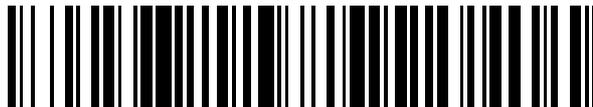


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 497 040**

51 Int. Cl.:

C07C 275/40	(2006.01) B41M 5/30	(2006.01)
C07C 317/42	(2006.01) B41M 5/333	(2006.01)
C07C 317/22	(2006.01) B41M 5/337	(2006.01)
C07C 311/47	(2006.01)	
C09K 9/02	(2006.01)	
C07D 229/00	(2006.01)	
C07D 493/10	(2006.01)	
C07D 307/85	(2006.01)	
C07D 405/04	(2006.01)	
B41M 5/26	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2001 E 01908206 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014 EP 1260498**

54 Título: **Nuevo formador de color y material de grabación**

30 Prioridad:

02.03.2000 JP 2000057538
03.03.2000 JP 2000059047
03.03.2000 JP 2000059298
04.09.2000 JP 2000267467

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.09.2014

73 Titular/es:

CHEMIPRO KASEI KAISHA, LTD. (100.0%)
83, KYOMACHI, CHUO-KU KOBE-SHI
HYOGO, JP

72 Inventor/es:

KABASHIMA, KAZUO;
KOBAYASHI, HIROSHI y
IWAYA, TETSUROU

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 497 040 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

Nuevo formador de color y material de grabación.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a nuevos compuestos de urea-uretano. La presente invención se refiere asimismo a una nueva composición productora de color utilizando compuestos de urea-uretano.

10 La composición de la presente invención productora de color es útil como una composición productora de color para materiales de grabación, que utilizan calor como energía para grabación.

Antecedentes de la técnica

15 Son conocidos diversos sistemas químicos productores de color que utilizan una energía para grabación tal como calor, presión o similares. De entre estos sistemas, los sistemas productores de color compuestos habitualmente por un sistema productor de color de dos componentes constituido por un precursor del colorante incoloro o de color claro y un revelador capaz de producir el revelado del color en contacto con el precursor del colorante se han conocido desde los inicios y se utilizan habitualmente en los materiales de grabación. Existen, por ejemplo, materiales de grabación sensibles a la presión que graban utilizando la presión, materiales de grabación sensibles al calor que graban utilizando calor, y materiales de grabación sensibles a la luz que graban utilizando la luz.

20 Los materiales de grabación sensibles a la presión se han utilizado generalmente en forma plana, similar al papel. En general, el material de grabación sensible a la presión se obtiene disolviendo un precursor del colorante en un disolvente adecuado, emulsionando la disolución resultante hasta varios micrómetros, y formando la emulsión dentro de microcápsulas. Una primera capa (denominada también en la presente memoria papel superior) de papel obtenida recubriendo un sustrato con las microcápsulas, y una segunda capa (denominada también en la presente memoria papel inferior) de papel obtenida recubriendo otro sustrato con una capa de revelador que contiene un revelador, se colocan una sobre la otra de modo que la superficie recubierta de microcápsulas y la superficie recubierta de revelador están enfrentadas. Cuando se aplica una presión al montaje resultante al escribir, picar o similar, las microcápsulas se destruyen para liberar los contenidos, incluyendo el precursor del colorante. El precursor del colorante se transfiere a la capa de revelador para ponerse en contacto con el revelador, de modo que se produce la reacción de revelado del color, dando como resultado la grabación de una imagen.

30 En los últimos años, un método de grabación sensible al calor, que comprende la grabación por medio de energía calorífica, se ha adoptado con frecuencia en varias máquinas de información tales como faxes, impresoras, grabadoras y similares. Un material de grabación sensible al calor utilizado en el método de grabación sensible al calor tiene muchas características excelentes, tales como una gran blancura, aspecto y sensación, que son similares a las del papel plano corriente, y unas excelentes cualidades para la grabación, por ejemplo, una gran sensibilidad al revelado del color. El procedimiento de grabación sensible al calor presenta ventajas, por ejemplo, porque el aparato utilizado en el método es pequeño, no requiere mantenimiento y no produce ruido. Por consiguiente, la utilización del método de grabación sensible al calor ha aumentado en varios campos, por ejemplo, en grabadores para la medición, faxes, impresoras, terminales de ordenador, etiquetas y máquinas de venta automáticas para billetes de ferrocarril o similares.

45 En el método de grabación sensible al calor, se utiliza principalmente un material de grabación obtenido formando en un sustrato una capa productora de color que contiene una composición productora de color de dos componentes, y los componentes de la composición sensible al calor se ponen en contacto entre sí tratando el material de grabación con el calor suministrado como energía para la grabación desde un cabezal térmico, un sello caliente, rayos láser o similares, con lo que se lleva a cabo el revelado del color y la grabación. Muchas composiciones utilizadas como composición productora de color son las obtenidas utilizando un precursor del colorante dador de electrones, incoloro o de color claro (en particular, un leucocolorante), y un revelador ácido, tal como un compuesto fenólico. Un ejemplo de material de grabación obtenido utilizando un leucocolorante es el papel térmico obtenido utilizando una combinación de violeta cristal, lactona y 4,4'-isopropilidendifenol (bisfenol A) como composición productora de color sensible al calor (véase, la patente US 3539375, etc.).

50 Como precursor del colorante y revelador utilizados en cada uno de los métodos de grabación descritos anteriormente, se utilizan principalmente un compuesto dador de electrones y un compuesto aceptor de electrones, respectivamente. Esto es porque el compuesto dador de electrones y el compuesto aceptor de electrones tienen, por ejemplo, las siguientes características excelentes: el precursor del colorante como compuesto dador de electrones y el revelador como compuesto aceptor de electrones se ponen en contacto entre sí para dar una imagen de color revelado casi instantánea con una alta densidad; y puede obtenerse un aspecto casi blanco, y pueden obtenerse varios tonos tales como rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul, negro, etc. Sin embargo, la imagen de color revelada obtenida tiene tan poca resistencia química que la grabación desaparece fácilmente en contacto con un plastificante contenido en una lámina de plástico o una goma de borrar, o un producto químico contenido en alimentos o cosméticos. Asimismo, la imagen de color revelada tiene tan poca estabilidad al almacenamiento de la grabación

que la grabación se destiñe o, todavía peor, desaparece cuando se expone a la luz solar durante un periodo de tiempo relativamente corto. Por consiguiente, las composiciones productoras de color que comprenden el precursor del colorante y el revelador están limitadas en su utilización en gran medida, y su mejora es muy deseada.

5 En los últimos años, los compuestos fenólicos representados por bisfenol A se consideran inadecuados para su utilización porque son probablemente perturbadores endocrinos, y por consiguiente se prefiere un revelador no fenólico.

10 Para satisfacer dicha demanda, por ejemplo, el documento JP-A-59-115887 y la patente US 4521793 dan a conocer materiales de grabación que comprenden una combinación de composiciones productoras de color que comprenden un compuesto de isocianato aromático y un compuesto imino, como materiales de grabación con una gran estabilidad durante el almacenamiento. Estas referencias dan a conocer diversos materiales de grabación en los que las dos composiciones productoras de color se ponen en contacto entre sí para reaccionar, mediante la aplicación de energía de grabación tal como calor, presión, luz o similares. Las referencias describen el hecho de que pueden
15 revelarse diversos colores, tales como el rojo, anaranjado, amarillo, marrón claro, marrón oscuro, etc., seleccionando apropiadamente las composiciones productoras de color. Sin embargo, en las invenciones descritas en las referencias, el revelado del color negro no es todavía suficiente y es muy deseado en el caso de materiales de grabación utilizados habitualmente en el presente.

20 Los documentos JP-A-8-2111 y JP-A-8-2112 describen materiales de grabación sensibles al calor con una capa productora de color que contiene un precursor del colorante incoloro o de color claro y un compuesto de urea, como materiales de grabación sensibles al calor obtenidos utilizando un revelador no fenólico. Estos materiales de grabación, sin embargo, proporcionan una densidad de coloración baja, y tienen una estabilidad insuficiente durante el almacenamiento.

25 El documento JP-A-5-116459 describe un material de grabación sensible al calor que tiene una capa productora de color sensible al calor que contiene un precursor del colorante incoloro o de color claro y un compuesto de sulfonilurea. Este material de grabación, sin embargo, proporciona poca blancura y tiene una estabilidad insuficiente durante el almacenamiento.

30 El documento EP 0832757 A1 describe un material de grabación termosensible que tiene una capa que comprende un compuesto de urea aromático.

35 Descripción de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo compuesto de urea-uretano que presenta excelentes características de funcionamiento cuando se utiliza como revelador en una composición productora de color.

40 Otro objetivo de la presente invención es asimismo proporcionar una nueva composición productora de color excelente en la conservación de la imagen y en la densidad de coloración, y la utilización de la composición productora de color para la producción de un material de grabación termosensible.

45 En el contexto de la presente invención se investigó exhaustivamente la síntesis de diversos compuestos para la composición productora de color, y en consecuencia se descubrió que unos compuestos específicos presentan sorprendentemente excelentes características de funcionamiento, por lo que se ha logrado la presente invención. Además, se ha descubierto que los compuestos específicos presentan sorprendentemente excelentes características de funcionamiento en combinación con un precursor del colorante específico, por lo que se ha logrado la presente invención.

50 Es decir, la presente invención se describe por las reivindicaciones.

Mejor modo de poner en práctica la invención

55 La presente invención se explica con detalle a continuación.

Cada uno de los compuestos de urea-uretano de la presente invención tiene tanto al menos un grupo urea como al menos un grupo uretano.

60 En los compuestos de urea-uretano de la presente invención, un resto de compuesto alifático está enlazado al átomo de oxígeno terminal del grupo uretano. Por lo tanto, los compuestos de urea-uretano se pueden obtener como compuestos excelentes en estabilidad física y química, en particular termoestabilidad. Además, los compuestos de urea-uretano se pueden obtener utilizando materiales relativamente baratos.

65 Además, el compuesto de alcohol de partida para el resto de compuesto alifático enlazado al átomo de oxígeno terminal del grupo uretano se puede eliminar fácilmente incluso si permanece sin reaccionar en la reacción sintética

del compuesto de urea-uretano. Por lo tanto, los compuestos de urea-uretano se pueden obtener con una pureza elevada.

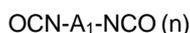
5 Aunque el mecanismo concreto mediante el cual los compuestos de urea-uretano de la presente invención funcionan como revelador es desconocido, se conjetura que la función es debida a la interacción entre el grupo de urea y el grupo de uretano en la parte de la estructura de urea-uretano.

10 Un procedimiento para sintetizar cada uno de los compuestos de urea-uretano de la presente invención no está particularmente limitado. Resulta preferido debido a su facilidad un procedimiento en el que el compuesto de urea-uretano se sintetiza mediante la reacción de un compuesto de isocianato con un compuesto de alcohol y un compuesto de amina.

15 Un procedimiento para producir los compuestos de urea-uretano de la presente invención no está limitado. Este compuesto puede obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de alcohol de la siguiente fórmula (m) con un compuesto de isocianato de la siguiente fórmula (n) y un compuesto de amina de la siguiente fórmula (o) según, por ejemplo, la fórmula de reacción (A') o (B') mostrada a continuación:



20 en la que R es un resto de compuesto alifático, definiéndose R-OH a continuación;

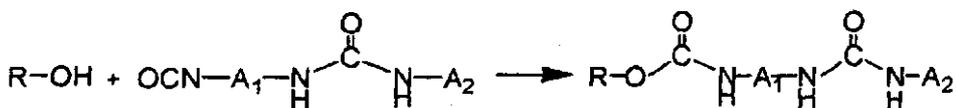
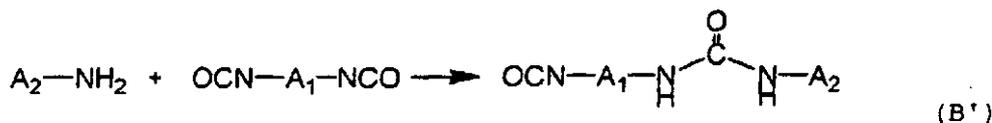
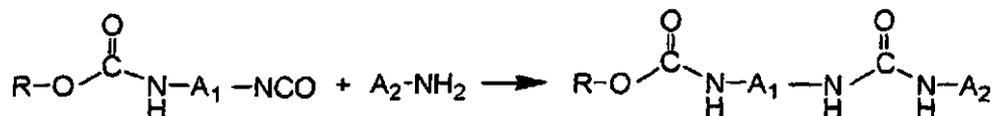
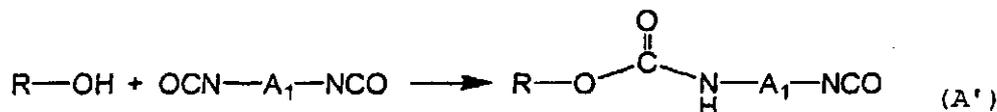


en la que A₁ es un resto de compuesto aromático; y

25



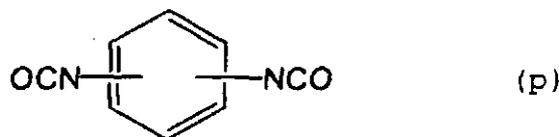
en la que A₂ es un resto de compuesto aromático, definiéndose los compuestos (n) y (o) a continuación.



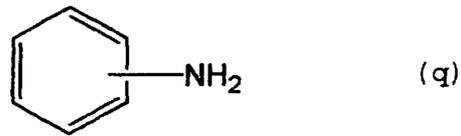
30

Los compuestos de la presente invención también se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de alcohol de la fórmula (m) con un compuesto de isocianato de la siguiente fórmula (p) y un compuesto de amina de la siguiente fórmula (q) según, por ejemplo, la fórmula de reacción (C') o (D') mostrada a continuación:

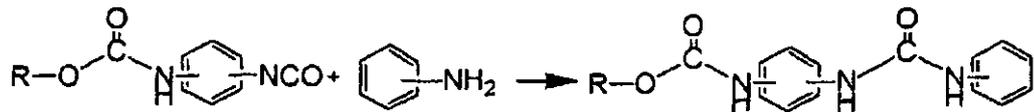
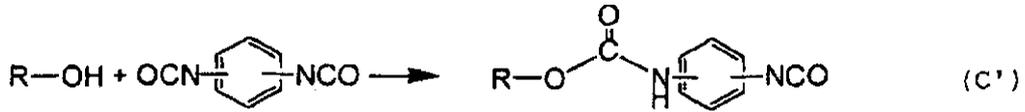
35



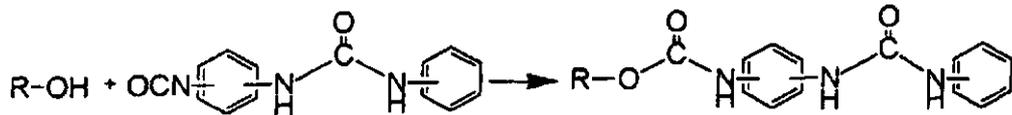
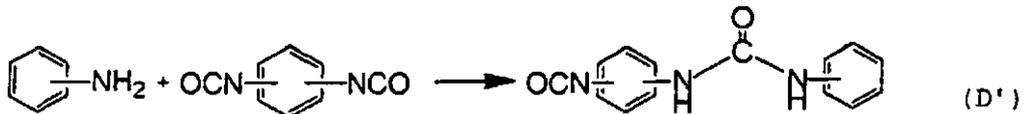
y



definiéndose los compuestos (p) y (q) a continuación.



5



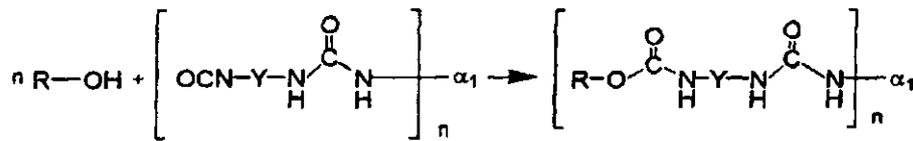
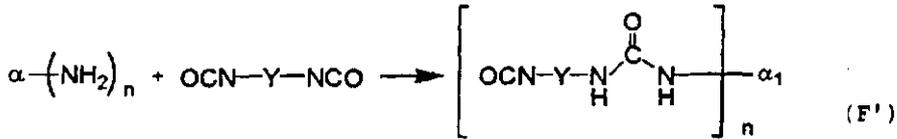
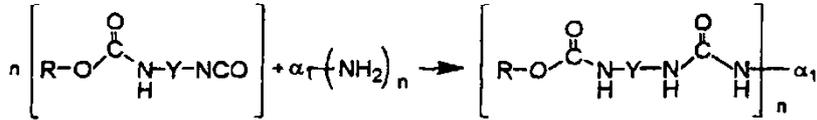
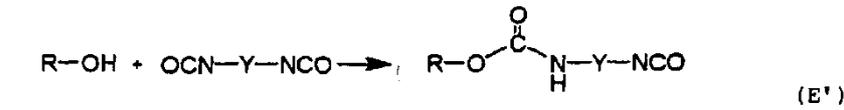
10 Los compuestos de la presente invención también se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de alcohol de la fórmula general (m) con un compuesto de isocianato de la siguiente fórmula general (r) y un compuesto de amina de la siguiente fórmula general (s) según, por ejemplo, la fórmula de reacción (E') o (F') mostrada a continuación:



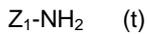
y



20 definiéndose los compuestos (r) y (s) a continuación.



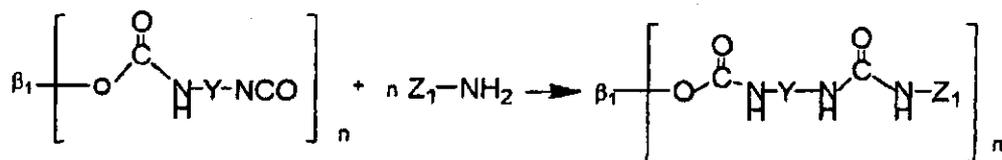
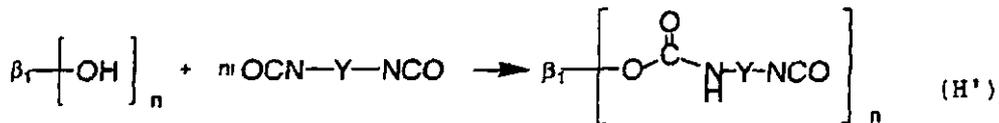
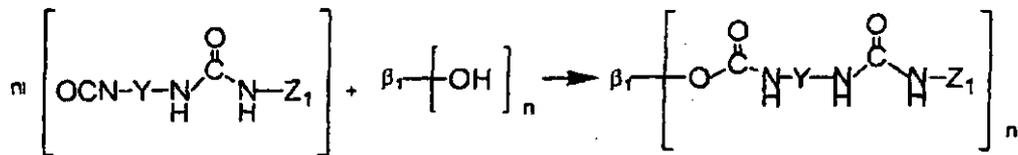
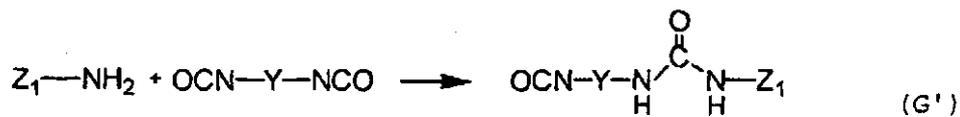
5 Los compuestos de la presente invención también se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de amina de la siguiente fórmula general (t) con un compuesto de isocianato de la fórmula general (r) y un compuesto de alcohol de la siguiente fórmula general (u) según, por ejemplo, la fórmula de reacción (G') o (H') mostrada a continuación:



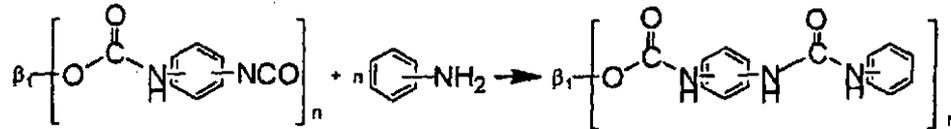
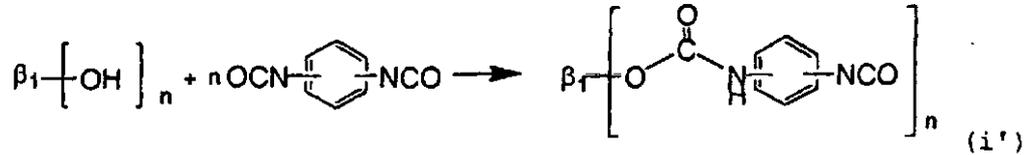
10 y



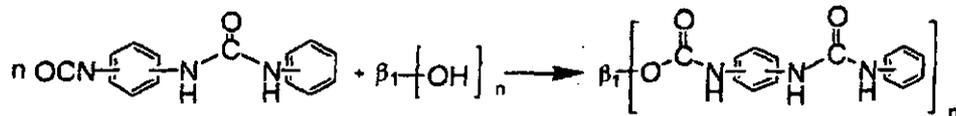
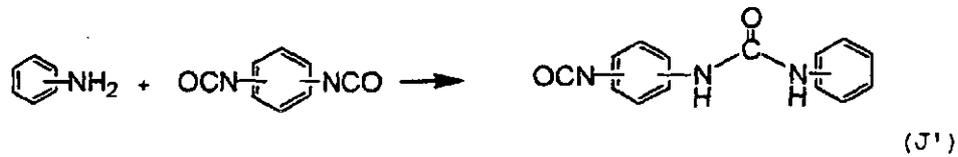
15 definiéndose los compuestos (t) y (u) a continuación.



Los compuestos de la presente invención también se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de alcohol de la fórmula (u) con un compuesto de isocianato de la fórmula (p) y un compuesto de amina de la fórmula (q) según, por ejemplo, la fórmula de reacción (i') o (j') mostrada a continuación:

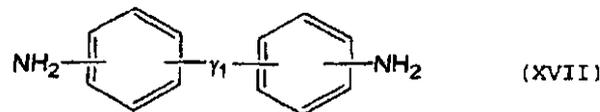


5

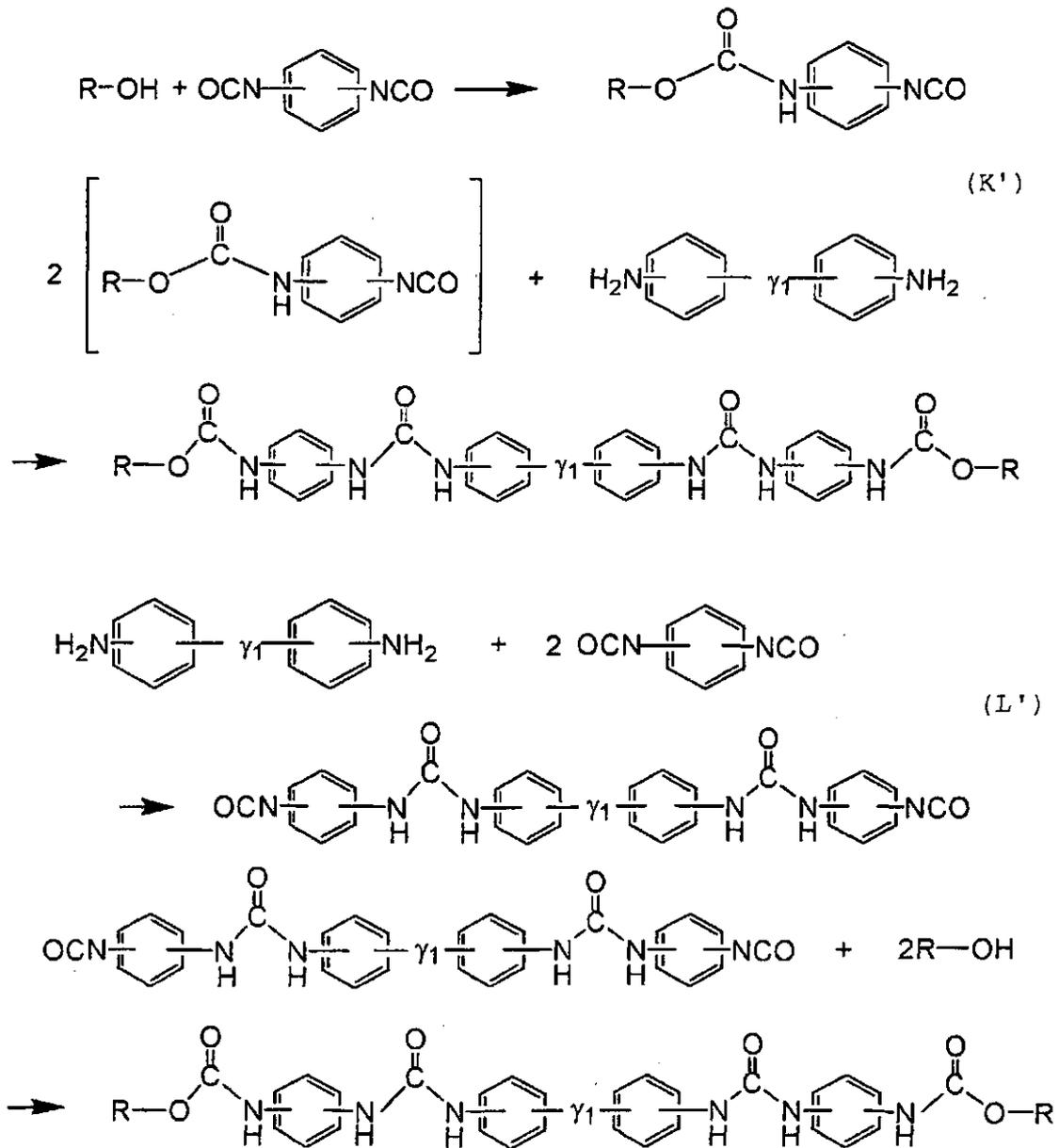


Los compuestos de la presente invención también se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de amina de la siguiente fórmula (XVII) con un compuesto de isocianato de la fórmula (p) y un compuesto de alcohol de la fórmula general (m) según, por ejemplo, la fórmula de reacción (K') o (L') mostrada a continuación:

10



15 en la que el compuesto (XVIII) se define a continuación.



5 Los compuestos de las fórmulas (m) a (u) se explican a continuación con mayor detalle.

Como compuesto de alcohol de la fórmula general (m), se pueden usar cualesquiera alcoholes en tanto que se obtenga como un compuesto de la presente invención: metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, hexanol, ciclohexanol, decanol, alcohol octadecílico, alcohol bencílico, éter monobutílico de etilenglicol, éter monofenílico de etilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol.

10 El compuesto de isocianato de la fórmula (n) es 2,4-toluenodiisocianato.

Como compuesto de amina de la fórmula general (o), se usa un compuesto mediante el cual se puede obtener un compuesto de la presente invención, es decir, anilina.

15 El compuesto de isocianato aromático de la fórmula (p) es 2,4-toluenodiisocianato.

El compuesto de amina aromática de la fórmula (q) es anilina.

20 El compuesto de isocianato de la fórmula (r) es 2,4-toluenodiisocianato.

El compuesto de amina de la fórmula general (s) es 4,4'-diaminodifenilmetano o 4,4'-diaminodifenilsulfona.

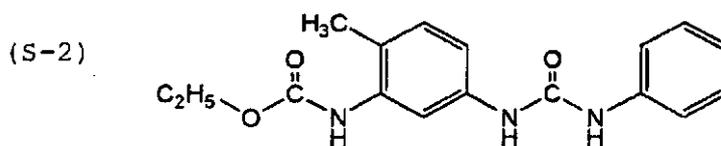
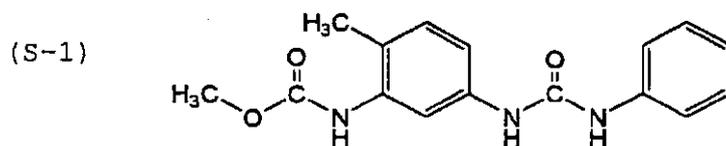
El compuesto de amina de la fórmula general (t) es anilina.

5 El compuesto de alcohol de la fórmula general (u) es un compuesto poliólico que tiene dos o más grupos OH seleccionados para proporcionar un compuesto de la presente invención. El alcohol se selecciona de etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrol y trietanolamina.

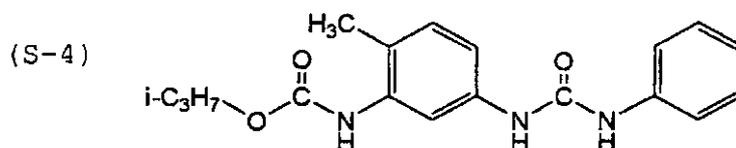
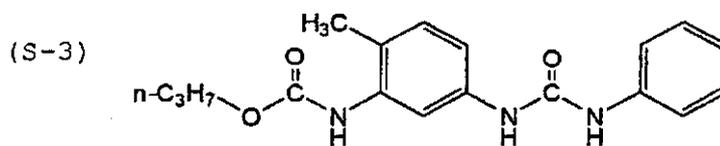
10 El compuesto de amina de la fórmula general (XVII) es 4,4'-diaminodifenil-metano o 4,4'-diaminodifenil-sulfona.

15 Para obtener cada uno de los compuestos de urea-uretano de la presente invención, el isocianato y los agentes reaccionantes correspondientes se mezclan para hacerlos reaccionar en un disolvente orgánico o sin un disolvente, después de lo cual se lleva a cabo la filtración, cristalización, desolvatación, etc., para recoger cristales, con lo que se obtiene el compuesto deseado. La reacción se puede llevar a cabo mediante un método en el que se utiliza en gran exceso un material que tiene dos o más grupos en la molécula, y se le añade en pequeñas porciones otro material que se hace reaccionar con los grupos. Cuando se adopta este método, es posible hacer reaccionar sólo uno de los dos o más grupos. Además, resulta preferido agitar el sistema a conciencia para efectuar la dispersión suficiente del material añadido inmediatamente después de la adición. Esto se aplica a cualquiera de los compuestos de urea-uretano ejemplificados en la presente memoria. Un método para la reacción no está limitado al método anterior, y se puede adoptar cualquier método en tanto que se pueda obtener el mismo resultado que anteriormente. Como cada uno de los agentes reaccionantes, se puede utilizar uno o más compuestos, dependiendo del fin. Como disolvente, se puede utilizar cualquier disolvente, en tanto que no reaccione con un grupo isocianato ni con los grupos funcionales de los agentes reaccionantes. El disolvente incluye, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos clorados, hidrocarburos aromáticos clorados, hidrocarburos alicíclicos clorados, y cetonas. La metiletilcetona y el tolueno son especialmente preferidos, que disuelven el isocianato, y en los que el producto de reacción tiene una baja solubilidad. El producto de reacción obtenido mediante el procedimiento de reacción anterior no es siempre un único compuesto, sino que se obtiene como una mezcla de compuestos diferentes en la posición de un sustituyente, en algunos casos.

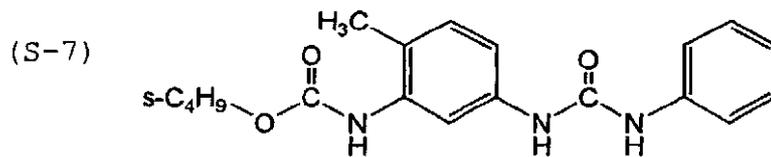
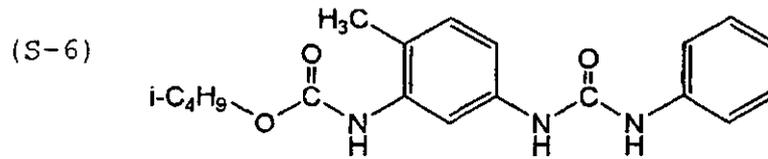
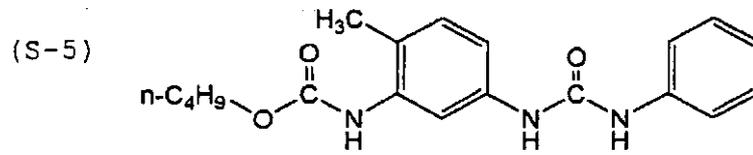
20 Los compuestos de urea-uretano de la presente invención son los siguientes compuestos ((s-1) a (s-25), (s-28) a (s-60) y (s-63) a (s-70)).



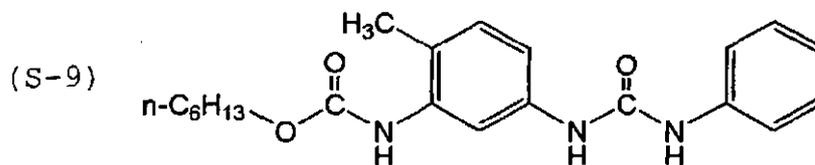
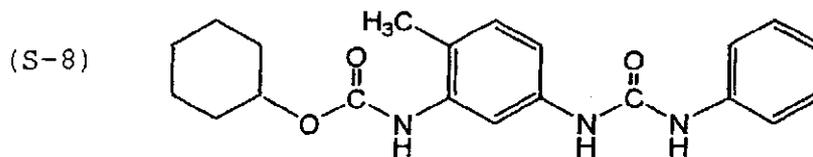
35



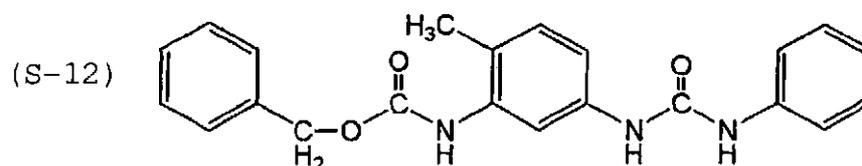
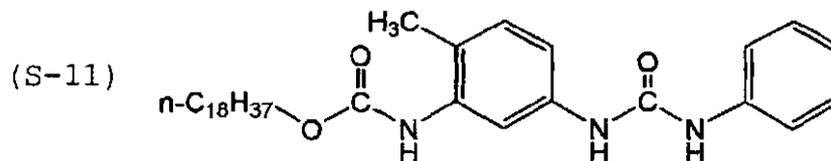
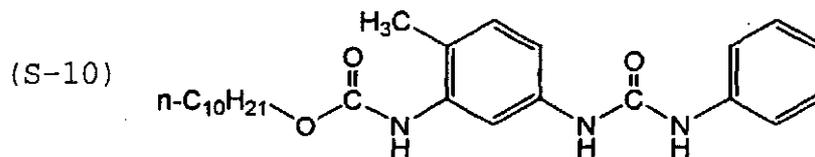
40



5

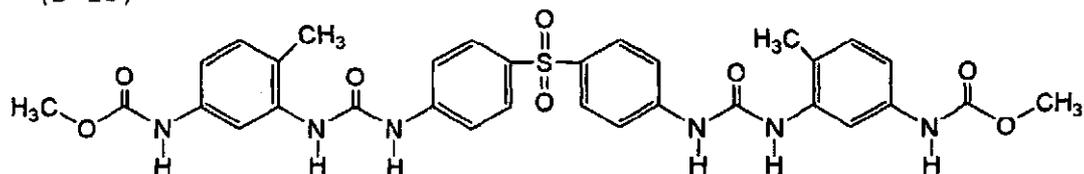


10

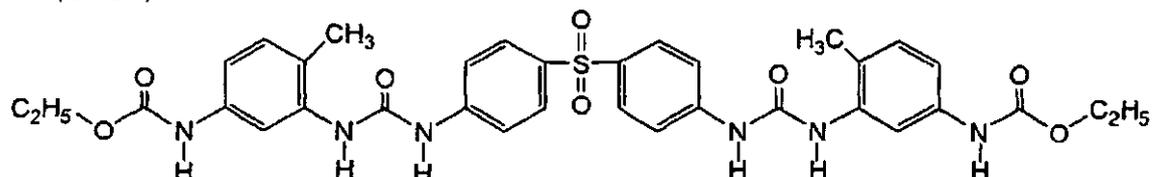


15

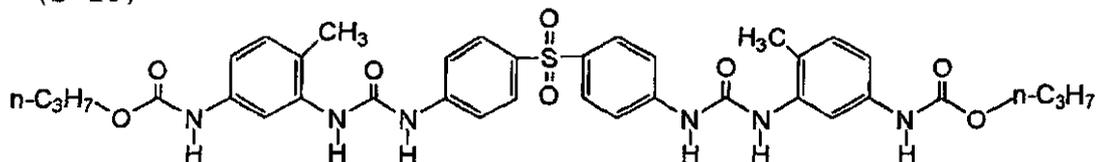
(S-13)



(S-14)

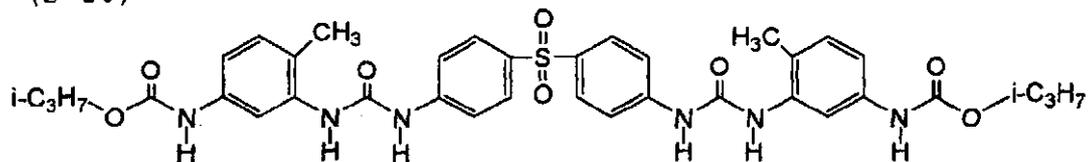


(S-15)

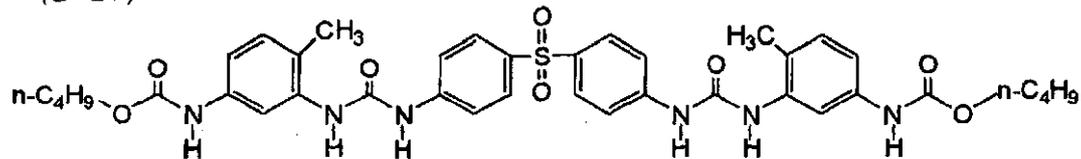


5

(S-16)

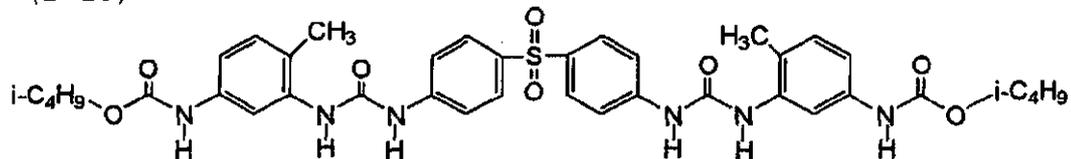


(S-17)

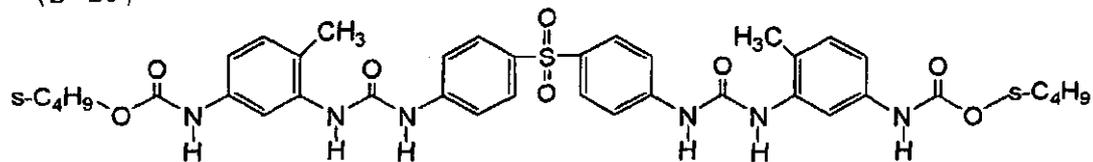


10

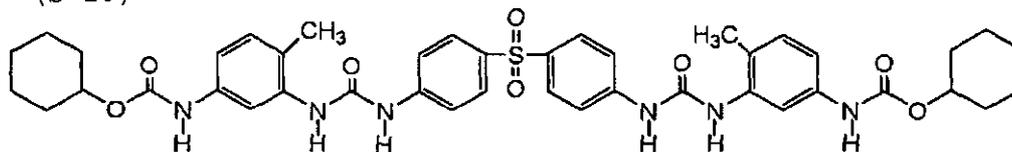
(S-18)



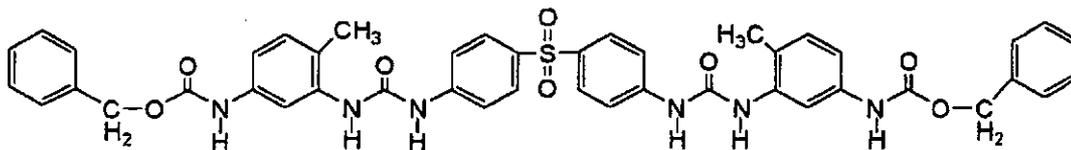
(S-19)



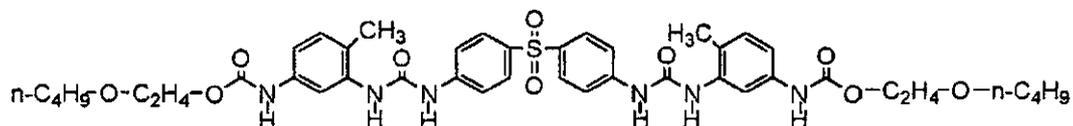
(S-20)



(S-21)

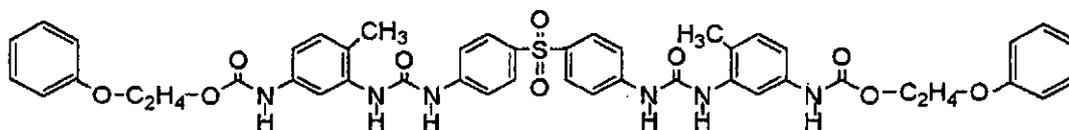


(S-22)

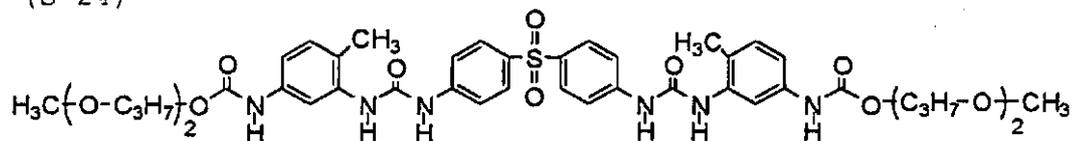


5

(S-23)

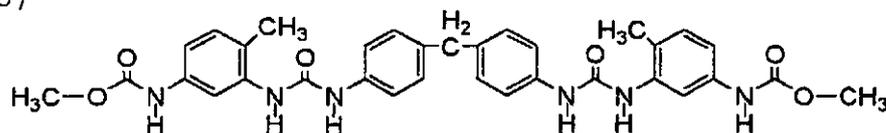


(S-24)

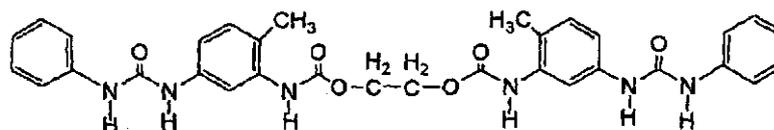


10

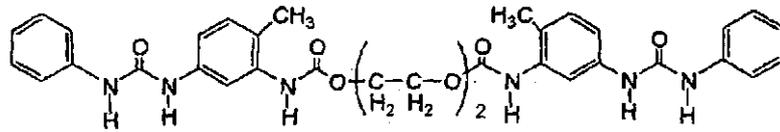
(S-25)



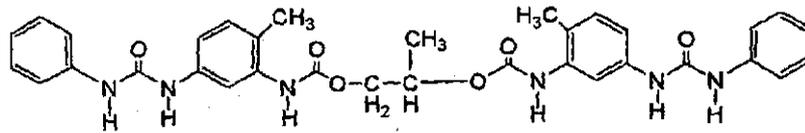
(S-28)



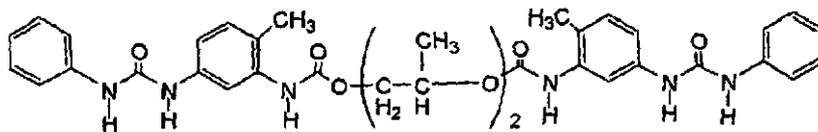
(S-29)



(S-30)

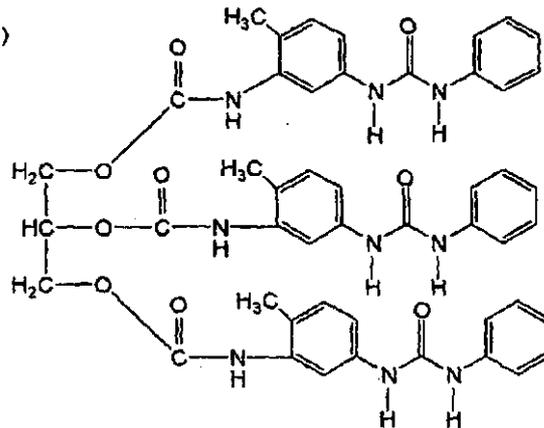


(S-31)

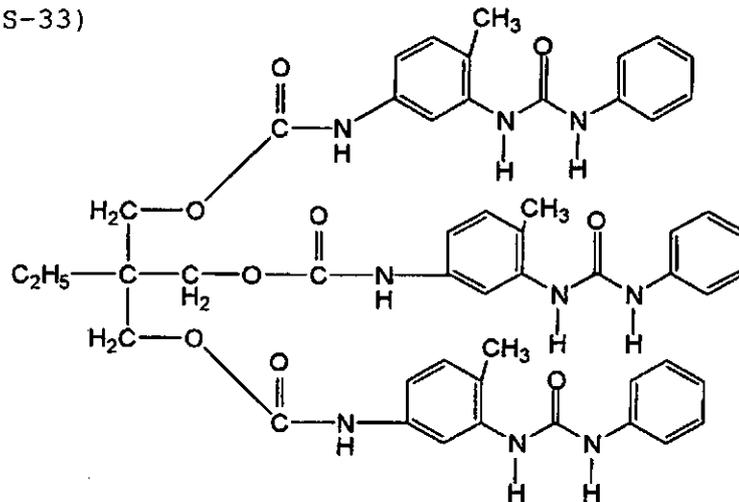


5

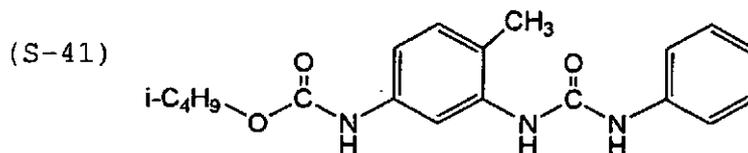
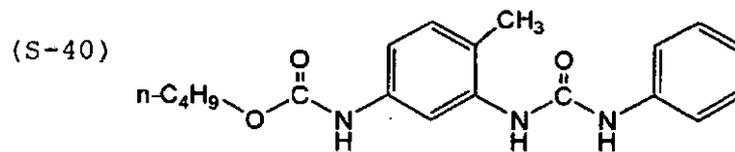
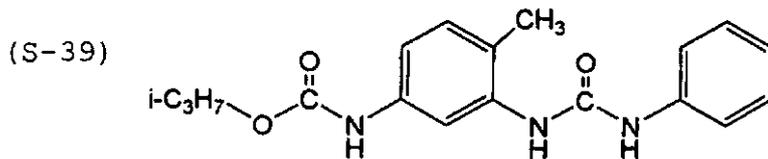
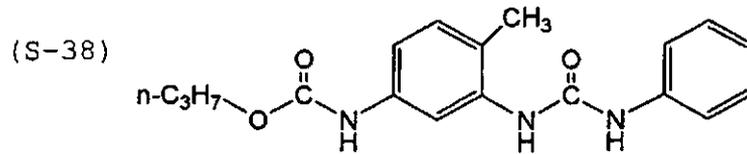
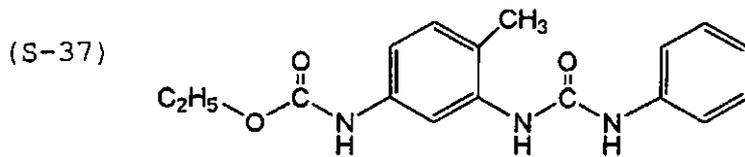
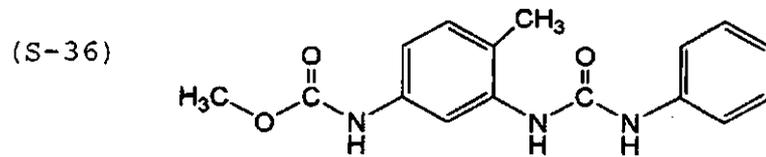
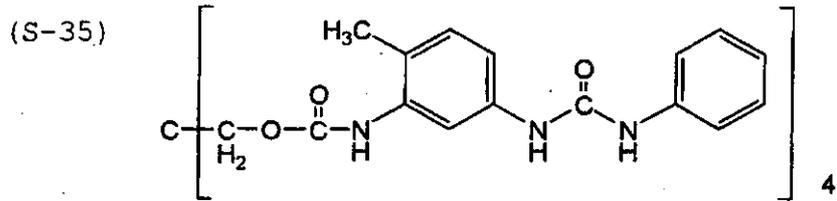
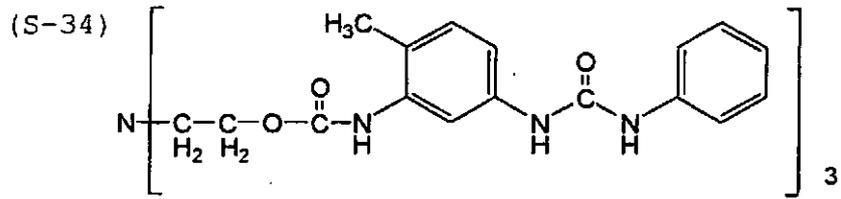
(S-32)



(S-33)



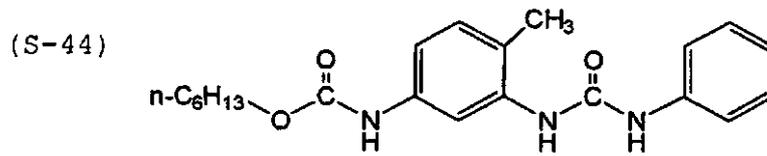
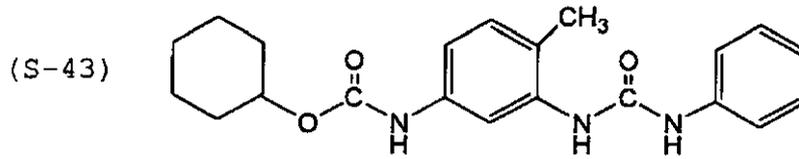
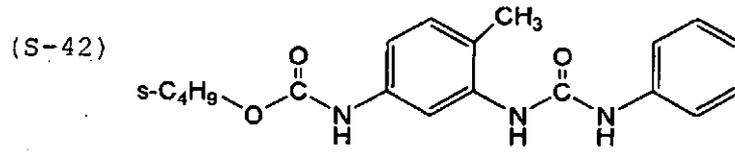
10



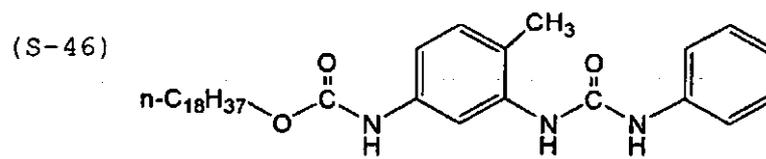
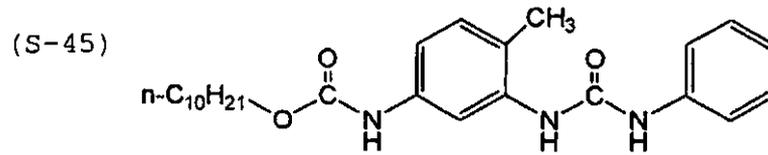
5

10

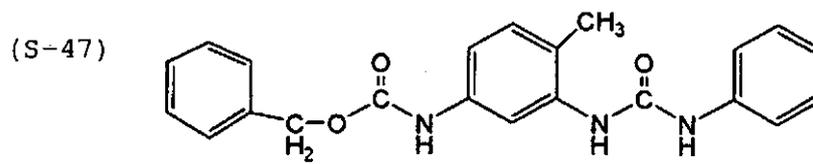
15



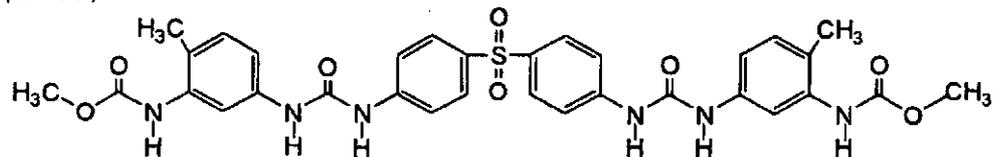
5



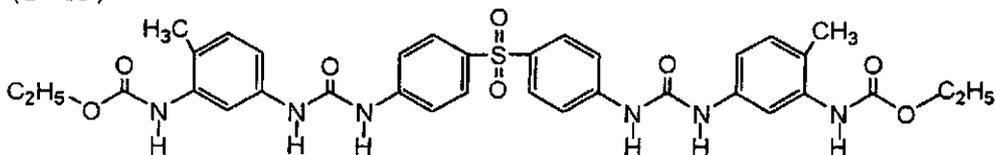
10



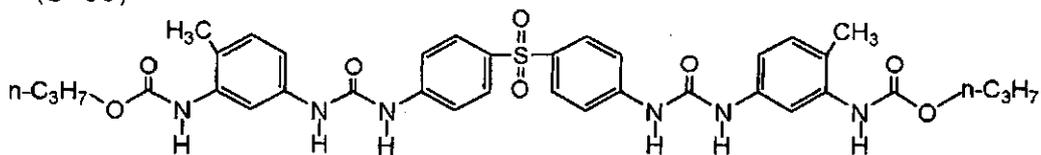
(S-48)



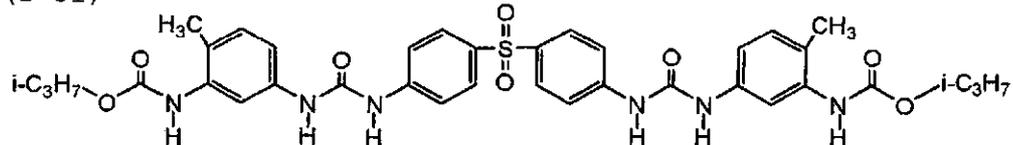
(S-49)



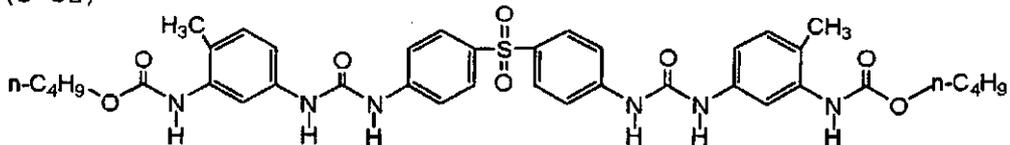
(S-50)



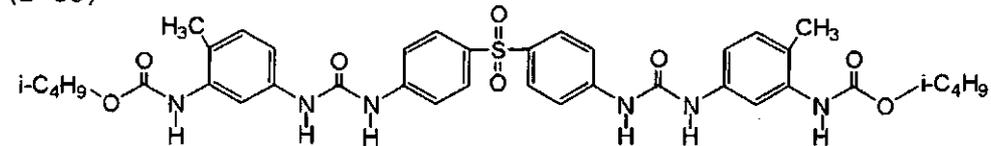
(S-51)



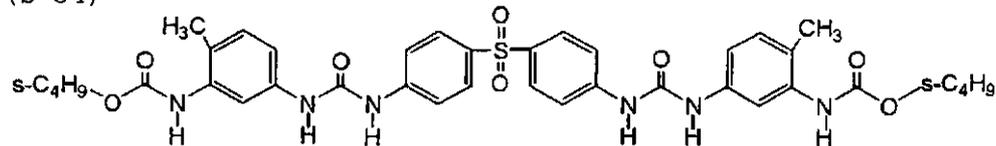
(S-52)



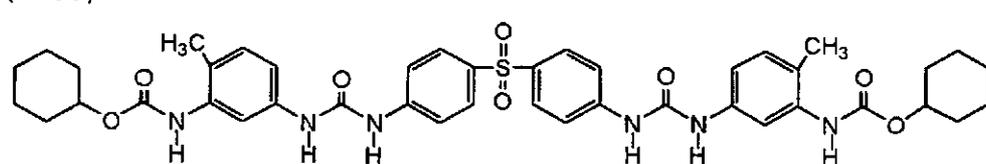
(S-53)



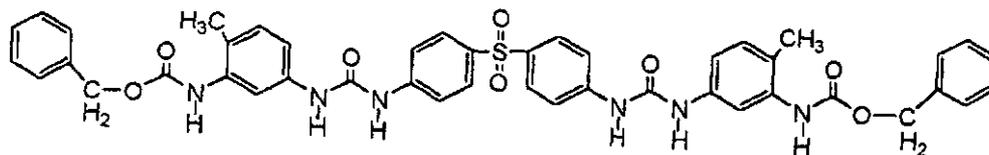
(S-54)



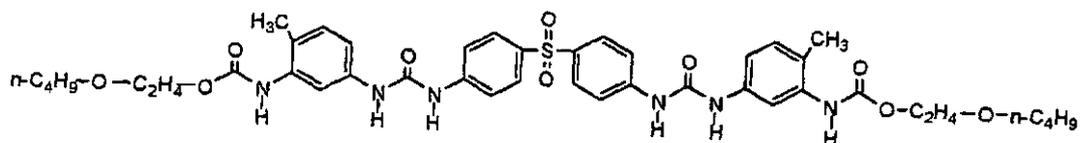
(S-55)



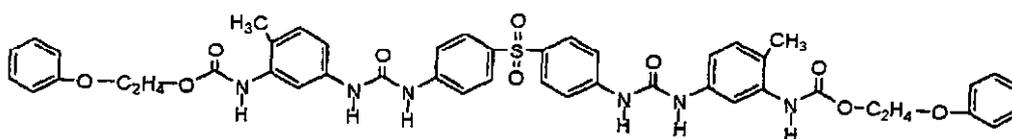
(S-56)



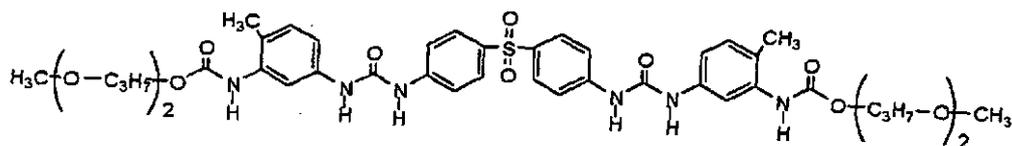
(S-57)



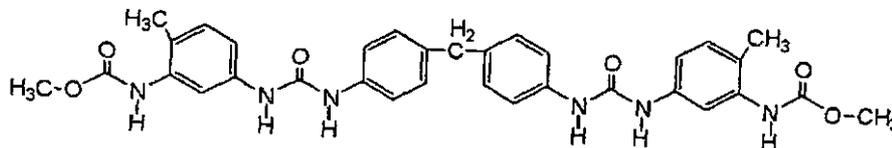
(S-58)



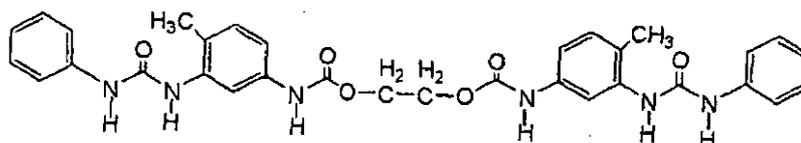
(S-59)



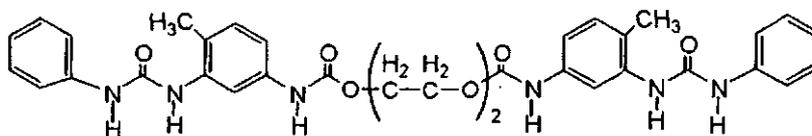
(S-60)



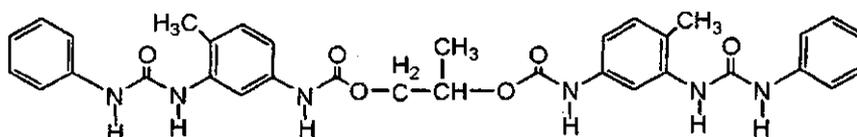
(S-63)



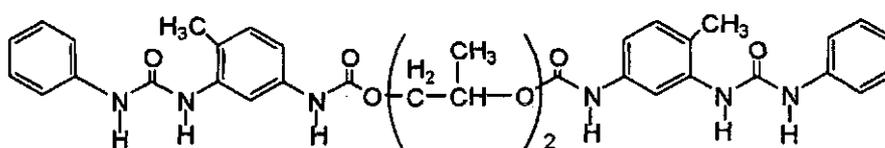
(S-64)



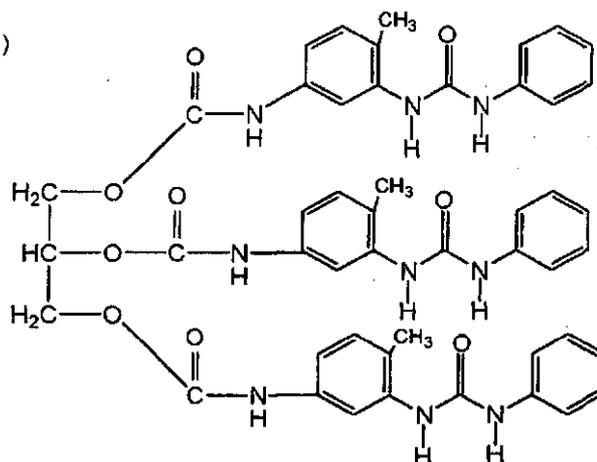
(S-65)



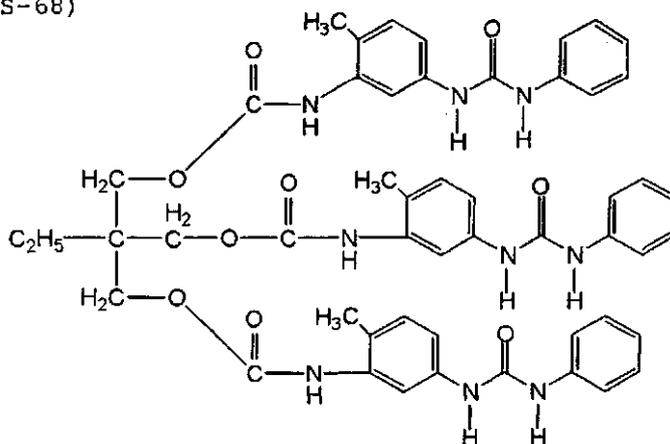
(S-66)

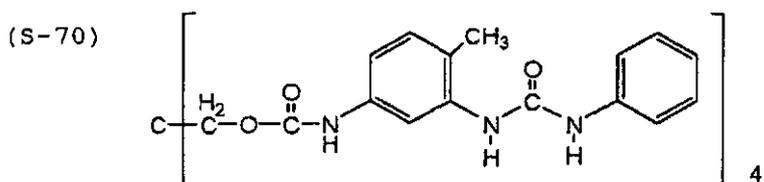
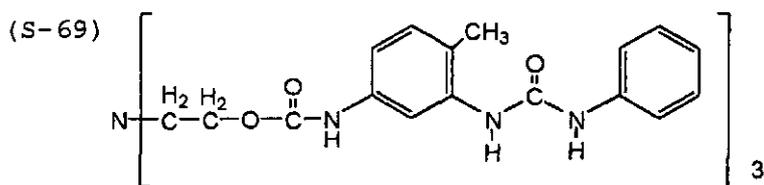


(S-67)



(S-68)





Es conocido que los compuestos que presentan uno o más grupos urea presentan un efecto revelador del color, pero no se han puesto en práctica porque proporcionan una baja densidad de coloración y tienen una estabilidad insuficiente durante el almacenamiento. Sin embargo, sorprendentemente, un compuesto de urea-uretano, que presenta al menos un grupo urea y al menos un grupo uretano en la molécula como se define en la reivindicación 1, es un excelente revelador para un precursor del colorante incoloro o de color claro, y una composición productora de color, que comprende el compuesto de urea-uretano y el precursor del colorante, y un material para grabación obtenido utilizando la composición productora de color, proporcionan una gran densidad de coloración y tienen una excelente estabilidad durante el almacenamiento.

Aunque el mecanismo mediante el cual el compuesto de urea-uretano muestra un efecto revelador del color excelente, se conjetura que el efecto es debido a la interacción entre el grupo o grupos de urea y el grupo o grupos de uretano en la molécula.

Los nuevos compuestos de la presente invención son útiles en el caso de materiales de grabación que utilizan calor como energía para grabación.

El compuesto de urea-uretano utilizado como revelador en la presente invención es normalmente un compuesto incoloro o de color claro que es sólido a temperaturas normales.

Para producir un material para grabación utilizando el compuesto de urea-uretano como revelador, puede utilizarse el compuesto de urea-uretano de un tipo o, si es necesario, una combinación de los compuestos de urea-uretano de dos o más tipos.

El precursor del colorante incoloro o de color claro utilizado en la presente invención es un compuesto bien conocido como formador de color utilizado en los materiales para grabación sensibles al calor, y no está particularmente limitado. Como precursor del colorante, se prefieren especialmente leucocolorantes, y los más preferidos son leucocolorantes de tipo triarilmetano, leucocolorantes de tipo fluorano, leucocolorantes de tipo fluoreno y leucocolorantes de tipo difenilmetano. A continuación se proporcionan ejemplos típicos de leucocolorantes.

(1) Compuestos de tipo triarilmetano.

3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida (derivado lactónico de violeta cristal), 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-ftalida, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il)ftalida, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(2-metilindol-3-il)ftalida, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(2-fenilindol-3-il)ftalida, 3,3-bis(1,2-dimetilindol-3-il)-5-dimetilaminoftalida, 3,3-bis(1,2-dimetilindol-3-il)-6-dimetilaminoftalida, 3,3-bis(9-etilcarbazol-3-il)-5-dimetilaminoftalida, 3,3-bis(2-fenilindol-3-il)-5-dimetilaminoftalida, 3-p-dimetilaminofenil-3-(1-metilpirrol-2-il)-6-dimetilaminoftalida.

(2) Compuestos de tipo difenilmetano

Éter 4,4'-bis-dimetilaminofenilbenzhdрил бencilico, N-halofenil-leucoauraminas, N-2,4,5-triclorofenil-leucoauramina.

(3) Compuestos de tipo xanteno

Rodamina B anilino lactama, Rodamina B-p-cloroanilino lactama, 3-dimetilamino-6-metil-7-(m-trifluorometil anilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-fluorano, 3-dietilamino-7-metil-fluorano, 3-dietilamino-7-cloro-fluorano, 3-dietilamino-7-dibencilaminofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-clorofluorano, 3-dietilamino-7-octilaminofluorano, 3-dietilamino-7-fenilfluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-p-

metil-anilino-fluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-metilfluorano, 3-dietilamino-7-(3,4-dicloroanilino)-fluorano, 3-dietilamino-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(o,p-dimetilanilino)fluorano, 3-(N-etil-N-tolil)amino-6-metil-7-fenetilfluorano, 3-dietilamino-7-(4-nitroanilino)fluorano, 3-dietil-amino-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, 3-dietilamino-6-metil-7-(p-n-butilanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-n-octilaminofluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-anilino-fluorano, 3-dietilamino-6-etoxietil-7-anilino-fluorano, 3-dietilamino-benzo[a]fluorano, 3-dietilamino-benzo[c]fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-bencilaminofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-dibencilaminofluorano, 3-dietilamino-7-di(p-metilbencil)aminofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-difenilmetilaminofluorano, 3-dietilamino-7-dinaftilmetilaminofluorano, 10-dietilamino-4-dimetilaminobenzo[a]fluorano, 3-dietilamino-7,8-benzofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(m-tricloroanilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(o-cloroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-7-(o-cloro-anilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2',4'-dimetanilino)fluorano, 3-(N,N-dietilamino)-5-metil-7-(N,N-dibencilamino)fluorano, 3-morfolino-7-(N-propiltrifluorometilanilino)fluorano, 3-pirrolidino-7-trifluorometilanilino-fluorano, 3-dietilamino-5-cloro-7-(N-bencil-trifluorometilanilino)fluorano, 3-pirrolidino-7-(di-p-clorofenil)metilaminofluorano, 3-dietilamino-5-cloro-7-(α -feniletilamino)fluorano, 3-(N-etil-N-p-toluidino)-7-(α -feniletilamino)fluorano, 3-dietilamino-7-(o-metoxicarbonilfeniletil)fluorano, 3-dietilamino-5-metil-7-(α -feniletilamino)fluorano, 3-dietilamino-7-piperidinoaminofluorano, 2-cloro-3-(N-metiltoluidino)-7-(p-N-butilanilino)fluorano, 3-(N-etil-N-ciclohexilamino)-5,6-benzo-7- α -naftilamino-4'-bromofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-mesitidino-4',5'-benzofluorano, 3-dibutilamino-6-metil-fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-clorofluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-p-metil-anilino-fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(o,p-dimetilanilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(m-trifluorometilanilino)fluorano, 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-(p-n-butilanilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-n-octilaminofluorano, 3-dibutilamino-6-cloro-7-anilino-fluorano, 3-dibutilamino-6-etoxietil-7-anilino-fluorano, 3-di-n-pentilamino-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-di-n-pentilamino-6-metil-7-(o,p-dimetil-anilino)fluorano, 3-di-n-pentilamino-6-metil-7-(m-trifluorometilanilino)fluorano, 3-di-n-pentilamino-6-metil-7-(o-cloroanilino)fluorano, 3-di-n-pentilamino-6-metil-7-(p-cloroanilino)fluorano, 3-di-n-pentilamino-6-metil-7-(o-fluoroanilino)fluorano, 3-pirrolidino-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-piperidino-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-ciclohexilamino-6-cloro-fluorano, 3-dimetilamino-5,7-dimetilfluorano, 3-(N-metil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-metil-N-n-propilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-metil-N-amilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N,N-di-n-amilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-metil-N-isopropilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-etil-N-n-propilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-etil-N-isopropilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-etil-N-n-butilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-etil-N-isobutilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-etil-N-n-hexilamino)-6-metil-7-p-metil-anilino-fluorano, 3-(N-etil-N-n-hexilamino)-6-metil-7-(o,p-dimetilanilino)fluorano, 3-(N-etil-N-n-hexilamino)-6-metil-7-(m-trifluorometilanilino)fluorano, 3-(N-etil-N-n-hexilamino)-6-metil-7-(o-cloroanilino)fluorano, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-cloro-7-anilino-fluorano, 3-(N-etil-N-3-metilbutilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-etil-N-p-toluidino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-etil-N-p-toluidino)-6-metil-7-(p-metil-anilino)fluorano, 3-(N-etil-N-p-toluidino)-6-metil-7-(o,p-dimetilanilino)fluorano, 3-(N-etil-N-tetrahidrofurfurilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-ciclohexil-N-metilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-ciclohexil-N-metilamino)-7-anilino-fluorano, 3-(N-etil-N-3-metoxipropilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 3-(N-etil-N-3-etoxipropilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano, 2-(4-oxahexil)-3-dimetilamino-6-metil-7-anilino-fluorano, 2-(4-oxahexil)-3-dietilamino-6-metil-7-anilino-fluorano, 2-(4-oxahexil)-3-dipropil-amino-6-metil-7-anilino-fluorano, 3,6-bis(dietilamino)-fluorano- γ -(2'-nitro)anilino-lactama, 3,6-bis(dietil-amino)fluorano- γ -(3'-nitro)anilino-lactama, 3,6-bis(dietilamino)fluorano- γ -(4'-nitro)anilino-lactama, 3,6-bis(dietilamino)fluorano- γ -anilino-lactama.

45 (4) Compuestos de tipo tiazina

Azul de benzoil-leucometileno, azul de p-nitrobenzoil-leucometileno.

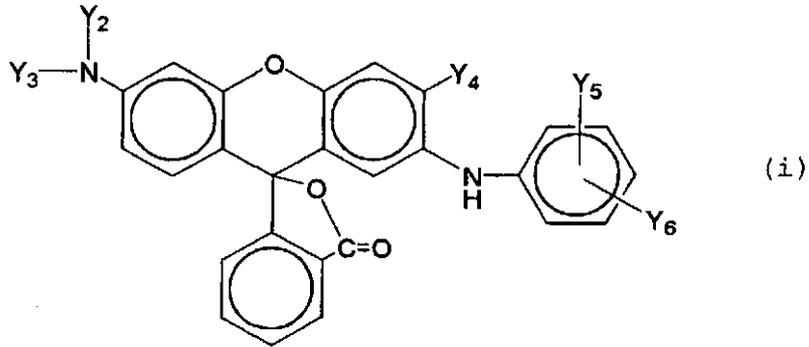
50 (5) Compuestos espiro

3-metilespirodinaftopirano, 3-etilespiro-dinaftopirano, 3,3-dicloroespirodinaftopirano, 3-bencilespirodinaftopirano, 3-metilnafto-(3-metoxi-benzo)espiropirano, 3-propilespirobenzopirano.

Los leucocolorantes también incluyen, por ejemplo, los siguientes compuestos que pueden absorber un rayo infrarrojo próximo: 3,6-bis(dimetilamino)fluoreno-9-espiro-3'-(6'-dimetilamino-ftalida), 3-dietilamino-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminofthalida), 3,6-bis(dietilamino)fluoreno-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminofthalida), 3-dibutilamino-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminofthalida), 3-dibutilamino-6-dietilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminofthalida), 3,6-bis(dietilamino)-fluoreno-9-espiro-3'-(6'-dietilaminofthalida), 3-dietilamino-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dietilaminofthalida), 3-dibutilarano-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dietilaminofthalida), 3,6-bis(dietilamino)fluoreno-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminofthalida), 3-dibutilamino-6-dietilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dietilaminofthalida), 3-dietilamino-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminofthalida), 3,3-bis[2-(4-dimetilaminofenil)-2-(4-metoxifenil)etenil]-4,5,6,7-tetraclorofthalida.

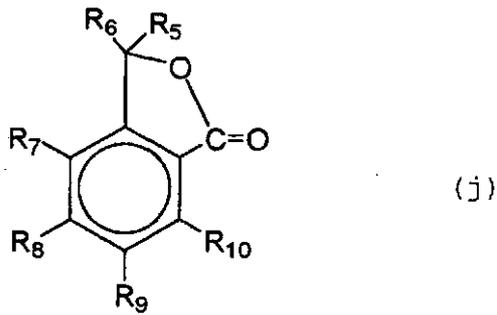
De los leucocolorantes ejemplificados anteriormente, los leucocolorantes de tipo triarilmetano, los leucocolorantes de tipo fluorano, los leucocolorantes de tipo fluoreno y los leucocolorantes de tipo difenilmetano resultan preferidos desde el punto de vista de la sensibilidad y resistencia al plastificante, y los compuestos que tienen una estructura representada mediante la siguiente fórmula química (i) o (j) son más preferidos:

5



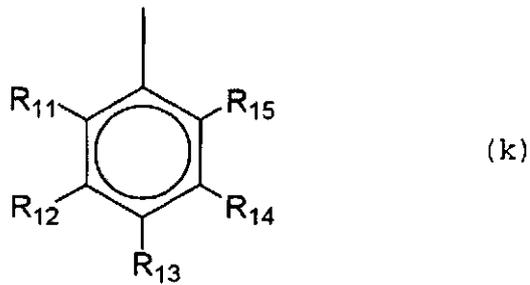
en la que tanto Y₂ como Y₃ son grupos alquilo o grupos alcoxialquilo, Y₄ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo alcoxi, y cada uno de Y₅ e Y₆ es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo o un grupo alcoxi; o

10



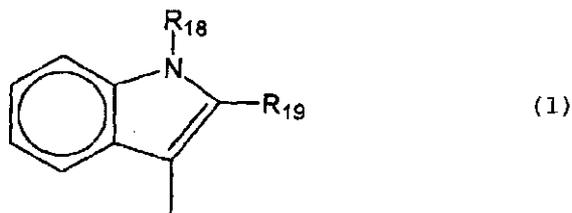
en la que cada uno de R₅ y R₆ es un grupo representado por la fórmula (k) o la fórmula (l):

15



(en la que cada uno de R₁₁ a R₁₅ es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₈, un grupo alcoxi de C₁-C₈, o -NR₁₆R₁₇, en el que cada uno de R₁₆ y R₁₇ es un grupo alquilo de C₁-C₈); o

20



(en la que cada uno de R_{18} y R_{19} es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_8 o un grupo fenilo), y cada uno de R_7 a R_{10} es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_8 , un grupo alcoxi de C_1-C_8 , o $-NR_{20}R_{21}$, en el que cada uno de R_{20} y R_{21} es un grupo alquilo de C_1-C_8 .

5 Tales precursores del colorante incoloros o de color claro se pueden utilizar en combinación de dos o más de los mismos si es necesario.

10 El compuesto de urea-uretano como revelador se utiliza en una proporción de preferentemente 5 a 1.000 partes en peso, más preferentemente 20 a 500 partes en peso, por 100 partes en peso del precursor del colorante incoloro o de color claro. Como proporción del compuesto de urea-uretano como revelador, son suficientes 5 partes en peso o más para permitir revelar un color al precursor del colorante. En dicha proporción, la densidad de la coloración es alta. Cuando la proporción del compuesto de urea-uretano como revelador es 1.000 partes en peso o menor, el compuesto de urea-uretano como revelador apenas sobra, y esto presenta ventajas económicas, y por consiguiente es preferible.

15 Como compuesto de urea-uretano utilizado como revelador en la presente invención, se puede utilizar cualquiera de los compuestos de urea-uretano de la presente invención. Los procedimientos de síntesis de estos compuestos y composiciones son como ya se ha descrito con detalle.

20 La incorporación de un compuesto de isocianato en la composición productora de color de la presente invención mejora la estabilidad de la composición durante el almacenamiento. El compuesto isocianato incorporado en la composición productora de color de la presente invención se refiere a un compuesto de isocianato aromático o heterocíclico, incoloro o de color claro, que es sólido a temperaturas normales. Por ejemplo, se utilizan uno o más de los siguientes compuestos de isocianato.

25 El compuesto de isocianato incorporado incluye isocianato de 2,6-diclorofenilo, isocianato de p-clorofenilo, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, 1,3-dimetilbenceno-4,6-diisocianato, 1,4-dimetilbenceno-2,5-diisocianato, 1-metoxibenceno-2,4-diisocianato, 1-metoxibenceno-2,5-diisocianato, 1-etoxibenceno-2,4-diisocianato, 2,5-dimetoxibenceno-1,4-diisocianato, 2,5-dietoxibenceno-1,4-diisocianato, 2,5-dibutoxibenceno-1,4-diisocianato, azobenceno-4,4'-diisocianato, difenil éter-4,4'-diisocianato, naftaleno-1,4-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, naftaleno-2,6-diisocianato, naftaleno-2,7-diisocianato, 3,3'-dimetil-bifenil-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxibifenil-4,4'-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenildimetilmetano-4,4'-diisocianato, benzofenona-3,3'-diisocianato, fluoreno-2,7-diisocianato, antraquinona-2,6-diisocianato, 9-etilcarbazol-3,6-diisocianato, pireno-3,8-diisocianato, naftaleno-1,3,7-triisocianato, bifenil-2,4,4'-triisocianato, 4,4',4''-triisocianato-2,5-dimetoxitriifenilmetano, 4,4',4''-triisocianotriifenilamina, isocianato de p-dimetilaminofenilo, tris(4-fenilisocianato)-tiofosfato. Si es necesario, estos isocianatos pueden utilizarse en forma de un denominado isocianato en bloques, es decir, un compuesto de adición con un fenol, lactama u oxima, pueden utilizarse en forma de un dímero de diisocianato tal como dímero 1-metilbenceno-2,4-diisocianato, o un trímero de diisocianurato como un isocianurato, y pueden utilizarse en forma de un poliisocianato obtenido como aducto utilizando cualquiera de diversos polioles y similares. Pueden también utilizarse isocianatos en forma de aducto con agua de 2,4-tolueno diisocianato, difenilmetano diisocianato y similares, tales como 1,3-bis(tris-isocianato-4-metilfenil)urea; aductos de poliol, tal como el aducto trimetilolpropánico de diisocianato de tolueno (Desmodule L, denominación comercial); isocianatos en aducto con fenol; isocianatos en aducto con amina; y los compuestos de isocianato y los compuestos en aducto con isocianato descritos en la memoria descriptiva del documento JP-A-10-76757 y la memoria descriptiva del documento JP-A-10-95171.

45 El compuesto de isocianato se utiliza en una proporción de preferentemente 5 a 500 partes en peso, más preferentemente 20 a 200 partes en peso, por 100 partes en peso del precursor del colorante incoloro o de color claro. Cuando la proporción del compuesto de isocianato es 5 partes en peso o más, puede obtenerse un efecto mejorador suficiente en la estabilidad durante el almacenamiento, y la densidad de la coloración es alta. Cuando la proporción del compuesto de isocianato es 500 partes en peso o inferior, el compuesto de isocianato apenas permanece como excedente, y esto presenta ventajas económicas y por consiguiente es preferido.

50 La incorporación de un compuesto imínico en la composición productora de color de la presente invención mejora adicionalmente la estabilidad durante el almacenamiento.

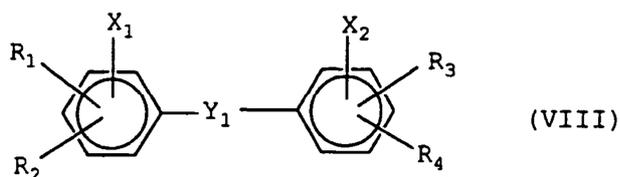
55 El compuesto imínico que puede incorporarse en la composición productora de color de la presente invención es un compuesto incoloro o de color claro que tiene al menos un grupo imino y es sólido a temperaturas normales. Pueden incorporarse dos o más compuestos imínico combinados, dependiendo de los objetivos. Como compuesto imínico, pueden mencionarse los descritos en el documento JP-A-9-142032. De los compuestos imínico descritos en la referencia, se prefieren los derivados de iminoisindolina, y son más preferidos 1,3-diimino-4,5,6,7-tetracloroisindolina, 3-imino-4,5,6,7-tetracloroisindolina-1-ona y 1,3-diimino-4,5,6,7-tetrabromoisindolina.

60 El compuesto imínico se utiliza en una proporción de preferentemente 5 a 500 partes en peso, más preferentemente 20 a 200 partes en peso, por cada 100 partes en peso del precursor del colorante incoloro o de color claro. Cuando la proporción del compuesto imínico es 5 partes en peso o más, se obtiene un efecto mejorador de la estabilidad

65

durante el almacenamiento. Cuando la proporción del compuesto imínico es 500 partes en peso o menos, apenas sobra compuesto imínico, y esto presenta ventajas económicas y por consiguiente es preferido.

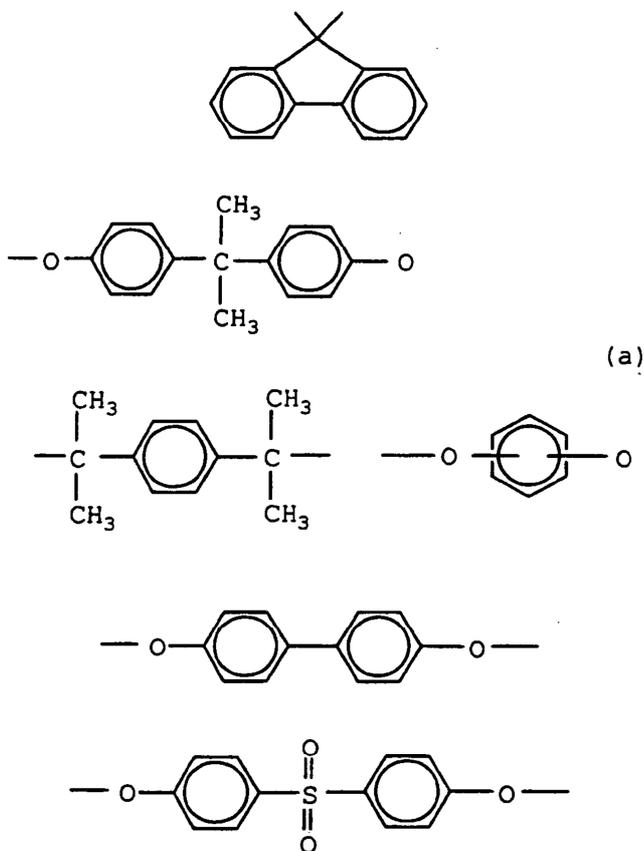
Además, la incorporación de un compuesto amínico en la composición productora de color de la presente invención mejora la conservación de una superficie del material de grabación original y de la copia. El compuesto amínico que puede incorporarse es una sustancia incolora o de color claro con al menos un grupo amino primario, secundario o terciario. Como tal compuesto amínico, pueden mencionarse los descritos en el documento JP-A-9-142032. De los compuestos amínicos descritos en esta referencia, son especialmente preferidos los derivados de anilina que tienen al menos un grupo amino y representados por la siguiente fórmula (VIII):



15 en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, o un grupo amino, X₁ y X₂ son independientemente un grupo amino o un grupo representado por la fórmula (b):



20 e Y₁ es cualquiera de entre -SO₂-, -O-, -(S)_n-, -(CH₂)_n-, -CO-, -CONH- y un grupo representado por cualquiera de las fórmulas (a):



o está ausente, y n es 1 o 2.

Estos compuestos amínicos pueden utilizarse solos o como una mezcla de los mismos. Para mejorar la conservación de la copia en la resistencia al plastificante, la proporción del compuesto amínico es preferentemente 1 a 500 partes en peso por 100 partes en peso del precursor del colorante incoloro o de color claro. Cuando el contenido del compuesto amínico es 1 parte en peso o más por cada parte del compuesto urea-uretano, la conservación de la copia puede mejorarse. Cuando el contenido es 500 partes en peso o menor, las características del funcionamiento de la composición resultante pueden ser suficientemente mejoradas, y tal contenido presenta ventajas desde el punto de vista del coste.

La incorporación asimismo de un revelador ácido en la composición productora de color de la presente invención mejora la sensibilidad y permite que la composición productora de color produzca un color brillante.

Puesto que el revelador ácido que se utiliza cuando la composición productora de color de la presente invención se utiliza en un material para grabación sensible al calor, se utilizan materiales convencionales aceptores de electrones y, en particular, son preferidos los derivados de fenol; los derivados de ácido carboxílico aromático o sus compuestos metálicos; los derivados del ácido salicílico o sus sales metálicas; los derivados de N,N-diariltiourea; los derivados de sulfonilurea. Los derivados de fenol son especialmente preferidos. Los ejemplos específicos de los derivados de fenol son 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(hidroxifenil)butano, 2,2-bis(hidroxifenil)pentano, 2,2-bis(hidroxifenil)heptano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexano, bis(4-hidroxifenil)acetato de butilo, bis(4-hidroxifenil)acetato de bencilo, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(3-metil-4-hidroxifenil)sulfona, 4-hidroxifenil-4'-metilfenil sulfona, 3-cloro-4-hidroxifenil-4'-metilfenilsulfona, 3,4-dihidroxifenil-4'-metilfenilsulfona, 4-isopropilfenil-4'-hidroxifenilsulfona, 4-isopropiloxifenil-4'-hidroxifenilsulfona, bis(2-alil-4-hidroxifenil)sulfona, 4-hidroxifenil-4'-benciloxifenilsulfona, 4-isopropilfenil-4'-hidroxifenilsulfona, sulfuro de bis(2-metil-3-terc-butil-4-hidroxifenilo), 4-hidroxibenzoato de metilo, 4-hidroxibenzoato de bencilo, 4-hidroxibenzoato de (4'-clorobencilo), 1,2-bis(4'-hidroxibenzoato) de etilo, 1,5-bis(4'-hidroxibenzoato) de pentilo, 1,6-bis(4'-hidroxibenzoato) de hexilo, 3-hidroxifitalato de dimetilo, galato de estearilo y galato de laurilo. Los derivados del ácido salicílico incluyen ácido 4-n-octiloxisalicílico, ácido 4-n-butiloxisalicílico, ácido 4-n-pentiloxisalicílico, ácido 3-n-dodeciloxisalicílico, ácido 3-n-octanoiloxisalicílico, ácido 4-n-octiloxicarbonilaminosalicílico y ácido 4-n-octanoiloxicarbonilaminosalicílico. Los derivados de sulfonilurea incluyen, por ejemplo, los compuestos que contienen uno o más grupos arilsulfonilaminoureido, tales como 4,4-bis(p-toluensulfonilaminocarbonilamino)-difenilmetano, 4,4-bis(o-toluensulfonilaminocarbonilamino)difenilmetano, sulfuro de 4,4-bis(p-toluensulfonilaminocarbonilamino)difenilo, éter 4,4-bis(p-toluensulfonilaminocarbonil-amino)difenílico, N-(p-toluensulfonil)-N'-fenilurea. Además, también se puede utilizar, por ejemplo, 4,4'-[oxibis(etilenoxi-p-fenilen-sulfonil)]difenilo y mezclas compuestas principalmente de este compuesto (por ejemplo D-90 (un nombre comercial, fabricado por Nippon Soda Co., Ltd.)).

De los reveladores ácidos ejemplificados anteriormente, son especialmente preferidos 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 4-isopropiloxifenil-4'-hidroxifenilsulfona, bis(3-alil-4-hidroxifenil)sulfona, 2,4'-dihidroxidifenilsulfona y 4,4'-[oxibis(etilenoxi-p-fenilenosulfonil)]difenol, debido a que mejoran la sensibilidad y hacen posible obtener un material de grabación sensible al calor capaz de producir un color brillante.

Con el objetivo de mejorar el velo y la respuesta térmica, también es posible añadir compuestos fenólicos tales como N-estearil-N'-(2-hidroxifenil)urea, N-estearil-N'-(3-hidroxifenil)urea, N-estearil-N'-(4-hidroxifenil)urea, p-estearoilaminofenol, o-estearoilamino-fenol, p-lauroilaminofenol, p-butilaminofenol, m-acetilaminofenol, o-acetilaminofenol, p-acetilaminofenol, o-butilaminocarbonilfenol, o-estearilaminocarbonilfenol, p-estearilaminocarbonilfenol, 1,1,3-tris(3-terc-butil-4-hidroxi-6-metilfenil)butano, 1,1,3-tris(3-terc-butil-4-hidroxi-6-etilfenil)butano, 1,1,3-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)butano, 1,1,3-tris(3-terc-butil-4-hidroxi-6-metilfenil)propano, 1,2,3-tris(3-terc-butil-4-hidroxi-6-metilfenil)butano, 1,1,3-tris(3-fenil-4-hidroxifenil)butano, 1,1,3-tris(3-ciclohexil-4-hidroxi-5-metilfenil)butano, 1,1,3-tris(3-ciclohexil-4-hidroxi-6-metilfenil)butano, 1,1,3-tetra(3-fenil-4-hidroxifenil)propano, 1,3,3-tetra(3-ciclohexil-4-hidroxi-6-metilfenil)propano, 1,1-bis(3-terc-butil-4-hidroxi-6-metilfenil)butano y 1,1-bis(3-ciclohexil-4-hidroxi-6-metilfenil)butano.

El revelador ácido mencionado anteriormente se utiliza en una proporción de preferentemente 5 a 500 partes en peso, más preferentemente 20 a 200 partes en peso, por 100 partes en peso del precursor del colorante incoloro o de color claro. Cuando la proporción del revelador ácido es 5 partes en peso o más, el revelado de color del precursor del colorante es satisfactorio, y la densidad de la coloración es alta.

Cuando la proporción del revelador ácido es 500 partes en peso o menos, apenas queda revelador ácido, y esto presenta ventajas económicas y por consiguiente es preferible.

También en lo que se refiere a este revelador ácido, se utiliza un material aceptor de electrones. El revelador ácido incluye, por ejemplo, compuestos inorgánicos tales como arcilla ácida, arcilla activada, atapulgita, bentonita, zeolita, sílice coloidal, silicato de magnesio, talco, silicato de aluminio; fenol, cresol, butilfenol, octilfenol, fenilfenol, clorofenol, ácido salicílico, o resinas novolaca de condensación de aldehído derivadas de los mismos, y sus sales metálicas; y derivados del ácido salicílico tales como ácido 3-isopropilsalicílico, ácido 3-fenilsalicílico, ácido 3-ciclohexilsalicílico, ácido 3,5-di-t-butilsalicílico, ácido 3,5-di(α-metilbencil)salicílico, ácido 3,5-di-t-octilsalicílico, ácido 3-metil-5-bencilsalicílico, ácido 3,5-di(α,α-dimetilbencil)salicílico, ácido 3-fenil-5-(α,α-dimetilbencil)salicílico, y las sales metálicas de los mismos.

La incorporación también de un colorante fluorescente en la composición productora de color de la presente invención mejora la blancura. Como el colorante fluorescente a incorporar en la composición productora de color de la presente invención, se puede utilizar diversos colorantes bien conocidos, y se mencionan derivados de estilbena, derivados de cumarina, derivados de pirazolona, derivados de bisestirilbifenilo, derivados de naftalínida y derivados de bisbenzoxazolilo. Aunque el colorante fluorescente no está limitado a ellos, los derivados del ácido diaminoestilbendisulfónico son especialmente preferidos.

Como la cantidad del colorante fluorescente utilizada, el colorante fluorescente está presente en una cantidad de preferentemente 0,01 a 3% en peso, más preferentemente 0,1 a 2% en peso, basado en el peso total (en términos de sólidos) de la composición productora de color. Cuando la cantidad del colorante fluorescente utilizada es más de 3% en peso, la composición productora de color está coloreada en algunos casos. Cuando la cantidad es menor que 0,01% en peso, se reduce el efecto del colorante fluorescente sobre la blancura.

Después, la composición productora del color de la presente invención puede contener agentes que proporcionan estabilidad durante el almacenamiento. Los agentes que proporcionan estabilidad durante el almacenamiento, utilizables en la presente invención, son aditivos tales como agentes que estabilizan las imágenes, estabilizantes de la luz, antioxidantes.

Mediante la utilización de estos agentes que proporcionan estabilidad durante el almacenamiento en combinación con un revelador de tipo compuesto de urea-uretano (es decir, un revelador que comprende un compuesto de urea-uretano) y un precursor del colorante incoloro o de color claro, se puede mejorar la resistencia a la luz de la composición productora de color, y se puede obtener un material de grabación excelente en cuanto a la resistencia a la luz.

Los agentes que estabilizan la imagen como ejemplos preferidos de los agentes que proporcionan estabilidad durante el almacenamiento utilizados en la presente invención incluyen, por ejemplo, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexilfenil)butano, compuestos fenólicos impedidos [por ejemplo 4,4'-butilideno-bis(2-terc-butil-5-metilfenol), 4,4'-tiobis(2-terc-butil-5-metilfenol), 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol) y 2,2'-metileno-bis(6-terc-butil-4-metilfenol)], 4-benciloxi-4'-(2-metilglicidiloxi)difenilsulfona, 4,4'-diglicidiloxi-difenilsulfona, 1,4-diglicidiloxibenceno, 2,2'-metileno-bis(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio, derivados de 2-propanol y derivados del ácido salicílico. Habitualmente, estos agentes que estabilizan la imagen se utilizan en una proporción de preferentemente 5 a 1.000 partes en peso, más preferentemente 10 a 500 partes en peso, por 100 partes en peso del precursor del colorante incoloro o de color claro. Cuando la proporción de los agentes que estabilizan la imagen es 5 partes en peso o más, la resistencia a la luz es buena, y la densidad de la coloración es elevada. Cuando la proporción del agente que estabiliza la imagen es más de 1.000 partes en peso, su efecto sobre la resistencia a la luz no está intensificado, y además, tal proporción es económicamente desventajosa.

Los estabilizantes de la luz como ejemplos preferidos de los agentes que proporcionan estabilidad durante el almacenamiento utilizados en la presente invención incluyen, por ejemplo, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-t-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-t-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]benzotriazol, 2-(3',5'-di-t-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-t-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octoxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-t-pentil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-t-butil-2'-hidroxi-5'-octiloxicarboniletifenil)-5-clorobenzotriazol; derivados de 4-hidroxi-, 4-metoxi-, 4-octoxi-, 4-deciloxi-, 4-dodeciloxi-, 4-benciloxi-, 4,2',4'-trihidroxi-, 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi- o 4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxibenzofenona; salicilato de 4-t-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoilresorcinol, bis(4-t-butilbenzoil)resorcinol, 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-t-butilfenilo, 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo; α -ciano- β , β -difenilacrilato de etilo, α -ciano- β , β -difenilacrilato de isooctilo, α -carbometoxi-cinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de metilo y similares; sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), adipato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo); 4,4'-di-octiloxi-oxanilida, 2,2'-dietoxio-xanilida, 2,2'-di-octiloxi-5,5'-di-t-butiloxanilida, 2,2'-di-dodeciloxi-5,5'-di-t-butiloxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxanilida, 2-etoxi-5-t-butil-2'-etoxioxanilida; y 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina. Habitualmente, estos estabilizantes de la luz se utilizan en una proporción de preferentemente 5 a 1.000 partes en peso, más preferentemente 10 a 500 partes en peso, por 100 partes en peso del precursor del colorante incoloro o de color claro. Cuando la proporción de los estabilizantes de la luz es 5 partes en peso o más, la resistencia a la luz es buena, y la densidad de la coloración es elevada. Cuando la proporción de los estabilizantes de la luz es más de 1.000 partes en peso, su efecto sobre la resistencia a la luz no está intensificado, y además, tal proporción es económicamente desventajosa.

Los antioxidantes como ejemplos preferidos de los agentes que proporcionan estabilidad durante el almacenamiento utilizados en la presente invención incluyen, por ejemplo, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2-t-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-t-butil-4-etilfenol, 2,6-di-t-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-t-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclo-pentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-dinonil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butil-4-metoxi-

metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-undeca-1'-il)-fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-heptadeca-1'-il)-fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-trideca-1'-il)-fenol, y sus mezclas; 2,4-di-octiltiometil-6-t-butilfenol, 2,4-di-octiltiometil-6-metilfenol, 2,4-di-octiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodecil-tiometil-4-nonilfenol, y sus mezclas; 2,6-di-t-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,5-di-t-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxi-fenol, 2,6-di-t-butilhidroquinona, 2,5-di-t-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-t-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo), y sus mezclas; 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)-isocianurato, 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, 2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)-isocianurato; 2,2'-metilbis(6-t-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-t-butil-4-etilfenol), 2,2'-etilidobis(4,6-di-t-butilfenol), 2,2'-etilidobis(6-t-butil-4-isobutilfenol), 4,4'-metilbis(2,6-di-t-butil-fenol), 4,4'-metilbis(6-t-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-t-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, bis[3,3'-bis(3'-t-butil-4'-hidroxi-fenil)butirato] de etilenglicol; 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-fenol. Habitualmente, estos antioxidantes se utilizan en una proporción de preferentemente 5 a 1.000 partes en peso, más preferentemente 10 a 500 partes en peso, por 100 partes en peso del precursor del colorante incoloro o de color claro. Cuando la proporción de los antioxidantes es 5 partes en peso o más, la resistencia a la luz es buena, y la densidad de la coloración es elevada. Cuando la proporción de los antioxidantes es más de 1.000 partes en peso, su efecto sobre la resistencia a la luz no está intensificado, y además, tal proporción es económicamente desventajosa.

La composición productora de color de la presente invención puede prepararse en un material de grabación termosensible formando una capa de la composición productora de color sobre algún sustrato por un método tal como recubrimiento. La estructura del material de grabación varía dependiendo del tipo del material de grabación.

Cuando se utiliza la composición productora de color en un material de grabación sensible al calor, se forma sobre un sustrato una capa de grabación sensible al calor que puede producir un color al calentar. En particular, el compuesto de urea-uretano mencionado anteriormente, el precursor del colorante incoloro o de color claro mencionado anteriormente, tal como un leucocolorante, y el material fusible por calor descrito en adelante en la presente memoria, deberían aplicarse sobre un sustrato, cada uno en forma de una dispersión junto con otros componentes necesarios para formar una capa de grabación sensible al calor. La dispersión se prepara moliendo finamente uno o más compuestos como cada uno de los componentes descritos anteriormente, con un molino de arena o similar en una disolución acuosa que contiene un compuesto con capacidad dispersante, tal como un polímero soluble en agua o un tensioactivo. El tamaño de partículas de cada una de las dispersiones obtenidas de este modo se ajusta preferentemente entre 0,1 y 10 μm , en particular, a aproximadamente 1 μm . Los ejemplos específicos del compuesto con capacidad dispersante que pueden utilizarse en la presente invención son polímeros solubles en agua tales como poli(vinil alcohol)es, poli(vinil alcohol)es modificados con ácido carboxílico, poli(vinil alcohol)es modificados con ácido sulfónico, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa; tensioactivos aniónicos tales como naftalensulfonatos condensados, sales de éster del ácido sulfúrico con éter alquílico de polioxietileno (por ejemplo, sulfatos sódicos del éter laurílico de polioxietileno, sulfatos sódicos del éter alquílico de polioxietileno y sulfatos sódicos del éter alquilfenílico de polioxietileno), sal sódica del éster del ácido dialquilsulfosuccínico, alquifosfatos (por ejemplo alquifosfatos de dietanolamina y alquifosfatos de potasio), polímeros a base de ácido carboxílico de especialidad; tensioactivos no iónicos tales como éteres alquílicos de polioxietileno, éteres fenilalquílicos de polioxietileno, ésteres de ácido graso con polioxietilensorbitán, monoglicéridos de ácidos grasos, ésteres de ácido graso con polietilenglicol; y tensioactivos catiónicos tales como dicianamidopoliaminas, sales de aminas terciarias, sales de amonio cuaternario. De éstos, se prefieren especialmente los alcoholes polivinílicos, alcoholes polivinílicos modificados con ácido carboxílico, alcoholes polivinílicos modificados con ácido sulfónico, y metilcelulosa. Los compuestos ilustrados como ejemplos anteriormente pueden utilizarse solos o como una mezcla de los mismos.

Cuando el revelador de tipo compuesto de urea-uretano según la presente invención se utiliza en un material de grabación sensible al calor, el ajuste del tamaño medio de partículas del revelador de tipo compuesto de urea-uretano hasta no más de 5 μm y no menos de 0,05 μm hace posible obtener un material de grabación sensible al calor que tiene una suficiente sensibilidad al revelado del color, da una imagen de color revelada impresa muy estable, y tiene una buena resistencia al plastificante. El tamaño medio de partículas es más preferentemente no mayor que 3 μm y no menor que 0,1 μm . Cuando el tamaño medio de partículas es menor que 0,05 μm , se deteriora la capacidad de conservación de la superficie del material de grabación original frente a los plastificantes. Por otro lado, cuando el tamaño medio de partículas es mayor que 5 μm , disminuye la sensibilidad del material de grabación sensible al calor.

Particularmente cuando el compuesto de urea-uretano se somete a molienda en húmedo en un medio acuoso, la temperatura del medio acuoso es preferentemente 60°C o menor. En el momento de la molienda, el revelador de tipo compuesto de urea-uretano entra en contacto con agua, de manera que se produce la hidrólisis de su grupo o grupos de uretano, dependiendo de las condiciones. Por lo tanto, la sensibilidad de un material de grabación sensible al calor obtenido mediante el uso del revelador de tipo compuesto de urea-uretano tiende a disminuir.

Particularmente cuando la temperatura del medio en la molienda es mayor que 60°C, la sensibilidad disminuye notablemente. La temperatura del medio en la molienda es más preferiblemente 40°C o menor.

Además, cuando el revelador de tipo compuesto de urea-uretano se muele, preferiblemente se muele en un intervalo de pH neutro de 5 a 10. Cuando el pH en la molienda es menor que 5, el pigmento inorgánico y similares se descomponen en la producción de un líquido de recubrimiento sensible al calor, de manera que la sensibilidad tiende a disminuir. Por otro lado, cuando el pH es mayor que 10, el revelador de tipo compuesto de urea-uretano se hidroliza, de manera que la sensibilidad disminuye en algunos casos. Los ejemplos específicos de agente dispersante utilizable para preparar una dispersión del revelador de tipo compuesto de urea-uretano mediante molienda en la presente invención son polímeros solubles en agua tales como poli(vinil alcohol)es, poli(vinil alcohol)es modificados con ácido carboxílico, poli(vinil alcohol)es modificados con ácido sulfónico, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa; tensioactivos aniónicos tales como naftalensulfonatos condensados, sales de éster del ácido sulfúrico con éter alquílico de polioxietileno (por ejemplo, sulfatos sódicos del éter laurílico de polioxietileno), sulfatos sódicos del éter alquílico de polioxietileno y sulfatos sódicos del éter alquilfenílico de polioxietileno), sal sódica del éster del ácido dialquilsulfosuccínico, alquifosfatos (por ejemplo alquifosfatos de dietanolamina y alquifosfatos de potasio), polímeros a base de ácido carboxílico de especialidad; tensioactivos no iónicos tales como éteres fenilalquílicos de polioxietileno, ésteres de ácido graso con polioxietilensorbitán, monoglicéridos de ácidos grasos, ésteres de ácido graso con polietilenglicol; y tensioactivos catiónicos tales como dicianamidopoliaminas, sales de aminas terciarias, sales de amonio cuaternario. De éstos, los polímeros solubles en agua y los tensioactivos aniónicos son especialmente preferidos debido a que hacen posible obtener un material de grabación sensible al calor que tiene una sensibilidad elevada independientemente de las condiciones de dispersión del revelador de tipo compuesto de urea-uretano, y tiene una capacidad de conservación mejorada de la superficie del material de grabación original frente a plastificantes, independientemente del tamaño medio de partículas del revelador de tipo compuesto de urea-uretano. Los poli(vinil alcohol)es, poli(vinil alcohol)es modificados, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, naftalenosulfonato de sodio condensado, sales amónicas de ácidos policarboxílicos, copolímeros de bajo peso molecular solubles en agua, y sulfosuccinato de 2-etilhexilo son más preferibles. De éstos, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, naftalenosulfonato de sodio condensado, y copolímeros de bajo peso molecular solubles en agua son todavía más preferidos, y la hidroxipropilmetilcelulosa resulta lo más preferido. Los agentes de dispersión ejemplificados anteriormente se pueden utilizar de forma individual o como una mezcla de los mismos.

Como agente de dispersión utilizable para preparar una dispersión del precursor del colorante incoloro o de color claro mediante molienda en la presente invención, se pueden utilizar los mismos compuestos que los utilizados como agente de dispersión para dispersar el revelador de tipo compuesto de urea-uretano. De tales compuestos, los polímeros solubles en agua, los tensioactivos aniónicos y los agentes de dispersión mixtos de estos dos tipos de compuestos son especialmente preferidos para mejorar la sensibilidad de un material de grabación sensible al calor, la capacidad de conservación de la superficie del material de grabación original frente a plastificantes. Los agentes de dispersión mixtos que consisten en metilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa como polímero soluble en agua y un sulfato de éter alquílico de polioxietileno o 2-etilhexilsulfosuccinato de sodio como agente aniónico son más preferidos. Un agente de dispersión mixto de hidroxipropilmetilcelulosa y 2-etilhexilsulfosuccinato de sodio es el más preferido.

El pH de un líquido de recubrimiento que contiene el compuesto urea-uretano y el precursor del colorante incoloro o de color claro es preferentemente de 5 a 12.

La capa de grabación sensible al calor puede contener, además de los componentes descritos anteriormente, pigmentos tales como tierra de diatomeas, talco, caolín, caolín calcinado, carbonato cálcico, carbonato de magnesio, óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de silicio, hidróxido de aluminio, resina de urea-formaldehído. Además, la capa de grabación sensible al calor puede contener, si es necesario, sales metálicas de ácidos grasos superiores, tales como estearato de cinc, estearato de calcio; y ceras tales como parafina, parafina oxidada, polietilenos, polietilenos oxidados, estearamida, cera de ricino, con el fin de, por ejemplo, evitar el desgaste de un cabezal y que se pegue. Si es necesario, la capa de grabación sensible al calor puede contener también agentes dispersantes tales como dioctilsulfosuccinato sódico; absorbentes ultravioleta de tipo benzofenona, de tipo bentotriazol; tensioactivos; colorantes fluorescentes.

Como aglutinante utilizable para formar la capa de grabación sensible al calor, pueden mencionarse, por ejemplo, aglutinantes solubles en agua, tales como almidones, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, gelatina, caseína, poli(vinil alcohol)es, poli(vinil alcohol)es modificados, poli(acrilato)s de sodio, copolímeros de acrilamida-éster acrílico, terpolímeros de acrilamida-éster acrílico-ácido metacrílico, sales alcalinas de copolímeros de estireno-anhídrido maleico, sales alcalinas de copolímeros de etileno-anhídrido maleico; y aglutinantes insolubles en agua de tipo látex de copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de acrilato de metilo-butadieno, etc.

Como sustrato para la capa de grabación sensible al calor, se utiliza principalmente papel, aunque pueden utilizarse, además del papel, cualquiera de los diversos tejidos tejidos, tejidos no tejidos, películas de resina sintética, papeles laminados, papeles sintéticos, hojas metálicas, y hojas de material compuesto obtenidas combinando dos o más de

ellos, dependiendo de su finalidad. El peso base del sustrato es preferiblemente 40 g/m² a 200 g/m². El sustrato es preferiblemente excelente en suavidad y planaridad superficiales, debido a que se desea que un material de grabación sensible al calor obtenido mediante la utilización del sustrato tenga una planaridad tan alta como sea posible. Por lo tanto, el sustrato se somete preferiblemente a un tratamiento de la superficie aplicando calor y presión por medio de cualquier máquina de calandrado, calandrado suave y supercalandrado.

El pH de la superficie del sustrato es preferentemente 3 a 9, más preferentemente 5 a 9, todavía más preferentemente 6 a 8. Cuando el pH de la superficie del sustrato es menor que 3, tiende a producirse un velo. Cuando el pH de la superficie del sustrato es mayor que 12, el revelador de tipo compuesto de urea-uretano se descompone, de manera que en algunos casos disminuye la densidad de la coloración.

La capa de grabación sensible al calor puede estar compuesta de una sola capa o de dos o más capas. La capa de grabación sensible al calor puede tener, por ejemplo, una estructura de múltiples capas formada incorporando cada componente productor de color en una capa. Se puede formar una capa protectora compuesta de una sola capa o de dos o más capas sobre la capa de grabación sensible al calor, y también se puede formar una capa intermedia compuesta de una sola capa o de dos o más capas entre el sustrato y la capa de grabación sensible al calor. La capa de grabación sensible al calor puede obtenerse mezclando dispersiones acuosas preparadas moliendo finamente cada componente productor de color, o cualquier otro componente, con un aglutinante, aplicando la mezcla resultante al sustrato, y secando la mezcla. La cantidad de recubrimiento de este líquido de recubrimiento es preferentemente 1 a 15 g/m² cuando el líquido de recubrimiento está en estado seco.

Cuando la composición productora de color de la presente invención se utiliza en un material de grabación sensible al calor, puede incorporarse un material fusible por calor en la composición productora de color, con objeto de mejorar la sensibilidad. El material fusible por calor es preferentemente el que tiene un punto de fusión de 60°C a 180°C, en particular, aquel que tiene un punto de fusión de 80°C a 140°C. El material fusible por calor incluye, por ejemplo, p-benciloxibenzoato de bencilo, estearamida o su producto emulsionado, palmitamida, N-metilolestearamida, éter β-naftil bencilico, N-estearilurea, N,N'-diestearilurea, β-naftoato de fenilo, 1-hidroxi-2-naftotato de fenilo, éter de β-naftol (p-metilbencilo), 1,4-dimetoxinaftaleno, 1-metoxi-4-benciloxinaftaleno, N-estearoilurea, p-bencilbifenilo, 1,2-di(m-metilfenoxi)etano, 1-fenoxi-2-(4-clorofenoxi)etano, éter fenílico de 1,4-butanodiol, tereftalato de dimetilo, m-terfenilo, oxalato de dibencilo y oxalato de (p-clorobencilo).

Además, como el material fusible por calor, resultan preferidos 4,4'-dimetoxibenzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-difluorobenzofenona, difenilsulfona, 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-difluorodifenilsulfona, disulfuro de 4,4'-diclorodifenilo, difenilamina, 2-metil-4-metoxidifenilamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, 1-(N-fenilamino)-naftaleno, bencilo, 1,3-difenil-1,3-propanodiona, ya que son muy eficaces mejorando la sensibilidad.

Como el material fusible por calor, también se pueden usar

4-hidroxibenzoato de bencilo, 4-(benciloxi)fenol, 2,4-dihidroxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 2, 2-bis(4-hidroxi-fenil)propano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, bis (3-metil-4-hidroxifenil)sulfona, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfona, 3,4-dihidroxifenil-4'-metilfenilsulfona, sulfuro de bis(2-metil-3-terc-butil-4-

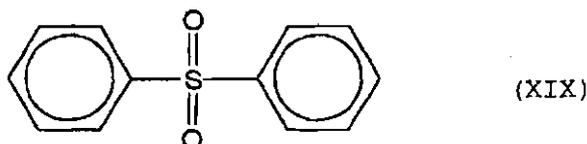
hidroxifenilo), éter 4,4'-dihidroxidifenílico, 4,4'-tiodifenol, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 3,3'-dihidroxidifenilamina, sulfuro de bis(4-hidroxi-3-metilfenilo), 4-hidroxi-4'-isopropoxidifenilsulfona, 4,4'-tiobisbencenotiol, salicilanilida, 4,4'-diamino-3,3'-dietildifenilmetano, 4,4'-diaminobenzanilida, 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-tiodianilina, 2,2'-ditiodianilina, 4,4'-ditiodianilina, éter 4,4'-diamino-difenílico, éter 3,3'-diaminodifenílico, éter 3,4'-diaminodifenílico, 4,4'-diaminodifenilmetano, 3,4'-diaminodifenilmetano, bis(3-amino-4-cloro-fenil)sulfona, bis(3,4-diaminofenil)sulfona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminodifenilsulfona, 3,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilamina, 3,3'-diaminobenzofenona, 4,4'-diaminobenzofenona, o-cloroanilida acetoacética, anilida acetoacética, o-toluidida acetoacética, p-toluidida acetoacética, o-anisidida acetoacética, m-xilidida acetoacética y p-acetotoluidida.

De éstos, se utilizan preferiblemente difenilsulfona, oxalato de di-p-metilbencilo, bencilo, éter β-naftilbencilico, p-bencil-bifenilo, 1,2-di(m-metilfenoxi)etano, 1,2-difenoxi-metilbenceno, m-terfenilo y estearamida.

Además, la utilización de un material fusible por calor de la siguiente fórmula estructural (XVIII), entre los materiales fusibles por calor ejemplificados anteriormente, en un material de grabación sensible al calor, es notablemente eficaz a la hora de incrementar la sensibilidad del material de grabación y mejorar la resistencia al plastificante de una parte de impresión y la resistencia al calor de la superficie del material de grabación original. Los materiales fusibles por calor representados por la fórmula estructural (XIX) mostrados más abajo son especialmente preferidos.



5 en la que Y es cualquiera de $-\text{SO}_2-$, $-(\text{S})_n-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{COCO}-$, $-\text{CO}_3-$, $-\text{COCH}_2\text{CO}-$, $-\text{COOCH}_2-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{OCH}_2-$ y $-\text{NH}-$, n es 1 ó 2, y el átomo o átomos de hidrógeno de cada anillo bencénico se pueden sustituir por un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo nitroso, un grupo nitrilo, un grupo isocianato, un grupo isotiocianato, un grupo mercapto, un grupo sulfamoilo, un grupo sulfona, un grupo amino, un resto de compuesto aromático, un resto de compuesto alifático o un resto de compuesto heterocíclico.



10 en la que el átomo o átomos de hidrógeno de cada anillo bencénico pueden estar sustituidos por un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo nitroso, un grupo nitrilo, un grupo isocianato, un grupo isotiocianato, un grupo mercapto, un grupo sulfamoilo, un grupo sulfona, un grupo amino, un resto de compuesto aromático, un resto de compuesto alifático o un resto de compuesto heterocíclico.

15 Los materiales fusibles por calor ejemplificados anteriormente se pueden utilizar de forma individual o como una mezcla de los mismos. Para lograr una respuesta térmica suficiente, el material fusible por calor se utiliza en una proporción de preferentemente 10 a 300 partes en peso, más preferentemente 20 a 250 partes en peso, por 100 partes en peso del precursor del colorante incoloro o de color claro.

20 Como agente dispersante utilizable para preparar una dispersión del material fusible por calor mediante molienda en la presente invención, se pueden utilizar los mismos compuestos que los utilizados como el agente dispersante para dispersar el revelador de tipo compuesto de urea-uretano. De tales compuestos, los polímeros solubles en agua y los tensioactivos aniónicos son especialmente preferidos para mejorar un material de grabación sensible al calor con respecto a la capacidad de conservación de la superficie del material de grabación original frente a plastificantes. Los poli(vinil alcohol)es, poli(vinil alcohol)es modificados, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, naftalenosulfonato de sodio condensado, sales amónicas de ácidos policarboxílicos, copolímeros de bajo peso molecular solubles en agua y 2-etilhexilsulfosuccinato de sodio son más preferidos. De éstos, los poli(vinil alcohol)es modificados, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, naftalenosulfonato de sodio condensado, sales amónicas de ácidos policarboxílicos son todavía más preferidos, e hidroxipropilmetilcelulosa es lo más preferible. Los agentes dispersantes ejemplificados anteriormente se pueden utilizar individualmente o como una mezcla de los mismos.

35 Cuando se muele el revelador de tipo compuesto de urea-uretano, la molienda fina del revelador junto con el material fusible por calor mencionado anteriormente (comolienda) mejora adicionalmente la sensibilidad y resistencia al plastificante de un material de grabación sensible al calor en comparación con la molienda fina de cada compuesto seguido del mezclamiento de los compuestos molidos. No está completamente clara la razón por la que se obtienen estos efectos.

40 Además, la resistencia a la humedad de la parte no impresa (la superficie original) de un material de grabación sensible al calor se puede mejorar usando al menos un agente dispersante para el revelador de tipo compuesto de urea-uretano, seleccionado de metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, naftaleno sulfonato de sodio condensado, y copolímeros de bajo peso molecular solubles en agua, y al menos un agente dispersante para el material fusible por calor seleccionado de poli(vinil alcohol)es modificados, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, naftalenosulfonato de sodio condensado, y sales amónicas de ácidos policarboxílicos.

45 La composición productora de color de la presente invención se puede utilizar en diversos materiales de grabación sensibles al calor, y es especialmente adecuada para materiales de grabación magnéticos sensibles al calor, etiquetas para grabación sensible al calor, materiales de grabación sensibles al calor multicoloreados, y materiales de grabación sensibles al calor para el marcado por láser.

50 Cuando la composición productora de color de la presente invención se usa en un material de grabación magnético sensible al calor, el material de grabación está preferentemente en la siguiente forma: una capa de grabación sensible al calor que contiene el revelador de tipo compuesto de urea-uretano se forma sobre un lado de un sustrato, y sobre el otro lado se forma una capa de grabación magnética.

55

La capa de grabación magnética del material de grabación magnético sensible al calor se forma recubriendo un sustrato con un material de recubrimiento preparado dispersando uniformemente polvo ferromagnético tal como ferrita de bario, ferrita de estroncio, $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_2$ o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_2$, en un aglutinante acuoso tal como una resina de emulsión acuosa, y secando el sustrato recubierto. En este caso, dependiendo del objetivo, se pueden añadir diversos aditivos tales como agentes antiestáticos (por ejemplo grafito de carbono), lubricantes (por ejemplo cera), pigmentos coloreados para el ajuste del tono, flexibilizantes de la película de recubrimiento [por ejemplo poli(óxido(s) de etileno)].

El material de grabación magnético sensible al calor de la presente invención es adecuado como materiales de grabación magnéticos sensibles al calor usados como billetes de ferrocarril, billetes, tarjetas de prepago.

Cuando la composición productora de color de la presente invención se usa en una etiqueta para la grabación sensible al calor, la etiqueta está preferentemente en la siguiente forma: en un lado de un sustrato se forma una capa de grabación sensible al calor que contiene el revelador de tipo compuesto de urea-uretano, y en el otro lado se forma una capa adhesiva.

La capa adhesiva de este material de grabación sensible al calor está compuesta principalmente de un adhesivo sensible a la presión. El adhesivo sensible a la presión incluye, por ejemplo, adhesivos de tipo emulsión a base de caucho sintético, adhesivos de tipo emulsión acrílica, adhesivos de tipo disolvente a base de caucho natural, adhesivos de tipo disolvente acrílico, y adhesivos de tipo disolvente a base de silicio. De estos, los adhesivos de tipo emulsión acrílica son especialmente preferidos.

Cuando se forma, si es necesario, una capa de lado posterior (una capa de recubrimiento posterior) entre la capa adhesiva y el sustrato en la etiqueta para la grabación sensible al calor producida mediante un procedimiento según la presente invención, es posible eliminar el rizado, prevenir la carga electrostática y ajustar el coeficiente de fricción en la etiqueta para la grabación sensible al calor. Como los componentes de un líquido de recubrimiento para la capa del lado posterior y un método de recubrimiento para el líquido de recubrimiento, se pueden utilizar los mismos componentes y el mismo método que en la formación de la capa de grabación sensible al calor. La extensión en seco del líquido de recubrimiento oscila preferiblemente de 0,2 a 10,0 g/m^2 .

El orden de recubrimiento en la producción de la etiqueta para la grabación sensible al calor no está particularmente limitado. Por ejemplo, se puede utilizar cualquiera de los siguientes órdenes: la capa de grabación sensible al calor se forma en un lado del sustrato y después, en el otro lado, se forma la capa de recubrimiento posterior, después de lo cual se forma sobre la capa de recubrimiento trasera la capa adhesiva; o la capa de recubrimiento trasera se forma en un lado del sustrato y después, en el otro lado, se forma la capa de grabación sensible al calor, tras lo cual se forma sobre la capa de recubrimiento posterior la capa adhesiva.

En cuanto a un método para formar la capa adhesiva sobre la capa de recubrimiento posterior, se puede aplicar directamente un líquido para formar la capa adhesiva sobre la capa de recubrimiento posterior y se puede secar, o se puede adherir un material obtenido aplicando previamente un líquido para formar la capa adhesiva, sobre papel de liberación, al lado de la capa de recubrimiento trasera de un material de grabación sensible al calor que no tiene capa adhesiva formada sobre él.

Además, la respuesta térmica se puede mejorar formando una capa intermedia compuesta de una única capa o de dos o más capas, entre la capa de grabación sensible al calor y el sustrato. La capa intermedia está compuesta principalmente de un pigmento orgánico o inorgánico, partículas huecas, y un aglutinante acuoso tal como un polímero soluble en agua o un látex. Como el pigmento orgánico o inorgánico y el aglutinante acuoso, se pueden usar el mismo pigmento orgánico o inorgánico y el aglutinante acuoso como se usaron en la capa de grabación sensible al calor. El método para formar la capa intermedia no está particularmente limitado. Como este método, se puede adoptar el mismo método que el método para formar la capa de grabación sensible al calor. La extensión en seco para formar la capa intermedia oscila preferentemente de 2,0 a 15,0 g/m^2 .

Cuando la composición productora de color de la presente invención se usa en un material de grabación sensible al calor multicolor, este material de grabación está preferiblemente en la siguiente forma: al menos se forman dos capas de grabación sensible al calor sobre un lado de un sustrato, y al menos una de dichas capas de grabación sensible al calor contiene el revelador de tipo compuesto de urea-uretano.

Como sustrato usado, se puede usar papel sintético producido amasando una resina poliolefínica y un pigmento inorgánico blanco con calor, extruyendo el producto amasado a través de una matriz, estirando el producto extruido en la dirección longitudinal, laminando una o dos películas realizadas en una resina poliolefínica y un pigmento inorgánico blanco sobre cada lado del producto estirado, y estirando el conjunto resultante en la dirección transversal para hacerlo semitransparente u opaco; películas obtenidas amasando una de o una mezcla de dos o más resinas termoplásticas tales como polietilenos, polipropilenos, resinas de copolímero de etileno-acetato de vinilo, poli(cloruro(s) de vinilo), poliestirenos, poliésteres con calor, extruyendo el producto amasado a través de una matriz, y estirando después biaxialmente el producto amasado; películas opacas obtenidas mezclando un pigmento inorgánico blanco con cualquiera de las resinas ejemplificadas anteriormente, seguido del estiramiento biaxial; y

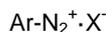
5 sustratos producidos a partir de fibra de pulpa, tal como papel sin madera, papel de uso medio, papel glaseado de máquina, papel regenerado, papel recubierto. Los sustratos realizados en fibra de pulpa se recubren preferiblemente con una capa sensible al calor tras la formación previa de una capa para el recubrimiento a fin de mejorar la uniformidad de la imagen.

10 La capa productora de color sensible al calor según la presente invención comprende, como constituyentes principales, un adhesivo y una composición productora de color capaz de provocar una reacción de revelado del color debido al contacto de los materiales entre sí por el calor. Los ejemplos específicos de la composición productora de color son combinaciones de un precursor del colorante incoloro o de color claro y el revelador de tipo urea-uretano mencionado anteriormente capaz de permitir que dicho precursor del colorante revele un color, al calentarlo, y combinaciones de un diazocompuesto y un acoplador capaz de revelar un color mediante su reacción con un diazocompuesto. Si es necesario, se pueden incorporar en la composición productora de color agentes de reticulación, pigmentos y materiales fundibles por calor. Habitualmente, la cantidad de recubrimiento de la capa productora de color sensible al calor es preferiblemente 3 a 15 g/m² desde el punto de vista de la sensibilidad del revelado del color y de la densidad de la coloración.

15 Como colorante revelador del color, se usa el precursor de colorante incoloro o de color claro ya descrito, que puede revelar un color cuando se hace reaccionar con el revelador de tipo compuesto de urea-uretano con calor.

20 Por otro lado, en la capa de grabación sensible al calor que comprende como sus constituyentes principales un diazocompuesto y un acoplador capaz de revelar un color mediante su reacción con dicho diazocompuesto, estos compuestos son un diazocompuesto que se puede descomponer por la luz bien conocido y un acoplador capaz de formar un pigmento mediante su reacción con dicho diazocompuesto. Si es necesario, se puede añadir un material básico a fin de acelerar la reacción del diazocompuesto con el acoplador. El acoplador y el material básico se usan preferiblemente como una mezcla de los mismos en proporciones de 10 a 1.000 partes en peso y 10 a 2.000 partes en peso, respectivamente, por 100 partes en peso del diazocompuesto.

25 La expresión "diazocompuesto que se puede descomponer por la luz", como se usa en la presente memoria, significa un material fotosensible de tipo diazo que puede formar un pigmento mediante su reacción con un componente de acoplamiento al calentarlo, tal como una sal de diazonio, compuesto de diazosulfonato, compuesto de diazoamino o compuesto de quinonadiazida. La sal de diazonio se refiere a un compuesto representado por la fórmula general:



en la que Ar es una porción aromática, N₂⁺ es un grupo diazonio, y X⁻ es un contraión. Tales compuestos tienen diversas longitudes de onda de absorción máxima, dependiendo de las posiciones y tipos de sustituyentes de la porción Ar.

40 Los ejemplos específicos del compuesto de diazonio utilizado en la presente invención son 4-dimetilamino-benzenodiazonio, 4-dietilaminobenzenodiazonio, 4-dipropilaminobenzenodiazonio, 4-metilbencilamino-benzenodiazonio, 4-dibencilaminobenzenodiazonio, 4-etilhidroxietilaminobenzenodiazonio, 4-dietilamino-2-metoxibenzenodiazonio, 4-dimetil-3-metilbencenodiazonio, 4-benzoilamino-2,5-dietoxibenzenodiazonio, 4-morfolinobenzenodiazonio, 4-morfolino-2,5-dietoxibenzenodiazonio, 4-morfolino-2,5-dibutoxibenzenodiazonio, 4-anilino-benzenodiazonio, 4-toluilmercapto-2,5-dietoxibenzenodiazonio, 4-(N,N-dioctilcarbamoil)benzenodiazonio, 2-octadeciloxi-benzenodiazonio, 4-(4-terc-octilfenoxi)benzenodiazonio, 4-(2,4-di-terc-amilfenoxi)benzenodiazonio, 2-(4-terc-octilfenoxi)benzenodiazonio, 5-cloro-2-(4-terc-octilfenoxi)benzenodiazonio, 2,5-bis-octadeciloxibenzenodiazonio, 2,4-bis-octadeciloxi-benzenodiazonio, 4-(N-octil-lauroilamino)benzeno-

50 diazonio. Los ejemplos específicos del contraión de la sal de diazonio utilizada en la presente invención son Cl⁻, 1/2ZnCl₂⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, B(ph)₄⁻, C_nF_{2n+1}COO⁻ (n es 3 a 9), C_mF_{2m+1}SO₃⁻ (m es 2 a 8) y C_kF_{2k+1}(SO₂)₂CH⁻ (k es 1 a 18).

El compuesto de diazosulfonato utilizado en la presente invención es un compuesto representado por la fórmula general:



60 en la que Ar es una porción aromática. Los ejemplos específicos del compuesto de diazosulfonato utilizado en la presente invención son benzenodiazosulfonatos de sodio que tienen uno o más sustituyentes que incluyen 2-metoxi, 2-fenoxi, 2-metoxi-4-fenoxi, 2,4-dimetoxi, 2-metil-4-metoxi, 2,4-dimetilo, 2,4,6-trimetilo, 2,4,6-trimetoxi, 2,4-dimetoxi-5-cloro, 2-metoxi-5-nitro, 2-metoxi-5-acetamido, 2-metoxi-5-N,N-dietilsulfonamido, 2-metoxi-5-N-fenilcarbamoil, 3-metilo, 4-metilo, 4-metoxi, 4-etoxi, 4-fenilo, 4-fenoxi, 4-acetamido; y benzenodiazosulfonatos de sodio que tienen uno o más sustituyentes que incluyen 4-(N-etil-N-bencilamino), 4-(N,N-dimetilamino), 4-(N,N-dietilamino), 4-(N,N-dietilamino)-3-cloro, 4-(N-etilamino)-3-metilo, 4-(N,N-dietilamino)-2-metilo, 4-(N-etil-N-β-hidroxi-etilamino), 4-pirrolidino-3-cloro, 4-pirrolidino-3,5-dicloro, 4-morfolino, 4-morfolino-3-cloro, 4-norfolino-2-metoxi, 4-morfolino-2,5-dietoxi, 4-morfolino-2,5-dibutoxi, 4-(4'-tolilmercapto)-2,5-dibutoxi, 4-(4'-tolilmercapto)-2,5-dietoxi, 4-(4'-

metoxibenzoilamino)-2,5-dibutoxi, 4-difenilamino. Cuando se usa cualquiera de estos compuestos de diazosulfonato, el compuesto de diazosulfonato se activa preferiblemente mediante irradiación de luz antes de la impresión.

5 El compuesto de diazoamino utilizable en la presente invención es un compuesto obtenido acoplado un grupo diazo con dicianodiamida, sarcosina, metiltaurina, ácido N-etilntranílico-5-sulfónico, monoetanolamina, dietanolamina o guanidina.

10 La quinonadiazida utilizada en la presente invención se considera como una sal de diazonio de tipo sal interna desde el punto de vista de la estructura, y es, por ejemplo, o-quinonadiazida u o-naftoquinonadiazida. La quinonadiazida incluye sales, ésteres y compuestos amídicos del ácido 1,2-quinonadiazida-4-sulfónico, ácido 1,2-naftoquinonadiazida-5-sulfónico, ácido 1,2-naftoquinonadiazida-4-sulfónico. Los ejemplos específicos de la quinonadiazida usada en la presente invención son 1,2-quinonadiazida-4-sulfonato de sodio, 1,2-naftoquinonadiazida-5-sulfonato de sodio, 1,2-naftoquinonadiazida-4-sulfonato de sodio, 1,2-naftoquinonadiazida-5-sulfonato de p-cumilfenilo, 1,2-naftoquinonadiazida-4-sulfonato de p-cumilfenilo, 1,2-naftoquinonadiazida-5-sulfonato de metilo, 1,2-naftoquinonadiazida-5-sulfonato de etilo, dimetilamida del ácido 1,2-naftoquinonadiazida-5-sulfónico, ésteres de ácido 1,2-naftoquinonadiazida-5-sulfónico y una resina de novolaca. Además, estos diazocompuestos que se pueden descomponer por la luz se pueden usar de forma individual o en combinación.

20 El acoplador usado en la presente invención es aquel que reacciona con el diazocompuesto para formar un pigmento. Por ejemplo, los acopladores típicos capaces de formar un pigmento amarillo son compuestos que tienen un grupo metileno activado por un grupo carbonilo adyacente a él, y se representan mediante la fórmula $\text{RCOCH}_2\text{CO-R}'$, en la que R es un grupo alquilo o un grupo alilo, y R' es una amina aromática. Los acopladores magenta son, por ejemplo, 1) derivados cianoetílicos de compuestos cíclicos, o 2) compuestos heterocíclicos que tienen metileno activo o cualquier otra porción de acoplamiento en el anillo heterocíclico. Los acopladores magenta incluyen, por ejemplo, compuestos de pirazolona y compuestos de indazolona. Los acopladores de tipo cian incluyen, por ejemplo, fenoles y naftoles.

30 Los ejemplos específicos del acoplador usado en la presente invención son 4-(p-toluenosulfonilamino)- ω -benzoilacetanilida, α -benzoil-o-metoxiacetanilida, 2-cianoacetil-cumarona, 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-p-nitroamino-2-pirazolon-5-ona, resorcina, floroglucina, 2,3-dihidroxinaftaleno, 2,6-dibromo-1,5-dihidroxi-naftaleno, N-(o-acetamidofenil)-1-hidroxi-2-naftoamida. Además, estos acopladores se pueden usar individualmente o en combinación.

35 Para un progreso más suave de la reacción de acoplamiento del diazocompuesto con el acoplador en una atmósfera básica, preferiblemente se incorpora un material básico en la capa productora de color sensible al calor. Como material básico, se usa un material básico ligeramente soluble en agua o insoluble en agua, o un material capaz de producir un álcali al calentarlo. El material básico incluye, por ejemplo, compuestos que contienen nitrógeno, tales como sales amónicas inorgánicas y orgánicas, aminas orgánicas, amidas, urea y tiourea y sus derivados, tiazoles, pirroles, pirimidinas, piperazinas, guanidinas, imidazoles, imidazolininas, triazoles, morfolininas, piperidinas, amidinas, formamidinas, piridinas.

45 Los ejemplos específicos de estos compuestos son triciclohexilamina, tribencilamina, octadodecibencilamina, estearilamina, alilurea, tiourea, metiltiourea, aliltiourea, etilenotiourea, 2-bencilimidazol, 4-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 2-undecilimidazolina, 2,4,5-trifuril-2-imidazolina, 1,2-difenil-4,4-dimetil-2-imidazolina, 2-fenil-2-imidazolina, 1,2,3-trifenilguanidina, 1,2-diciclohexilguanidina, 1,2,3-triciclohexilguanidina, tricloroacetato de guanidina, N,N'-dibencilpiperazina, 4,4'-ditiomorfolina, tricloroacetato de morfolinio, 2-aminobenzotiazol, 2-benzoilhidrazinobenzotiazol. Estos materiales básicos se pueden usar individualmente o en combinación.

50 En la presente invención, la estabilidad durante el almacenamiento se puede mejorar añadiendo un material débilmente ácido, tal como ácido cítrico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido bórico, ácido fosfórico o ácido pirofosfórico a la capa productora de color sensible al calor formada de una combinación del diazocompuesto y el acoplador.

55 Es innecesario decir que los componentes productores de color usados en la presente invención se pueden usar en un estado de dispersión sólida logrado dispersando los componentes en una disolución acuosa de un polímero soluble en agua, seguido del recubrimiento y secado, como en un método convencional adoptado en materiales de grabación sensible al calor. También es posible mejorar la estabilidad del verde encapsulando un formador de color para formar microcápsulas y evitar el contacto del formador de color con un revelador a temperaturas normales utilizando el efecto aislante de las paredes de la cápsula, como se describe en los documentos JP-A-59-190886, JP-A-60-49991, JP-A-61-169281. Las microcápsulas se caracterizan por que permiten que el formador de color y el revelador entren en contacto entre sí sólo durante el calentamiento a cierta temperatura o mayor. La temperatura al comienzo del contacto del formador de color con el revelador se puede controlar escogiendo apropiadamente un material para la pared de la cápsula, un material central para la cápsula, aditivos.

65 Como material para las paredes de las microcápsulas en la presente invención, se mencionan materiales convencionales para la pared de microcápsulas, tales como poliuretanos, poliureas, poliésteres, policarbonatos,

resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina, poliestirenos, copolímeros de estireno-metacrilato, gelatina, poli(vinilpirrolidona)s, poli(alcohol(es) vinílico). Estos polímeros se pueden usar individualmente o en combinación.

En la presente invención, como adhesivo contenido en la capa productora de color sensible al calor, se pueden usar resinas solubles en agua o resinas dispersables en agua. Sin embargo, cuando cualquiera de estas resinas se mezcla con dispersiones del colorante revelable del color y del revelador mencionados anteriormente, respectivamente, la mezcla resultante debería estar libre de coloración, agregación y una viscosidad elevada. Además, una película de recubrimiento formada como capa de grabación sensible al calor debería ser tenaz y no debería tener efecto desensibilizador. El contenido del adhesivo en la capa productora de color sensible al calor es preferiblemente 8 a 20% basado en la cantidad (en términos de sólidos) de la capa productora del color sensible al calor. Un contenido menor que 8% es desventajoso, por cuanto la resistencia de la película de recubrimiento es baja. Un contenido mayor que 20% implica un problema de reducción de la sensibilidad. A fin de mejorar la resistencia al agua de la capa productora de color sensible al calor, se puede usar un agente de reticulación para curar la resina.

En el material de grabación sensible al calor multicolor de la presente invención, la formación de una capa intermedia entre las capas de grabación sensible al calor es eficaz a la hora de mejorar el reparto térmico. La capa intermedia comprende como constituyente principal la misma resina que la resina soluble en agua o dispersable en agua usada como adhesivo en las capas de grabación sensible al calor, y puede comprender además pigmentos, agentes de reticulación. La cantidad de recubrimiento de la capa intermedia es preferiblemente 1,0 a 5,0 g/m². Cuando la cantidad de recubrimiento es menor que 1,0 g/m², no se puede obtener suficiente efecto preventivo sobre la difusión entre las capas de grabación, dando como resultado una calidad deteriorada de la imagen. Cuando la cantidad de recubrimiento es mayor que 5,0 g/m², la sensibilidad disminuye desventajosamente.

Como forma especialmente preferida del material de grabación sensible al calor multicolor de la presente invención, se puede mencionar un material de grabación sensible al calor multicolor en el que dos capas de grabación sensible al calor que tienen diferentes temperaturas de revelado del color, respectivamente, y sufren un revelado del color en diferentes tonos de color, respectivamente, se laminan en un lado de un sustrato, y de estas capas de grabación, la capa de grabación sensible al calor superior contiene un agente usado tanto como revelador como reductor del tono, o un revelador reversible, y la capa de grabación sensible al calor inferior contiene el revelador de tipo compuesto de urea-uretano.

De éstos, el agente usado tanto como revelador como reductor del tono en la capa de grabación sensible al calor superior es un compuesto anfótero que tiene un grupo ácido que tiene una función reveladora del color, y un grupo básico que tiene una función acromatizante, que realiza la función reveladora del color al calentarlo a una temperatura baja y realiza la función acromatizante al calentarlo a una temperatura elevada. Un ejemplo típico del grupo ácido es el grupo hidroxilo fenólico o el grupo carboxilo. Un ejemplo típico del grupo básico es el grupo amino. Aunque el compuesto anfótero puede tener el grupo básico como grupo funcional, preferiblemente tiene el grupo básico como una porción de un compuesto de sal, como en un complejo de un compuesto de ácido fenolcarboxílico y un compuesto de amina. Los ejemplos específicos de tal agente usado tanto como revelador como reductor del tono son los siguientes. El compuesto de ácido fenolcarboxílico que constituye el agente usado tanto como revelador como reductor del tono incluye ácido 2-hidroxibenzoico, ácido 3-hidroxibenzoico, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido 3,5-dihidroxibenzoico, ácido 2,3-dihidroxibenzoico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido 2,5-dihidroxibenzoico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido gálico, ácido bis(4-hidroxi-fenil)acético, ácido 3,3-bis(4-hidroxifenil)propiónico.

El compuesto de amina que forma la sal o sal compleja junto con el compuesto de ácido fenolcarboxílico incluye octilamina, nonilamina, decilamina, laurilamina, tetradecilamina, heptadecilamina, estearilamina, behenilamina, 3-metoxipropilamina, hexametilendiamina.

El revelador reversible es, por ejemplo, un compuesto fenólico o un compuesto de ácido fosfónico, que tiene un grupo de hidrocarburo alifático de 8 o más átomos de carbono. Los ejemplos específicos de tal revelador reversible son aquellos mencionados a continuación. El revelador reversible no está limitado a aquellos mencionados a continuación y se puede usar cualquier revelador reversible en tanto que se comporte como una función reveladora del color al calentarlo a baja temperatura y se comporte como una función acromatizante al calentarlo a temperatura elevada.

El revelador reversible incluye 4-(octadeciltio)fenol, 4-(docociltio)fenol, 4-(octadeciloxi)fenol, 4-(docociloxi)fenol, N-octadecil-4-hidroxibenzamida, 4'-hidroxidocosano-anilida, N-(4-hidroxifenil)-N'-n-octadecilurea, ácido docosilfosfónico. Cuando la grabación se realiza con una impresora térmica usando el material de grabación sensible al calor multicolor de la presente invención, la impresión mediante calentamiento a temperatura baja provoca solamente el revelado del color en la capa productora del color de baja temperatura, y la impresión mediante calentamiento a una temperatura elevada provoca acromatización en la capa productora del color de baja temperatura en una porción de la impresión y provoca solamente el revelado del color en la capa productora del color de temperatura elevada.

5 La utilización del compuesto de urea-uretano hace posible obtener un artículo para el marcado por láser que es suficiente en densidad de coloración y da una imagen de color revelado impresa muy estable de manera que la imagen apenas se decolora o se debilita incluso por grasas y aceite, sustancias químicas, huellas dactilares. Por lo tanto, la utilización es especialmente ventajosa desde el punto de vista de la conservación a largo plazo de grabaciones.

La capa de grabación sensible al calor del artículo para el marcado por láser de la presente invención contiene preferentemente un agente que mejora la sensibilidad de la grabación.

10 Como agente que mejora la sensibilidad de la grabación utilizable en la presente memoria, se usan compuestos capaces de absorber haces de láser usados para irradiación. Sus ejemplos específicos son diversos compuestos inorgánicos, tales como hidróxido de aluminio, wollastonita, bentonita, micas (por ejemplo muscovita y flogopita), silicato de calcio, talco, caolín, arcilla, y minerales de silicato (por ejemplo foyaíta, hornblenda y albita). Son especialmente preferibles hidróxido de aluminio, muscovita, wollastonita y caolín. Estos compuestos inorgánicos se pueden usar de forma individual o como una mezcla de los mismos.

15 Las proporciones del precursor del colorante incoloro o de color claro y del agente que mejora la sensibilidad de la grabación usados en la capa de grabación sensible al calor en la presente invención no están particularmente limitadas, y se pueden seleccionar apropiadamente dependiendo de los tipos del precursor del color y del agente que mejora la sensibilidad de la grabación utilizados. Habitualmente, el agente que mejora la sensibilidad de la grabación se puede usar en una proporción de 10 a 5.000 partes en peso, preferiblemente 100 a 2.000 partes en peso, por 100 partes en peso del formador de color.

20 Los contenidos del precursor del colorante, del revelador de tipo compuesto de urea-uretano y del agente que mejora la sensibilidad de la grabación en la capa de grabación sensible al calor se pueden ajustar según lo siguiente: basándose en el peso total (en términos de sólidos) de dicha capa, el contenido del precursor del colorante oscila de 5 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 25% en peso, el contenido del revelador de tipo compuesto de urea-uretano oscila de 10 a 60% en peso, preferiblemente de 20 a 50% en peso, y el contenido del agente que mejora la sensibilidad de la grabación oscila de 5 a 40% en peso, preferiblemente de 10 a 30% en peso.

25 La incorporación también de un revelador ácido en la capa de grabación sensible al calor del artículo para el marcado por láser de la presente invención mejora la sensibilidad y permite que el artículo para el marcado por láser produzca un color brillante. Como revelador ácido, se usan los materiales aceptores de electrones convencionales ejemplificados anteriormente.

30 Para mejorar adicionalmente la sensibilidad del artículo para el marcado por láser de la presente invención, se puede incorporar un material fundible por calor en la capa de grabación sensible al calor. El material fundible por calor es preferiblemente el que tiene un punto de fusión de 60°C a 180°C, en particular 80°C a 140°C.

35 La composición de marcado productora de color se puede obtener usando el precursor del colorante incoloro o de color claro, el revelador de tipo compuesto de urea-uretano, el agente que mejora la sensibilidad de la grabación y el aglutinante acuoso y el agua como constituyentes esenciales, mencionados anteriormente, y mezclando diversos auxiliares con ellos si es necesario.

40 El agua usada en la composición de marcado productora de color tiene un pH en un intervalo de 5 a 12, preferiblemente 6 a 9. Cuando el pH es menor que 5, se provoca velo. Cuando el pH es mayor que 12, es probable que haya influencias indeseables tales como pérdida de la capacidad de revelado del color del revelador de tipo compuesto de urea-uretano. El agua se puede usar en mezcla con un disolvente orgánico soluble en agua, tal como metanol o etanol.

45 Además de los constituyentes esenciales descritos anteriormente, se pueden incorporar, si es necesario, diversos auxiliares en la composición de marcado productora de color usada en la presente invención, a fin de, por ejemplo, facilitar la aplicación de la composición sobre un sustrato. Los diversos auxiliares incluyen, por ejemplo, agentes dispersantes (por ejemplo, dioctilsulfosuccinato de sodio, dodecibencenosulfonato de sodio, sal sódica del éster del ácido sulfúrico con alcohol laurílico, y sales metálicas de ácidos grasos), agentes opacificantes (por ejemplo óxido de titanio), agentes desespumantes, modificadores de la viscosidad, colorantes fluorescentes, y agentes colorantes.

50 Un sustrato sobre el que se imprime (aplica) la composición de marcado productora de color usada en la presente invención no está particularmente limitado en tanto que requiera el marcado. Como sustrato, se pueden mencionar, por ejemplo, las porciones predeterminadas de recipientes de alimentos, materiales de envasado y partes electrónicas, y artículos (por ejemplo sustratos para etiqueta) para unirlos a ellos. Como sustrato para etiqueta, se usan apropiadamente, dependiendo de su fin, papeles (por ejemplo papel y papel sintético), películas de resinas sintéticas, plásticos, papel metalizado y papel sintético, películas metalizadas, metales, madera.

55 La composición de marcado productora de color se prepara, por ejemplo, según lo siguiente. El aglutinante se disuelve o dispersa en agua o en un disolvente compuesto principalmente de agua. Entre el formador de color, el

revelador y el agente que mejora la sensibilidad de la grabación, componentes que deberían dispersarse en agua o en un disolvente compuesto principalmente de agua, se tratan juntos o individualmente en agua o en un disolvente acuoso, que contiene un agente dispersante tal como un poli(alcohol vinílico), usando una máquina de dispersión tal como un molino de bolas, molino o triturador de arena, con lo que se preparan una o más dispersiones. El tamaño medio de partículas de cada componente después de la operación de dispersión es habitualmente de aproximadamente 2 μ o menos, preferentemente de aproximadamente 1 μ o menos. Después, el aglutinante y la dispersión o dispersiones se mezclan para obtener la composición de marcado productora de color de la presente invención. El contenido de sólidos de dicha composición de marcado productora de color es 20 a 70% en peso, preferentemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 65% en peso.

La composición de marcado productora de color se puede aplicar directamente sobre el sustrato, o se puede aplicar sobre el sustrato que se ha sometido previamente a un tratamiento de superficie o a un subrecubrimiento. La aplicación se puede llevar a cabo usando un recubridor adecuado, tal como un recubridor de rodillo, un recubridor de grabación, un recubridor de micrograbación, un recubridor de cuchilla o un recubridor de pulverización. El grosor de la película de recubrimiento (la capa de grabación sensible al calor) obtenido mediante la aplicación y secado se ajustará habitualmente a 1 a 4 μ . Cuando el grosor es menor que 1 μ , el revelado del color por irradiación con láser no es suficiente y, además, la película de recubrimiento tiende a separarse por pelado. Por otro lado, cuando el grosor es mayor que 4 μ , las características de secado y la capacidad de adhesión de la etiqueta tienden a deteriorarse. El secado varía dependiendo de las condiciones de recubrimiento, tales como la velocidad de la línea, y se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, o mediante calentamiento en condiciones que no provoquen el revelado del color en la capa de grabación sensible al calor.

La capa protectora del artículo para el marcado por láser se forma aplicando un líquido de recubrimiento claro transparente sobre la capa de grabación sensible al calor. El líquido de recubrimiento claro es una composición acuosa que consiste o que comprende un aglutinante acuoso y agua.

Como aglutinante acuoso utilizado en el líquido de recubrimiento claro para la capa protectora en la presente invención, se mencionan los obtenidos usando como base una resina soluble en agua o dispersable en agua conocida por se usada en un material de recubrimiento o en una tinta. Tal resina tiene un grupo hidrófilo (por ejemplo grupo carboxilo o grupo amino) opcionalmente introducido en ella para impartir solubilidad en agua o dispersabilidad en agua. Como dicha resina para el aglutinante acuoso, se usa una resina que tiene una temperatura de transición vítrea en un intervalo de 20-80°C, preferiblemente 35-70°C. Cuando la temperatura de transición vítrea es menor que 20°C, la resistencia a la abrasión, la resistencia química y la resistencia al agua de la capa protectora se deterioran. Por otro lado, cuando la temperatura de transición vítrea es mayor que 80°C, la capa protectora es frágil, tiene una mala flexibilidad, y se agrieta fácilmente. Por lo tanto, ambas temperaturas de transición vítrea mencionadas no son deseables. Si es necesario, se pueden incorporar agentes niveladores, agentes que proporcionan propiedades de deslizamiento y agentes desespumantes en dicho líquido de recubrimiento claro, además de los componentes descritos anteriormente.

En cuanto al aglutinante acuoso usado en el líquido de recubrimiento claro, una resina acrílica se puede obtener usando un éster alquílico (número de átomos de carbono: 1 a 24) de ácido acrílico o ácido metacrílico como componente principal en combinación con cualquiera de, por ejemplo, ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico; monómeros insaturados que contienen hidroxilo, tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo; monómeros insaturados que contienen amino, tales como acrilamida, metacrilamida; y otros monómeros insaturados tales como estireno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, y copolimerizando el éster alquílico con tal comonomero. Una resina de poliéster se puede obtener mediante la reacción de éster de un ácido polibásico (incluyendo anhídridos de ácidos) que tiene dos o más grupos carboxilo en la molécula con un alcohol polihidroxilado que tiene dos o más grupos hidroxilo en la molécula. El punto de transición vítrea de tal aglutinante acuoso se puede ajustar a cualquier temperatura seleccionando apropiadamente los tipos, combinación y proporciones de componentes que constituyen dicho aglutinante.

Dicho líquido de recubrimiento claro se prepara disolviendo o dispersando el aglutinante acuoso mencionado anteriormente en agua adecuada, y, si es necesario, se incorpora con agentes de nivelación, agentes que proporcionan propiedades de deslizamiento y agentes de desespumado. El contenido de sólidos de dicho líquido de recubrimiento claro oscila preferentemente de 20 a 70% en peso, en particular de 30 a 60% en peso.

Dicho líquido de recubrimiento claro se puede imprimir (aplicar) sobre la superficie de una película de recubrimiento seca formada como la capa de grabación sensible al calor. El método para la impresión (aplicación) no está particularmente limitado. La aplicación se puede llevar a cabo por medio de un recubridor de rodillo, recubridor de grabación, recubridor de micrograbación o recubridor de pulverización.

El grosor de la película de recubrimiento así formada se puede ajustar habitualmente a 3 a 10 μ . Cuando el grosor es menor que 3 μ , la protección de la capa de grabación sensible al calor proporcionada por dicho recubrimiento claro no es suficiente, y la resistencia química y la resistencia al frotamiento se deterioran. Por otro lado, cuando el grosor es mayor que 10 μ , las características de secado y el comportamiento físico de la película de recubrimiento

tienden a deteriorarse. El secado de dicho líquido de recubrimiento claro varía dependiendo de las condiciones de recubrimiento, tales como la velocidad de la línea, y se pueden llevar a cabo a temperatura ambiente, o calentando en condiciones que no provocan el revelado del color en la capa de grabación sensible al calor.

5 Cuando la capa de grabación sensible al calor formada del artículo para marcado se irradia con haces de láser, la porción irradiada se calienta, de manera que el revelador de tipo compuesto de urea-uretano y el precursor del colorante reaccionan entre sí para revelar un color, resultando un marcado. Aunque la cantidad de energía de los haces de láser usada para la irradiación no está particularmente limitada, es preferentemente 1,4 J (julios)/cm² o menos cuando se tiene en cuenta la posibilidad de fractura de la película de recubrimiento. Por otro lado, aunque el límite inferior de la cantidad de energía requerida para el revelado del color es desconocido debido a que no existe ningún aparato capaz de producir baja energía, tiene lugar suficiente revelado del color incluso a una cantidad de energía de 0,4 J/cm². Por lo tanto, la cantidad de energía adecuada para el revelado del color mediante la irradiación oscila de 0,4 a 1,4 J/cm², en particular de 0,45 a 1,2 J/cm². Como láser usado para la irradiación, es adecuado un láser pulsado o un láser de barrido. En cuanto al tipo de láser, se puede usar cualquiera de, por ejemplo, láseres de gas, láseres de excímeros y láseres de semiconductores. Los ejemplos específicos de láser son láseres de dióxido de carbono, láseres de gases mixtos, láseres de YAG, láseres de rubidio.

20 Como método para irradiar una porción de una forma deseable con haces de láser, se menciona un método para irradiar la película de recubrimiento con haces de láser a través de una máscara metálica para irradiar la película de recubrimiento con haces de láser de acuerdo con la forma de la abertura de la máscara metálica; y un método para introducir una forma deseable en un ordenador e irradiar la película de recubrimiento con haces de láser según la forma deseable de la manera denominada dibujo con un solo golpe. Cuando la capa de grabación sensible al calor se irradia con haces de láser, la porción irradiada aumenta de temperatura para sufrir un revelado del color provocado por la fusión y mezclamiento de los componentes productores del color en la capa de grabación sensible al calor, dando como resultado la aparición de letras o una figura, que tiene una forma deseable clara. Este cambio de color mediante la irradiación se puede llevar a cabo en un momento debido a que la densidad de energía de los haces de láser es elevada.

30 Una etiqueta como el artículo para el marcado por láser de la presente invención se puede producir formando una capa de grabación sensible al calor y una capa protectora mediante los métodos mencionados anteriormente sobre un sustrato para etiqueta seleccionado apropiadamente dependiendo de su fin a partir de papeles (por ejemplo papel y papel sintético), películas de resinas sintéticas, plásticos, papel metalizado y papel sintético, películas metalizadas, metales. Aunque la etiqueta así obtenida se puede usar en todos los campos de las etiquetas convencionales, preferiblemente se usa en los campos de, en particular, alimentación, medicina, artículos de aseo personal, publicaciones, y partes eléctricas y electrónicas.

40 Un material de envasado como el artículo para el marcado por láser se produce formando una capa de grabación sensible al calor y una capa protectora mediante los métodos mencionados anteriormente sobre cualquiera de entre diversos materiales de envasado convencionales tales como cajas, papel de envasado y paquetes, que se obtienen mediante el uso de un sustrato seleccionado apropiadamente dependiendo de su fin a partir de papeles (por ejemplo, papel y papel sintético), películas de resinas sintéticas, plásticos, papel metalizado y papel sintético, películas metalizadas, metales, vidrio, madera. Aunque dicho material de envasado se puede usar en todos los campos de los materiales de envasado convencionales, se usa preferiblemente en los campos de, en particular, alimentación, medicina, artículos de aseo personal, publicaciones, y partes eléctricas y electrónicas.

45 Un recipiente como el artículo para el marcado por láser de la presente invención se produce formando una capa de grabación sensible al calor y una capa protectora sobre un sustrato tal como vidrio, plástico o metal, mediante los métodos mencionados anteriormente. Este recipiente para alimentos se puede usar en todos los campos de recipientes convencionales para alimentos, tales como los campos de botellas para licores y bebidas refrescantes, recipientes para alimentos de retorta, recipientes para alimentos instantáneos, recipientes para cosméticos, recipientes para medicinas, productos para el aseo personal.

55 Como aglutinante, se pueden usar diversos aglutinantes convencionales. El aglutinante incluye, por ejemplo, aglutinantes solubles en agua tales como almidones, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, gelatina, caseína, poli(alcohol(es) vinílico), poli(alcohol(es) vinílico) modificado, poli(acrilato)s de sodio, copolímeros de acrilamida-éster acrílico, terpolímeros de acrilamida-éster acrílico-ácido metacrílico, sales alcalinas de copolímeros de estireno-anhídrido maleico, sales alcalinas de copolímeros de etileno-anhídrido maleico; y aglutinantes insolubles en agua de tipo látex de copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de acrilato de metilo-butadieno.

60 En el material de grabación, la capa de grabación puede contener un compuesto fenólico impedido o un absorbente de la luz ultravioleta. El compuesto fenólico impedido o el absorbente de la luz ultravioleta incluye, por ejemplo, 1,1,3-tris(3'-ciclohexil-4'-hidroxifenil)butano, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, salicilato de p-octilfenilo, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-ciano-3,3'-difenilacrilato de etilo, y tetra(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato.

5 El método para formar la capa productora de color no está particularmente limitado. La capa productora de color se forma, por ejemplo, aplicando un líquido de recubrimiento para la capa productora de color sobre un sustrato mediante un método de recubrimiento adecuado, tal como un recubrimiento de cortina de caída libre, recubrimiento de cuchilla de aire, recubrimiento de cuchilla Bariber, recubrimiento de cuchilla Pure o recubrimiento de residencia corta, y secando el sustrato así tratado. La cantidad de recubrimiento del líquido de recubrimiento para la capa productora de color no está particularmente limitada, y habitualmente se controla en un intervalo de 1 a 15 g/m², preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 g/m², en términos de peso seco.

10 La respuesta térmica se puede mejorar formando una capa intermedia entre la capa de grabación sensible al calor y el sustrato. En el caso de materiales de grabación sensible al calor convencionales, se ha utilizado una técnica para mejorar la sensibilidad del revelado del color, por ejemplo usando conjuntamente un material fundible por calor en una capa productora de color. La mejora de la sensibilidad mediante tal método es desventajosa por cuanto se tiende a provocar velo por calor o fricción. Facilita la aparición de velo, particularmente en materiales de grabación sensible al calor obtenidos usando el revelador de tipo compuesto de urea-uretano excelente en sensibilidad del revelado del color. En el caso de materiales de grabación sensible al calor convencionales sin conservabilidad de la impresión, incluso si se provoca velo, desaparece como una impresión, de manera que en particular, el velo en el caso de usar el material de grabación después del almacenamiento durante largo tiempo raramente se tiene en cuenta. Sin embargo, en el caso de materiales de grabación sensible al calor obtenidos usando el revelador de tipo compuesto de urea-uretano especialmente excelente en conservabilidad de la impresión a largo plazo, en algunos casos se provoca el siguiente problema característico de ellos: cuando ya aparece el velo, se conserva y por tanto se acumula cada vez que el material de grabación se almacena y se usa después, de manera que la superficie del material de grabación se ensucia cuando el material de grabación se usa después de un almacenamiento durante mucho tiempo. En tal caso, formando la capa intermedia, se puede lograr una sensibilidad al revelado del color práctica sin usar un material fundible por calor, o usando una pequeña cantidad de un material fundible por calor, y se puede obtener un material de grabación sensible al calor que es así excelente en cuanto a resistencia al velo provocado por calor o fricción, de manera que el velo apenas se acumula, incluso si el material de grabación se usa después de un almacenamiento a largo plazo.

20 La capa intermedia está compuesta principalmente de un pigmento orgánico o inorgánico, partículas huecas y un aglutinante acuoso tal como un polímero soluble en agua o un látex. Como pigmento orgánico o inorgánico y el aglutinante acuoso, se pueden usar el mismo pigmento orgánico o inorgánico y aglutinante acuoso que se usaron en la capa de grabación sensible al calor. El método para formar la capa intermedia no está particularmente limitado. Como este método, se puede adoptar el mismo método que el método para formar la capa de grabación sensible al calor. La extensión en seco para formar la capa intermedia oscila preferiblemente de 2,0 a 15,0 g/m². En este caso, el pH de la superficie de la capa intermedia formada sobre el sustrato es preferentemente 3 a 9, más preferentemente 5 a 9, todavía más preferentemente 6 a 8.

30 Además, en la presente invención, la resistencia al frotamiento del papel de grabación resultante se puede mejorar formando una capa protectora compuesta principalmente de un polímero soluble en agua, sobre la capa de grabación sensible al calor, si es necesario. Cuando el revelador de tipo compuesto de urea-uretano de la presente invención se usa, que tiene excelente sensibilidad al revelado del color y resistencia de la impresión al almacenamiento a largo plazo, se tiende a dejar una traza de frotamiento debido a la elevada sensibilidad. Por otro lado, la traza de frotamiento, una vez permanece, se conserva durante un tiempo indefinido, y por tanto las trazas de frotamiento se acumulan cada vez que el material de grabación se almacena y se usa después. Por lo tanto, la superficie del papel se ensucia en algunos casos cuando el papel de grabación se usa después del almacenamiento a largo plazo. En tal caso, al formar la capa protectora, la acumulación de trazas de frotamiento se puede dificultar, incluso si el papel de grabación se usa después del almacenamiento a largo plazo. Los ejemplos específicos de polímero soluble en agua contenido en la capa protectora son los aglutinantes poliméricos solubles en agua mencionados en relación con la capa de grabación sensible al calor mencionada anteriormente. El polímero soluble en agua se puede usar junto con un agente resistente al agua convencional capaz de proporcionar resistencia al agua al polímero soluble en agua. Los ejemplos específicos del agente resistente al agua son formaldehído, glioxal, cromealum, melamina, resinas de melamina-formaldehído, resinas de poliamida, resinas de poliamida-epiclorhidrina.

40 Además, se incorporan pigmentos, jabones metálicos, ceras, agentes de reticulación en la capa protectora con el fin de, por ejemplo, mejorar la coincidencia con una cabeza térmica durante la impresión y mejorar la resistencia al agua de la capa protectora.

50 Los pigmentos incluyen óxido de cinc, carbonato de calcio, sulfato de bario, óxido de titanio, litopón, talco, pagodita, caolín, hidróxido de aluminio, sílice, sílice amorfa. La cantidad de los pigmentos añadidos es 0,5 a 4 veces, preferiblemente 0,8 a 3,5 veces, el peso total de los polímeros. Cuando la cantidad está por debajo del límite inferior del intervalo anterior, los pigmentos no son eficaces mejorando la concordancia con una cabeza térmica. Cuando la cantidad está por encima del límite superior, la sensibilidad del material de grabación sensible al calor disminuye notablemente, de manera que se devalúa el valor comercial del material de grabación.

60

65

Los jabones metálicos incluyen, por ejemplo, emulsiones de sales metálicas de ácidos grasos superiores, tales como estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio. Los jabones metálicos se añaden en una proporción de 0,5 a 20% en peso, preferiblemente 1 a 10% en peso, basado en el peso total de la capa protectora. Las ceras incluyen, por ejemplo, emulsiones de cera de parafina, cera microcristalina, cera de carnauba, metilolestearamida, cera de polietileno. Las ceras se añaden en una proporción de 1 a 20% en peso, preferiblemente 1 a 10% en peso, basado en el peso total de la capa protectora.

Para formar la capa protectora sobre la capa de grabación sensible al calor, se añade un tensioactivo a un líquido de recubrimiento para formar la capa protectora, a fin de obtener una capa de recubrimiento uniforme. El tensioactivo incluye sales de metales alcalinos de ácidos sulfosuccínicos, tensioactivos que contienen flúor. Los ejemplos específicos del tensioactivo son sales sódicas o sales amónicas de ácido di-(2-etilhexil)sulfosuccínico, ácido di-(n-hexil)sulfosuccínico. En general, cualquier tensioactivo es eficaz en tanto que no sea aniónico. También se pueden incorporar en la capa protectora aditivos auxiliares convencionales, tales como cargas, materiales fundibles por calor (lubricantes), tensioactivos, colorantes fluorescentes. Los ejemplos específicos de las cargas, materiales fundibles por calor y colorantes fluorescentes son aquellos mencionados en relación con la capa de grabación sensible al calor mencionada anteriormente. La extensión en seco de la capa protectora es preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 g/m², en particular de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 g/m².

Cuando se forma, si es necesario, una capa del lado posterior (una capa de recubrimiento trasera) sobre el lado posterior de la capa de grabación del material de grabación producido mediante el procedimiento de la presente invención, el rizado del papel de grabación resultante puede hacerse difícil. Particularmente en el caso del revelador de tipo compuesto de urea-uretano de la presente invención, la formación de una capa del lado posterior es eficaz por la siguiente razón: dicho revelador es superior a otros reveladores en capacidad de dispersión, proporciona fácilmente una dispersión con un tamaño pequeño de partículas, y tiene una elevada sensibilidad, pero cuando se aplica sobre un sustrato un líquido de recubrimiento preparado mezclando dicho revelador con otros componentes necesarios, aumenta la fuerza cohesiva de un aglutinante en el momento del secado debido al tamaño pequeño de las partículas del revelador, de forma que la capa de grabación se contrae fácilmente, dando como resultado un rizado fácil. Como componentes del líquido de recubrimiento para la capa del lado posterior y un método de recubrimiento para el líquido de recubrimiento, se pueden utilizar los mismos componentes y método que en el caso de la capa de grabación protectora. La extensión en seco del líquido de recubrimiento oscila preferiblemente de 0,2 a 10,0 g/m².

La presente invención se explica con mayor detalle a partir de los ejemplos siguientes.

Los análisis de los materiales y la evaluación de las propiedades físicas se llevaron a cabo mediante los siguientes métodos.

<Espectro de IR>

Medido mediante espectroscopía de reflectancia difusa mediante el uso de FTIR-8100M fabricado por Shimadzu Corp.

<Espectro de masas>

Medido usando JMS-HX100 fabricado por JEOL LTD., alcohol nitrobenílico como matriz, y xenón como gas primario.

<Sensibilidad al revelado del color del papel térmico>

La densidad de la coloración a un voltaje aplicado de 24 V y una anchura de pulso de 1,5 ms se midió con un densitómetro óptico usando un aparato de ensayo de impresión fabricado por Ohkura Kenki K.K., y una cabeza térmica KJT-256-8MG fabricada por Kyocera Co., Ltd.

<Resistencia a plastificantes>

Un material de grabación sensible al calor se mantuvo entre películas de envoltura de cloruro de vinilo o en una película de cloruro de vinilo, y se aplicó una carga de 300 g/cm² al mismo desde arriba. Después de dejar reposar a 40°C durante 24 horas, se estimó visualmente la densidad de la coloración de la porción impresa y de la porción no impresa (la superficie del material de grabación original). Cuando hubo sólo una ligera disminución en la densidad de impresión, la conservabilidad de la impresión se clasificó como buena.

<Resistencia al calor>

Se dejó reposar un material de grabación sensible al calor a 60°C y 25% de HR durante 24 horas, y se estimó visualmente el grado de decoloración de la impresión. Cuando el grado de decoloración es bajo, la conservabilidad de la impresión se clasificó como buena.

Además, se dejó reposar un material de grabación sensible al calor a 80°C y 25% de HR durante 24 horas, y se estimó visualmente el grado de decoloración de la impresión. Cuando el grado de decoloración fue bajo, la conservabilidad de la impresión se clasificó como buena. La densidad de la coloración de la superficie del material de grabación original también se estimó visualmente. Cuando el revelado del color fue ligero, la conservabilidad de la superficie del material de grabación original se clasificó como buena.

Ejemplo 1

A 27,8 g de 2,4-toluenodisocianato se les añadieron 111 g de tolueno como disolvente, seguido de la adición gota a gota al mismo de una disolución de 7,4 g de anilina en 37 g de tolueno a temperatura ambiente durante un período de 1 hora, y la reacción se llevó a cabo durante otra hora. El sólido blanco precipitado se recuperó mediante filtración, se lavó con hexano y después se secó toda la noche a vacío para obtener 20 g de cristales blancos. A continuación, se añadieron 5 g del compuesto así obtenido a 50 ml de metanol, y la reacción se llevó a cabo a 60°C durante 30 minutos, después de lo cual el exceso de metanol se eliminó usando un evaporador, y se añadió tolueno al residuo para efectuar la cristalización. Los cristales blancos resultantes se recuperaron mediante filtración, se lavaron con hexano, y después se secaron toda la noche a vacío para obtener 5,4 g de cristales blancos. El punto de fusión de estos cristales blancos fue 196°C.

La medida analítica de estos cristales blancos fue la siguiente:

Resultado de la medida de IR:

Aparecieron picos característicos a 1060 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹, 1670 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹ y 3300 cm⁻¹.

La fórmula estructural supuesta del componente principal de este compuesto es la fórmula estructural del compuesto (S-1) anteriormente mencionado.

A continuación, se preparó una dispersión dispersando 2 g de este compuesto moliéndolo junto con 8 g de una disolución acuosa al 2,5% en peso de un poli(alcohol vinílico) (Gohseran L-3266, un nombre comercial, fabricado por The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) en un agitador de pintura durante 6 horas. La temperatura de la dispersión inmediatamente después de la operación de dispersión fue 25°C. El diámetro de las partículas dispersas del compuesto fue alrededor de 0,6 μm.

Se preparó otra dispersión dispersando 70 g de 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano moliéndolo junto con 130 g de una disolución acuosa al 8% en peso de poli(alcohol vinílico) en un molino de arena (fabricado por AIMEX CO., LTD.; capacidad de la vasija 400 ml) a un número de revoluciones de 2.000 rpm durante 3 horas.

Además, se preparó otra dispersión dispersando 70 g de difenilsulfona moliéndola junto con 130 g de una disolución acuosa al 5,4% en peso de poli(alcohol vinílico) en un molino de arena (fabricado por AIMEX CO., LTD.; capacidad de la vasija 400 ml) a un número de revoluciones de 2.000 rpm durante 3 horas.

Se preparó aún otra dispersión dispersando 10 g de carbonato de calcio con 30 g de agua y agitando la mezcla usando un agitador.

Se obtuvo un líquido de recubrimiento agitando y mezclando las dispersiones mencionadas anteriormente y otros componentes en las siguientes proporciones (proporciones en base seca); la dispersión del compuesto mencionado anteriormente en términos de sólidos secos: 30 partes en peso, la dispersión de 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano en términos de sólidos secos: 15 partes en peso, la dispersión de difenilsulfona en términos de sólidos secos: 30 partes en peso, la dispersión de carbonato de calcio en términos de sólidos secos: 20 partes en peso, una dispersión de estearato de cinc (contenido de sólidos: 16% en peso) en términos de sólidos secos: 10 partes en peso, y alcohol polivinílico al 15% en peso en términos de sólidos secos: 7 partes en peso.

El líquido de recubrimiento se aplicó sobre papel base con un peso base de 50 g/m² mediante el uso de un recubridor de barra de número de barra 10. Después de secar, se llevó a cabo el supercalandrado para obtener un material de grabación sensible al calor. La cantidad de recubrimiento del líquido de recubrimiento fue 4 g/m² en términos de peso seco.

El resultado de evaluar la sensibilidad del material de grabación sensible al calor obtenido fue tan bueno que la densidad óptica fue 1,2. El resultado de estimar el grado de cambio de color térmico de la superficie del material de grabación original (la resistencia al calor) fue tan bueno que el cambio de color fue ligero. La decoloración térmica de la porción de impresión fue deseablemente ligera. Estos resultados de evaluación se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 2

A 17 g de 2,4-toluenodisocianato se les añadieron 40 g de metil etil cetona como disolvente, seguido de la adición gota a gota al mismo de 3,8 g de metanol, y la reacción se llevó a cabo con agitación a 60°C durante 5 horas. Después, se le añadieron 9,9 g de 4,4-diaminodifenilsulfona, y la reacción se llevó a cabo con agitación a 60°C durante 4 horas. Después de terminar la reacción, la disolución de la reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, y se vertió en 800 g de acetonitrilo, y los cristales precipitados se recuperaron mediante filtración, se lavaron con hexano, y después se secaron toda la noche a vacío para obtener 15 g de un compuesto como cristales blancos.

El punto de fusión de estos cristales blancos fue 169°C, y su medida analítica fue la siguiente.

Resultado de la medida de IR:

Aparecieron picos característicos a 1220 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} .

Resultado de la medida del espectro de masas:

La $[\text{M}+\text{H}]^+$ se detectó a m/z 661.

La fórmula estructural del componente principal de este compuesto se supone que es la fórmula estructural del compuesto (S-13) anteriormente mencionado.

Después, un material de grabación sensible al calor se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el compuesto obtenido anteriormente, en lugar del compuesto de urea-uretano sintetizado en el Ejemplo 1, y se evaluó. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 3

En 100 ml de acetato de etilo se disolvieron 3,46 g de anilina, y la disolución resultante se agitó a temperatura ambiente. Se le añadió gota a gota una disolución de 10 g de aducto de trimetilolpropano- toluenodisocianato (Coronate L, un nombre comercial, fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.; una disolución al 75% en acetato de etilo) en 50 ml de acetato de etilo durante un periodo de 1 hora, y la reacción se llevó a cabo durante otros 30 minutos. Los cristales formados se recuperaron mediante filtración, y se secaron toda la noche a vacío para obtener 5,1 g de un compuesto como cristales blancos. El punto de fusión de estos cristales blancos fue 161°C, y su medida analítica fue la siguiente.

Resultado de la medida de IR:

Aparecieron picos característicos a 1070 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} .

La fórmula estructural del componente principal de este compuesto se supone que es la fórmula estructural del compuesto (S-33) anteriormente mencionado.

Después, un material de grabación sensible al calor se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el compuesto obtenido anteriormente, en lugar del compuesto de urea-uretano sintetizado en el Ejemplo 1, y se evaluó. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 9

A 27,8 g de 2,4-toluenodisocianato se les añadieron 100 g de tolueno como disolvente, seguido de la adición gota a gota al mismo de una disolución de 7,4 g de anilina en 37 g de tolueno a temperatura ambiente durante un periodo de 1 hora, y la reacción se llevó a cabo durante otra hora. El sólido blanco precipitado se recuperó mediante filtración, se lavó con hexano y después se secó toda la noche a vacío para obtener 20 g de cristales blancos. A continuación, se añadieron 5 g del compuesto así obtenido a 50 ml de metanol, y la reacción se llevó a cabo a 60°C durante 30 minutos, después de lo cual el exceso de metanol se eliminó usando un evaporador, y el residuo se secó toda la noche a vacío para obtener 5,4 g de una composición de tipo urea-uretano como cristales blancos. El punto de fusión de los cristales blancos fue 196°C. En la medida de IR de los cristales blancos, aparecieron picos característicos debido al compuesto de urea-uretano a 1670 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} . El contenido del constituyente principal de urea-uretano en la composición de urea-uretano fue 92% según se midió mediante cromatografía de líquidos.

Después, un material de grabación sensible al calor se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la composición mencionada anteriormente, en lugar del compuesto de urea-uretano sintetizado en el Ejemplo 1, y se evaluó. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 10

A 17 g de 2,4-toluenodisocianato se les añadieron 40 g de metil etil cetona como disolvente, seguido de la adición gota a gota al mismo de 3,8 g de metanol, y la reacción se llevó a cabo con agitación a 60°C durante 5 horas. Después, se les añadieron 9,9 g de 4,4'-diaminodifenilsulfona, y la reacción se llevó a cabo con agitación a 60°C durante 4 horas. Después de terminar la reacción, se eliminó la metil etil cetona como disolvente usando un evaporador, y el residuo se secó toda la noche a vacío para obtener 16 g de una composición de urea-uretano como cristales blancos. El punto de fusión de los cristales blancos fue 169°C. En el análisis de IR de los cristales, apareció un pico característico debido al compuesto de urea-uretano a 1660 cm^{-1} y 1740 cm^{-1} . El contenido del constituyente principal de urea-uretano en la composición de urea-uretano fue 52% según se midió mediante cromatografía de líquidos.

Después, un material de grabación sensible al calor se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la composición mencionada anteriormente, en lugar del compuesto de urea-uretano sintetizado en el Ejemplo 1, y se evaluó. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1

Un material de grabación sensible al calor se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano en lugar del compuesto de urea-uretano sintetizado en el Ejemplo 1, y se evaluó. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2

A 17,4 g de 2,4-toluenodisocianato se les añadieron 5 ml de metil etil cetona como disolvente, seguido de la adición gota a gota al mismo de una disolución de 3,2 g de metanol en 5 ml de metil etil cetona, y la reacción se llevó a cabo con agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. Después, se añadió gota a gota con agitación a temperatura ambiente una disolución de 7,3 g de n-butilamina en 100 ml de metil etil cetona, y la mezcla resultante se agitó durante 1 hora. Los cristales precipitados se recuperaron mediante filtración, se lavaron con hexano y después se secaron toda la noche a vacío para obtener 27 g de un compuesto como cristales blancos. El punto de fusión de los cristales blancos fue 156°C, y su medida analítica fue la siguiente.

Resultado de la medida de IR:

Aparecieron picos característicos a 1240 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} .

La fórmula estructural supuesta del componente principal de este compuesto es la fórmula (R-1) mostrada en la presente memoria en adelante.

Después, un material de grabación sensible al calor se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el compuesto obtenido anteriormente, en lugar del compuesto de urea-uretano sintetizado en el Ejemplo 1, y se evaluó. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 3

A 10,0 g de 2,4-toluenodisocianato se les añadieron 100 g de tolueno. Mientras se agitaba la mezcla resultante a 25°C, se añadió una disolución de 15,5 g de estearilamina en 100 ml de tolueno, y la reacción se continuó a 25°C durante 22 horas. Después de terminar la reacción, el sólido blanco precipitado se recuperó mediante filtración, se lavó con tolueno y después se secó toda la noche a vacío para obtener 20,4 g de cristales blancos. Después, se añadieron 5 g del compuesto así obtenido a 50 ml de metil etil cetona. Mientras se agitaba la mezcla resultante a 80°C, se añadieron una disolución de 8,6 g de ácido p-hidroxibencilcarboxílico en 20 ml de metil etil cetona y después 5 mg de laurato de dibutilestaño como catalizador, y la reacción se continuó a 80°C durante 12 horas. Después de terminar la reacción, la mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, y los cristales precipitados se recuperaron mediante filtración, se lavaron con metil etil cetona y después se secaron toda la noche a vacío para obtener 5,6 g de cristales blancos.

Las medidas analíticas de estos cristales blancos fueron las siguientes.

Resultado de la medida de IR:

Aparecieron picos característicos a 1220 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} .

Resultado de la medida del espectro de masas:

[M+H]⁺ se detectó a m/z 596.

La fórmula estructural supuesta del componente principal de este compuesto es la fórmula (R-2) mostrada en la presente memoria.

5 Un material de grabación sensible al calor se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el compuesto obtenido anteriormente, en lugar del compuesto de urea-uretano sintetizado en el Ejemplo 1, y se evaluó. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 4

10 A 100 ml de dioxano se les añadieron 3,0 g de p-aminofenol. Mientras se agitaba la mezcla resultante a 50°C, se añadió gota a gota durante un período de 1 hora una disolución de 5,4 g de sulfonilisocianato de tolueno en 30 ml de dioxano, y la reacción se continuó a 50°C durante 5 horas. Después de terminar la reacción, la disolución de la reacción se concentró y después se vertió en hexano para efectuar la cristalización, y el sólido precipitado se recuperó mediante filtración, se lavó con hexano y después se secó toda la noche a vacío para obtener 4,9 g de cristales marrones. Después, se añadieron 2 g del compuesto así obtenido a 50 ml de dioxano. Mientras se agitaba la mezcla resultante a 80°C, se le añadió una disolución de 3,8 g de isocianato de octadecilo en 10 ml de dioxano, y después 2 mg de laurato de dibutilestaño, y la reacción se mantuvo a 80°C durante 20 horas. Después de terminar la reacción, la mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, y los cristales precipitados se recuperaron mediante filtración, se lavaron con dioxano y después se secaron toda la noche a vacío para obtener 2,7 g de cristales ligeramente rosados.

La medida analítica de estos cristales ligeramente rosados fue la siguiente.

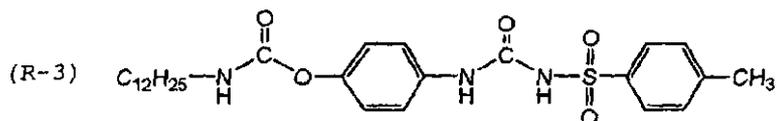
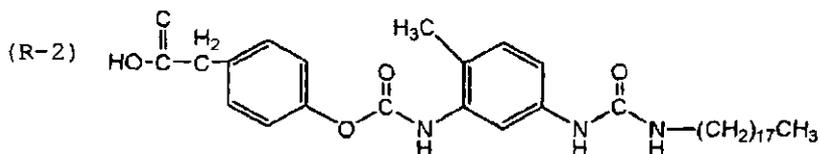
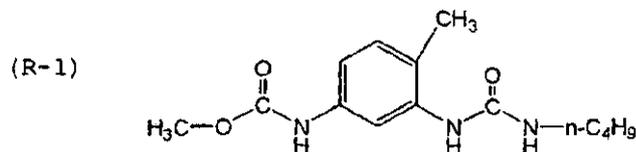
Resultado de la medida de IR:

25 Aparecieron picos característicos a 1230 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} .

30 La fórmula estructural supuesta del componente principal de este compuesto es la fórmula (R-3) mostrada a continuación.

Un material de grabación sensible al calor se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el compuesto obtenido anteriormente, en lugar del compuesto de urea-uretano sintetizado en el Ejemplo 1, y se evaluó. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

35



40

Ejemplo Comparativo 5

45 A 10 g de diisocianato de 2,4-tolueno se les añadieron 50 g de tolueno como disolvente, seguido de la adición al mismo de 30 g de anilina, y la reacción se llevó a cabo a 25°C durante 3 horas. Después de terminar la reacción, el sólido blanco precipitado se recuperó mediante filtración, se lavó con hexano y después se secó toda la noche a vacío para obtener 17 g de un compuesto como cristales blancos.

La fórmula estructural supuesta del componente principal de este compuesto es la fórmula estructural del compuesto (C-1) mostrada en la presente memoria en adelante.

5 A continuación, 2 g de este compuesto se molieron junto con 8 g de una disolución acuosa al 2,5% en peso de poli(alcohol vinílico) en un agitador de pintura durante 45 minutos para dispersarlo, con lo que se obtuvo una dispersión.

10 Después, un material de grabación sensible al calor se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó esta dispersión de dicho compuesto en lugar de la dispersión del compuesto obtenido en el Ejemplo 1, y se evaluó. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 6

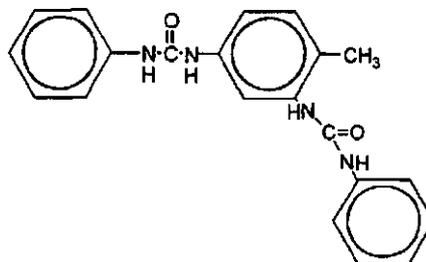
15 A 10 g de diisocianato de 2,4-tolueno se les añadieron 30 g de tolueno como disolvente, seguido de la adición al mismo de 30 g de fenol, y la reacción se llevó a cabo a 100°C durante 3 horas. Después de terminar la reacción, el tolueno se eliminó mediante concentración y se añadió hexano al residuo, y el sólido blanco precipitado se recuperó mediante filtración, se lavó con hexano y después se secó toda la noche a vacío para obtener 15 g de un compuesto como cristales blancos.

20 La fórmula estructural supuesta del componente principal de este compuesto es la fórmula estructural del compuesto (C-2) mostrada a continuación.

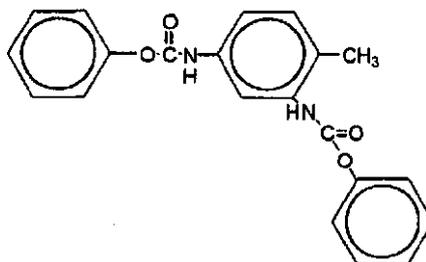
25 Después, 2 g del compuesto obtenido se molieron junto con 8 g de una disolución acuosa al 2,5% en peso de poli(alcohol vinílico) en un agitador de pintura durante 45 minutos para dispersarlo, con lo que se obtuvo una dispersión.

30 Después, un material de grabación sensible al calor se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó esta dispersión de dicho compuesto en lugar de la dispersión del compuesto obtenido en el Ejemplo 1, y se evaluó. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

(C-1)



(C-2)



35 Ejemplo Comparativo 7

Un material de grabación sensible al calor se produjo de la misma manera como en el Ejemplo 1, excepto que se usó 1,3-difenilurea en lugar del compuesto de urea-uretano sintetizado en el Ejemplo 1, y se evaluó. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

40

Tabla 1

	Sensibilidad del papel térmico al revelado del color	Resistencia a plastificantes (conservabilidad de la impresión)	Resistencia al calor		Evaluación total
			Conservabilidad de la impresión a 60°C	Conservabilidad de la superficie del material de grabación original a 80°C	
Ejemplo 1	1 . 2	△	⊙	○	○
Ejemplo 2	1 . 2	⊙	⊙	○	⊙
Ejemplo 3	1 . 1	○	⊙	○	○~⊙
Ejemplo 9	1 . 2	△	⊙	○	○
Ejemplo 10	1 . 2	⊙	⊙	○	⊙
Ejemplo comparativo 1	1 . 3	X	△~○	X	X
Ejemplo comparativo 2	0 . 3	X	X	△	X
Ejemplo comparativo 3	0 . 3	X	△	○	X
Ejemplo comparativo 4	0 . 4	X	△	○	X
Ejemplo comparativo 5	0 . 5	X	X	○	X
Ejemplo comparativo 6	0 . 4	X	X	○	X
Ejemplo comparativo 7	0 . 6	X	X	△	X

1. La sensibilidad resulta mayor al aumentar la densidad óptica (valor de OD).

5

2. Resistencia a plastificantes (conservabilidad de la impresión)

⊙ ~ Sustancialmente sin decoloración.

10 ○ ~ Un ligero cambio del tono del color sin emborronamiento y similar.

△ ~ Decoloración notable.

X ~ Pérdida completa del color de la impresión.

15

3. Resistencia al calor (conservabilidad de la impresión a 60°C)

⊙ ~ Sustancialmente sin decoloración.

20 ○ ~ Un ligero cambio del tono del color sin emborronamiento y similar.

△ ~ Decoloración notable.

X ~ Pérdida completa del color de la impresión.

25

4. Resistencia al calor (la conservabilidad de una superficie del material de grabación original a 80°C)

⊙ ~ Sustancialmente no se provocó velo.

30 ○ ~ La lectura de la porción de impresión fue posible aunque hubo un ligero cambio del tono del color.

△ ~ La lectura de la porción de impresión fue difícil dado el velo.

X ~ La lectura de una porción de impresión fue imposible dada un velo importante.

35

Ejemplo 87

Se preparó una dispersión dispersando 2 g del compuesto obtenido en el Ejemplo 2, moliéndolo junto con 8 g de una disolución acuosa al 2,5% en peso de metilcelulosa (Metlose SM-15, fabricada por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) en un agitador de pintura durante 6 horas.

40

Se preparó otra dispersión dispersando 70 g de 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano moliéndolo junto con 130 g de una disolución acuosa al 5,4% en peso de poli(alcohol vinílico) en un molino de arena (fabricado por AIMEX CO., LTD.; capacidad de la vasija 400 ml) a un número de revoluciones de 2.000 rpm durante 3 horas.

45

Se preparó otra dispersión adicional dispersando 70 g de difenilsulfona moliéndola junto con 130 g de una disolución acuosa al 5,4% en peso de un poli(alcohol vinílico) (Gohsenol KL-05, fabricado por The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) en un molino de arena (fabricado por AIMEX CO., LTD.; capacidad de la vasija 400 ml) a un número de revoluciones de 2.000 rpm durante 3 horas.

5 Todavía otra dispersión se preparó mezclando 10 g de carbonato de calcio con 30 g de agua, y agitando la mezcla mediante el uso de un agitador.

10 Se obtuvo un líquido de recubrimiento agitando y mezclando las dispersiones mencionadas anteriormente y otros componentes en las siguientes proporciones (proporciones en base seca); la dispersión del compuesto mencionado anteriormente en términos de sólidos secos: 30 partes en peso, la dispersión de 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano en términos de sólidos secos: 15 partes en peso, la dispersión de difenilsulfona en términos de sólidos secos: 30 partes en peso, la dispersión de carbonato de calcio en términos de sólidos secos: 20 partes en peso, una dispersión de estearato de cinc (contenido de sólidos: 16% en peso) en términos de sólidos secos: 10 partes en peso, y un poli(alcohol vinílico) al 15% en peso en términos de sólidos secos: 7 partes en peso.

20 Después, el líquido de recubrimiento se aplicó sobre la superficie de papel libre de madera con un peso base de 50 g/m² en una cantidad de 5 g/m² en términos de peso seco y se secó, seguido del supercalandrado, para producir un material de grabación sensible al calor, y se evaluó el material de grabación. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.

Ejemplos 99 a 101

25 Unos materiales de grabación sensible al calor se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 87, excepto que se usó metilcelulosa (Metlose SM-15, fabricada por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) (Ejemplo 99), hidroxipropilmetilcelulosa (Metlose 60SH-03, fabricada por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) (Ejemplo 100) o un poli(alcohol vinílico) modificado (Gohseran L-3266, fabricado por The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) (Ejemplo 101) en lugar del poli(alcohol vinílico) (Gohsenol KL- 05, fabricado por The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) usado como agente dispersante para difenilsulfona en el Ejemplo 87, y se evaluaron los materiales de grabación sensible al calor. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.

Ejemplo 102

35 Se produjo un material de grabación sensible al calor de la misma manera que en el Ejemplo 99, excepto que se usó poli(alcohol vinílico) modificado (Gohseran L-3266, fabricado por The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) en lugar de la metilcelulosa (Metlose SM-15, fabricada por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) usada como agente dispersante para el compuesto de urea-uretano en el Ejemplo 99, y se evaluó el material de grabación. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 10

40 Una lámina de grabación sensible al calor se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 87, excepto que se usó 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano en lugar del compuesto de urea-uretano usado en el Ejemplo 87, y se evaluó. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

	Sensibilidad del papel térmico	Resistencia a plastificantes (conservabilidad de la impresión)	Resistencia a plastificantes (conservabilidad de la superficie del material de grabación original)	Evaluación total
Ejemplo 87	1 . 3	○_◎	◎	○_◎
Ejemplo 99	1 . 3	◎	◎	◎
Ejemplo 100	1 . 3	◎	◎	◎
Ejemplo 101	1 . 4	◎	◎	◎
Ejemplo 102	1 . 4	◎	◎	◎
Ejemplo comparativo 10	1 . 3	X	○	X

50 1. La sensibilidad resulta mayor cuando aumenta la densidad óptica (valor de OD).

2. Resistencia a plastificantes (conservabilidad de la impresión)

◎ ~ Sustancialmente sin velo.

55 ○ ~ Un ligero cambio del tono del color sin emborronamiento y similar.

△ ~ Velo notable.

X ~ Pérdida completa del color de la impresión.

5

3. Resistencia al plastificante (la conservabilidad de una superficie de material de grabación original)

◎ ~ La superficie del material de grabación original está apenas coloreada.

10

○ ~ La superficie del material de grabación original está muy ligeramente coloreada aunque existe un cambio del tono de color sutil.

△ ~ La superficie del material de grabación original está notablemente coloreada.

15

X ~ La superficie del material de grabación original está tan seriamente coloreada que la lectura de la impresión es difícil.

Aplicabilidad industrial

20

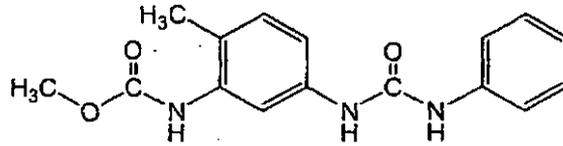
La utilización de un compuesto de urea-uretano específico hace posible proporcionar a un bajo precio una composición productora de color y un material de grabación sensible al calor que son excelentes en conservabilidad de la imagen y sensibilidad al revelado del color.

REIVINDICACIONES

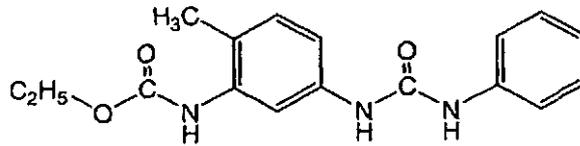
1. Compuesto de urea-uretano que se representa mediante cualquiera de las fórmulas (S-1) a (S-25), (S-28) a (S-60) y (S-63) a (S-70) siguientes:

5

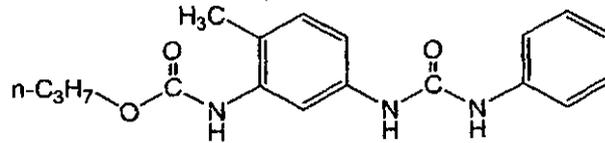
(S-1)



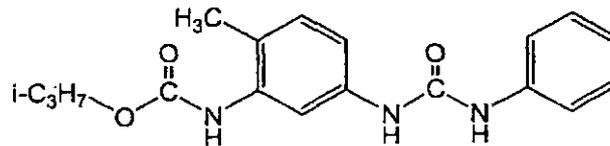
(S-2)



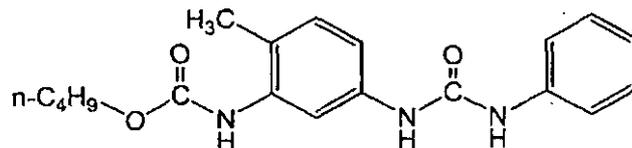
(S-3)



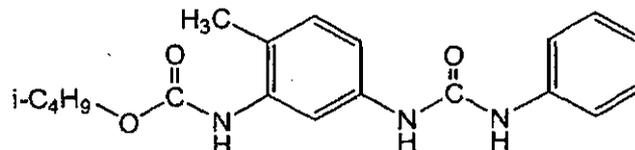
(S-4)



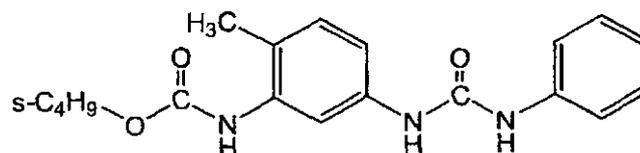
(S-5)

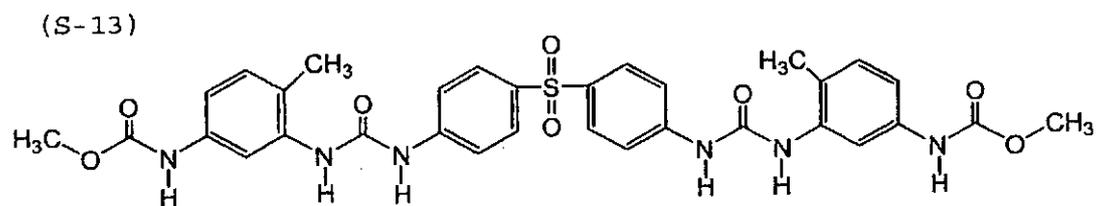
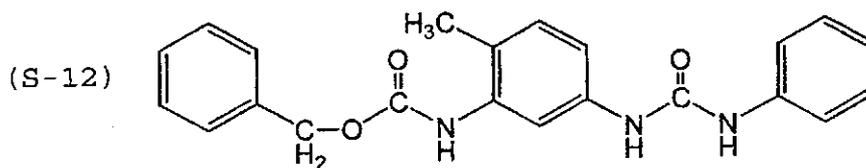
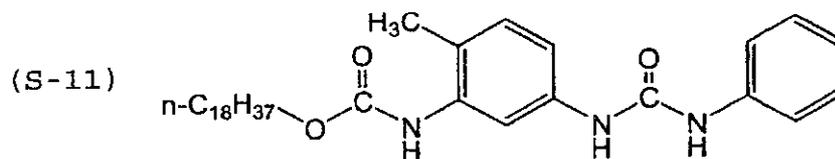
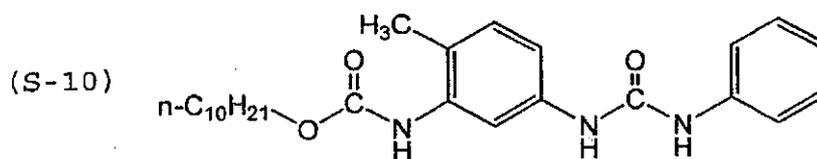
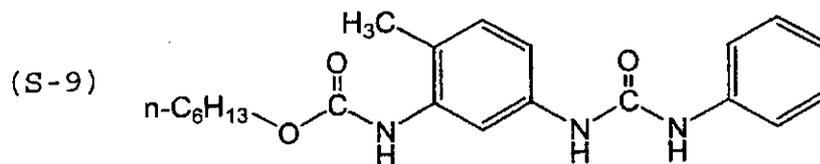
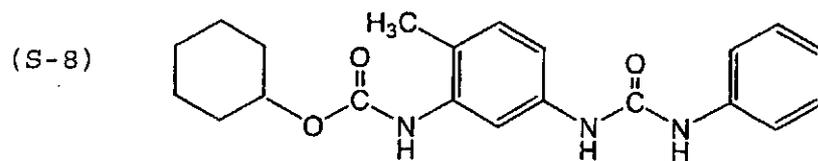


(S-6)

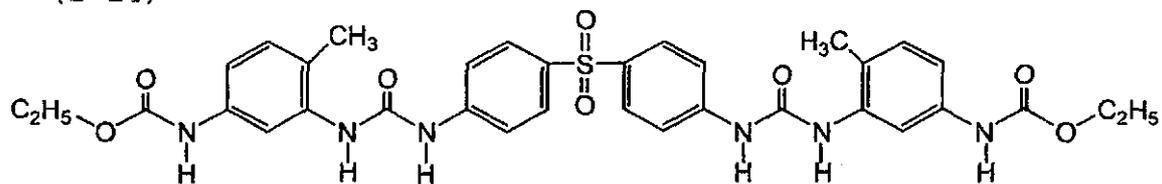


(S-7)

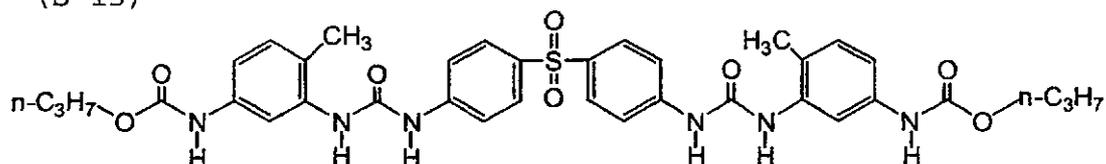




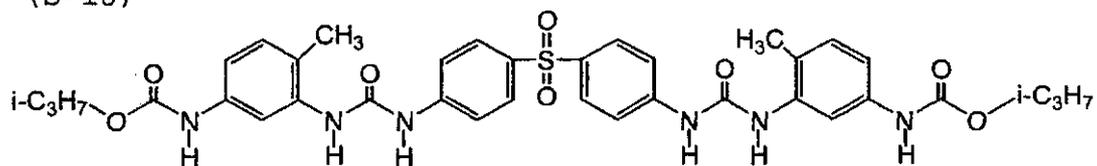
(S-14)



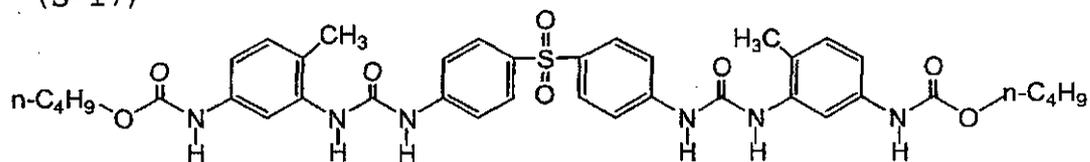
(S-15)



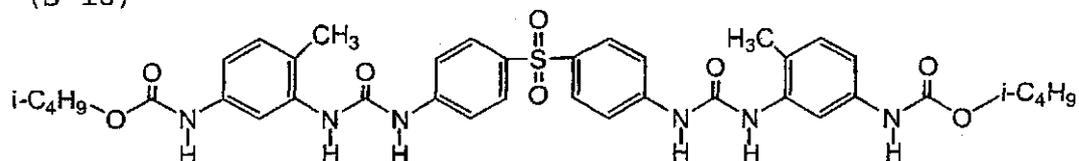
(S-16)



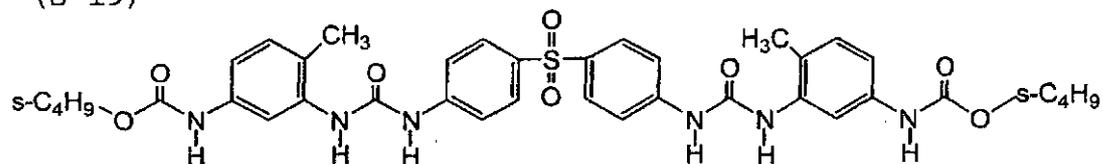
(S-17)



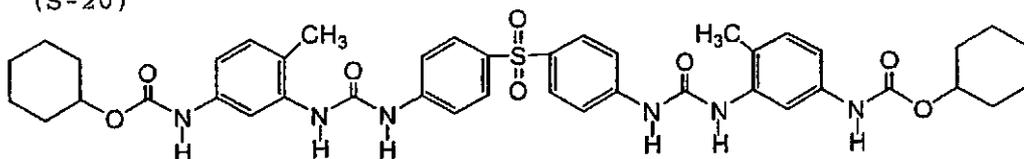
(S-18)



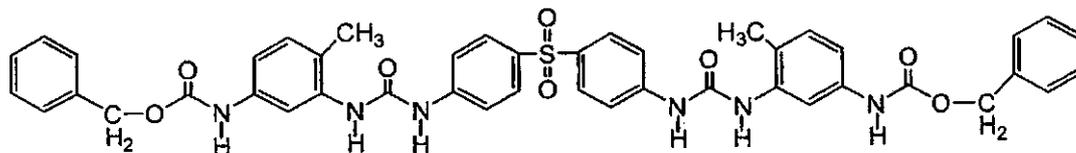
(S-19)



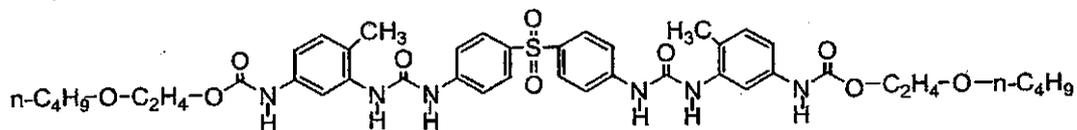
(S-20)



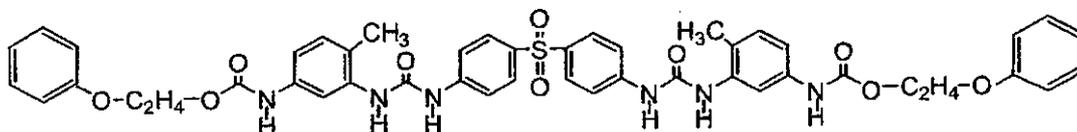
(S-21)



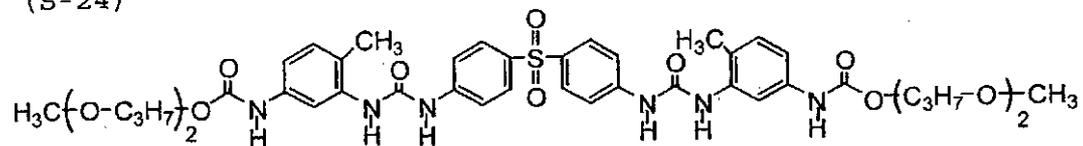
(S-22)



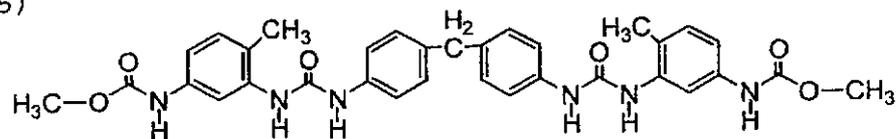
(S-23)



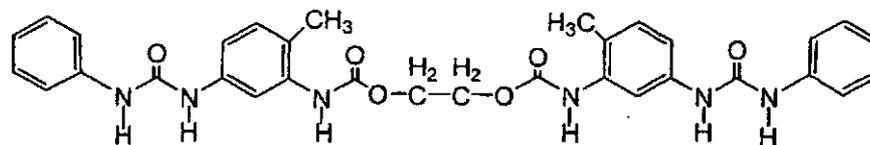
(S-24)



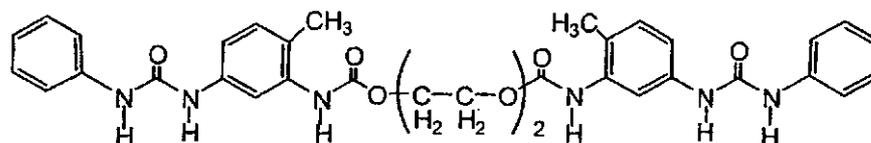
(S-25)



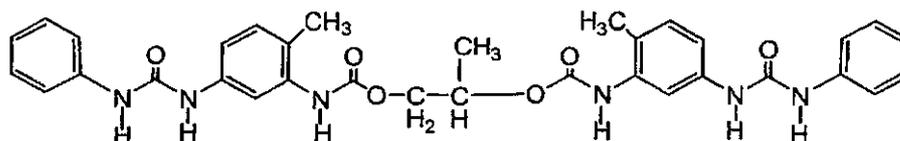
(S-28)



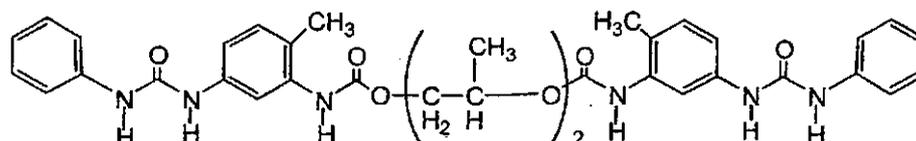
(S-29)



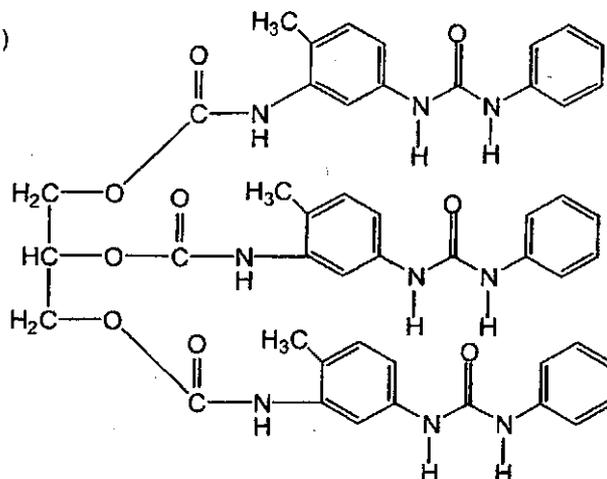
(S-30)



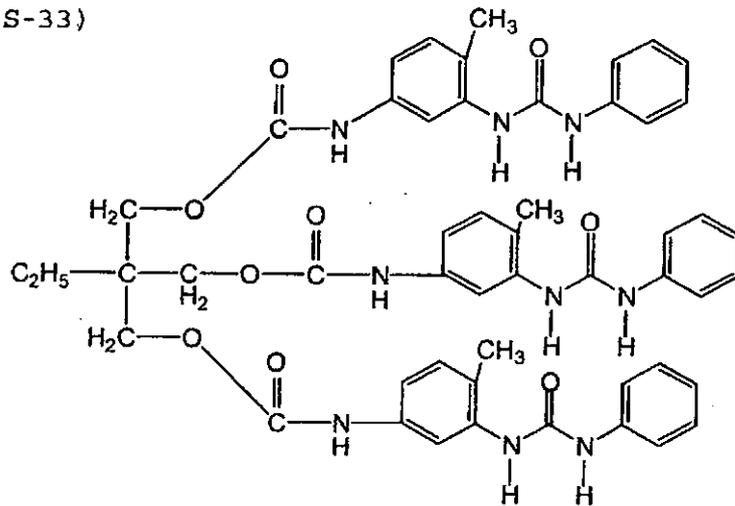
(S-31)



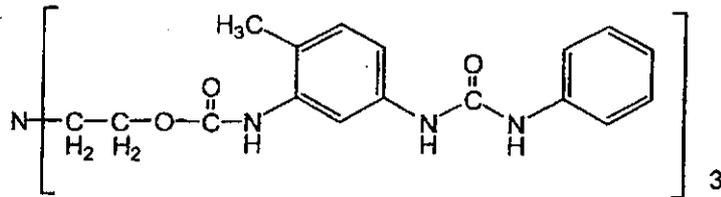
(S-32)



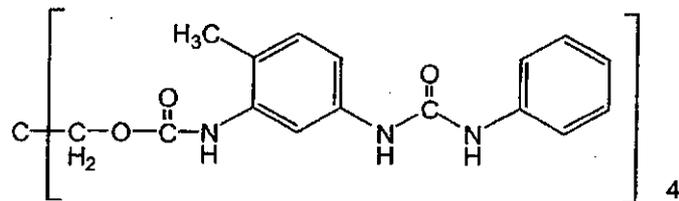
(S-33)



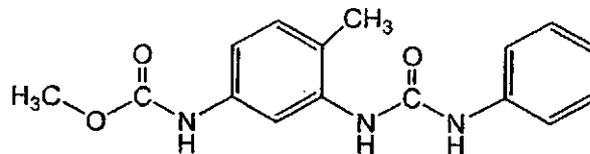
(S-34)



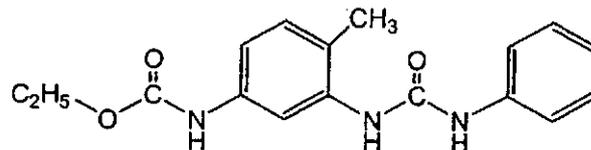
(S-35)

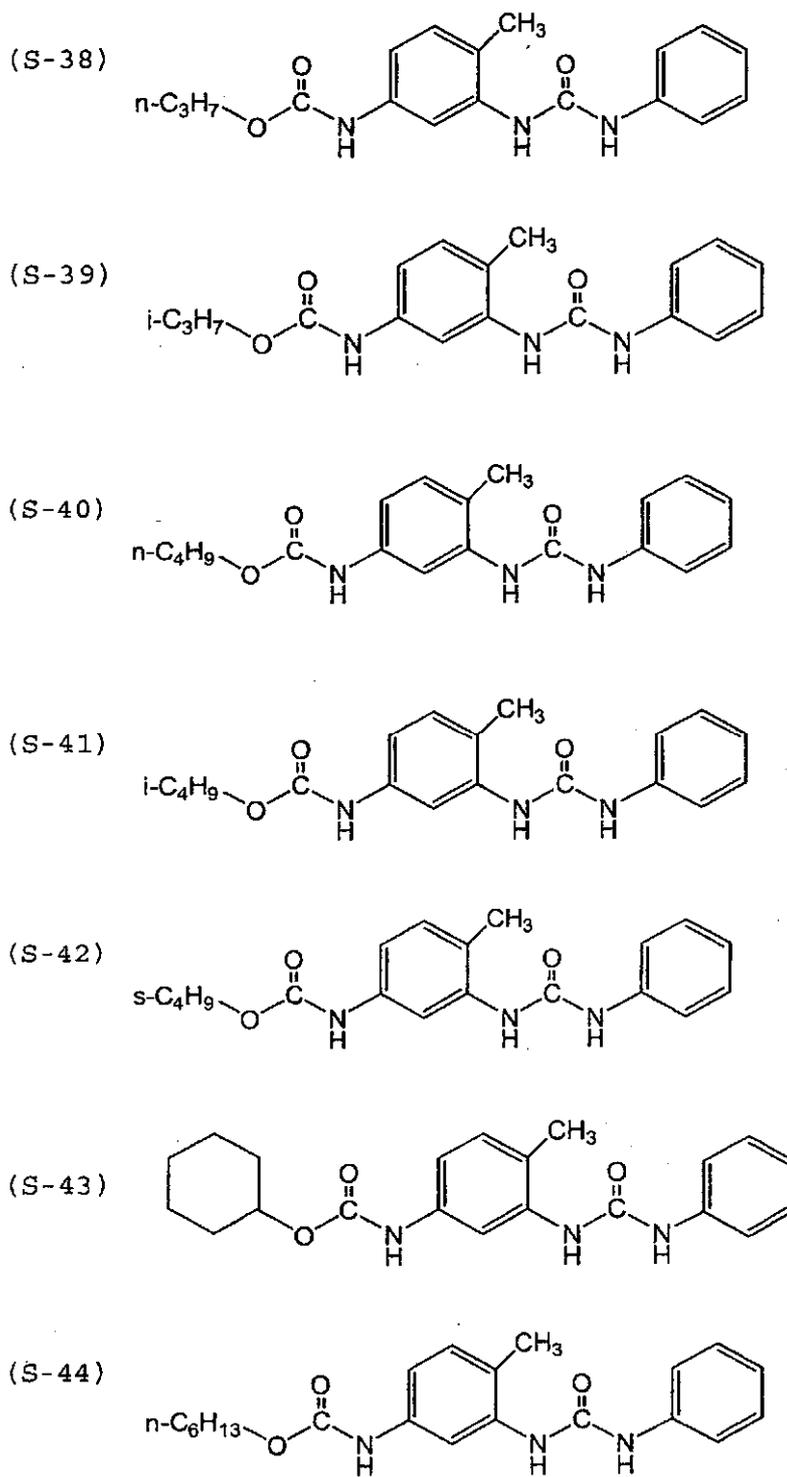


(S-36)

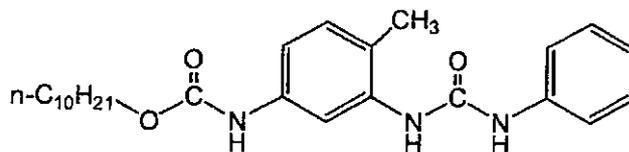


(S-37)

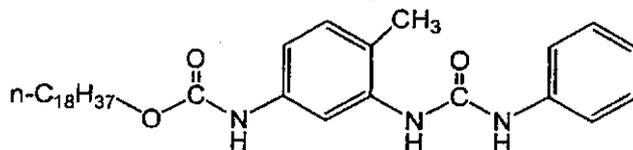




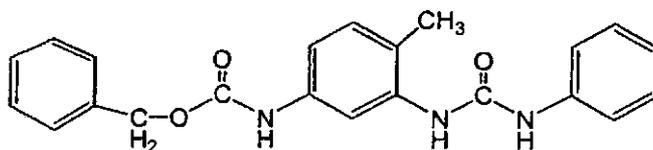
(S-45)



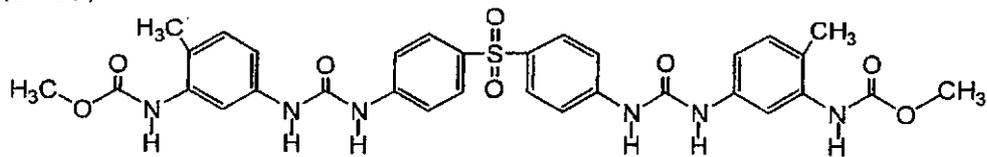
(S-46)



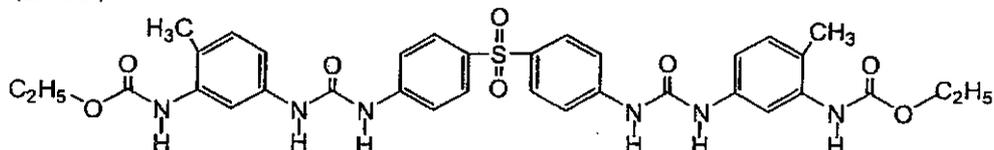
(S-47)



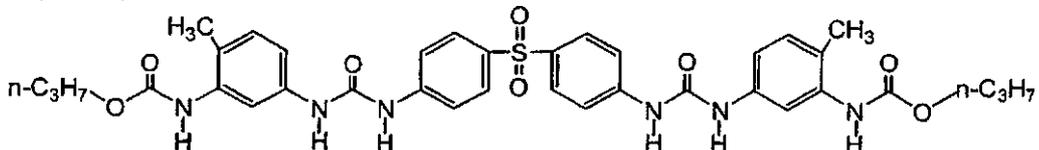
(S-48)



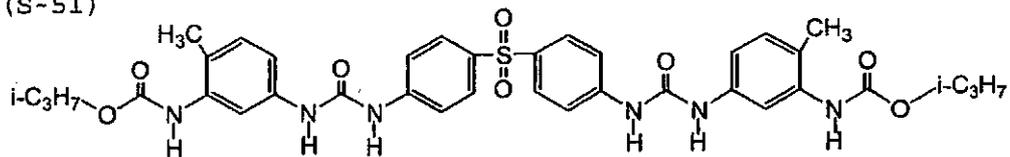
(S-49)



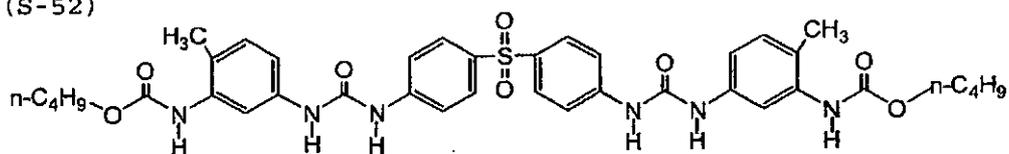
(S-50)



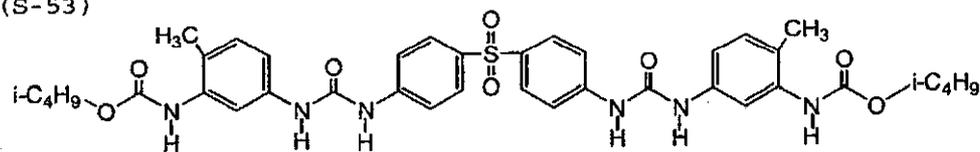
(S-51)



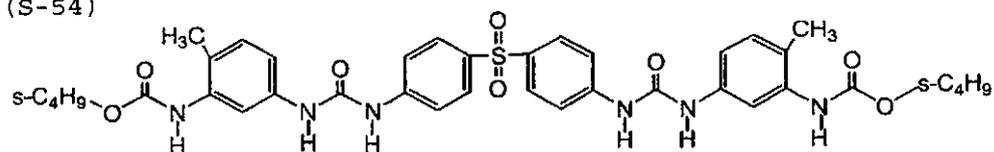
(S-52)



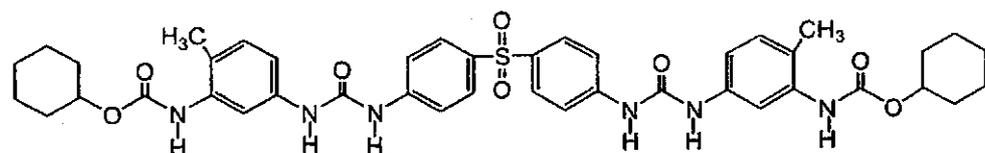
(S-53)



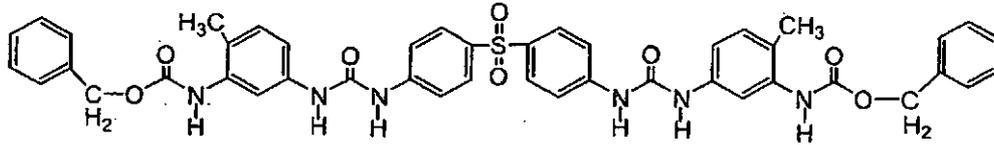
(S-54)



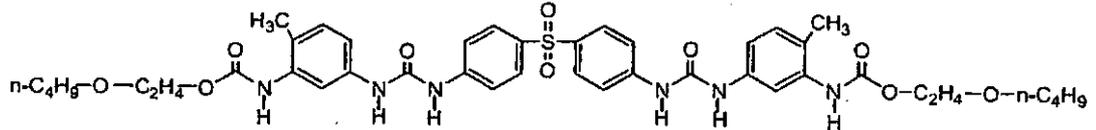
(S-55)



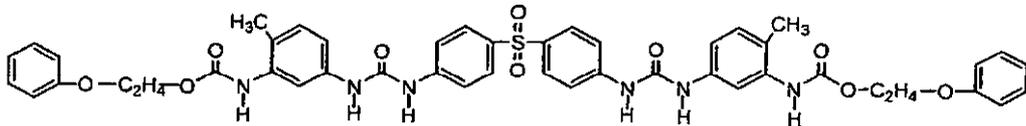
(S-56)



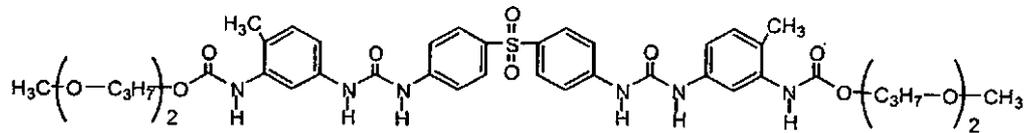
(S-57)



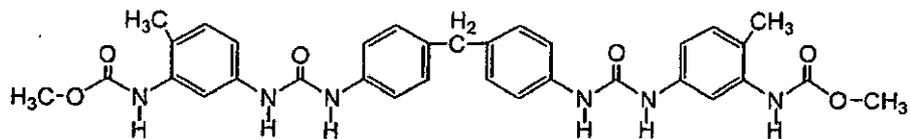
(S-58)



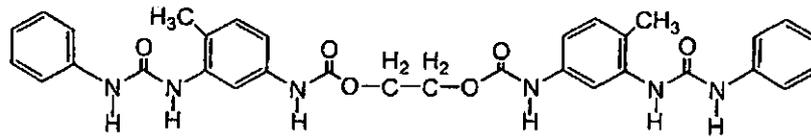
(S-59)



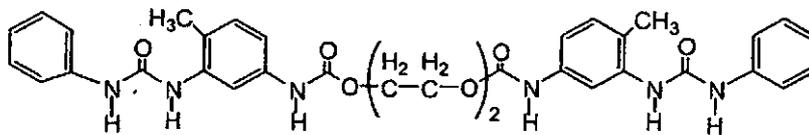
(S-60)



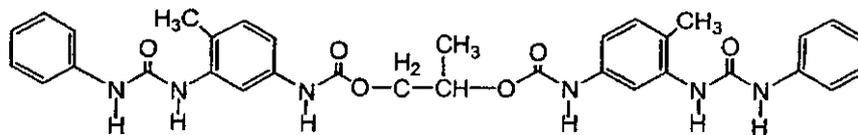
(S-63)



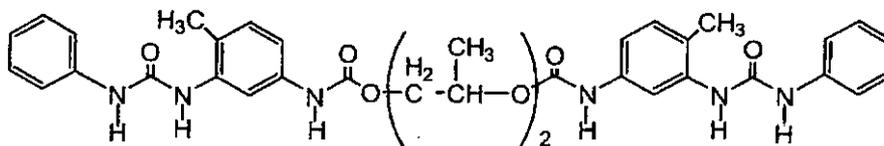
(S-64)



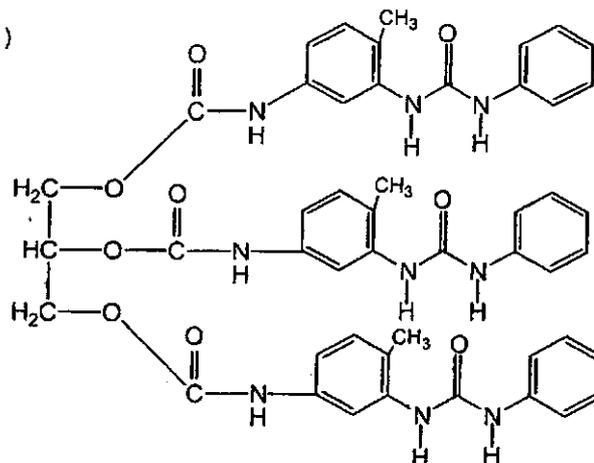
(S-65)



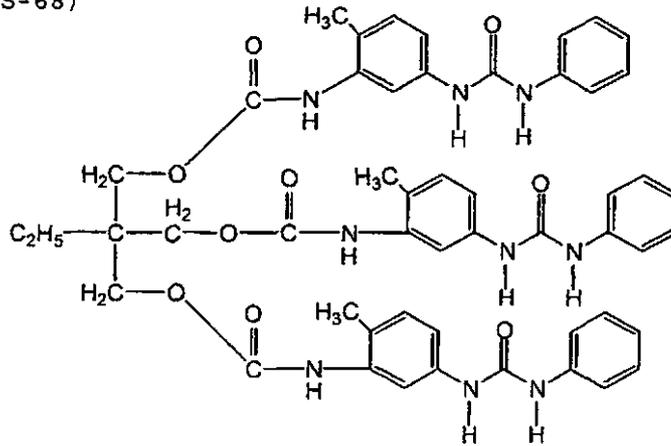
(S-66)



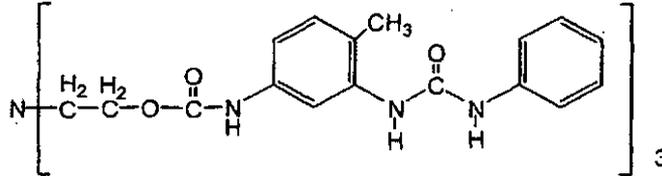
(S-67)



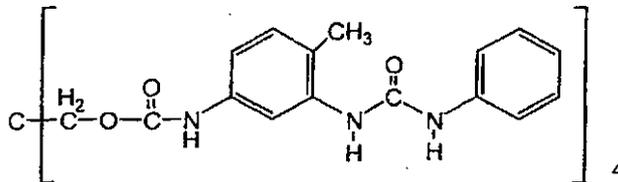
(S-68)



(S-69)



(S-70)



2. Composición productora de color que comprende un revelador que comprende un compuesto de urea-uretano según la reivindicación 1, y un precursor de colorante incoloro o de color claro.

5

3. Composición productora de color según la reivindicación 2, en la que el revelador comprende además un revelador ácido.

4. Utilización de la composición productora de color según la reivindicación 2 o 3 para la producción de un material de grabación sensible al calor.

10