

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 537**

51 Int. Cl.:

B41M 5/323 (2006.01)

B41M 5/333 (2006.01)

B41M 5/337 (2006.01)

B41M 5/327 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2014** **PCT/US2014/068003**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015** **WO15094630**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2014** **E 14871437 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019** **EP 3083262**

54 Título: **Materiales de registro térmicos**

30 Prioridad:

18.12.2013 US 201314132984

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.03.2020

73 Titular/es:

APPVION OPERATIONS, INC. (100.0%)
825E Wisconsin Avenue
Appleton WI 54912-0359, US

72 Inventor/es:

CHAKAR, FADI SELIM;
WARNER, JOHN CHARLES;
WHITFIELD, JUSTIN ROBERT;
LUGUS, MICHELLE WANCH LI y
BANERJEE, DEBOSHRI

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 745 537 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

Materiales de registro térmicos

5 **Antecedentes de la invención**

[0001] La presente invención se refiere a materiales de registro térmicos que producen color en respuesta al calor.

10 [0002] Los materiales de registro térmicos, como clase, son bien conocidos. El material de registro generalmente comprende un soporte llevando una composición formadora de color que es térmicamente sensible; es decir, cambia de color con suficiente calentamiento. La composición formadora de color tiene dos componentes principales: 1 un tinte formador de color (precursor de tinte donador de electrones), también conocido como tinte leuco, y un revelador ácido. El colorante leuco y el revelador ácido generalmente se dispersan en un aglutinante. Un calentamiento suficiente permitirá que el revelador ácido reaccione con el tinte de leuco que da como resultado la formación de un color en el sitio del calentamiento. Este sistema básico se describe en muchas patentes, incluidas las patentes estadounidenses n° 3.539.375; 3.674.535; 3.746.675; 4.151.748; 4.181.771; 4.246.318; 4.470.057; y 5.955.398.

20 [0003] En los sistemas térmicos típicos, además del colorante leuco y el revelador, la composición formadora de color también puede contener otro material que ayuda a la formación del color; a veces llamado modificador. Estos materiales adicionales pueden funcionar disminuyendo el punto de fusión del colorante/revelador y/o actuando como un tipo de solvente en el que se disuelven el colorante y el revelador. De esta manera, la reacción entre un tinte de leuco y un revelador a menudo se facilita más fácilmente. El resultado es la formación de una imagen más intensa y/o imágenes más rápidas. Véanse, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos números 4.531.140; 4.794.102; 5.098.882; 6.835.691; y 6.921.740.

25 [0004] El documento JP 2002-240428 A describe un material de registro térmico formado proporcionando una capa de registro térmica constituida por un tinte leuco incoloro o de alto color, un revelador que hace que el tinte leuco sea coloreado por calentamiento y una resina aglutinante como agente de unión en un sustrato transparente y proporcionando una capa adyacente que contiene una resina en al menos uno de los lados superior e inferior de la capa de grabación térmica, según lo requiera la ocasión.

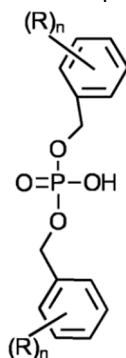
30 [0005] US 4.421.560 A da a conocer un material termocrómico reversible compuesto de (A) un compuesto orgánico cromático donador de electrones y (B) un compuesto de éster de ácido fosfórico o sal de metal ácida del mismo, en donde los componentes (A) y (B) están contenidos en una relación en peso de 1:11/10 a 50 en peso. El material también puede contener un tercer componente (C) para controlar la temperatura de coloración/decoloración del material termocrómico.

35 [0006] Una variedad de promotores ácidos se describe en la técnica, incluyendo compuestos fenólicos; por ejemplo, monofenoles y difenoles, como se enseña en las patentes de los Estados Unidos N^{os} 3.539.375 y 6.566.301.

40 [0007] Es deseable encontrar nuevos modificadores y sistemas de desarrollo, especialmente los que podrían ser más ecológicos.

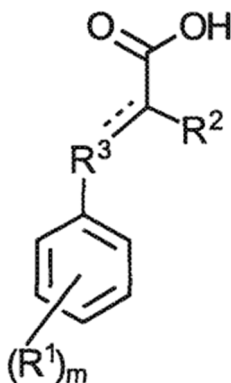
45 **Sumario de la invención**

[0008] La presente invención se define por las reivindicaciones. La invención se refiere al descubrimiento de un nuevo modificador para usar en un sistema desarrollador para un material de registro térmico. Por consiguiente, un aspecto de la invención se refiere a un material de registro térmico, que comprende un sustrato que ha proporcionado sobre él una capa de formación de color sensible al calor; dicha capa formadora de color comprende un aglutinante que se ha dispersado en el mismo, y en una relación sustancialmente contigua, un colorante leuco, un activador que comprende cualquier material ácido capaz de desarrollar un colorante leuco y un modificador de fosfato; en donde dicho modificador de fosfato se selecciona de uno o más compuestos de Fórmula I:



Formula I

en donde cada R se selecciona independientemente de un grupo alquilo o un grupo alcoxi; y n es un número entero de 0 a 3. Un compuesto dibencil fosfato no sustituido en el que n es cero (0) es un compuesto modificador preferido. En algunas realizaciones, el activador es preferiblemente uno o más compuestos de fórmula II:



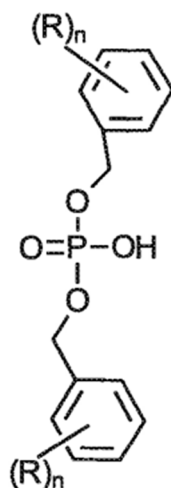
Formula II

en donde R^1 es hidroxilo o un grupo alcoxi; R^2 es hidrógeno, hidroxilo o amino; R^3 es un grupo de enlace a hidrocarburo C1 a C4; y m es un número entero de 1 a 3.

[0009] Otro aspecto de la invención se refiere a un material de registro térmico, que comprende un sustrato que se ha proporcionado una capa de formación de color sensible al calor que comprende un tinte leuco, 3-(4-hidroxifenil)ácido propiónico y fosfato de dibencilo dispersados en un aglutinante y en una relación sustancialmente contigua.

Descripción detallada de la invención

[0010] La presente invención se basa en el descubrimiento de que ciertos compuestos de fosfato de dibencilo sustituidos y no sustituidos pueden ser modificadores útiles en diversos materiales de registro térmicos. En general, un material de registro térmico comprende un sustrato y una capa de formación de color sensible al calor provista sobre el mismo. La capa de formación de color sensible al calor en la presente invención comprende un colorante leuco, un activador y un material modificador de fosfato. Estos ingredientes se dispersan en un aglutinante y se disponen de manera que tengan una relación sustancialmente contigua. El compuesto modificador de fosfato, junto con el colorante leuco y el activador, se cree que participa en la formación del color y/o facilita la formulación del color. Los modificadores de fosfato según la invención son uno o más compuestos de fórmula I:

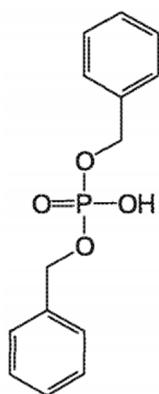


Formula I

en donde cada R se selecciona independientemente de un grupo alquilo o un grupo alcoxi; y n es un número entero de 0 a 3. Los grupos alquilo y alcoxi típicamente tienen 1-8 átomos de carbono, más típicamente 1-6 átomos de carbono y a menudo 1, 2 o 3 átomos de carbono. Los grupos pueden ser de cadena lineal o ramificada. El número de grupos R en cada anillo, que está representado por "n", es típicamente 1 o cero, aunque son posibles 2 o 3 sustituyentes. Por lo general, todos los grupos R, cuando están presentes, son iguales. Un fosfato de dibencilo no sustituido en el que n es cero (0) es un compuesto modificador particularmente preferido.

[0011] Los ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de los compuestos de acuerdo con la Fórmula I incluyen:

5

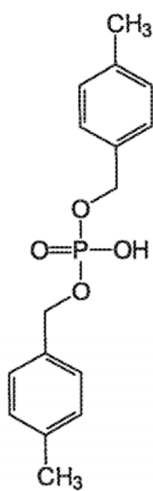


10

15

20

25

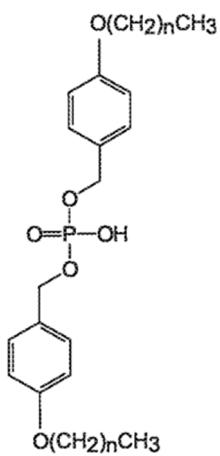


30

35

40

45



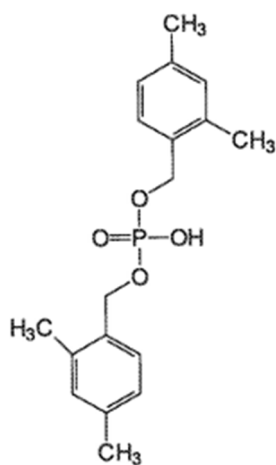
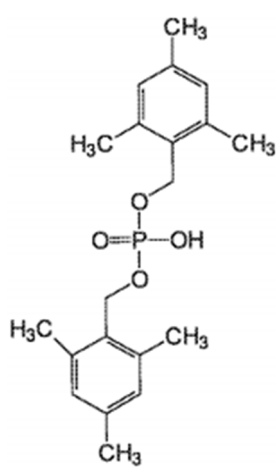
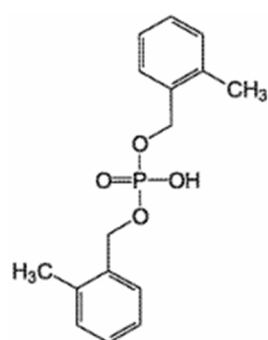
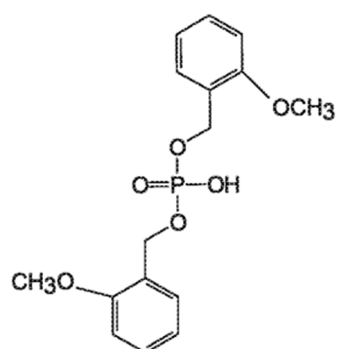
50

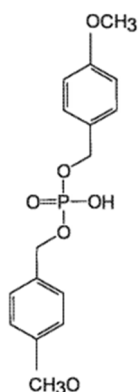
donde n es un número entero de 1 a 3

55

60

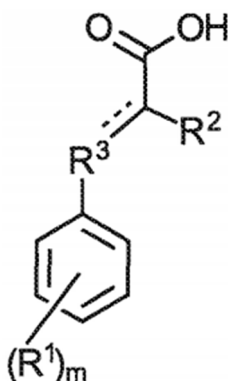
65





[0012] Otros modificadores también pueden estar presentes. Pero típicamente los modificadores de fosfato de fórmula I representan al menos el 50% (en peso), más típicamente al menos el 90%, y con mayor frecuencia el 100% de los modificadores presentes en la capa de formación de color sensible al calor.

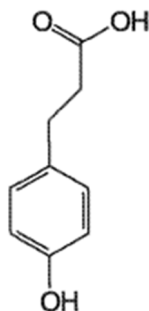
[0013] La capa de formación de color sensible al calor contiene también un activador. Como se usa en este documento, un activador comprende cualquier material ácido capaz de desarrollar un colorante leuco. Si bien en general cualquiera de los desarrolladores conocidos en la técnica anterior puede usarse como activadores en la presente invención, se prefieren ciertos compuestos para usar como activadores. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el activador es un compuesto alcanoico o alquenoico, tal como ácido benzoico, ácido 3,4-dihidroxifenilacético, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido ascórbico o triptófano. Una clase preferida de activador son los compuestos de fórmula II:



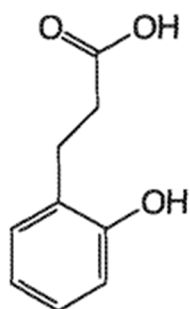
Formula II

en donde R^1 es hidroxilo o un grupo alcoxi. El grupo alcoxi tiene típicamente 1-8 átomos de carbono, más típicamente 16 átomos de carbono y, a menudo 1-4 átomos de carbono e incluye metoxi, etoxi, etc. Lo más a menudo, sin embargo, R^1 es hidroxilo. El número de grupos R^1 , mostrado por la variable "m", es de 1 a 3 y típicamente 1. R^2 es hidrógeno, hidroxilo o amino y típicamente es hidrógeno. R^3 es un grupo de unión de hidrocarburo C1 a C4. La línea discontinua representa un doble enlace opcional entre el átomo de carbono terminal en el grupo R^3 y el átomo de carbono al que está unido R^2 . R^3 es un hidrocarburo saturado, distinto del doble enlace opcional que se acaba de describir, y tiene típicamente 1 o 2 carbonos de longitud y a menudo 1 carbono (por ejemplo, un grupo de enlace de metileno).

[0014] Los ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de compuestos de acuerdo con la Fórmula II incluyen:

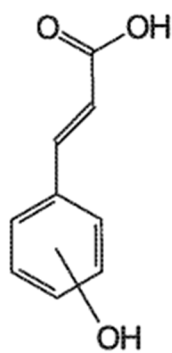


5



10

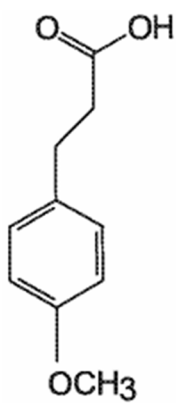
15



20

25

30



35

40

45

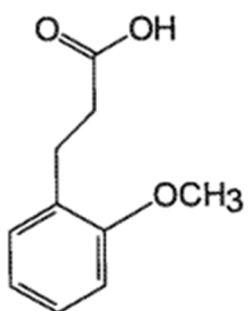
50

55

60

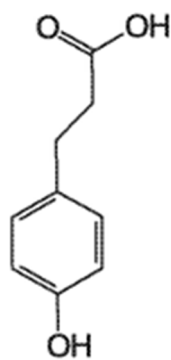
65

5



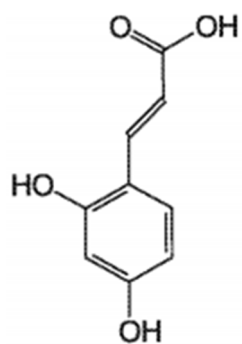
10

15



20

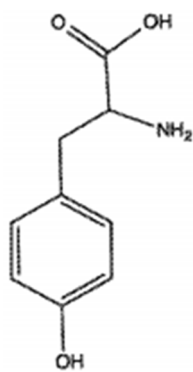
25



30

35

40



45

50

55

60

65

5

10

15

20

25

30

donde n es un número entero de 1 a 3

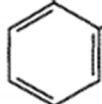
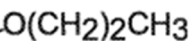
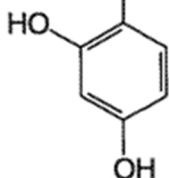
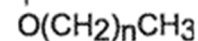
35

40

45

50

55



[0015] Un activador de fórmula II puede proporcionar ventajas ambientales, especialmente en combinación con los modificadores de fosfato de fórmula I. Tal combinación de activador y modificador contribuye a un sistema desarrollador preferido. Otros activadores u otros reveladores ácidos también pueden estar presentes en ciertas realizaciones. En ciertas realizaciones, sin embargo, un activador de fórmula II (u otros ácidos enumerados como activadores en este documento) es al menos 50% (en peso), generalmente al menos 90%, y lo más frecuente es que 100% de los activadores y otros reveladores presentes en la capa de formación de color sensible al calor.

[0016] En una realización preferida el activador es un compuesto de fórmula II, más preferiblemente un compuesto en el que R³ es metileno, y lo más preferiblemente el compuesto 3-(4-hidroxifenil)ácido propiónico. El activador se usa

preferiblemente con el modificador de fosfato de dibencilo no sustituido; la combinación de 3-(4-hidroxifenil)ácido propiónico y fosfato de dibencilo no sustituido es particularmente preferido.

[0017] El colorante leuco es un precursor de tinte donador de electrones. Al lograr el contacto reactivo con el activador, el colorante leuco sufre un cambio estructural que resulta en la formación de color. El tinte de leuco suele ser sustancialmente incoloro antes del contacto reactivo con la combinación de activador y/o modificador, aunque es posible que el tinte de leuco sea inicialmente coloreado y forme un color diferente en el contacto reactivo con el activador y/o modificador, p. ej., la formación de color en este caso es un cambio sorprendente o cambio de color. El tinte leuco "sustancialmente incoloro" preferido significa que el tinte es incoloro o está ligeramente coloreado, antes de la activación.

[0018] Los tintes de leuco son compuestos formadores de color bien conocidos en la técnica e incluyen compuestos cromogénicos tales como los compuestos de ftalida, leucoauramina y flúor. Los ejemplos de colorantes leuco adecuados incluyen Crystal Violet Lactone (3,3-bis(4-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida, (Patente de los Estados Unidos N° RE 23.024); ftaluros sustituidos con fenilo, indolilo, pirrolilo y carbazolilo (por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 3.491.111; 3.491.112; 3.491.116; 3.509.174); fluororanos sustituidos con nitro, amino, amido, sulfonamido, aminobenciliden, halo, anilino (por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos Núms. 3.624.107; 3.627.787; 3.641.011; 3.642.828; 3.681.390); espirodipiranos (Patente de Estados Unidos N° 3.971.808); y compuestos de piridina y pirazina (por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos N° 3.775.424 y 3.853.869). Otros compuestos cromogénicos elegibles específicamente, que no limitan la invención de cualquier manera, son: 13-dietilamino-6-metil-7-anilino-flouran (Patente de los Estados Unidos N° 4.510.513); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino-flouran; 3-dibutilamino-7-(2-cloroanilino) fluoran; 3-(N-etil-N-tetrahidrofurfurilamino)-6-metil-7-3,5,6-tris(dimetilamino) espiro[9H-fluoreno-9,1'(3'H)-isobenzofurano]-3'-ona; 7-(1-etil-2-metilindol-3-il)-7-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-5,7-dihidrofuro[3,4-b]piridin-5-ona (patente de EE.UU. N° 4.246.318); 3-dietilamino-7-(2-cloroanilino)fluorano (Patente de los Estados Unidos Núm. 3.920.510); 3-(N-metilciclohexilamino)-6-metil-7-anilino-flourano (Patente de los Estados Unidos Núm. 3.959.571); 7-(1-octil-2-metilindol-3-il)-7-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-5,7-dihidrofuro[3,4-b]piridin-5-ona; 3-dietilamino-7,8-benzofluorano; 3,3-bis(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida; 3-dietilamino-7-anilino-flourano; 3-dietilamino-7-bencilaminofluorano; y 3'-fenil-7-dibencilamino-2,2'-espirodi-[2H-1-benzopirano]. El colorante leuco presente en la capa formadora de color sensible al calor de la presente invención puede ser una sola especie o una mezcla de dos o más especies.

[0019] La capa de formación de color sensible al calor contiene el colorante leuco, activador, modificador de fosfato y, opcionalmente, un sensibilizador u otro adyuvante, dispersado en un aglutinante. El aglutinante, como es bien conocido en la técnica, sirve como adherente de la capa (por ejemplo, material de formación de capa) y facilita el posicionamiento y el recubrimiento de los componentes de formación de color. El aglutinante generalmente facilita la adhesión de las capas recubiertas al sustrato y/o entre cualquier subcapa. El aglutinante también puede proporcionar protección del material de registro contra las fuerzas de manipulación. El aglutinante es generalmente un material polimérico, que incluye polímeros solubles e insolubles en agua, así como mezclas de los mismos. Los ejemplos de polímeros solubles en agua incluyen alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, almidón, almidones modificados, gelina y similares. Los ejemplos de polímeros insolubles en agua incluyen poliácridatos, látex de caucho de estireno-butadieno, acetato de polivinilo, poliestireno y similares. Más de un aglutinante puede estar presente. Típicamente, se usa alcohol polivinílico como aglutinante, opcionalmente con la adición de un aglutinante insoluble en agua tal como estireno-butadieno. La cantidad de aglutinante la determina fácilmente un trabajador experto en la técnica y, en general, es suficiente, dada la composición, para proporcionar protección contra las fuerzas de cepillado y manipulación, pero menos de una cantidad que interfiera con el logro del contacto reactivo entre los materiales reactivos formadores de color.

[0020] Más allá de ser dispersados en un aglutinante, el colorante leuco, activador, y el modificador de fosfato están en una relación sustancialmente contigua. Se entiende que el término "sustancialmente contiguo" significa que estos componentes formadores de color se colocan en una proximidad suficiente de modo que al fundir, suavizar o sublimar uno o más de los componentes, se logra un contacto reactivo formador de color entre los componentes. Estos componentes reactivos pueden estar en la misma capa o capas recubiertas, o aislarse o colocarse en capas separadas, en otras palabras, un componente (por ejemplo, el tinte leuco) puede colocarse en una primera subcapa y otro componente (p. ej., el activador y/o el modificador de fosfato) colocados en una subsiguiente subcapa o subcapa recubierta sobre la misma para formar la capa formadora de color. Todas esas disposiciones que ofrecen formación reactiva de color al fundirse, suavizar o sublimar uno de los componentes formadores de color se entienden aquí como sustancialmente contiguas. Por claridad, la frase "disperso en un aglutinante" se cumple incluso si el tinte leuco, el activador y los modificadores de fosfato se dispersan en diferentes aglutinantes o en subcapas separadas. Típicamente, la capa formadora de color sensible al calor es una capa recubierta única que tiene el colorante leuco, el revelador ácido y el sensibilizador distribuidos de manera sustancialmente homogénea en todo el material de la capa recubierta depositado sobre el sustrato.

[0021] Las cantidades y proporciones de los componentes de formación de color no están particularmente limitadas y comúnmente se determinan por los trabajadores expertos en la técnica. En general, la relación en peso de activador a tinte de leuco se mantiene generalmente dentro del intervalo de aproximadamente 0,5:11 a aproximadamente 10:11, a menudo 1:11 a 5:11. La relación en peso del modificador de fosfato al tinte de leuco también es típicamente dentro

del intervalo de 0,5:1 a 10:11, a menudo 1:11 a 5:11. La cantidad total de los componentes activadores y modificadores de fosfato está típicamente dentro del intervalo de 15 a 65% del peso total (seco) de la capa de formación de color sensible al calor. La relación de activador a modificador de fosfato generalmente está dentro del intervalo de 1:10 a 10:11. El tinte de leuco se usa típicamente de 5 a 30% en peso (seco) en base a los sólidos totales del recubrimiento.

[0022] La capa de formación de color sensible al calor puede contener aditivos adicionales como es bien conocido en la técnica. Ejemplos de tales aditivos incluyen pigmentos, ceras, lubricantes, agentes humectantes, antiespumantes y antioxidantes. Los pigmentos incluyen arcilla, talco, dióxido de silicio, hidróxido de aluminio, arcilla de caolín calcinada y carbonato de calcio, y pigmentos de resina de urea-formaldehído. Las ceras incluyen ceras naturales, cera de carnauba y ceras sintéticas. Los lubricantes incluyen estearato de zinc.

[0023] La capa de formación de color sensible al calor se lleva sobre un sustrato. El sustrato es cualquier material que pueda transportar o soportar la capa de recubrimiento sensible al calor; es decir, cualquier material sobre el cual la capa formadora de color se puede recubrir o aplicar. El tipo o tipo de material de sustrato no es crítico. Generalmente el sustrato está en forma de lámina. Para los fines de esta invención, las hojas pueden denominarse miembros de soporte y se entiende que también significan bandas, cintas, cordones, películas, tarjetas y similares. Las láminas denotan artículos que tienen dos dimensiones superficiales grandes y una dimensión comparativa de espesor pequeño. El sustrato o material de soporte puede ser opaco, transparente o translúcido y podría, en sí mismo, estar coloreado o no. El material puede ser fibroso incluyendo, por ejemplo, papel y materiales sintéticos filamentosos. Puede ser una película que incluye, por ejemplo, celofán y láminas poliméricas sintéticas fundidas, extruidas o formadas de otro modo. El sustrato habitual y preferido es el papel base de tamaño neutro típicamente empleado.

[0024] La capa de formación de color sensible al calor es generalmente coextensiva con el sustrato, pero esto no es necesario. En algunas realizaciones, la capa de formación de color sensible al calor ocupa solo una parte del sustrato; las porciones restantes pueden estar en blanco, tener información impresa, diferentes capas/materiales, etc. Además, cuando la capa formadora de color no es coextensiva, el sustrato puede transportar dos o más capas formadoras de color sensibles al calor en diferentes lugares en el sustrato y tales capas formadoras de color diferentes pueden ser iguales o diferentes en lo que se refiere a la composición.

[0025] El material de registro térmico puede contener capas adicionales. Se pueden proporcionar capas entre el sustrato y la capa de formación de color sensible al calor para una variedad de propósitos que incluyen facilidad de recubrimiento, resolución mejorada y/o reducción de la transferencia de calor al sustrato. También se puede proporcionar una capa superior y/o capa posterior; es decir, sobre la capa de formación de color sensible al calor y/o en el lado opuesto o posterior del sustrato. Dichas capas generalmente proporcionan protección y/o ventajas de manejo. En una realización, el material de registro térmico de la presente invención está recubierto con un recubrimiento polimérico tal como alcohol polivinílico o cualquiera de los otros polímeros mencionados anteriormente como aglutinantes adecuados.

[0026] El material de registro térmico de la presente invención se puede preparar por métodos conocidos en la técnica. Los modificadores de fosfato de fórmula I y los activadores de fórmula II son compuestos disponibles comercialmente y/o pueden ser fabricados u obtenidos fácilmente por personas expertas en la técnica. El (los) tinte(s) de leuco, el (los) aglutinante(s) y el sustrato están generalmente disponibles comercialmente. El material de registro térmico se hace típicamente recubriendo una dispersión o suspensión de los materiales de la capa formadora de color sensible al calor sobre el sustrato. Por conveniencia, la dispersión o suspensión se basa en agua y el colorante leuco, el activador y el modificador de fosfato están dispersos en el mismo. Estos materiales formadores de color sólido generalmente se muelen a un tamaño de 10 micrómetros (micras) o menos, a menudo 3 micrómetros (micras) o menos.

[0027] En un procedimiento, una dispersión de un componente particular del sistema se pueden preparar moliendo el componente (es decir, colorante leuco) en una solución acuosa del aglutinante (o un látex del ligante si el aglutinante es insoluble en agua) hasta lograrse un tamaño de partícula de menos de 10 micrómetros (micras). La molienda se puede realizar en un atrito u otro dispositivo de molienda adecuado. Una vez que se forma una dispersión de cada uno de los colorantes leuco, activadores y modificadores de fosfato, estas tres dispersiones se mezclan en las proporciones deseadas. Si se desea, se pueden agregar otros materiales como rellenos, sensibilizadores, antioxidantes, lubricantes, ceras, etc. La dispersión resultante se puede aplicar a un sustrato usando cualquier técnica de recubrimiento adecuada, por ejemplo, con una varilla de alambre enrollado, y luego secarse para formar la capa de formación de color sensible al calor. Típicamente, la capa de formación de color sensible al calor tiene un peso de recubrimiento húmedo de aproximadamente 3 a aproximadamente 9 gramos por metro cuadrado (gsm) y preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 6 gsm. La cantidad práctica de materiales formadores de color está controlada por consideraciones económicas, parámetros funcionales y características de manejo deseadas de las láminas recubiertas. Se pueden realizar otros pasos de formación posteriores a la capa, tales como recubrimientos adicionales y, en el caso de un sustrato de lámina, el material puede ser calandrado para mejorar la suavidad.

Ejemplos

[0028] Una dispersión de 20% en peso de 3-(4-hidroxifenil)ácido propiónico (HyPPA) en agua se muele durante la noche utilizando un molino de bolas de cerámica. La capacidad típica de la jarra de cerámica es de 1,0L (tamaño 00) y el medio utilizado es circonia de radio de cilindro de 3/8" de tamaño final de US Stoneware. Esto da como resultado una dispersión uniforme de HyPPA con un tamaño de partícula reducido adecuado para aplicaciones de imágenes térmicas (<10 µm).

[0029] Las formulaciones para el recubrimiento, en lotes de 4 gramos, se preparan mezclando todos los componentes en un recipiente pequeño con tapa roscada SpeedMixer. Las formulaciones se mezclan luego usando un Flacktek Speedmixer (Modelo DAC 400) a 2000 rpm durante 2 minutos. Después de mezclarse, las formulaciones se recubren por triplicado sobre papel Appleton usando una varilla de recubrimiento enrollada con alambre tipo Meier n° 10 (aproximadamente 25 µm de espesor de película húmeda). Las películas se dejan secar al aire y se siguen con un segundo recubrimiento de una capa protectora de imagen térmica (si es necesario). Una vez seco, el papel recubierto se procesa a través de una impresora de imagen térmica (Atlantek Modelo 300). Las barras con imágenes resultantes se analizaron para determinar la densidad del color usando un densitómetro portátil Gretag Macbeth Modelo D19C. A continuación se muestra un ejemplo de formulación de revestimiento:

Ingrediente	Masa (g)
Suspensión de Albacar/Calgon (arcilla)	0,720
Fosfato de dibencilo	0,840
3-(4-Hidroxifenil)ácido propiónico	1,050
APS Wax Grind (cera)	0,311
Selvol 125 PVA (alcohol polivinílico)	0,057
Hidorin H-256 (lubricante)	0,057
ODB2 3 butilamino-6-metilo 7-anilina-fluoran	0,336
Agua procesada	0,000
Sub-total	3,986
Agua ajustada	0,014
Total (g)	4,000

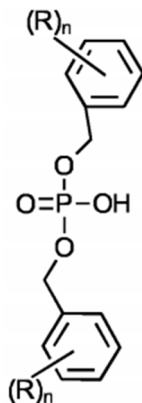
Se realizaron cinco formulaciones de revestimiento, basadas en la formulación de ejemplo anterior, usando diferentes cantidades de fosfato de dibencilo ("DBP") y 3-(4-hidroxifenil)ácido propiónico ("HyPPA"), pero manteniendo constante la cantidad total de modificador de fosfato y activador. Estas formulaciones fueron recubiertas y probadas con nueve intensidades de imagen diferentes. Las formulaciones y los resultados se reflejan en la Tabla 1.

Tabla 1	Control (C)										
Composición (% en peso)	Densidad de fondo (Db)	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	
5% DBP	0,04	0,11	0,4	0,76	0,98	1,05	1,04	1,17	1,15	1,16	
40% HyPPA											
10% DBP	0,03	0,11	0,32	0,74	0,92	1,01	1,03	1,06	1,05	1,07	
35% HyPPA											
20% DBP	0,06	0,22	0,49	0,95	1,25	1,25	1,22	1,27	1,21	1,32	
25% HyPPA											
25% DBP	0,07	0,15	0,41	0,83	1,01	1,04	1,02	1,01	1,02	1,05	
20% HyPPA											
40% DBP	0	0,01	0,05	0,16	0,37	0,43	0,47	0,5	0,5	0,51	
5% HyPPA											

En los nueve niveles de exposición diferentes, las diversas mezclas de activador y modificador de fosfato pueden proporcionar una imagen. Incluso cuando se usa tan solo un 5% de HyPPA (activador), la muestra puede proporcionar formación de color en el intervalo de exposición más alto.

REIVINDICACIONES

1. Un material de registro térmico, que comprende un sustrato que ha proporcionado sobre él una capa de formación de color sensible al calor; dicha capa formadora de color comprende un aglutinante que se ha dispersado en la misma, y en una relación sustancialmente contigua, un colorante leuco, un activador que comprende cualquier material ácido capaz de desarrollar un colorante leuco y un modificador de fosfato; en donde dicho modificador de fosfato se selecciona de uno o más compuestos de Fórmula I:



Formula I

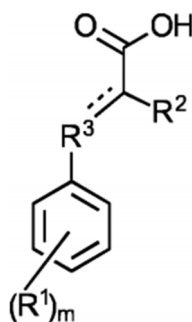
en donde cada R se selecciona independientemente de un grupo alquilo o un grupo alcoxi; y n es un número entero de 0 a 3.

2. El material de registro térmico según la reivindicación 1, en el que R se selecciona de un grupo alquilo C1-C6 o un grupo alcoxi C1-C6.

3. El material de registro térmico según la reivindicación 1, en donde n es 0.

4. El material de registro térmico según la reivindicación 1, en el que dicho activador se selecciona del grupo que consiste en ácido benzoico, ácido 3,4-dihidroxifenilacético, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido ascórbico y triptófano.

5. El material de registro térmico según la reivindicación 1, en el que dicho activador es uno o más compuestos de fórmula II:



Formula II

en donde R¹ es hidroxilo o un grupo alcoxi; R² es hidrógeno, hidroxilo o amino; R³ es un grupo de enlace a hidrocarburo C1 a C4; y m es un entero de 1 a 3.

6. El material de registro térmico según la reivindicación 5, en el que R³ es metileno.

7. El material de registro térmico según la reivindicación 1, en el que R¹ es hidroxilo y m es 1.

8. El material de registro térmico según la reivindicación 7, en el que dicho activador es 3-(4-hidroxifenil)ácido propiónico.

9. El material de registro térmico según la reivindicación 8, en donde dicho modificador de fosfato es un compuesto de fórmula I en donde n es 0.

10. El material de registro térmico según la reivindicación 1, en el que la relación en peso de dicho activador a dicho colorante leuco está dentro del intervalo de aproximadamente 0,5:1 a 10:1.

11. El material de registro térmico según la reivindicación 1, en el que la relación en peso de dicho modificador de fosfato a dicho colorante leuco está dentro del intervalo de aproximadamente 0,5:11 a 10:11.

12. El material de registro térmico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha capa de formación de color sensible al calor es una sola capa recubierta.

13. El material de registro térmico según la reivindicación 1, en el que dicha capa de formación de color sensible al calor está compuesta por dos subcapas; una primera subcapa que contiene dicho colorante leuco y una segunda subcapa que contiene dicho activador y dicho modificador de fosfato.

14. El material de registro térmico está de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho cocodrilo es sustancialmente incoloro antes de reaccionar con dicho activador.

15. El material de registro térmico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho colorante leuco es un precursor de colorante donador de electrones seleccionado del grupo que consiste en ftalidas, leucoauraminas, flúor, espirodipiranos, piridinas y pirazinas.

16. El material de registro térmico según la reivindicación 1, en el que dicho colorante leuco se selecciona del grupo que consiste en (3,3-bis(4-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida; 3-dietilamino-6-metil-7-anilino-flouran; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino-fluoran; 3-dibutilamino-7-(2-cloroanilino) fluoran; 3-(N-etil-N-tetrahidrofurfurilamino)-6-metil-7-3, 5'6-tris(dimetilamino) espiro[9H-fluoreno-9,1'(3'H)-isobenzofurano]-3'-ona; 7-(1-etil-2-metilindol-3-il)-7-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-5,7-dihidrofuro[3,4-b]piridin-5-ona; 3-dietilamino-7-(2-cloroanilino)fluorano; 3-(N-metilciclohexilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano; 7-(1-octil-2-metilindol-3-il)-7-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-5,7-dihidrofuro[3,4-b]piridina-5-ona; 3-dietilamino-7,8-benzofluorano; 3,3-bis(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida; 3-dietilamino-7-anilino-fluorano; 3-dietilamino-7-bencilamino-fluorano; 3'-fenil-7-dibencilamino-2,2'-espirodi-[2H-1-benzopirano], y mezclas de dos o más de los mismos.

17. El material de registro térmico según la reivindicación 1, en el que dicho aglutinante comprende alcohol polivinílico.

18. El material de registro térmico según la reivindicación 17, en el que dicho aglutinante comprende además estireno-butadieno.

19. El material de registro térmico según la reivindicación 1, que comprende además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en pigmentos, ceras, lubricantes, agentes humectantes, antiespumantes y antioxidantes.

20. El material de registro térmico de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un sustrato que ha provisto sobre él una capa de formación de color sensible al calor que comprende un colorante leuco, 3-(4-hidroxifenil)ácido propiónico y fosfato de dibencilo dispersado en un aglutinante y relación sustancialmente contigua.