(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 378 151**

(51) Int. Cl.:
B01F 3/12 (2006.01)
B41M 5/28 (2006.01)
B41M 5/34 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **04726661 .4**
(96) Fecha de presentación: **08.04.2004**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1645430**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.2006**

(54) Título: **Método para producir un material que contiene un sensibilizador dispersado en su interior para material de registro termosensible**

(30) Prioridad:
25.06.2003 JP 2003180869

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.04.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.04.2012

(73) Titular/es:
SANKO CO., LTD.
8-16, TOHRI-MACHI
KURUME-SHI, FUKUOKA 830-0018, JP

(72) Inventor/es:
ODA, Shigeru;
KAWABATA, Eiji;
MORI, Takaaki;
TAN, Tjang, Kie;
SUMITOMO, Hiroshi y
NAKAGAWA, Yoshito

(74) Agente/Representante:
Ruo, Alessandro

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).

ES 2 378 151 T3

DESCRIPCIÓN

Método para producir un material que contiene un sensibilizador dispersado en su interior para material de registro termosensible

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un método de producción de una dispersión que tiene un sensibilizador finamente dividido como un material altamente sensible para registro termosensible.

Descripción de la técnica anterior

[0002] Un material de registro termosensible, que utiliza una reacción de coloración térmica entre un colorante, un revelador y un sensibilizador, se usa ampliamente en faxes, impresoras, etiquetas, tickets, etc., porque este sistema es barato.

[0003] Con respecto al material de registro termosensible, se ha estudiado extensivamente un sensibilizador para mejorar la sensibilización de coloración. Por ejemplo, se describe que cuando un sensibilizador de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano, cuando se muele junto con un colorante mediante una muela de arena (muela húmeda) hasta que el diámetro partícula medio se hace de 0,40 μm, 0,25 μm y 0,10 μm, tiene una excelente coloración (véase, por ejemplo, el documento JP-A 5-168965). Actualmente, sin embargo, el sensibilizador se usa con un diámetro de partícula medio de 1 a 3 μm, como se muestra en la Tabla 1. En la tecnología de molienda con la muela de arena hay un problema de que la molienda de partículas hasta que el diámetro medio se reduce de 1 a 3 μm requiere mucho tiempo. Cuando quiere obtenerse un producto molido que tiene un diámetro de partícula medio de 0,40 a 0,10 μm, se requiere mucho más tiempo, de manera que la tecnología con la muela de arena actualmente está lejos de ser una tecnología práctica.

Tabla 1

Bibliografía	Material molido	Método de molienda	Diámetro de Partícula Medio (μm)
JP-A 2-70482	Mezcla de 1-fenoxi-2-naftoxi (1)-etano y 3-(N-ciclohexil-N-metilamino)-6-metil-7-fenil aminofluorano	Muela de arena	3
JP-A 10-24657	2-Benciloxi naftaleno	Muela de arena	1,0
JP-A 10-44601	Mezcla de di-p-metil bencil oxalato y 4-hidroxi-4'-isopropoxi-difenil sulfona	Muela de arena	1,5
JP-A 10-100534	1-(4-Metilfenoxi)-2-(2-naftoxi) etano	Muela de arena	1,5
JP-A 10-100537	1,2-Di(3-metoxifenoxi) etano	Muela de arena	1,0

[0004] Cuando una dispersión de sensibilizador obtenida por la tecnología de molienda con una muela de arena se mantiene y almacena durante un largo tiempo, la dispersión sedimenta en una capa inferior y el sedimento se asienta firmemente y, de esta manera, apenas se disocia para la re-dispersión antes de su uso, por lo que hay una desventaja de que se requiere una potencia considerable para la disociación.

[0005] La Patente de Estados Unidos Nº 5.610.118 describe un elemento de registro termosensible multicapa en el que las diferentes capas contienen un precursor del colorante donador de electrones y un compuesto aceptor de electrones, en el que las dispersiones del precursor de colorante y el compuesto aceptor de electrones (así como de otros componentes del elemento de registro) se producen mediante molienda en húmedo, hasta que se obtienen partículas en el intervalo de 0,5-3 μm, preferentemente 0,8-1 μm.

[0006] La Patente de Estados Unidos Nº 5.443.908 describe una composición de registro termosensible que comprende aglomerados, que tienen un diámetro medio de 2-30 μm, que comprende un precursor de colorante, un revelador de color y un sensibilizador, molidos previamente por separado a dimensiones entre 0,5 -1 μm.

[0007] La Patente EP 1.115.679 B1 describe una solución sólida monofásica que comprende una pluralidad de formadores de color, en la que los componentes se muelen a una dimensión media de 1 μm.

[0008] Los productos y procesos descritos en estos documentos también, de esta manera, tienen los mismos problemas de largo tiempo de molienda y asentamiento de la capa sedimentada mencionados anteriormente.

[0009] Varios documentos describen la producción de dispersiones de partículas de tamaño micrométrico formando emulsiones de un compuesto en una fase líquida que no es un disolvente para el compuesto a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del compuesto, seguido de enfriamiento, lo que provoca que las gotas del compuesto solidifiquen. En particular, la solicitud de patente EP 221.465 A2 describe la producción de dispersiones acuosas de sólidos opalescentes; la solicitud de patente DE 19940314 A1 describe la producción de un colorante disperso coloidal; la solicitud de patente DE 3133711 A1 describe la producción de una dispersión de material cromogénico incoloro, útil para la producción de un material de registro termosensible; y la solicitud de patente EP 1.060.667 A2 describe la producción de una suspensión concentrada de pesticidas, biocidas farmacéuticos y compuestos similares usando un proceso de emulsión en estado fundido.

Sumario de la invención

[0010] El problema de la presente invención es resolver las desventajas de la técnica anterior descrita. Es decir, el objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un material de registro termosensible, que sea altamente sensible, que esté casi libre de tinción del fondo del mismo, y que de una imagen registrada de excelente estabilidad durante el almacenamiento, usando una dispersión de sensibilizador finamente dividido, que tiene una excelente estabilidad en depósito, producido en un corto tiempo con alta eficacia volumétrica.

[0011] Como resultado de un estudio exhaustivo para resolver el problema descrito anteriormente, los presentes inventores descubrieron, desde un punto de vista diferente del método de molienda convencional con una muela de arena, como un método para dividir finalmente un sensibilizador, que cuando un dispersante de emulsión acuosa y un sensibilizador se funden con calentamiento y se emulsionan en partículas finas en un sistema oleoso-acuoso, una dispersión sensibilizadora emulsionada, que tiene un diámetro de partícula medio de 3 μm o menor, puede obtenerse en un corto tiempo con una alta eficacia volumétrica. Como resultado de un estudio exhaustivo adicional, descubrieron que cuando la dispersión que tiene un sensibilizador finamente dividido por fusión con calor se cristaliza con enfriamiento rápido, puede obtenerse una dispersión de excelente fluidez sin destruir la emulsión, e incluso si este producto se mantiene y almacena durante un largo tiempo la dispersión sensibilizadora resultante tiene una excelente re-dispersabilidad. Adicionalmente, encontraron que usando esta dispersión sensibilizadora, un material de registro termosensible que da una imagen registrada de excelente estabilidad durante el almacenamiento puede obtenerse con alta sensibilidad, nada o poco borrosa sobre el fondo, y la presente invención, por lo tanto, se completó.

[0012] Brevemente, la presente invención abarca las siguientes invenciones:

(1) Un método de producción de una dispersión de sensibilizador, que comprende emulsionar y dividir finamente un sensibilizador de registro termosensible, por fusión con calor en un dispersante de emulsión acuosa, y después cristalizando la dispersión emulsionada finamente dividida por enfriamiento rápido, en el que el sensibilizador es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en 1,2-bis(fenoxi)etano, 1,2-bis(3-metilfenoxi)etano, 1,2-bis(4-metilfenoxi)etano, p-bencilbifenilo, oxalato de di-p-metilbencilo, y β-naftil bencil éter, en el que dicho enfriamiento rápido tiene lugar a una velocidad de enfriamiento de 10 ºC/min o mayor, y la temperatura después del enfriamiento rápido es de 30 ºC o menor.

(2) El método de producción de una dispersión de sensibilizador de acuerdo con el aparato (1) mencionado anteriormente, en el que el sensibilizador se emulsiona y divide finamente, de manera que el contenido de sólidos de una mezcla del sensibilizador y el dispersante de emulsión se hace del 10 al 65% en peso, y el diámetro de partícula medio de la misma se hace de 3 μm o menor.

[0013] Mediante el método de producción de una dispersión sensibilizadora de acuerdo con la presente invención, un sensibilizador para un material de registro termosensible puede emulsionarse en un corto tiempo para formar partículas finas y, en comparación con la dispersión sensibilizadora de la técnica anterior, la dispersión sensibilizadora resultante, incluso cuando se usa como un material de recubrimiento para material de registro termosensible después de mantenerlo y almacenarlo durante un largo tiempo, puede economizar significativamente la energía y tiempo necesarios para la re-dispersión, puede usarse para preparar una solución de recubrimiento siempre en un corto tiempo y, de esta manera, es extremadamente ventajoso en la producción de un material de registro termosensible. El material de registro termosensible que usa la dispersión de sensibilizador resultante tiene una coloración excelente y da una imagen registrada de excelente estabilidad durante el almacenamiento, nada o poco borrosa sobre el fondo, en condiciones de calentamiento y humedad.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

[0014] En lo sucesivo en el presente documento, el modo de realizar la invención se describe en detalle.

[0015] Normalmente, un material de registro termosensible, que requiere una coloración altamente sensible, contiene un sensibilizador finamente divido en su capa de registro termosensible. Cuando el sensibilizador usado en su interior tiene un punto de fusión demasiado alto, falla a la hora de presentar funciones como sensibilizador, fallando de esta manera a la hora de mejorar las propiedades colorantes (sensibilización de registro) del material de

registro termosensible. Por un lado, cuando el punto de fusión es demasiado bajo, hay un problema de que el material de registro termosensible, tras la exposición a altas temperaturas, se colorea para experimentar tinción (fondo borroso). Por esta razón, el punto de fusión del sensibilizador es preferentemente de 80 a 130 º C.

[0016] Por consiguiente, el método de la presente invención se caracteriza por usar un sensibilizador que tiene un punto de fusión de 80 a 130 ºC, que es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en 1,2-bis(fenoxi)etano (pf 96 ºC), 1,2-bis(3-metilfenoxi)etano (pf 98 ºC), 1,2-bis(4-metilfenoxi)etano (pf 125 ºC), p-bencilbifenilo (pf 86 ºC), oxalato de di-p-metilbencilo (pf 103 ºC), y β-naftil bencil éter (pf 101 ºC).

[0017] Como algo a destacar, el sensibilizador, cuando se usa en combinación con un colorante y un revelador descrito posteriormente, es particularmente mejor en la sensibilidad de coloración, en almacenamiento de una imagen registrada y en tinción del fondo. El modo para realizar la invención se describe en detalle con referencia a un método de producción de una dispersión sensibilizadora y un material de registro termosensible usando el mismo, respectivamente.

[0018] En primer lugar, se describe el método de producción de una dispersión sensibilizadora de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

[0019] La presente invención proporciona un método para dividir finamente un sensibilizador, de forma económica, en un corto tiempo con una alta eficacia volumétrica, en lugar del método de molienda convencional con una muela de arena, y su característica técnica radica en emulsionar y dividir finamente un sensibilizador con calor a una temperatura a la que el sensibilizador se funde. El dispersante de emulsión usado en el presente documento incluye polisulfonatos, poli(acrilato sódico), alcoholes polivinílicos (aquellos que tienen diversos grados de saponificación, valores de pH, desnaturalización y grados de polimerización, carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, metil celulosa, hidroxietil metil celulosa, hidroxipropil metil celulosa, poliacrilamida, almidón, sal de copolímero de estireno/anhídrido maleico, una sal de copolímero de etileno/ácido acrílico, un copolímero de estireno/butadieno, resina de urea, resina de melamina, resina de amida, un copolímero de metacrilato de metilo/butadieno, un copolímero de metacrilato de metilo/estireno/butadieno, un copolímero de acrilonitrilo/butadieno, un polímero de estireno, un polímero de isopreno, un polímero de butadieno, un copolímero de acetato de vinilo/acrilato, un polímero de acrilato, un copolímero de acetato de vinilo/etileno, un polímero de cloruro de vinilo, un polímero de cloruro de vinilideno, sulfosuccinato, alquil benceno sulfonato, alquil sulfato sódico, cloruro de alquil amonio, bromuro de trimetil alquil amonio, polioxialquilen alquil éter, polioxialquilen alquil fenil éter, polioxietil sorbitan alquil éster y alquil aminoácido, o una combinación de los mismos, y dispersantes de emulsión que tienen una alta capacidad de emulsión, pero que forman una espuma fácilmente y tienen una mala operatividad y no son preferibles como el dispersante de emulsión, y los dispersantes de emulsión que tiñen fácilmente un material de registro termosensible, tienen peor resistencia en agua o provocan desensibilización tampoco son preferibles. Por consiguiente, son particularmente preferibles entre aquellos descritos anteriormente los alcoholes polivinílicos, diversas celulosas, alquil sulfato, dialquil sulfosuccinato, polioxietilen alquil sulfato, polioxialquilen alquil éter y polioxialquilen alquil fenil éter.

[0020] La cantidad de dispersante de emulsión usado es preferentemente del 0,01 al 10% en peso, basado en el sensibilizador. La cantidad es más preferentemente del 0,05 al 6% en peso. Cuando la cantidad es menor del 0,01% en peso, una emulsión y dispersión suficientes son difíciles, mientras que cuando la cantidad es mayor del 10% en peso, la dispersión emulsionada forma espuma significativamente, y un material de registro termosensible que lo usa es desventajoso respecto al deterioro de resistencia en agua, etc.

[0021] Un aparato para emulsionar y dividir finalmente el sensibilizador con un dispersante de emulsión acuoso, por calentamiento a la temperatura a la que el sensibilizador se funde, se ejemplifica mediante (1) un aparato de emulsión de tipo revolución de alta velocidad, de tipo homo-mezcladora, tipo peine o tipo de generación de chorro continuo, (2) un aparato de emulsión de tipo molino coloidal, (3) un aparato de emulsión de alta presión, (4) un aparato de emulsión de tipo molino de rodillos, (5) un aparato de emulsión de tipo sonicación y (6) un aparato de emulsión de tipo membrana, o una combinación de los mismos.

[0022] Usando dicho aparato, el contenido de sólidos de una dispersión mixta del sensibilizador y el dispersante de emulsión acuoso durante la formación en partículas finas por emulsión se hace, preferentemente, del 10 al 65% en peso. Cuando el contenido de sólidos es mayor del 65% en peso, entonteces ocurre inversión de fase de emulsión en el sistema de emulsión, mientras que el contenido de sólidos de menos del 10% en peso es un derroche económico, debido a la menor eficacia de tratamiento.

[0023] Cuando el sensibilizador se divide finamente por emulsión con el aparato anterior, el diámetro de partícula medio del mismo es de 3,0 μm o menor, preferentemente 1,5 μm o menor, mientras que cuando se requiere una alta sensibilidad de coloración, el diámetro de partícula medio es preferentemente de 0,5 μm o menor. Cuando el diámetro de partícula medio es mayor que 3,0 μm, hay un problema de que la sensibilidad de coloración esperada apenas se consigue.

[0024] En la presente invención, otra característica técnica radica en la cristalización, por enfriamiento rápido,

habiéndose emulsionado y dividido finamente la dispersión de sensibilizador por fusión con calor. Los medios de cristalización por enfriamiento rápido, junto con el medio de división fina del sensibilizador por fusión con calor en la fase previa, forma una constitución importante en la presente invención. Mediante esta cristalización con enfriamiento rápido, puede obtenerse una dispersión con excelente fluidez sin destruir la emulsión, y puede obtenerse una dispersión de sensibilizador de excelente estabilidad durante el almacenamiento durante largo tiempo. Cuando la dispersión del sensibilizador finamente dividido por fusión con calentamiento se enfría lentamente, por otro lado, las partículas de sensibilizador crecen en cristales gigantes (varias decenas de μm), fallando de esta manera a la hora de presentar funciones inherentes en el sensibilizador como un mejorador de la coloración en un material de registro termosensible. Las condiciones de cristalización con enfriamiento rápido son más específicas, lo que es importante para que la dispersión de sensibilizador finamente dividida se enfríe rápidamente a preferentemente 50 ºC o menor, más preferentemente 30 ºC o menor. El método de enfriamiento incluye un método en el que el emulsionante y la dispersión de sensibilizador emulsionado finalmente divido consiste en (1) enfriar rápidamente a preferentemente 50 ºC o menor, más preferentemente 30 ºC o menor, introduciéndolo en agua fría, agua fría que contiene un dispersante de emulsión acuoso o una dispersión de sensibilizador emulsionado enfriado obtenida previamente y/o (2) enfriar rápidamente a preferentemente 50 ºC o menor, más preferentemente 30 ºC o menor, haciéndolo pasar a través de un cambiador de calor diseñado para enfriarlo con un refrigerante o similares. La velocidad de enfriamiento hasta que se alcanza la temperatura pretendida es preferentemente 30 ºC/min o mayor, más preferentemente 10 ºC/min o mayor.

[0025] Para verificar que el método de la presente invención es eficaz como método para producir una dispersión de sensibilizador, la comparación del método de la presente invención con el método de muela de arena convencional se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2

	Diámetro de partícula medio (μm)	Volumen de recipiente (ml)	Cantidad de sensibilizador (partes)	Tiempo de tratamiento (min)
Método de la Invención	2,0	350	150	0,5
Método de la Invención	1,0	350	150	1,5
Método de la Invención	0,3	1.000	150	21,5
Método de la Invención	0,3	500	210	3,0
Método de muela de arena	2,0	400	50	90
Método de muela de arena	1,0	400	50	180
Método de muela de arena	0,3	400	50	480

[0026] Como es evidente a partir de la Tabla 2, que se describirá con más detalle en los Ejemplos a continuación, el tiempo de tratamiento por molienda requerido para alcanzar el diámetro de partícula medio deseado por el método de muela de arena convencional es que el tiempo es de 90 minutos para alcanzar el diámetro de partícula medio de 2,0 μm, 180 minutos para 1,0 μm o 480 minutos para 0,3 μm, mientras que el tiempo requerido para que la molienda alcance el diámetro de partícula medio correspondiente por el método de la presente invención es de 0,5 minutos para el diámetro de partícula medio de 2,0 μm, 1,5 minutos para 1,0 μm y 3,0 para 21,5 minutos para 0,3 μm, poniendo de manifiesto de esta manera que el método de la invención es significativamente ventajoso con respecto al tiempo de tratamiento necesario.

[0027] También es evidente que el método de la presente invención es ventajoso con respecto a la (cantidad de sensibilizador/volumen de recipiente).

[0028] Cuando el diámetro de partícula medio es particularmente aproximadamente 1 μm o menor, la dispersión del sensibilizador finamente dividido por el método de muela de arena convencional sedimenta en una capa inferior durante un almacenamiento a largo plazo, formando un sedimento firmemente asentado. Por consiguiente, cuando el sedimento se disocia y re-dispersa antes de su uso, hay un problema de ausencia de estabilidad en depósito,

siendo necesario una considerable energía y tiempo, de manera que debe prestarse una atención suficiente al método de almacenamiento.

[0029] Por otro lado, la dispersión del sensibilizador finamente dividido por el método de la presente invención tiene una característica sorprendente de que un sedimento de la dispersión uniforme, que tiene un diámetro de partícula medio de aproximadamente 1,0 a 2,0 μm, es extremadamente fácilmente re-dispersado para su uso después de un almacenamiento a largo plazo, y requiere una menor energía y tiempo para la re-dispersión. Dicha característica de la dispersión de sensibilizador se consigue por primera vez con el método de la presente invención, y se considera atribuible a la formación de partículas de una forma esférica. Dicha característica es extremadamente ventajosa en la producción del material de registro altamente sensible porque, en comparación con la dispersión de sensibilizador de la técnica anterior, la dispersión de sensibilizador incluso cuando se deja y almacena durante largo tiempo y se usa como un material de recubrimiento para un material de registro termosensible, puede economizar significativamente energía y tiempo para la disociación, y puede usarse para preparar una solución de recubrimiento siempre en un corto plazo.

[0030] Cabe destacar que un agente desespumante basado en alcohol superior, éster alifático, aceite, silicona, aceite de hidrocarburo desnaturalizado o parafina puede usarse en la producción de la dispersión de sensibilizador.

[0031] El método de producción de la dispersión de sensibilizador emulsionada de la presente invención puede realizarse en un sistema discontinuo, o puede realizarse en el siguiente sistema continuo. Es decir, el sistema continuo puede ser como sigue: (1) El sensibilizador se funde por calentamiento a su punto de fusión o mayor, mientras que un dispersante en agua se disuelve a aproximadamente 100 ºC. Después (2) los dos se introducen continuamente en una proporción deseada en una mezcladora y se mezclan en un estado dispersado en forma de aceite y agua. Adicionalmente, (3) esta dispersión se introduce continuamente en una máquina emulsionadora para producir una dispersión emulsionada del sensibilizador. (4) Finalmente, la dispersión emulsionada se descarga continuamente de la máquina emulsionadora y se introduce en un baño de refrigeración equipado con una unidad de refrigeración, mediante la cual el sensibilizador en la dispersión de sensibilizador emulsionado se cristaliza por enfriamiento rápido. (5) Si fuera necesario, el producto se hace pasar a través de un aparato para disociar agregados.

[0032] En primer lugar, el método de uso de una dispersión de sensibilizador en un material de registro termosensible incluye:

(1) la dispersión de sensibilizador emulsionada se usa tal cual,
(2) la dispersión de sensibilizador emulsionada se usa en combinación con otra dispersión de sensibilizador finamente dividida previamente;
(3) la dispersión de sensibilizador emulsionada y un colorante para material de registro termosensible se muelen con una muela de arena o similares, y se usan en forma de una dispersión mixta del sensibilizador y el colorante, y
(4) la dispersión de sensibilizador emulsionada y un revelador para el material de registro termosensible se muelen con una muela de arena o similares, y se usan en forma de una dispersión mixta del sensibilizador y el revelador,

así como una combinación de los anteriores.

[0033] En el apartado (2) mencionado anteriormente, el sensibilizador que constituye otra dispersión de sensibilizador finamente dividido previamente puede incluir difenil sulfona, oxalato de difenilo, oxalato de p-clorobencilo, amida de ácido esteárico, amida de ácido etilen bis-esteárico, m-terfenilo, p-bifenil-p-tolil éter, etc. Entre estos materiales, la amida de ácido esteárico y amida de ácido etilen bis-esteárico son preferibles como un mejorador de la coloración.

[0034] Un colorante, un revelador, un pigmento, un adhesivo, un mejorador de la resistencia a la luz, un mejorador de la resistencia al agua, un mejorador de la resistencia a plastificantes, un jabón metálico, cera, un tensioactivo, un agente desespumante, un dispersante, etc. pueden usarse si fuera necesario en la dispersión de sensibilizador en los apartados (1) a (4) mencionados anteriormente, para producir un material de registro termosensible.

[0035] En lo sucesivo en el presente documento, los elementos constitutivos respectivos se describen respectivamente.

[0036] Como el colorante, los compuestos conocidos convencionalmente tales como compuestos de fluorano, compuestos de indolil ftalida, compuestos de divinal ftalida, compuestos de piridina, compuestos espiro, compuestos de fluorenona, compuestos de triaril metano y compuestos de diaril metano pueden usarse preferentemente. Los ejemplos preferibles incluyen:

compuestos de fluorano tales como
compuestos de 3-N,N-butilamino-6-metil-7-anilinofluorano,

3-N,N-dietilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-pirrolidino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-morfolino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N,N-dimetilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-dietilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N,N-di-n-butilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N,N-di-n-pentilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N,N-di-n-octilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N,N-diamilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N,N-dietilamino-7-(m-trifluorometilanilino) fluorano,
3-(N-n-propil-N-metil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-n-butil-N-metil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-n-butil-N-etil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-isoamil-N-etil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-isobutil-N-metil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-isobutil-N-etil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-n-pentil-N-etil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-isopentil-N-etil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-n-hexil-N-etil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-n-octil-N-etil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-p-tolil-N-etil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-ciclopentil-N-etil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-ciclohexil-N-metil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-ciclohexil-N-n-propil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-ciclohexil-N-n-butil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-ciclopentil-N-n-hexil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-ciclohexil-N-n-octil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N,N-dietil-6-cloro-7-anilinofluorano,
3-N-(2-metoxietil)-N-isobutilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N-(2-etoxietil)-N-etilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N-(3-metoxipropil)-N-metilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N-(3-etoxipropil)-N-metilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N-(3-etoxipropil)-N-etilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N-(2-tetrahidrofurfuril)-N-etilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N-(4-metilfenil)-N-etilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3,6-dimetoxi fluorano, 3-dimetilamino-7-metoxi fluorano,
3-dietilamino-7-metoxi fluorano,
3-dietilamino-7-metil fluorano,
3-N-ciclohexil-N-n-butilamino-7-metil fluorano,
3-N-etil-N-isopentilamino-7-metil fluorano,
3-dietilamino-7-clorofluorano,
3-N,N-dietilamino-6-cloro-7-anilinofluorano,
3-dietilamino-6-metil-7-clorofluorano,
3-dietilamino-6,7-dimetil fluorano,
3,6-bis(difenilamino) fluorano,
3-dietilamino-7-dibencilaminofluorano,
3-di-n-butilamino-7-dibencilaminofluorano,
3-dietilamino-7-n-octilaminofluorano,
3-dietilamino-7-anilinofluorano,
3-N-etil-N-isopentil fluorano etc.
compuestos de indolil ftalida tales como
3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalamida,
3,3-bis(1,2-dimetilindol-3-il)-5-dimetilaminoftalida,
3,3-bis(1,2-dimetilindol-3-il)-6-dimetilaminoftalida,
3,3-bis(2-fenilindol-3-il)-6-dimetilaminoftalida,
3,3-bis(1 -etil2-metilindol-3-il) ftalida,
3,3-bis(1 -octil-2-metilindol-3-il) ftalida,
3-(4-dimetilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il) ftalida,
3-(4-dimetilaminofenil)-3-(2-metilindol-3-il) ftalida,
3-(2-etoxil-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il) ftalida,
3-(2-etoxi-4-dibutilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il) ftalida,
3-(2-etoxil-4-dietilaminofenil)-3-(1-octil-2-metilindol-3-il) ftalida etc.;
compuestos de divinil ftalida tales como
3,3-bis[2, 2-bis(4-dimetilaminofenil) etenil]-4,5,6,7-tetracloroftalida,
3,3-bis[2,2-bis(4-pirrolidinofenil) etenil]-4, 5,6, 7-tetrabromoftalida,
3,3-bis[2-(4-metoxifenil)-2-(4-dimetilaminofenil) etenil]-4,5,6,7-tetracloroftalida,

3,3-bis[2-(4-metioxifenil)-2-(4-pirrolidinofenil) etenil]-4,5,6,7-tetracloroftalida etc.;
compuestos de piridina tales como
3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4 o 7-azaftalida,
3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-fenilindol-3-il)-4 o 7-azaftalida,
3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-octil-2-metilindol-3-il)-4 o 7-azaftalida,
3-(2-hexiloxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4 o 7-azaftalida,
3-(2-n-butoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-fenilindol-3-il)-4 o 7-azaftalida,
3-(2-metil-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4 o 7-azaftalida,
3-(2-metil-4-dietilaminofenil)-3-(1-n-octil-2-metilindol-3-il)-4 o 7-azaftalida,
3,3-bis(2-metoxi-4-dietilaminofenil)-4 o 7-azaftalida,
3,3-bis(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-4 o 7-azaftalida etc.;
compuestos de espiro tales como 3-metil espirodinaftopirano, 3-etil espirodinaftopirano, 3-fenil espirodinaftopirano, 3-bencil espirodinaftopirano, 3-metil nafto-(3-metoxibenzo) espiropirano, 3-propil espirodinaftopirano, etc.;
compuestos de fluoreno tales como
3,6-bis(dietilamino) fluoreno-9-espiro-3-(6-dimetilamino) ftalida,
3-dietilamino-6-(N-alil-N-metilamino) fluoreno-9-espiro-3-(6-dimetilamino) ftalida,
3,6-bis(dimetilamino)-9-espiro [fluoreno-9,6-6H-cromeno (4,3-b) indol],
3,6-bis(dimetilamino)-3-metil-espiro [fluoreno-9,6-6H-cromeno (4,3-b) indol],
3,6-bis(dietilamino)-3-metil-espiro [fluoreno-9,6-6H-cromeno (4,3-b) indol], etc.;
compuestos de triaril metano tales como
3,3-bis(4-dimetilaminofenil)-6-dimetil aminoftalida,
3,3-bis(4-dimetilaminofenil) ftalida,
3-(4-dimetilaminofenil)-3-(4-dietilaminofenil)-6-dimetil aminoftalida,
3-(4-dimetilaminofenil)-3-(1-metilpirrol-3-il)-6-dimetil aminoftalida etc.; y
compuestos de diaril metano tales como 4,4-bis-dimetil aminobenzhidrinbencil éter, N-halofenil leucoauramina, y N-2,4,5-triclorofenil leucoauramina. Generalmente, un colorante que da un material de registro termosensible que se tiñe fácilmente por calentamiento, luz, humedad, etc. no es preferible, incluso aunque tenga excelentes cualidades tales como coloración en el material de registro termosensible, y un colorante que da una imagen registrada que desaparezca fácilmente no es preferible, incluso aunque el material de registro termosensible apenas se tiña en dicho entorno. Por consiguiente, entre los colorantes descritos anteriormente son particularmente preferibles los siguientes
3-N,N-dibutilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N,N-dietilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N,N-diamilamino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N,N-dietilamino-7-(m-trifluorometilanilino)fluorano,
3-(N-isoamil-N-etil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-p-tolil-N-etil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-isopentil-N-etil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-(N-ciclohexil-N-metil)amino-6-metil-7-anilinofluorano,
3-N,N-dietilamino-6-cloro-7-anilinofluorano y
3,3-bis(4-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida porque estos colorantes, cuando se usan en combinación con el sensibilizador descrito anteriormente y un colorante revelador descrito posteriormente, tienen una coloración muy excelente y estabilidad en depósito.

[0037] Estos colorantes pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más de los mismos, con el fin de regular el tono de color de las imágenes coloreadas y obtener un material de registro termosensible multicolor.

[0038] La cantidad de colorante usada es preferentemente de 10 a 500 partes en peso, más preferentemente de 20 a 400 partes en peso, aún más preferentemente de 30 a 200 partes en peso del sensibilizador. Cuando la cantidad de colorante es menor de 10 partes en peso, las propiedades colorantes que deben ser inherentes en el material de registro termosensible no pueden presentarse, mientras que una cantidad mayor de 500 partes en peso es económicamente poco rentable, porque no puede conseguirse una mejora en las propiedades colorantes.

[0039] El revelador incluye reveladores conocidos convencionalmente, por ejemplo compuestos fenólicos, compuestos de sulfona, compuestos basados en azufre, compuestos nitrogenosos y compuestos de salicilato.

[0040] Los ejemplos preferibles incluyen 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, 2,2-dimetil-1,3-bis(4-hidroxibenzoiloxi) propano, 4,4'-ciclohexiliden difenilo, y una mezcla de reacción de diisocianato de tolueno, diaminodifenil sulfona y fenol,
4-hidroxi-4'-isopropoxi-difenil sulfona, 4,4'-dihidroxi difenil sulfona, 2,4'-dihidroxi difenil sulfona, 3,3'-dialil-4,4'-dihidroxi difenil sulfona, 4-hidroxi-4'-aliloxi difenil sulfona, 4-benciloxi-4'-hidroxi difenil sulfona, y un condensado de deshidratación de un 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propano diol policondensado y ácido 4-hidroxibenzoico, 2,4-bis(fenilsulfonil) fenol, 2,4-bis(fenilsulfonil)-5-metil fenol, 4,4'-[oxibis(etilenoxi-p-fenilensulfonil)] difenol, α,α'-bis{(4-p-hidroxifenilsulfona) fenoxi}-p-xileno,
1,5-bis(4-hidroxifeniltio)-3-oxapentano, 1,8-bis(4-hidroxifeniltio)-3,6-dioxaoctano, 4,4'-bis(p-tolueno sulfonilamino carbonilamino)-difenil metano, p-tolueno sulfonilaminocarboanilida, bis(4-hidroxifeniltioetoxi) metano, bis(4-

hidroxifeniltioetil) éter, 4-hidroxi benceno sulfona anilida, ácido 3,5-di-α-metilbencil salicílico y su sal de Zn y bencil 4-hidroxi benzoato.

[0041] Particularmente preferibles entre los descritos anteriormente, en consideración de las propiedades colorantes del material de registro termosensible, la estabilidad durante el almacenamiento de las imágenes registradas y la tinción sobre la superficie de las mismas son 4,4'-dihidroxi difenil sulfona, 2,4'-dihidroxi difenil sulfona, 4-hidroxi-4'-isopropoxi difenil sulfona, bis(3-alil-4-hidroxifenil) sulfona, 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, bis(4-hidroxifeniltioetoxi) metano, bis(4-hidroxifeniltioetil) éter, 4,4'-ciclohexiliden difenol, 4-benciloxi-4'-hidroxi difenil sulfona, 4-aliloxi-4'-hidroxi difenil sulfona, bencil p-hidroxibenzoato, ácido 3,5-di(α-metilbencil) salicílico y su sal de cinc, 2,4-bis(fenilsulfonil) fenol, 2,4-bis (fenilsulfonil)-5-metil fenol, 4-hidroxi benceno sulfoanilida, una mezcla de reacción de diisocianato de tolueno, diaminodifenil sulfona y fenol, 4,4'-bis(p-toluenosulfonilaminocarbonilamino)-difenil metano, p-tolueno sulfonil aminocarboanilida, α,α'-bis{4-(p-hidroxifenilsulfona) fenoxi}-p-xileno, un condensado de deshidratación de un 2,2-bis(hidroximetil-1,3-propano diol policondensado y ácido 4-hidroxibenzoico y 4,4'-{oxibis(etilenoxi-p-fenilen sulfonil)} difenol, porque estos son muy excelentes respecto a la combinación con el sensibilizador y el colorante descrito anteriormente.

[0042] Estos reveladores pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más de los mismos.

[0043] La cantidad de revelador usado es preferentemente de 10 a 500 partes en peso, más preferentemente de 30 a 400 partes en peso, aún más preferentemente de 50 a 300 partes en peso, basado en 100 partes en peso del sensibilizador. Cuando la cantidad del revelador usada es menor de 10 partes en peso, las propiedades colorantes que deberían ser inherentes en el material de registro termosensible no puede satisfacerse, mientras que una cantidad mayor de 500 partes en peso es un derroche económico porque la tinción del fondo del material de registro es notable, y no puede conseguirse una mejora en las propiedades de coloración.

[0044] Se usa un pigmento con el fin de evitar la adhesión de residuos a un cabezal de registro y, adicionalmente, blanquear una capa de registro y los ejemplos de pigmento incluyen polvos finos y orgánicos de caolín, sílice, sílice amorfa, caolín calcinado, óxido de cinc, carbonato de calcio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, óxido de titanio, sulfato de bario o silicato de aluminio sintético. Adicionalmente, los polvos de resina fina orgánica de un copolímero de estireno/ácido metacrílico, resina de poliestireno y resina de urea/formalina pueden usarse en combinación con el pigmento descrito anteriormente.

[0045] La cantidad de pigmento, preferentemente, es de 10 a 2000 partes en peso, más preferentemente de 20 a 1000 partes en peso basado en 100 partes en peso del colorante. Cuando la cantidad del pigmento es menor de 10 partes en peso, el objeto pretendido no puede conseguirse. Por otro lado, cuando la cantidad es mayor de 2000 partes en peso, las propiedades colorantes se deterioran.

[0046] Como el adhesivo, puede usarse cualquiera de una resina soluble en agua o una resina dispersable en agua. Los ejemplos de los mismos incluyen resinas solubles en agua, tales como alcohol polivinílico completamente (parcialmente) saponificado, alcohol polivinílico modificado con el grupo acetoacetilo, alcohol polivinílico modificado con el grupo carboxilo, alcohol polivinílico modificado con silicio, alcohol polivinílico modificado con butiral, alcohol polivinílico modificado con el grupo ácido sulfónico, polivinilpirrolidona, almidón y sus derivados, goma arábiga, gelatina, caseína, quitosano, metilcelulosa, metoxicelulosa, hidroxetilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroximetil celulosa, carboximetil celulosa sódica, una sal de copolímero de estireno/ácido acrílico, una sal de copolímero de estireno/anhídrido maleico, una sal de copolímero de metil vinil éter/anhídrido maleico y una sal de copolímero de isopropileno/anhídrido maleico y una resina dispersable en agua, tal como látex de acetato de vinilo, látex de copolímero de acrilato, un látex de copolímero de metacrilato, un látex de copolímero de acetato de vinilo/(met)acrilato, látex de poliuretano, látex de cloruro de polivinilo, látex de cloruro de polivinilideno, látex de estireno/butadieno. Cabe destacar que estos adhesivos pueden usarse como una mezcla de dos o más de los mismos.

[0047] El adhesivo se incorpora en una cantidad de aproximadamente el 2 al 40% en peso, preferentemente de aproximadamente el 5% al 30% en peso, basado en el contenido de sólidos total de la capa de registro termosensible. Cuando la cantidad del adhesivo usada es menor del 2% en peso, el uso pretendido no puede conseguirse. Por otro lado, cuando la cantidad es mayor de 2000 partes en peso, las propiedades colorantes se deterioran.

[0048] El jabón metálico y la cera se usan con el fin de evitar la adherencia hasta el contacto del material de registro termosensible con un dispositivo de registro o un cabezal de registro, y los ejemplos del mismo incluyen sales metálicas de ácido graso superior, tales como estearato de cinc, estearato de calcio y estearato de aluminio, cera natural, tal como cera candelilla, cera de arroz, cera de Japón, cera de abejas, lanolina, cera de montana, cera de carnauba, cera ceresina, cera parafina, cera microcristalina, aceite de sebo y coco, cera de polietileno, derivados de ácido esteárico, etc. y cera de Fischer Tropsch. Estos pueden usarse solos o como una mezcla de los mismos.

[0049] Como el tensioactivo y dispersante, se usa el dispersante de emulsión descrito anteriormente en la

producción de la dispersión de sensibilizador.

[0050] Los ejemplos del agente desespumante incluyen agentes desespumantes basados en alcohol superior, éster graso, aceite, silicona, poliéster, aceite de hidrocarburo modificado y parafina.

[0051] Como mejorador de resistencia en agua es posible emplear, si fuera necesario, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexilfenil)butano, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano y 4-benciloxi-4'-2,3-propoxidifenil sulfona.

[0052] El mejorador de resistencia a la luz puede incluir absorbedores de UV basados en benzotriazol, tales como 2-(2-hidroxi-5-metil-fenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-terc-butil-5-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2,2-metilen bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-(2H-benzotriazol-2-il)fenol] y 2-(2-hidroxi-3-dodecil-5-metilfenil) benzotriazol micro encapsulado.

[0053] Un recubrimiento de cada elemento que constituye el material de registro termosensible puede producirse mediante un método preparativo conocido convencionalmente. Es decir, cada uno del colorante, revelador, pigmento, mejorador de resistencia en agua, mejorador de resistencia en plastificante, jabón metálico y cera puede molerse y dispersarse en un medio acuoso que contiene un tensioactivo como un agente desespumante, un dispersante mediante un agitador o una moledora, tal como un molino de bolas, una trituradora o una muela de arena, de manera que normalmente el diámetro de partícula medio se hace de 5 μm o menor, preferentemente 1,5 μm o menor, con lo que puede prepararse cada dispersión. La dispersión de sensibilizador de acuerdo con la presente invención puede combinarse con las soluciones de recubrimiento respectivas en una formulación predeterminada para preparar una solución de recubrimiento de una capa de registro termosensible.

[0054] La solución de recubrimiento obtenida de esta manera de una capa de registro termosensible puede aplicarse sobre la superficie de un soporte mediante un recubridor de cuchilla de aire, un recubridor de paleta, un recubridor de barra, un recubridor de varilla, un recubridor de huecograbado, un recubridor de cortina o una barra de alambre, y después secarse para formar una capa de registro termosensible.

[0055] La cantidad de solución de recubrimiento aplicada no está particularmente limitada, y normalmente está regulada en el intervalo de 0,5 a 50,0 g/m^2, preferentemente de 1,0 a 20,0 g/m^2, en una base en peso seco.

[0056] Como el soporte, se usa papel (papel neutro, papel ácido), una hoja de plástico, papel sintético, una tela no tejida o similares.

[0057] Para aumentar la sensibilidad de coloración, puede disponerse una capa de recubrimiento inferior (capa intermedia) entre la capa de registro termosensible y el soporte. El material de la capa de recubrimiento inferior consiste básicamente en un pigmento, una partícula hueca orgánica y un adhesivo.

[0058] El pigmento es, preferentemente, un pigmento que muestra una alta absorción de aceite y los ejemplos incluyen caolín calcinado, carbonato de magnesio, sílice amorfa, silicato de aluminio, silicato de magnesio, silicato de calcio, carbonato de calcio, cargas de resina de urea/formalina y otros pigmentos porosos.

[0059] La partícula orgánica hueca no está particularmente limitada, y los ejemplos incluyen resinas tales como homopolímeros o copolímeros de monómeros, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo y estireno.

[0060] El adhesivo incluye polímeros solubles en agua, tales como gelatina, caseína, almidón y derivados de los mismos, metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxetilcelulosa, carboximetilcelulosa, metoxicelulosa, alcohol polivinílico saponificado completamente (parcialmente), alcohol polivinílico modificado con carboxi, alcohol polivinílico modificado acetoacetilo, alcohol polivinílico modificado con silicio, copolímeros de acrilamida/acrilato de etilo y copolímeros de estireno/anhídrido maleico y polímeros hidrófobos, tales como resina de estireno/butadieno, resinas de estireno/acrílico, resina de acetato de vinilo y resina acrílica. El método de formación de la capa de recubrimiento inferior no está particularmente limitado, y la capa de recubrimiento inferior puede formarse de la misma manera que la descrita en el método de formación de la capa de registro termosensible descrita anteriormente.

[0061] Una capa protectora puede disponerse sobre la capa de registro termosensible con el fin de evitar la coloración innecesaria debido a frotado, arañado, etc., y desaparición de las imágenes registradas con un plastificante. Dicha capa protectora está basada en un adhesivo de fabricación de película, un pigmento, etc. y combinado, si fuera necesario, con microcápsulas que contienen un absorbedor de UV o partículas de absorbedor de UV finas para evitar de esta manera el amarillamiento en el fondo o decoloración de las imágenes registradas provocado por la luz. Además, un colorante fluorescente, lubricante, un tinte, etc., pueden estar contenidos en la capa protectora.

[0062] Disponiendo la capa protectora, puede obtenerse un material de registro termosensible de excelente impresión adecuada, tinción adecuada y escritura adecuada.

[0063] Una capa que contiene una resina soluble en agua, dispersable en agua, curable por radiación, curable por UV puede disponerse sobre la capa protectora con el fin de conferir alto brillo, etc.

[0064] El adhesivo formador de película incluye, por ejemplo, alcohol polivinílico modificado con carboxi, alcohol polivinílico modificado con acetoacetilo, alcohol polivinílico modificado con silicio y alcohol polivinílico modificado con diacetona.

[0065] Cuando dicho adhesivo se usa para formar la capa protectora, un agente de reticulación se usa deseablemente para mejorar adicionalmente la resistencia en agua de la capa protectora. El agente de reticulación incluye, por ejemplo glioxazol, compuestos de dialdehído, tales como almidón de dialdehído, compuestos de poliaminas, tales como polietilenimina, compuestos epoxi, resina de poliamida, resina de melamina, ácido bórico, bórax, cloruro de magnesio, etc.

[0066] Como el pigmento y absorbedor de UV, pueden usarse aquellos usados para constituir la capa de registro termosensible descritos anteriormente.

[0067] El método para formar la capa protectora no está particularmente limitado tampoco, y la capa protectora puede formarse por ejemplo de la misma manera descrita en el método de formación de la capa de registro termosensible descrita anteriormente. La cantidad de capa protectora aplicada es de aproximadamente 0,5 a 15 g/m^2, preferentemente aproximadamente de 1 a 8 g/m^2, en una base en peso seco. Esto es porque cuando la cantidad de capa protectora es de 0,5 g/m^2, o menor, las funciones de la capa protectora no se presentan, mientras que cuando la cantidad es de 15 g/m^2 o mayor la sensibilización de coloración se reduce.

[0068] El material de registro termosensible puede proporcionarse, si fuera necesario, con una capa protectora en la parte posterior de un soporte, o con una capa adhesiva sensible a presión que consiste básicamente en un adhesivo sensible a presión basado en caucho natural, un adhesivo sensible a presión basado en resina acrílica o un adhesivo sensible a presión basado en un copolímero de bloque de estireno/isopropileno, o dos resinas de reticulación de tipo de doble paquete, para constituir un papel adhesivo sensible a presión. En este caso, puede disponerse una capa de barrera entre el soporte y la capa de adhesivo sensible a presión para mejorar la autoestabilidad.

[0069] Adicionalmente, el material de registro termosensible puede proporcionarse con una capa de registro magnético en la parte posterior del soporte para constituir un material de registro termosensible/magnético.

[0070] Cada capa después de la aplicación puede someterse a un tratamiento de suavizado tal como un supercalandrado.

Ejemplos

[0071] En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describe con más detalle con referencia a los Ejemplos, pero la presente invención no se limita a esto. Los términos "partes" y “%” en los ejemplos se refieren a “partes en peso” y “porcentajes en peso”, respectivamente, a menos que se especifique otra cosa.

[Producción de dispersiones de sensibilizador emulsionado]

Ejemplo 1

[0072] Un recipiente de 350 ml de Clearmix CLM-0.8, fabricado por M Technique Co., Ltd., se cargó con 150 partes de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano, 60 partes de PVA 205 acuoso al 10%, fabricado por Kuraray Co. Ltd, 1,5 partes de Pelex TR, fabricado por Kao Corporation y 88,5 partes de agua, y el polvo mixto se permeó suficientemente con una espátula con el agua de dispersión. Después, el cuerpo principal de una mezcladora se instaló en el recipiente, y la mezcla se calentó rápidamente a 105 ºC. La presión en el recipiente era una presión total de 1,4 kg/cm^2. La agitación se inició y cuando el número de revoluciones alcanzó 18.000 rpm en 30 segundos, la agitación terminó. Un grifo de descarga se abrió y la mezcla se enfrió rápidamente a través de un cambiador de calor que consistía en una tubería en forma de serpentín, que tenía un diámetro interno de 6 mm y una longitud de 300 cm, que se enfrió externamente con agua enfriada con hielo y, como resultado, la temperatura de la dispersión en la salida era de 15 ºC. Esta dispersión descargada se introdujo en un matraz de 500 ml equipado con un agitador y se enfrió con agua fría a 15 ºC, mientras que el grifo de descarga del aparato de emulsión se regulaba de manera que la temperatura de la dispersión se hizo de 20 ºC o menor. La descarga de toda la dispersión emulsionada del recipiente de emulsión Claermix requirió 20 minutos. Después de que toda la dispersión se introdujera, la dispersión emulsionada se agitó durante 2 horas a 20 ºC o menor para completar la cristalización de la misma, y después se tamizó con un tamiz de ensayo (abertura 20 μm), tras lo cual los sólidos apenas permanecieron sobre la abertura del filtro.

[0073] La dispersión emulsionada obtenida de esta manera tenía una excelente fluidez y el diámetro de partícula medio era de 2,0 μm, según se determinó con un instrumento para medir el tamaño de partícula SALD-2000J,

fabricado por Shimadzu Corporation. La cantidad de la dispersión resultante era 290 partes y el contenido de sólidos era del 52,3%.

Ejemplo 2

[0074] Un matraz separable SUS, de 1.000 ml, equipado con un agitador, un condensador y un termómetro, se cargó con 120 partes de β-naftil bencil éter, 48 partes de Goseran L-3266 acuoso al 10%, fabricado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., 0,6 partes de Emulgen 1118S-70, fabricado por Kao Corporation y 130,8 partes de agua y la mezcla en polvo se permeó suficientemente con el agua de dispersión, y después la temperatura del recipiente se aumentó a 105 ºC y la mezcla se agitó a 105 ºC durante 10 minutos y el matraz separable se retiró, después se fijó a una T. K. Homomixer, fabricada por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. y se proporcionó con una placa de Teflón (marca comercial registrada) como una capa para evitar el escape de vapor de agua de la mezcla en el matraz separable durante la emulsión a alta temperatura, y la mezcla se emulsionó a 99 a 100 ºC a un número de revoluciones de 12.000 rpm durante 5 minutos. Después, 120 partes de hielo se pusieron sobre un recipiente de 1.000 ml equipado con un agitador y se enfriaron con agua enfriada con hielo, y la dispersión emulsionada anterior se introdujo cuidadosamente en el recipiente, de manera que la temperatura interna se hizo de 30 ºC o menor. Después de la introducción, la dispersión emulsionada se agitó a 30 ºC o menos durante 2 horas para completar la cristalización de la misma. Después, este producto se tamizó con un tamiz de ensayo (abertura 20 μm), después de lo cual los sólidos apenas permanecieron sobre la abertura del filtro.

[0075] La dispersión emulsionada obtenida de esta manera tenía una excelente fluidez, y el diámetro de partícula medio de la misma era de 1,5 μm. La cantidad de la dispersión resultante era de 390 partes y el contenido de sólidos era del 31,3%.

Ejemplo 3

[0076] Un recipiente de 350 ml de Clearmix CLM-0.8, fabricado por M Technique Co., Ltd., se cargó con 150 partes de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano, 60 partes de PVA 205 acuoso al 10%, fabricado por Kuraray Co. Ltd, 1,5 partes de Pelex TR, fabricado por Kao Corporation y 88,5 partes de agua, y la mezcla en polvo se permeó suficientemente con una espátula con el agua de dispersión. Después, el cuerpo principal de una mezcladora se instaló en el recipiente, y la mezcla se calentó rápidamente a 105 ºC. La presión en el recipiente era una presión total de 1,4 kg/cm^2. La agitación se inició y el número de revoluciones alcanzó 18.000 rpm en 30 segundos. La mezcla se agitó durante 60 segundos adicionales al mismo número de revoluciones.

[0077] Un grifo de descarga se abrió, y la mezcla se enfrió rápidamente a través de un cambiador de calor que consistía en una tubería en forma de serpentín, que tenía un diámetro interno de 6 mm y una longitud de 300 cm, que se enfrió externamente con agua enfriada con hielo y, como resultado, la temperatura de la dispersión en la salida era 15 ºC. La dispersión descargada se introdujo en un matraz de 500 ml equipado con un agitador y enfriado con agua fría a 15 ºC, mientras que el grifo de descarga del aparato de emulsión se reguló de manera que la temperatura de la dispersión se hizo de 20 ºC o menor. La descarga de toda la dispersión emulsionada del recipiente de emulsión Claermix requirió 20 minutos. Después de que toda la dispersión se introdujera, la dispersión emulsionada se agitó durante 2 horas a 20 ºC o menor, para completar la cristalización de la misma, y después se tamizó con un tamiz de ensayo (abertura 20 μm), después de lo cual los sólidos apenas permanecieron sobre la abertura del filtro.

[0078] La dispersión emulsionada obtenida de esta manera tenía una excelente fluidez, y el diámetro de partícula medio de la misma era de 1,0 μm. La cantidad de la dispersión resultante era 291 partes y el contenido de sólidos era del 52,2%.

Ejemplo 4

[0079] Un recipiente de 350 ml de Clearmix CLM-0.8, fabricado por M Technique Co., Ltd., se cargó con 150 partes de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano, 60 partes de PVA 205 acuoso al 10%, fabricado por Kuraray Co. Ltd, 1,5 partes de Pelex TR, fabricado por Kao Corporation y 88,5 partes de agua, y la mezcla en polvo se permeó suficientemente mediante una espátula con el agua de dispersión. Después, el cuerpo principal de una mezcladora se instaló en un recipiente, y la mezcla se calentó rápidamente a 105 ºC. La presión en el recipiente era una presión total de 1,4 kg/cm^2. La agitación se inició y el número de revoluciones alcanzó 18.000 rpm en 30 segundos. La mezcla se agitó durante 60 segundos al mismo número de revoluciones.

[0080] Un grifo de descarga se abrió, y la mezcla se hizo pasar a través de un cambiador de calor que consistía en una tubería con una longitud en forma de serpentín, que tenía un diámetro interno de 6 mm y una longitud de 50 cm sumergida en agua caliente a 95 ºC, y después se introdujo con agitación a una temperatura de recipiente de 30 ºC o menor en un recipiente de 1.000 ml que contenía 200 partes de la dispersión emulsionada obtenida en el Ejemplo 3, enfriada externamente a 5 ºC con agua enfriada con hielo. Después de que la descarga finalizara, la dispersión emulsionada se agitó durante 2 horas a 30 ºC o menos para completar la cristalización de la misma y después se

tamizó con un tamiz de ensayo (abertura 20 μm), tras lo cual los sólidos apenas permanecieron sobre la abertura del filtro.

[0081] La dispersión emulsionada obtenida de esta manera tenía una excelente fluidez, y el diámetro de partícula medio de la misma era de 1,0 μm. La cantidad de la dispersión resultante era de 485 partes y el contenido de sólidos era del 52,3%.

Ejemplo 5

[0082] Un recipiente de 350 ml de Clearmix CLM-0.8, fabricado por M Technique Co., Ltd., se cargó con 150 partes de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano, 45 partes de PVA 205 acuoso al 10%, fabricado por Kuraray Co. Ltd, 0,15 partes de Pelex TR, fabricado por Kao Corporation y 105 partes de agua, y el polvo mixto se permeó suficientemente mediante una espátula con el agua de dispersión. Después, el cuerpo principal de una mezcladora se instaló en el recipiente, y la mezcla se calentó rápidamente a 105 ºC. La presión en el recipiente era una presión total de 1,4 kg/cm^2. La agitación se inició y el número de revoluciones alcanzó las 18.000 rpm en 30 segundos. La mezcla se agitó durante 60 segundos adicionales al mismo número de revoluciones.

[0083] Un termómetro, un agitador y un condensador se fijaron a un receptor que recibió 1.000 ml de un recipiente de PEL-20, fabricado por Nanomizer y se introdujeron 205 partes de agua en el receptor y se calentaron a 100 ºC con una camisa calefactora, mientras que el cuerpo principal del receptor se calentó a una parte de descarga a través de una parte de generación con un calentador RIBOSHI, de manera que la temperatura de una parte de contacto en el lado del cuerpo principal alcanzó los 105 ºC. Adicionalmente, un cambiador de calor que consistía en una tubería en forma de serpentín, que tenía un diámetro interno de 6 mm y una longitud de 50 cm, sumergido en agua caliente a 95 ºC, se fijó a una parte de descarga del cuerpo principal del Nanomizer. Después, la salida del cambiador de calor se insertó en un matraz de almacenamiento de dispersión emulsionada de 1.000 ml, se sumergió en un baño de agua enfriada con hielo y 99 partes de hielo y una parte de PVA 205 acuoso al 10%, fabricado por Kuraray Co. Ltd, se introdujeron en el matraz de almacenamiento de dispersión emulsionada de 1.000 ml y se enfrió a 5 ºC con agitación.

[0084] Después, el grifo de descarga se abrió y la dispersión emulsionada con Clearmix se descargó y se introdujo con agitación en el receptor Nanomizer.

[0085] Después, el funcionamiento del Nanomizer se inició en condiciones de una pasada a 400 kg/cm^2. El Nanomizer se accionó y reguló de manera que la temperatura interna del matraz de almacenamiento de dispersión emulsionada se hizo de 30 ºC o menor, y se requirieron 20 minutos hasta que acabó la operación

[0086] Una vez acabada la operación, la dispersión emulsionada se agitó durante 2 horas en el matraz de almacenamiento de dispersión almacenada a una temperatura interna de 30 ºC o menor para completar la cristalización. Después, este producto se tamizó con un tamiz de ensayo (abertura 20 μm), tras lo cual los sólidos apenas permanecieron sobre la abertura del filtro.

[0087] La dispersión emulsionada obtenida de esta manera tiene una excelente fluidez, y el diámetro de partícula medio de la misma era de 0,3 μm. La cantidad de la dispersión resultante era 480 partes y el contenido de sólidos era del 31,0%.

Ejemplo 6

[0088] Un recipiente de 500 ml de Clearmix CLM-1,5/2,2 W, fabricado por M Technique Co., Ltd., se cargó con 210 partes de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano, 84 partes de PVA 205 acuoso al 10%, fabricado por Kuraray Co. Ltd, 2,1 partes de Pelex TR, fabricado por Kao Corporation y 123,9 partes de agua, y el polvo mixto se permeó suficientemente con una espátula con el agua de dispersión. Después, el cuerpo principal de una mezcladora se instaló en el recipiente, y la mezcla se calentó rápidamente a 105 ºC. La presión en el recipiente era una presión total de 1,4 kg/cm^2. La agitación se inició y el número de revoluciones se hizo de 18.000 rpm en el lado del rotor y 16.000 rpm en el lado del tamiz en 60 segundos. La mezcla se agitó durante 120 segundos adicionales al mismo número de revoluciones. Un grifo de descarga se abrió, y la mezcla se hizo pasar a través de una tubería que tiene un diámetro interno de 6 mm y una longitud de 20 cm, y se introdujo en un baño de refrigeración (*), de manera que la temperatura del baño de refrigeración se hizo de 20 ºC o menor mientras se regulaba el grifo de descarga del aparato de emulsión. La descarga de toda la dispersión emulsionada del recipiente de emulsión Clearmix requirió 10 minutos. Después de que toda la dispersión se introdujera, la dispersión emulsionada se agitó durante 2 horas a 20 ºC o menor, para completar la cristalización de la misma, y después se tamizó con un tamiz de ensayo (abertura 20 μm), tras lo cual los sólidos apenas permanecieron sobre la abertura del filtro. La dispersión emulsionada obtenida de esta manera tenía una excelente fluidez, y el diámetro de partícula medio de la misma era 0,3 μm. La cantidad de la dispersión resultante era 686 partes y el contenido de sólidos era del 31,5%.

[0089] El baño de refrigeración (*) es un baño equipado con un agitador y un termómetro, que tiene un recipiente

de 1000 ml enfriado con 280 partes de hielo colocadas en el recipiente.

Ejemplos 7 a 10

[0090] Se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3 excepto que el sensibilizador, el dispersante, la temperatura y la presión total se cambiaron de la siguiente manera. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Sensibilizador	Dispersante
Ejemplo 7	1,2-bis(fenoxi) etano 150 partes	60 partes de PVA-117 acuoso al 10%, fabricado por Kuraray Co. Ltd 0,7 partes de Poise, fabricado por Kao
Ejemplo 8	p-bencil bifenilo 150 partes	60 partes de Goseran L-3266 acuoso al 10%, fabricado por Nippon Synthetic Chmical Corp. 0,7 partes de Arastar, fabricado por Arakawa Corp.
Ejemplo 9	oxalato de di-p-metibencilo 150 partes	60 partes de Metrose 60SH-03 acuoso al 10%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. 0,7 partes de Emulgen, fabricado por Kao Corp.
Ejemplo 10	1,2-bis(4-metilfenoxi) etano 150 partes	60 partes de PTA-217-EE acuoso al 5%, fabricado por Kuraray Co. Ltd 0,3 partes de Emul, fabricado por Kao Corp.

	Temperatura (ºC)	Presión total (kg/cm^2)	Fluidez	Diámetro de partícula medio (μm)	Cantidad de la dispersión resultante (partes)	Contenido de sólidos (%)
Ejemplo 7	105	1,4	buena	1,0	292	52,3
Ejemplo 8	105	1,4	buena	1,0	290	52,2
Ejemplo 9	105	1,4	buena	1,0	291	52,3
Ejemplo 10	128	4,0	buena	1,0	290	52,2

Ejemplo Comparativo 1

[0091] Un recipiente de 400 ml de Sand Grinder TSG4H, fabricado por Igarashi Kikai Seizo Corp., se cargó con 50 partes de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano, 20 partes de PVA 205 acuoso al 10%, fabricado por Kuraray Co. Ltd, 0,25 partes de Pelex TR, fabricado por Kao Corporation, 0,25 partes de Nopuko 1407-K acuoso al 5%, fabricado por Sannopuko Co., Ltd., y 54,5 partes de agua, y el polvo mixto se permeó suficientemente con una espátula con el agua de dispersión y después se dejó durante 2 horas. Después, el recipiente se cargó con 250 partes de perlas de vidrio EGB501 MM (diámetro de perla 0,85 a 1,18 mm) fabricado por Potters Ballotini Ltd., y después se equipó con una paleta de 3 elementos y la molienda se inició a un número de revoluciones de 1.000 rpm mientras que se hacía circular agua a 20 ºC a través de una camisa del recipiente. El diámetro de partícula se midió con el tiempo mediante un instrumento para medir el diámetro de partícula fabricado por SALD-2000J, fabricado por Shimadzu Corporation, y después de 1,5 horas, el diámetro de partícula medio se hizo de 2,0 μm.

[0092] Esta dispersión se tamizó con un tamiz de ensayo (abertura 20 μm) fabricado por lida Corp., para dar 83 partes de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano, que tenía un diámetro de partícula medio de 2,0 μm. El contenido de sólidos de esta dispersión era del 41,8%.

Ejemplo Comparativo 2

[0093] Un recipiente de 400 ml de Sand Grinder TSG4H, fabricado por Igarashi Kikai Seizo Corp., se cargó con 50 partes de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano, 20 partes de PVA 205 acuoso al 10%, fabricado por Kuraray Co. Ltd, 0,25 partes de Pelex TR, fabricado por Kao Corporation, 0,25 partes de Nopuko 1407-K acuoso al 5%, fabricado por Sannopuko Co., Ltd., y 54,5 partes de agua, y el polvo mixto se permeó suficientemente con una espátula con el agua de dispersión y después se dejó durante 2 horas. Después, el recipiente se cargó con 250 partes de perlas de vidrio EGB501 MM (diámetro de perlas 0,85 a 1,18 mm) fabricado por Potters Ballotini Ltd., y después se equipó con una paleta de 3 elementos, y la molienda se inició a un número de revoluciones de 1.000 rpm, mientras se hacía circular agua a 20 ºC a través de la camisa del recipiente. El diámetro de partícula se midió con el tiempo mediante un instrumento medidor del diámetro de partícula fabricado por SALD-2000J, fabricado por Shimadzu Corporation, y

después de 3 horas, el diámetro de partícula medio se hizo de 1,0 μm.

[0094] Esta dispersión se tamizó con un tamiz de ensayo (abertura 20 μm) fabricado por lida Corp., para dar 80 partes de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano, que tenía un diámetro de partícula medio de 1,0 μm. El contenido de sólidos de esa dispersión era del 41,8%.

Ejemplo Comparativo 3

[0095] Un recipiente de 3400 ml de Sand Grinder TSG4H, fabricado por Igarashi Kikai Seizo Corp., se cargó con 60 partes de la dispersión de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano obtenida en el Ejemplo Comparativo 2, 20 partes de agua, 0,10 partes de Nopuko 1407-K acuoso al 5%, fabricado por Sannopuko Co., Ltd., y 180 partes de perlas de vidrio EGB190MM (diámetro de perlas 0,425 a 0,600 mm) fabricado por Potters Ballotini Ltd., y después se equipó con una paleta de 3 elementos, y la molienda se inició a un número de revoluciones de 1.000 rpm mientras se hacía circular agua a 20 ºC a través de la camisa del recipiente. El diámetro de partícula se midió con el tiempo mediante un instrumento medidor del diámetro de partícula fabricado por SALD-2000J, fabricado por Shimadzu Corporation, y después de 5 horas, el diámetro de partícula medio se hizo de 0,3 μm.

[0096] La dispersión se tamizó con un tamiz de ensayo (abertura 20 μm) fabricado por lida Corp., para dar 40 partes de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano que tenía un diámetro del tamaño partícula de 0,3 μm. El contenido de sólidos de la dispersión era del 31,4%.

Ejemplo Comparativo 4

[0097] Un recipiente de 350 ml de un Clearmix CLM-0.8, fabricado por M Technique Co., Ltd., se cargó con 150 partes de 1,2-bis(3-metilfenoxi)etano, 60 partes de PVA 205 acuoso al 10%, fabricado por Kuraray Co. Ltd, 1,5 partes de Pelex TR, fabricado por Kao Corporation y 88,5 partes de agua, y el polvo mixto se permeó suficientemente con una espátula mediante el agua de dispersión. Después, el cuerpo principal de una mezcladora se instaló en un recipiente y la mezcla se calentó rápidamente a 105 ºC. La presión en el recipiente era una presión total de 1,4 kg/cm^2. La agitación se inició y cuando el número de revoluciones alcanzó las 18.000 rpm en 30 segundos, y la mezcla se agitó al mismo número de revoluciones durante 60 segundos adicionales.

[0098] Después, un grifo de descarga se abrió y la mezcla se introdujo en un matraz de 500 ml sumergido en un baño de agua a 20 ºC, aunque la temperatura del recipiente se aumentó a 70 ºC y la mezcla en el recipiente se hizo espesa, haciendo la agitación imposible. Cuando este producto se observó bajo un microscopio (x 1.000, BH-2 fabricado por Olympus Corp.), los cristales gigantes con forma de aguja se observaron y las partículas esféricas de aproximadamente 1 μm apenas se observaron, y la emulsión se destruyó. El contenido de sólidos de esta dispersión era del 52,5%.

[Productividad de las dispersiones de sensibilizador]

[0099] El método de producción de la dispersión de sensibilizador por la presente invención y el método con muela de arena convencional se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	Método	Volumen de recipiente (ml)	Cantidad de sensibilizador (partes)	Tiempo de tratamiento (min)	Diámetro de partícula medio (μm)
Ejemplo 1	Clearmix	350	150	0,5	2,0
Ejemplo 2	Homomixer	1.000	120	5	1,5
Ejemplos 3 y 7 a 10	Clearmix	350	150	1,5	1,0
Ejemplo 4	Clearmix	350	150	1,5	1,0
Ejemplo 5	Clearmix & Nanomizer	350 1.000	150 150	1,5 20	0,3
Ejemplo 6	Clearmix	500	210	3,0	0,3
Ejemplo Comparativo 1	Muela de arena	400	50	90	2,0

Ejemplo Comparativo 2	Muela de arena	400	50	180	1,0
Ejemplo Comparativo 3	Muela de arena (1) Muela de arena (2)	400 400	50 50	180 300	0,3

[0100] Como puede verse a partir de la Tabla 4, el método de la presente invención es un método altamente eficaz de un sensibilizador finamente dividido.

[0101] Como puede verse también a partir de los Ejemplos 1 a 10 y el Ejemplo Comparativo 4, la dispersión emulsionada estabilizada de acuerdo con la presente invención se obtiene por cristalización, por enfriamiento rápido, de la dispersión emulsionada del sensibilizador fundido térmicamente, para conferir a la dispersión una fluidez excelente.

[Estabilidad en depósito de las dispersiones sensibilizadas]

Ejemplo 11

[0102] 20 partes de la dispersión de sensibilizador obtenida en cada uno de los Ejemplo 1 a 10 y los Ejemplos Comparativos 1 a 3 se pusieron en un frasco de muestra de 30 ml, fabricado por Nichiden-Rika Glass Corp., y después se almacenaron a temperatura ambiente durante 30 días. Después, se realizó el siguiente ensayo de sedimentación y la evaluación se mostró en la Tabla 5.

(Método de evaluación)

[0103]

O: Sedimentación en un estado esponjoso, que apenas requería energía para la disociación.
Δ: Sedimentación firmemente asentada, que requería agitación con una espátula varias veces para su disociación.
x: Sedimentación asentada de forma rígida, que requería agitación con una espátula muchas veces para su disociación.

Tabla 5

	Diámetro de partícula medio (μm)	Evaluación
Ejemplo 1	2,0	O
Ejemplo 2	1,5	O
Ejemplo 3	1,0	O
Ejemplo 4	1,0	O
Ejemplo 5	0,3	O
Ejemplo 6	0,3	O
Ejemplo 7	1,0	O
Ejemplo 8	1,0	O
Ejemplo 9	1,0	O
Ejemplo 10	1,0	O
Ejemplo Comparativo 1	2,0	x

	Diámetro de partícula medio (μm)	Evaluación
Ejemplo Comparativo 2	1,0	Δ ~ x
Ejemplo Comparativo 3	0,3	O

[0104] Es evidente que los productos de la presente invención tienen una excelente estabilidad en depósito, independientemente del diámetro de partícula medio de la dispersión.

[Producción de material de registro termosensible]

Ejemplo 12

[Preparación de una solución de recubrimiento de capa de recubrimiento inferior]

[0105] 80 partes de caolín calcinado (nombre comercial: Ansilex, fabricado por EC), 20 partes de carbonato de calcio (nombre comercial: Unibar 70, fabricado por Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd.), 140 partes de alcohol polivinílico acuoso al 5% (nombre comercial: PVA117, fabricado por Kuraray Co. Ltd), 15 partes de látex de estireno/butadieno al 48%, 2 partes de poli(acrilato sódico) acuoso al 20% y 30 partes de agua se mezclaron entre sí con agitación para dar una solución de recubrimiento de capa de recubrimiento inferior.

[Preparación de una solución de recubrimiento de capa de registro termosensible]

(Preparación de una dispersión de sensibilizador)

[0106] 10 partes de la dispersión de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano emulsionada obtenida en el Ejemplo 1 se diluyeron a una concentración de sensibilizador del 30% con 6,7 partes de agua.

(Preparación de una dispersión de revelador)

[0107] 30 partes de 4-hidroxi-4'-isopropoxi difenil sulfona se molieron en 70 partes de metil celulosa acuosa al 5% (nombre comercial: Metrose 60SH-03, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) con una muela de arena (Sand Grinder TSG4H, fabricada por Igarashi Kikai Seizo Corp.) para dar una dispersión que tenía un diámetro de partícula medio de 1,0 μm. Después, este producto se tamizó con un tamiz de ensayo (abertura 20 μm) para dar una dispersión de revelador.

(Preparación de una dispersión de colorante)

[0108] 30 partes de 3-N,N-dibutilamino-6-metil-7-anilinofluorano se molieron en 70 partes de PVA 117 acuoso al 5%, fabricado por Kuraray Co. Ltd con una muela de arena (Sand Grinder TSG4H, fabricado por Igarashi Kikai Seizo Corp.) para dar una dispersión que tenía un diámetro de partícula medio de 1,0 μm. Después, este producto se tamizó con un tamiz de ensayo (abertura 20 μm) para dar una dispersión de colorante.

(Preparación de una dispersión de pigmento)

[0109] 30 partes de Unibar 70, 69 partes de agua y 1,0 partes de hexametafosfato sódico acuoso al 40% se agitaron a un número de revoluciones de 5.000 rpm (TK Homodisper L, fabricado por Tokushu Kika Kogyo) durante 5 minutos para dar una dispersión de pigmento.

(Preparación de una solución de recubrimiento de capa de registro termosensible)

[0110] 7,2 partes de la dispersión de sensibilizador, 7,2 partes de la dispersión de revelador, 3,6 partes de la dispersión de colorante, 7,2 partes de la dispersión de pigmento, 1,8 partes de la emulsión de estearato de cinc al 30% (nombre comercial: Higholin Z-7, fabricado por Chukyo Yushi Co., Ltd.) como una dispersión de lubricante y 21,6 partes de alcohol polivinílico acuoso al 5% (nombre comercial: PVA117, fabricado por Kuraray Co. Ltd) se mezclaron entre sí para dar una solución de recubrimiento de capa de registro termosensible.

(Preparación de material de registro termosensible)

[0111] La solución de recubrimiento de capa de recubrimiento inferior y la solución de recubrimiento de capa termosensible se aplicaron en cantidades de 10 g/m^2 y 3 g/m^2, respectivamente, mediante una barra de alambre en un lado de 64 g/m^2 de papel neutro de alta calidad, con lo que se obtuvo un material de registro termosensible. Cada capa se formó y sometió a un supercalandrado.

Ejemplo 13

[0112] Un material de registro termosensible que se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se usó una dispersión de sensibilizador producida diluyendo 10 partes de la dispersión de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano emulsionada obtenida en el Ejemplo 4, a una concentración del 30% con 6,7 partes de agua, en lugar de la dispersión de sensibilizador usada en el Ejemplo 12.

Ejemplo 14

[0113] Un material de registro termosensible se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se usó la dispersión de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano emulsionada obtenida en el Ejemplo 5 tal cual, en lugar de la dispersión de sensibilizador usada en el Ejemplo 12.

Ejemplo 15

[0114] Un material de registro termosensible se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se usó la dispersión de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano emulsionada obtenida en el Ejemplo 6 tal cual, en lugar de la dispersión de sensibilizador usada en el Ejemplo 12.

Ejemplo 16

[0115] Un material de registro termosensible se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se usó la siguiente dispersión mixta de sensibilizador/revelador y la siguiente solución de recubrimiento de capa de registro termosensible, en lugar de la dispersión de sensibilizador, la dispersión de revelador y la solución de recubrimiento de capa de registro termosensible usadas en el Ejemplo 12.

(Preparación de una dispersión mixta de sensibilizador/revelador)

[0116] 100 partes de la dispersión de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano emulsionada obtenida en el Ejemplo 4, 50 partes de 4-hidroxi-4'-isopropoxi difenil sulfona, 100 partes de agua y 0,5 partes de Nopuko 1407-K acuoso al 5%, fabricado por Sannopuko Co., Ltd., se introdujeron en un recipiente de 1.000 ml de Sand Grinder TSG4H, fabricado por Igarashi Kikai Seizo Corp., se dispersaron y distribuyeron con agua mediante una espátula y se dejaron durante 2 horas.

[0117] Después, el recipiente se cargó con 500 partes de perlas de vidrio EGB501MM (diámetro de perlas 0,85 a 1,18 mm) fabricado por Potters Ballotini Ltd., y después se equipó con una paleta de 3 elementos, y la molienda se inició a un número de revoluciones de 1.000 rpm mientras hacía circular agua 20 ºC a través de una camisa del recipiente.

[0118] El diámetro de partícula se midió con el tiempo mediante un instrumento de medición del diámetro de partícula fabricado por SALD-2000J, fabricado por Shimadzu Corporation, y después de 45 minutos el diámetro de partícula medio se hizo de 1,0 μm.

[0119] Esa dispersión se tamizó con un tamiz de ensayo (abertura 20 μm) para dar 140 partes de un dispersión que tenía un diámetro de partícula medio de 1,0 μm con un contenido de sólidos de 40,8%, que consistía en una mezcla de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano y 4-hidroxi-4'-isopropoxi difenil sulfona (100 : 100).

[0120] Después, 20 partes de esta dispersión de diluyeron con 6,6 partes de agua para dar una dispersión mixta de sensibilizador/revelador.

(Preparación de un solución de recubrimiento de capa de registro termosensible)

[0121] 14,4 partes de la dispersión de sensibilizador/revelador, 3,6 partes de la dispersión de colorante, 7,2 partes de la dispersión de pigmento, 1,8 partes de la emulsión de estearato de cinc al 30% (nombre comercial: Higholin Z-7, fabricado por Chukyo Yushi Co., Ltd.) como una dispersión de lubricante y 21,6 partes de alcohol polivinílico acuoso al 5% (nombre comercial: PVA117, fabricado por Kuraray Co. Ltd) se mezclaron entre sí para dar una solución de recubrimiento de capa de registro termosensible.

Ejemplo 17

[0122] Un material de registro termosensible se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se usó la siguiente dispersión mixta de sensibilizador/colorante y la siguiente solución de recubrimiento de registro termosensible, en lugar de la dispersión de sensibilizador, la dispersión de revelador y la solución de recubrimiento de la capa de registro termosensible usada en el Ejemplo 12.

(Preparación de una dispersión mixta de sensibilizador/colorante)

[0123] 100 partes de la dispersión de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano emulsionada obtenida en el Ejemplo 4, 25 partes de 3-N,N-dibutilamino-6-metil-7-anilionofluorano, 62 partes de agua y 0,5 partes de Nopuko 1407-K acuoso al 5%, fabricado por Sannopuko Co., Ltd., se introdujeron en un recipiente de 1.000 ml de Sand Grinder TSG4H, fabricado por Igarashi Kikai Seizo Corp., se dispersó y se distribuyó con el agua mediante una espátula y se dejó durante 2 horas.

[0124] Después, el recipiente se cargó con 375 partes de perlas de vidrio EGB501MM (diámetro de perlas 0,85 a 1,18 mm) fabricado por Potters Ballotini Ltd., y después se equipó con una paleta de 3 elementos y la molienda se inició a un número de revoluciones de 1.000 rpm, mientras se hacia circular agua a 20 ºC a través de la camisa del recipiente.

[0125] El diámetro de partícula se midió con el tiempo mediante un instrumento medidor del diámetro de partícula fabricado por SALD-2000J, fabricado por Shimadzu Corporation, y después de 45 minutos, el diámetro de partícula medio se hizo de 1,0 μm.

[0126] Esta dispersión se tamizó con un tamiz de ensayo (abertura 20 μm) para dar 125 partes de una dispersión que tenía un diámetro de partícula medio de 1,0 μm, con un contenido de sólidos del 41,0%, que consistía en una mezcla de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano y 3-N,N-dibutilamino-6-metil-7-anilinofluorano (100 : 50).

[0127] Después, 20 partes de esta dispersión se diluyeron con 6,6 partes de agua para dar una dispersión mixta de sensibilizador/colorante.

(Preparación de una solución de recubrimiento de capa de registro termosensible)

[0128] 10,8 partes de la dispersión mixta de sensibilizador/colorante, 7,2 partes de la dispersión de revelador, 7,2 partes de la dispersión de pigmento, 1,8 partes de la emulsión de estearato de cinc al 30% (nombre comercial: Higholin Z-7, fabricado por Chukyo Yushi Co., Ltd.) como una dispersión de lubricante y 21,6 partes de alcohol polivinílico acuoso al 5% (nombre comercial: PVA117, fabricado por Kuraray Co. Ltd) se mezclaron entre sí para dar una solución de recubrimiento de capa de registro termosensible.

Ejemplo 18

[0129] Un material de registro termosensible se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se usó una dispersión de sensibilizador producida diluyendo 10 partes de la dispersión de 1,2-bis(fenoxi) etano emulsionada obtenida en el Ejemplo 7, a una concentración del 30%, con 6,7 partes de agua, en lugar de la dispersión de sensibilizador usada en el Ejemplo 12.

Ejemplo 19

[0130] Un material de registro termosensible se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se usó una dispersión de sensibilizador producida diluyendo 10 partes de la dispersión de p-bencil bifenilo emulsionada obtenida en el Ejemplo 8, a una concentración del 30%, con 6,7 partes de agua, en lugar de la dispersión de sensibilizador usada en el Ejemplo 12.

Ejemplo 20

[0131] Un material de registro termosensible se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se usó una dispersión de sensibilizador producida diluyendo 10 partes de la dispersión de di-p-metil bencil oxalato emulsionada obtenida en el Ejemplo 9, a una concentración del 30%, con 6,7 partes de agua, en lugar de la dispersión de sensibilizador usada en el Ejemplo 12.

Ejemplo 21

[0132] Un material de registro termosensible se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se usó una dispersión de sensibilizador producida diluyendo 10 partes de la dispersión de 1,2-bis(4-metilfenoxi) etano emulsionada obtenida en el Ejemplo 10, a una concentración del 30%, con 6,7 partes de agua, en lugar de la dispersión de sensibilizador usada en el Ejemplo 12.

Ejemplo Comparativo 5

[0133] Un material de registro termosensible se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se usó una dispersión de sensibilizador producida diluyendo 10 partes de la dispersión de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano emulsionada obtenida en el Ejemplo Comparativo 1, a una concentración del 30%, con 3,3 partes de agua, en lugar de la dispersión de sensibilizador usada en el Ejemplo 12.

Ejemplo Comparativo 6

[0134] Un material de registro termosensible se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se usó una dispersión de sensibilizador producida diluyendo 10 partes de la dispersión de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano emulsionada obtenida en el Ejemplo Comparativo 2, a una concentración del 30%, con 3,3 partes de agua en lugar de la dispersión de sensibilizador usada en el Ejemplo 12.

Ejemplo Comparativo 7

[0135] Un material de registro termosensible se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se usó una dispersión de sensibilizador producida diluyendo 10 partes de la dispersión de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano emulsionada obtenida en el Ejemplo Comparativo 3, a una concentración del 30%, con 3,3 partes de agua, en lugar de la dispersión de sensibilizador usada en el Ejemplo 12.

Ejemplo Comparativo 8

[0136] Un material de registro termosensible se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto que se usó una dispersión de sensibilizador producida diluyendo 10 partes de la dispersión de 1,2-bis(3-metilfenoxi) etano emulsionada obtenida en el Ejemplo Comparativo 4, a una concentración del 30%, con 3,3 partes de agua, en lugar de la dispersión de sensibilizador usada en el Ejemplo 12.

[Ensayo de comparación de rendimiento de los materiales de registro termosensibles]

[0137] Después, el material de registro termosensible obtenido en cada uno de los Ejemplos 12 a 21 y los Ejemplos Comparativos 5 a 8 se examinó en un ensayó de impresión con un cabezal térmico (tipo KJT-256-8MGFI-ASH, fabricado por Kyocera Corp.), 1653Q a una tensión de impresión de 24 V, un ciclo de impresión de 0,9 y 1,4 ms en un dispositivo de ensayo de coloración de material de registro termosensible (nombre comercial: TH-PMD, fabricado por Ohkura Electric Co., Ltd.), y se examinó para el siguiente rendimiento.

(1) Fondo y densidad de impresión

[0138] Medido con un densitómetro Macbeth (RD-918 fabricado por Macbeth).

(2) Ensayo de resistencia a humedad

[0139] La muestra se dejó durante 24 horas a una temperatura de 45 ºC y una humedad del 85%, y se midió para el fondo y la densidad de impresión con un densitómetro Macbeth.

(3) Ensayo de resistencia al calor

[0140] La muestra se dejó durante 24 horas a una temperatura de 60 ºC y se midió para el fondo y la densidad de impresión con un densitómetro Macbeth.

[0141] Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

	Valor inicial			Resistencia a humedad		Resistencia al calor	
	Fondo	0,9 (ms)	1,4 (ms)	Fondo	1,4 (ms)	Fondo	1,4 (ms)
Ejemplo 12	0,04	0,91	1,29	0,05	1,23	0,08	1,19
Ejemplo 13	0,04	0,95	1,32	0,05	1,27	0,08	1,23
Ejemplo 14	0,04	1,01	1,36	0,05	1,31	0,08	1,28
Ejemplo 15	0,04	1,01	1,36	0,05	1,31	0,08	1,28
Ejemplo 16	0,04	099	1,35	0,05	1,30	0,08	1,27
Ejemplo 17	0,04	1,00	1,36	0,05	1,31	0,08	1,28
Ejemplo 18	0,04	1,00	1,35	0,05	1,30	0,08	1,25
Ejemplo 19	0,04	092	1,30	0,05	1,25	0,10	1,23
Ejemplo 20	0,04	0,93	1,30	0,05	1,25	0,10	1,20
Ejemplo 21	0,04	085	1,32	0,05	1,26	0,06	1,22

	Valor inicial			Resistencia a humedad		Resistencia al calor	
	Fondo	0,9 (ms)	1,4 (ms)	Fondo	1,4 (ms)	Fondo	1,4 (ms)
Ejemplo Comparativo 5	0,04	0,91	1,29	0,05	1,23	0,08	1,19
Ejemplo Comparativo 6	0,04	0,95	1,32	0,05	1,27	0,08	1,23
Ejemplo Comparativo 7	0,04	1,00	1,36	0,05	1,31	0,08	1,28
Ejemplo Comparativo 8	0,04	0,40	0,80	0,05	0,25	0,08	0,60

[0142] A partir de la Tabla 6, es evidente que los materiales de registro termosensibles de la presente invención de ninguna manera son inferiores a los materiales de registro termosensibles convencionales con respecto al diámetro de partícula del sensibilizador y, cuando se considera que un material de registro termosensible más que excelente se obtiene cuando el diámetro de partícula del sensibilizador disminuye, las partículas finas de aproximadamente 0,3 μm que son apenas obtenibles industrialmente en el método de la técnica anterior pueden obtenerse de una forma económica de acuerdo con la presente invención, de manera que se entiende que puede obtenerse más ventajosamente un material de registro termosensible que da una excelente imagen de registro en coloración, sin tinción sobre el fondo.

Aplicabilidad industrial

[0143] De acuerdo con el método de producción de la dispersión de sensibilizador de la presente invención, un sensibilizador para material de registro termosensible puede emulsionarse en un corto tiempo para formar partículas finas y, en comparación con la dispersión de sensibilizador de la técnica anterior, la dispersión de sensibilizador resultante, incluso cuando se usa como un material de recubrimiento para material de registro termosensible después de mantenerlo y almacenarlo durante un largo tiempo, puede economizar significativamente la energía y el tiempo para la re-dispersión, puede usarse para preparar una solución de recubrimiento siempre en un corto tiempo y, de esta manera, es extremadamente ventajosa para producir un material de registro termosensible. Un material de registro termosensible que usa la dispersión de sensibilizador resultante es excelente en la coloración, dando una imagen registrada de excelente estabilidad durante el almacenamiento, nada o poco borrosa sobre el fondo, en condiciones de calentamiento y humedad.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una dispersión de sensibilizador, que comprende emulsionar y dividir finamente un sensibilizador de registro termosensible, fundiendo por calentamiento en un dispersante de emulsión acuoso, y después cristalizar la dispersión emulsionada finamente dividida por enfriamiento rápido, en el que el sensibilizador es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en 1,2-bis(fenoxi)etano, 1,2-bis(3-metilfenoxi)etano, 1,2-bis(4-metilfenoxi)etano, p-bencilbifenilo, oxalato de di-p-metilbencilo, y p-naftilbencil éter, **caracterizado por que** dicho enfriamiento rápido tiene lugar a una velocidad de enfriamiento de 10 ºC/min o mayor, y la temperatura después del enfriamiento rápido es de 30 ºC o menor.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sensibilizador se emulsiona y divide finamente, de manera que el contenido de sólidos de la mezcla del sensibilizador y el dispersante de emulsión se hace del 10 al 65% en peso, y el diámetro de partícula medio del mismo se hace de 3 μm o menor.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho enfriamiento rápido se obtiene introduciendo dicha dispersión emulsionada finamente dividida en agua fría, o agua fría que contiene un dispersante de emulsión acuoso, o una dispersión de sensibilizador emulsionada enfriada obtenida previamente.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho enfriamiento rápido se obtiene haciendo pasar dicha dispersión emulsionada finamente dividida a través de un cambiador de calor, diseñado para enfriarse con un refrigerante.