 partes
Agua	11,2 partes

25

< Líquido de dispersión del colorante>

3-di-n-butilamino-6-metil-7-anilino fluorano (nombre comercial: ODB-2, fabricado por YAMAMOTO CHEMI-

CALS Inc.)	3,0 partes
Solución acuosa al 10% de poli(alcohol vinílico)	6,9 partes
Agua	3,9 partes

30

<Líquido de dispersión del sensibilizador>

Difenilsulfona	6,0 partes
Solución acuosa al 10% de poli(alcohol vinílico)	18,8 partes
Agua	11,2 partes

35

Se preparó un líquido mixto de revestimiento de capas que tenía la composición que sigue, y se aplicó a un papel de alta calidad que tenía un peso básico de 50 g/m<sup>2</sup> de tal modo que la cantidad de revestimiento después de secar era 8 g/m<sup>2</sup>, y se secó. El papel se trató en una supercalandria consiguiendo una lisura Bekk de 200 – 600 sec, obteniendo un material de registro termosensible

	Líquido de dispersión A del revelador (proporción del segundo revelador con respecto a la cantidad total de reveladores: 98%)	35,3 partes
5	Líquido de dispersión B del revelador (proporción del primer revelador con respecto a la cantidad total de reveladores: 2%)	0,7 partes
	Líquido de dispersión del colorante	13,8 partes
	Líquido de dispersión del sensibilizador	36,0 partes
10	Líquido de dispersión de sílice amorfa, de 25% (nombre comercial: CARPLEX101, fabricada por Degussa Japan)	26,0 partes
	Líquido de dispersión de carbonato cálcico, de 50% (nombre comercial : Tunex E, fabricado por	
15	SHIRAISHI CALCIUM, LTD.)	13,0 partes
	Líquido de dispersión de estearato de cinc, de 30%	6,7 partes
	Poli(alcohol vinílico) de 10%	20 partes.

[Ejemplo 2]

- 20 Del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron líquido de dispersión A del revelador (34,2 partes) (proporción del segundo revelador con respecto a la cantidad total de reveladores: 95% en peso), y líquido de dispersión B del revelador (1,8 partes) (proporción del primer revelador con respecto a la cantidad total de reveladores: 5% en peso), se obtuvo un material de registro termosensible.

[Ejemplo 3]

- 25 Del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron líquido de dispersión A del revelador (32,4 partes) (proporción del segundo revelador con respecto a la cantidad total de reveladores: 90% en peso), y líquido de dispersión B del revelador (3,6 partes) (proporción del primer revelador con respecto a la cantidad total de reveladores: 10% en peso), se obtuvo un material de registro termosensible.

[Ejemplo 4]

- 30 Del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron líquido de dispersión A del revelador (28,8 partes) (proporción del segundo revelador con respecto a la cantidad total de reveladores: 80 % en peso), y líquido de dispersión B del revelador (7,2 partes) (proporción del primer revelador con respecto a la cantidad total de reveladores: 20 % en peso), se obtuvo un material de registro termosensible.

[Ejemplo 5]

- 35 Del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron líquido de dispersión B del revelador (10,8 partes) que se añadió al líquido de dispersión A del revelador (36 partes) (proporción del segundo revelador con respecto a la cantidad total de reveladores : 77 % en peso, proporción del primer revelador con respecto a la cantidad total de reveladores: 23 % en peso), se obtuvo un material de registro termosensible.

[Ejemplo 6]

- 40 Del mismo modo que con el líquido de dispersión B del revelador, excepto se empleó una composición condensada que contenía 60% de 2,2'-metilénbis(4-metoxifenol) en lugar de la composición condensada que contenía 60% de 2,2'-metilénbis(4-t-butilfenol), se preparó el líquido de dispersión C del revelador, y del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el líquido de dispersión C del revelador en lugar del líquido de dispersión B del revelador, se obtuvo un material de registro termosensible.

[Ejemplo 7]

Del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que el bisfenol A del líquido de dispersión A del revelador se cambió por bisfenol S, se obtuvo un material de registro termosensible.

5 [Ejemplo 8]

Del mismo modo que en el Ejemplo 2, excepto que el bisfenol A del líquido de dispersión A del revelador se cambió por bisfenol S, se obtuvo un material de registro termosensible.

[Ejemplo 9]

10 Del mismo modo que en el Ejemplo 3, excepto que el bisfenol A del líquido de dispersión A del revelador se cambió por bisfenol S, se obtuvo un material de registro termosensible.

[Ejemplo 10]

Del mismo modo que en el Ejemplo 4, excepto que el bisfenol A del líquido de dispersión A del revelador se cambió por bisfenol S, se obtuvo un material de registro termosensible.

[Ejemplo 11]

15 Del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron líquido de dispersión A del revelador (21,6 partes) en el que el bisfenol A había sido cambiado por bisfenol S (proporción del segundo revelador con respecto a la cantidad total de reveladores: 60 % en peso), y que el líquido de dispersión B del revelador (14,4 partes) (proporción del primer revelador con respecto a la cantidad total de reveladores: 40 % en peso), se obtuvo un material de registro termosensible.

20 [Ejemplo 12]

Del mismo modo que en el Ejemplo 3, excepto que el bisfenol A del líquido de dispersión A del revelador se cambió por 4-hidroxi-4'-n-propoxidifenilsulfona, se obtuvo un material de registro termosensible.

[Ejemplo 13]

25 Del mismo modo que en el Ejemplo 4, excepto que el bisfenol A del líquido de dispersión A del revelador se cambió por 4-hidroxi-4'-n-propoxidifenilsulfona, se obtuvo un material de registro termosensible.

[Ejemplo comparativo 1]

Del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que no se usó el líquido de dispersión B del revelador y que se usó el líquido de dispersión A del revelador (36 partes), se obtuvo un material de registro termosensible.

[Ejemplo comparativo 2]

30 Del mismo modo que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que el bisfenol A del líquido de dispersión A del revelador se cambió por bisfenol B, se obtuvo un material de registro termosensible.

[Ejemplo comparativo 3]

Del mismo modo que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que el bisfenol A del líquido de dispersión A del revelador se cambió por 4-hidroxi-4'-n-propoxidifenilsulfona, se obtuvo un material de registro termosensible.

35 Los materiales de registro termosensibles obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos comparativos antes citados, se sometieron a la evaluación que sigue, cuyos resultados se exponen en la Tabla 1.

[Sensibilidad de desarrollo de color]

40 Utilizando TH-PMD, fabricado por Ohkura Electric Co., Ltd., los materiales de registro termosensibles preparados fueron empleados para imprimir con una energía de impresión de 0,25 mJ/punto y 0,34 mJ/punto. La densidad de imagen en la zona de imagen después de imprimir se midió con un densitómetro Macbeth (RD-914, empleando un Filtro Ambar)

[Resistencia al calor]

(1) Razón residual de imagen

Los materiales de registro termosensibles impresos utilizando el TH-PMD fabricado por Ohkura Electric Co., Ltd., con una energía de impresión de 0,34 mJ/punto, fueron mantenidos en un medio ambiente a 60°C durante 24 horas. La densidad de imagen de la zona de imagen se midió mediante un densitómetro Macbeth, y la razón residual de imagen se calculó mediante la fórmula que sigue:

5 Razón residual de imagen (%) = densidad después del ensayo/densidad antes del ensayo X 100

(2) Zona sin imagen

Los materiales de registro termosensibles se mantuvieron en un medio ambiente a 60°C durante 24 horas y se midió la densidad de la parte en blanco mediante un densitómetro Macbeth.

[Resistencia a la humedad]

10 Los materiales de registro termosensibles impresos utilizando el TH-PMD fabricado por Ohkura Electric Co., Ltd., con una energía de impresión de 0,34 mJ/punto, fueron mantenidos en un medio ambiente a 40°C y 90% de humedad relativa durante 24 horas. La densidad de imagen de la zona de imagen se midió mediante un densitómetro Macbeth, y la razón residual de imagen se calculó mediante la siguiente fórmula.

Razón residual de imagen (%) = densidad después del ensayo/densidad antes del ensayo X 100.

15 [Resistencia al agua]

Los materiales de registro termosensibles impresos utilizando el TH-PMD fabricado por Ohkura Electric Co., Ltd. con una energía de impresión de 0,34 mJ/punto, fueron mantenidos en agua a 23°C durante 24 horas. La densidad de imagen de la zona de imagen se midió mediante un densitómetro Macbeth, y la razón residual de imagen se calculó mediante la siguiente fórmula.

20 Razón residual de imagen (%) = densidad después del ensayo/densidad antes del ensayo X 100.

Tabla 1

	Sensibilidad de desarrollo de color 0,25/0,34 mJ/punto	Resistencia al calor		Resistencia a la humedad	Resistencia al agua
		Razón residual de imagen (%)	Zona sin imagen	Razón residual de imagen (%)	Razón residual de imagen (%)
Ejemplo 1	1,06/1,38	81,9	0,09	96,3	58,1
Ejemplo. 2	1,14/1,38	89,2	0,10	98,5	60,7
Ejemplo 3	1,16/1,42	91,5	0,11	95,7	64,5
Ejemplo 4	1,18/1,41	94,3	0,12	96,5	67,4
Ejemplo 5	1,14/1,40	98,0	0,12	95,6	71,9
Ejemplo 6	1,08/1,38	81,5	0,10	96,0	55,7
Ejemplo 7	0,93/1,43	62,9	0,07	75,5	59,4
Ejemplo 8	1,09/1,44	60,2	0,07	76,4	60,4
Ejemplo 9	1,09/1,43	59,3	0,08	76,2	61,5
Ejemplo 10	1,04/1,42	59,8	0,09	81,0	64,8
Ejemplo 11	1,04/1,40	55,0	0,11	80,0	74,3
Ejemplo 12	1,08/1,38	49,3	0,07	65,2	56,5
Ejemplo 13	1,05/1,37	64,2	0,07	78,1	64,2
Ej. comp. 1	1,08/1,43	57,4	0,10	95,0	43,3

Ej. comp. 2	0,94/1,36	50,7	0,07	71,3	55,9
Ej. comp. 3	1,05/1,37	27,7	0,06	65,0	52,6

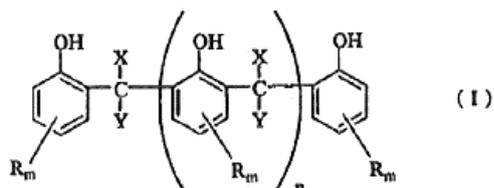
5 Como es evidente de los resultados de la Tabla 1, el Ejemplo comparativo 2 que utilizó un oxidante puso de manifiesto una propiedad de preservación mejorada; sin embargo, la sensibilidad de desarrollo de color había disminuido. Por el contrario, es evidente que los materiales de registro termosensibles de los Ejemplos (el material de registro termosensible de la presente invención) que utilizaron un revelador (el primer revelador), que es un condensado o una composición condensada representada por la fórmula ( I ) y otro revelador (segundo revelador) de tal modo que el revelador, que es un condensado o una composición condensada representada por la fórmula ( I ), (primer revelador), está contenido en una proporción menor que 50% en peso de la cantidad total de los 10 reveladores, proporciona un material de registro termosensible que posee alta sensibilidad de desarrollo de color y buena propiedad de preservación.

Aplicabilidad industrial

15 El material de registro termosensible de la presente invención puede ser utilizado como soporte de salida para diversos equipos de medida, diversos tipos de impresoras, plóteres y equipos semejantes, y es particularmente preferible como soporte de salida para inspecciones de electricidad, gas, agua corriente, y semejantes, para impresoras móviles, (terminales manuales) empleados para ventas internas (trenes de alta velocidad, etc.), y para el control de consignas en almacenes y depósitos semejantes.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un material de registro termosensible que comprende un soporte y una capa de registro termosensible que comprende un leucocolorante básico, incoloro o pálido, y un revelador para desarrollar color del leucocolorante básico, en el que dicho revelador comprende un primer revelador, que es una composición condensada representada por la fórmula ( I ) que sigue y un segundo revelador distinto del primer revelador, en cuyo material la composición condensada representada por la fórmula ( I ) comprende, principalmente, un compuesto condensado de fórmula ( I ) en la que  $n = 0$ , y que comprende, además, al menos una clase de condensado seleccionada entre condensados de la fórmula ( I ) en la que  $n = 1 - 3$ , el segundo revelador es al menos de una clase seleccionada entre el grupo que consiste en bisfenol A, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4-hidroxi-4'-n-propoxidifenilsulfona, 2,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4-hidroxi-4'-aliloxidifenilsulfona, y bis(3-alil-4-hidroxifenil)sulfona, y en el que la proporción del primer revelador con respecto a la cantidad total de los reveladores es 5 % en peso a 40 % en peso:



- 15 en cuya fórmula R es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxilo, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo arilo o un grupo aralquilo; R, en el número de m, puede ser el mismo o diferente; m es un número entero de 0 a 3; n es un número entero de 0 a 3; y X e Y son, cada uno, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo.

- 2.- El material de registro termosensible según la reivindicación 1, en el que el contenido del condensado de la fórmula ( I ) en la que  $n = 0$ , es 40 - 99%.

- 20 3.- El material de registro termosensible según la reivindicación 1 ó 2, en el que R de la fórmula ( I ) está unido a la posición para del grupo hidroxilo de un grupo fenólico.

- 4.- El material de registro termosensible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa de registro termosensible comprende, además, un sensibilizador.