

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: **ES 2 072 298**

51 Int. Cl.⁶: C08F 291/00, C08F 259/00,
C08F 265/00, C08F 263/02,
C08F 2/22, C09D 133/00,
D21H 17/43, B41M 5/26

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **89304945.2**
86 Fecha de presentación : **16.05.89**
87 Número de publicación de la solicitud: **0 343 833**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.11.89**

54 Título: **Emulsión agregada de partículas finas, proceso para la elaboración de la mencionada emulsión, medios de registro térmico, papel recubierto y pintura que incorpora la mencionada emulsión.**

30 Prioridad: **16.05.88 JP 117098/88**
10.08.88 JP 198051/88

73 Titular/es: **Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.**
2-5 Kasumigaseki 3-chome
Chiyoda-ku Tokyo 100, JP

45 Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.07.95

72 Inventor/es: **Hoshino, Futoshi;**
Yanagihara, Takeshi y
Nakano, Makoto

45 Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.07.95

74 Agente: **Roeb Ungeheuer, Carlos**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Esta invención se refiere a una emulsión agregada de partículas finas, de utilidad como aditivo para composiciones de recubrimiento utilizadas como pinturas y en el recubrimiento de papel y de medios de registro de información, así como el proceso para la elaboración de la emulsión.

En los últimos años, se han estudiado diversos polímeros constituidos por partículas a fin de desarrollar pigmentos orgánicos de utilidad como aditivos para las composiciones de recubrimiento.

El polímero constituido por partículas, utilizado más comúnmente, es el de partículas homogéneas de poliestireno polimerizadas por emulsión, con diámetros de 0,2 a 0,5 μm . Por ejemplo, La Patente Japonesa Abierta a Consulta por el Público n° 59741/'84 explica un proceso en el que un ácido carboxílico no saturado y un monómero vinilo, se compomilnerizan en presencia de un agente tensoactivo aniónico y/o de un agente tensoactivo no iónico, para formar una emulsión copolímera en la cual mas del 90% de las partículas tienen diámetros de 0,20 a 0,28 μm . También se explica en la misma que esta emulsión copolímera se puede utilizar en aplicaciones que incluyen recubrimiento de papel y pinturas. Sin embargo, el pigmento orgánico elaborado mediante este proceso contiene partículas que tienen una composición totalmente uniforme, de forma que deja de aportar un poder de ocultamiento y un brillo suficientes. Por tanto, no se obtiene ninguna ventaja práctica a menos que se lo utilice en grandes cantidades.

En los últimos años, se ha propuesto un pigmento orgánico compuesto de partículas que tienen poros, a diferencia de las partículas homogéneas y sólidas, a fin de mejorar el poder de ocultamiento y el brillo (Patente U.S. n° 3152280). Esta patente explica un procedimiento para la producción de una dispersión acuosa, que comprende el aporte de una dispersión de partículas del núcleo formadas a partir de un polímero que contiene por lo menos un 5% de un monómero ácido carboxílico, añadiendo al mismo por lo menos un monómero de revestimiento monoetilénicamente no saturado para formar un polímero de revestimiento, sometiendo a éste monómero a polimerización por emulsión, y neutralizando la emulsión resultante con un base volátil acuosa para hinchar las partículas del núcleo y de así formar en ellas diminutas aberturas.

Cuando el pigmento orgánico elaborado mediante este proceso se utiliza en composiciones de pinturas o de recubrimiento de papel, se logra una mejora del poder de ocultamiento y del brillo en comparación con el uso de pigmentos orgánicos compuestos por partículas homogéneas y sólidas. Sin embargo, este pigmento orgánico tiene la desventaja de que, dependiendo del uso, sus poros puedan resultar destruidos provocando una pérdida del poder de ocultamiento y del brillo. Estos poros resultan destruidos por efecto de la congelación, de determinados solventes utilizados en la formulaciones de pintura, y por el efecto del calor. Por lo tanto, este pigmento orgánico sólo se puede utilizar sujeto a limitaciones de formulación y uso.

El documento EP-A-O 228 271 se refiere a reticulados poliméricos formados por polimerización iniciada por un radical libre, de monómeros no saturados etilénicamente alfa, beta que contienen del 0,1 al 30% por peso de un grupo epoxi que contiene un monómero no saturado etilénicamente alfa, beta, en un medio acuoso, en presencia de un surfactante polimérico que contiene una sal perteneciente a un grupo ácido que contiene un polímero, obteniéndose el polímero surfactante por polimerización con solvente orgánico.

Uno de los objetivos de la presente invención es el de aportar una emulsión agregada de partículas finas que, al ser utilizada en pinturas, recubrimientos de papel y papel para registro de información pueda satisfacer los requerimientos en cuanto propiedades tales como poder de ocultamiento, brillo y satinado, y que se pueda utilizar de forma estable dadas las limitaciones mínimas de formulación y de uso.

La presente invención busca, entre otros objetivos, aportar un material de registro térmico de alta sensibilidad que, al ser utilizado en el campo de registro térmico como uno de los campos de aplicación de la mencionada emulsión agregada de partículas finas, pueda responder al avance veloz de los dispositivos de transmisión de información y pueda producir imágenes densas y claras.

El objetivo de la presente invención se ha visto logrado por el hallazgo de un polímero formado por partículas que resulta sumamente adecuado para su uso como pigmento orgánico, cuando tiene una estructura de partículas en la cual dos componentes poliméricos diferentes existen de forma inhomogénea en cada partícula, y uno de los componentes poliméricos forma un agregado de partículas mas finas en cada partícula.

La presente invención aporta una emulsión agregada de partículas finas compuesta por partículas

agregadas porosas formadas por 0,5 a 90 partes por peso de un copolímero (a) compuesto por 1 a 50 partes por peso de un ácido carboxílico no saturado y por 99 a 50 partes por peso de un monómero vinilo copolimerizable con el mismo, y por 99,5 a 10 partes por peso de un polímero extraño (b) formado mediante polimerización de un monómero vinilo que difiere en composición del utilizado en el copolímero (a), estando el polímero extraño (b) presente en forma de partículas con un diámetro de 0,05 a 0,5 μm ,
5 (a), teniendo esas partículas agregadas un diámetro de 0,2 a 0,3 μm , y existiendo el polímero extraño (b) en forma inhomogénea con el copolímero (a), en cada una de las partículas del agregado.

La emulsión agregada de partículas finas que tiene la estructura de partículas anteriormente descrita, se puede elaborar mediante un proceso que consta de un primer paso de formación del copolímero (a) por polimerización por emulsión de 1 a 50 partes por peso de un ácido carboxílico no saturado y de 99 a 50 partes por peso de un monómero vinilo copolimerizable con el mismo, y por neutralización de la emulsión copolímera resultante con una sustancia alcalina en una proporción de 0,3 a 3,0 moles por mol del ácido carboxílico allí utilizado; y de un segundo paso de elaboración de un polímero extraño (b) en forma de
15 partículas finas con un diámetro de 0,05 a 0,5 μm , por polimerización por emulsión de un monómero vinilo que difiere en composición del utilizado del copolímero (a), en una cantidad de 99,5 a 10 partes por peso para 0,5 a 90 partes por peso del componente sólido de la emulsión neutralizada, en presencia de partículas del copolímero (a), totalmente hinchables a modo de partículas germen, bajo condiciones de polimerización elegidas de forma tal que no se formen partículas nuevas, existiendo el polímero extraño (b) de forma inhomogénea con el copolímero (a) en cada partícula agregada.
20

Un material de registro térmico de acuerdo con la invención, compuesto por un substrato y por una capa reveladora de color que contiene un formador de color y un revelador capaz de producir un color por contacto con el mismo, caracterizándose porque una capa de subrecubrimiento compuesta por partículas de una emulsión agregada de partículas finas, se deposita entre el substrato y la capa reveladora de color, en la que las partículas de una emulsión agregada de partículas finas comprenden partículas agregadas porosas formadas por 0,5 a 90 partes por peso de un copolímero (a) compuesto por 1 a 50 partes por peso de un ácido carboxílico no saturado y por 99 a 50 partes por peso de un monómero vinilo copolimerizable con el mismo, y por 99,5 a 10 partes por peso de un polímero extraño (b) formado por polimerización de un monómero vinilo que difiere en composición del utilizado en el copolímero (a), estando presente el polímero extraño (b) en forma de partículas con un diámetro de 0,05 a 0,5 μm , teniendo las partículas del agregado un diámetro de 0,2 a 3,0 μm y existiendo cada una de las partículas agregadas del polímero extraño (b) en forma inhomogénea con el copolímero (a).
30

Esta invención se explicará con mayor detalle en la siguiente descripción no limitativa.
35

Las composiciones se mencionan de aquí en adelante en partes y en porcentajes, y a lo largo de toda la especificación y reivindicaciones, están indicadas por peso, salvo que el contexto de otra forma lo requiera o la especificación lo indique de otra forma.
40

En la elaboración de la emulsión agregada de partículas finas objeto de la presente invención, el copolímero (a) formado a partir de un ácido carboxílico no saturado y de un monómero vinilo, necesita ser hinchado por neutralización con álcali. Las partículas deseadas, compuesta cada una de ellas por un agregado de partículas más finas, se pueden obtener sólo añadiendo a la emulsión copolímera un vinilo monómero que difiere del utilizado en el copolímero (a) y que opcionalmente puede contener un monómero reticulable, y sometiénolas luego a polimerización por emulsión en presencia de las partículas hinchadas del copolímero (a).
45

El ácido carboxílico no saturado en la presente invención es uno o más compuestos seleccionados entre ácidos monobásicos no saturados como por ejemplo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido crotónico; ácidos dibásicos no saturados como por ejemplo el ácido itacónico, el ácido fumárico y el ácido maleico; y monoésteres de los ácidos precedentemente indicados. Entre otros, los preferentes son el ácido acrílico y el ácido metacrílico.
50

Este ácido carboxílico no saturado se utiliza en una proporción de 1 a 50 partes por peso, preferentemente de 2 a 20 partes por peso y mas preferentemente de 5 a 15 partes por peso, por cada 100 partes por peso de los monómeros totales utilizados en el copolímero (a). Si la cantidad es inferior a 1 parte por peso, las partículas de la emulsión no resultarán totalmente hinchadas por el álcali y, por lo tanto, no se obtendrá partículas que contengan agregados de partículas más finas. Si la cantidad es superior a la de 50 partes por peso, la partícula resultante tendrá resistencia al agua y en resistencia al álcali.
60

El monómero vinilo copolimerizable con el ácido carboxílico no saturado definido anteriormente, que

también pasa a ser un elemento constituyente del copolímero (a), es un compuesto seleccionado entre compuestos vinilos aromáticos tales como estileno, α -metilestileno y viniltolueno; ésteres(met)acrílicos como por ejemplo, el metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, ésteres vinilo como por ejemplo acetato de vinilo y propionato de vinilo; compuestos azul-verdes vinilos como por ejemplo (met)acrilonitrilo; compuestos vinilos halogenados como por ejemplo el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno. Si se desea, se pueden utilizar además del ácido carboxílico no saturado monómeros funcionales como por ejemplo (met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, 2-hidroxietil(met)acrilato y glicidil (met)acrilato. El copolímero (a) necesita ser hinchado totalmente durante la neutralización. Para lograrlo, los monómeros anteriormente mencionados se deben seleccionar y combinar preferentemente de forma tal que la temperatura de transición de satinado del copolímero (a) sea igual o inferior a 90°C, y más preferentemente igual o inferior a 70°C.

A fin de controlar el grado de hinchazón de las partículas de la emulsión durante la neutralización con álcali, un monómero reticulable como el que más adelante se describirá, puede estar presente en el copolímero (a) según necesidad. Este monómero reticulable se puede utilizar en una proporción no superior a las 20 partes por peso y preferiblemente no superior a las 10 partes por peso. Su proporción adecuada varía en función del tipo y cantidad del ácido carboxílico no saturado utilizado y del tipo de monómero vinilo utilizado.

La sustancia alcalina utilizada para hinchar las partículas de la emulsión puede ser un compuesto seleccionado entre sustancias alcalinas inorgánicas como por ejemplo hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio y silicato de sodio; Sustancias alcalinas volátiles como el amoníaco; y sustancias alcalinas orgánicas como por ejemplo: dimetiletanolamina, trietilamina, trietanolamina y morfolina.

El grado de neutralización es tal que la sustancia alcalina se utiliza en una cantidad de 0,3 a 3,0 moles, mas preferentemente de 0,5 a 2,0 moles, por cada mol del ácido carboxílico no saturado utilizado en el copolímero (a). Si la cantidad de sustancia alcalina utilizada es inferior a 0,3 moles, el grado de hinchazón por efecto de una sustancia alcalina será tan bajo que no se podrán obtener las partículas deseadas. Si la cantidad es superior a los 3,0 moles, el pigmento orgánico resultante no se adecuará al uso práctico por tener un pH excesivamente alto y una pobre resistencia al agua.

La preparación del copolímero (a) que sirve como partículas núcleo, se lleva a cabo siguiendo las técnicas convencionales de polimerización por emulsión. En agente tensoactivo utilizado para tal fin puede ser un agente tensoactivo aniónico, un agente tensoactivo no iónico, o una combinación de ambos.

Los agentes tensoactivos aniónicos de utilidad incluyen, por ejemplo, el alquilbencenosulfonato de sodio, el alquilsulfato de sodio, el dialquilsulfosucinato de sodio, y el condensado naftaleno-ácido sulfónico-formalina. Los agentes tensoactivos no iónicos de utilidad incluyen, por ejemplo, éter alquilo de polioxietileno, copolímero en bloque óxido de etileno óxido-propileno y éster ácido graso sorbitol.

A pesar de que la cantidad de agente tensoactivo utilizado no es crítica, se utiliza por lo general en una proporción de aproximadamente 0,1 a 10 partes por peso por cada 100 partes por peso de todos los monómeros.

Como iniciador de la polimerización, se pueden utilizar cualquiera de los diversos iniciadores de polimerización que se utilizan comúnmente en la polimerización por emulsión. Los iniciadores de polimerización que resultan de utilidad incluyen, por ejemplo, sulfatos como el persulfato de potasio, el persulfato de sodio y el persulfato de amoníaco; peróxidos orgánicos como el hidroperóxido de benzoilo; y compuestos azo como por ejemplo el azobisisobutironitrilo. Si así se desea, también se pueden utilizar iniciadores redox combinándolos con un agente reductor.

En la preparación de la partícula núcleo, la polimerización se lleva a cabo mediante el añadido de simultáneo de varios monómeros, gota a gota, en partes o continuamente, a un medio de reacción que contienen el iniciador de polimerización y el agente tensoactivo anteriormente mencionados. Esta polimerización se lleva a cabo por lo general a una temperatura de 20 a 90°C, bajo una atmósfera de nitrógeno.

La emulsión copolímera que de ésta forma se obtiene, se neutraliza con un material alcalino como el descrito anteriormente. Luego se lleva a cabo un segundo paso de utilización de la emulsión neutralizada como partículas germen. Específicamente, un monómero vinilo que difiere en composición del que está presente en el copolímero (a), y que contiene opcionalmente un monómero reticulable, se añade a la emulsión neutralizada y se somete a polimerización por emulsión para formar una emulsión agregada en la cual cada partícula contiene un número de partículas más finas de un polímero extraño (b). El

monómero vinilo que opcionalmente contiene un monómero reticulable se utiliza en una proporción de 10 a 95 partes por peso, preferentemente de 40 a 99 partes por peso, más preferentemente de 60 a 97 partes por peso y más preferentemente de 70 a 95 partes por peso por cada 0,5 a 90 partes por peso del componente sólido de la emulsión neutralizada. Este monómero reticulable utilizado opcionalmente es un monómero que tiene dos o más ligaduras no saturadas polimerizables en la molécula. Los monómeros reticulables de utilidad incluyen, por ejemplo: divinilbenceno, etileno glicol dimetacrilato, trimetilolpropano trimetacrilato, etileno glicol diacrilato, 1,3-butileno glicol dimetacrilato y dialil ftalato.

Cuando se utiliza el monómero reticulable anteriormente mencionado, su proporción no debe superar a las 20 partes por peso, sin superar preferentemente a las 10 partes por peso, por cada 100 partes por peso del monómero vinilo.

El uso del monómero reticulable deriva en una mejora en la resistencia bloqueante, en la resistencia térmica y en la resistencia al solvente. Sin embargo, si su cantidad es superior a las 20 partes por peso, se formarían una gran cantidad de aglomerados provocados por fracaso de la polimerización.

Los monómeros vinilos de utilidad incluyen, por ejemplo, compuestos vinilo aromáticos como el estireno, α -metilestireno y viniltolueno; ésteres (met)acrílicos como el metil (met)acrilato, etil (met)acrilato y butil (met)acrilato; ésteres vinilo como el acetato de vinilo y el propionato de vinilo, compuestos azul-verde vinilo como el (met)acrilonitrilo; compuesto vinilo alogenados como el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno, y compuestos dieno conjugados como el butadieno.

Para proporcionar a la emulsión diversas propiedades estabilizantes como estabilidad mecánica y mixibilidad, también se pueden utilizar uno o mas monómeros funcionales, además del ácido carboxílico no saturado utilizado en el copolímero (a). A tal fin, los monómeros funcionales que comúnmente se utilizan en la polimerización por emulsión, por ejemplo: (met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, 2-hidroxietyl (met)acrilato y glicidil (met)acrilato, se pueden utilizar solos o en combinación.

La temperatura de transición de satinado del polímero extraño (b) obtenida por utilización de la combinación de monómeros anteriormente descritos en el segundo paso, es preferentemente igual o superior a 50°C y más preferentemente igual o superior a 70°C. A tal fin, se utilizan preferentemente, ya sea solos o en combinación con otros monómeros, el estileno, el metil metacrilato o el acrilonitrilo.

La composición del copolímero (a) formada a partir de ácido carboxílico no saturado y de un monómero vinilo debe ser diferente a la del polímero extraño (b), que opcionalmente contiene un monómero reticulable. Si tiene la misma composición, no se obtendrán las partículas agregadas de estructura deseada y la emulsión resultante, al ser utilizada como pigmento orgánico, dejará de aportar suficiente brillo y poder de ocultación. Las composiciones preferentes deben ser tales que el índice refractivo del copolímero (a) formado a partir de un ácido carboxílico no saturado y un monómero vinilo sea diferente al del polímero extraño (b) que opcionalmente contiene un monómero reticulable y, además, éstos componentes poliméricos están sujetos a separación de fase dada su pobre contabilidad.

En el segundo paso, la polimerización se puede llevar a cabo de la siguiente forma: después de haberse hinchado la emulsión copolímera formada por copolimerización de un ácido carboxílico no saturado y de un monómero vinilo, en la primera etapa, por neutralización con un material alcalino un monómero vinilo que opcionalmente contenga un monómero reticulable, como tal o en forma de emulsión, se añade a la misma, en proporciones o continuamente, y se lo somete a polimerización por emulsión. En esta ocasión, se deben escoger condiciones tales de polimerización que no den lugar a la formación de nuevas partículas.

El polímero particulado que así se obtiene está integrado por agregados de partículas finas formados a partir de una mezcla de polímero (a) compuesto por un ácido carboxílico no saturado y un monómero vinilo copolimerizable con el mismo, y por un polímero (b) que difiere en composición del copolímero (a) y que opcionalmente contiene un monómero reticulable, caracterizándose porque los compuestos poliméricos (a) y (b) existen de forma inhomogénea en cada una de las partículas del agregado, estando formadas las partículas del agregado por componente polimérico (a) y (b) con un diámetro 0,2 a 3,0 μm y las partículas del polímero extraño (b) presentes en las partículas del agregado tienen un diámetro de 0,05 a 0,5 μm .

Si el diámetro de las partículas formadas a partir de los componente poliméricos (a) y (b) es inferior a 0,2 μm , la emulsión resultante fracasará a la hora de aportar suficiente poder de ocultamiento y brillo, en tanto que si el diámetro es superior a 3,0 μm , la emulsión resultante resultará pobre en poder de ocul-

tación, brillo, satinado, y satinado de impresión. Si el diámetro de la partícula del polímero extraño (b) presente en las partículas del agregado es inferior a $0,05 \mu\text{m}$, la emulsión resultante fracasará a la hora de aportar suficiente poder de ocultación y brillo, en tanto que si es superior a $0,5 \mu\text{m}$, no se pueden obtener de forma consistente agregados formados por partículas finas.

5

El diámetro de partícula del polímero extraño (b) presente en las partículas del agregado se puede controlar variando la cantidad de ácido carboxílico presente en las partículas germen del copolímero (a), el grado de neutralización del grado carboxílico, la cantidad de iniciador utilizado para la polimerización, y el grado de reticulación del polímero extraño (b). Por ejemplo, el diámetro de partícula del polímero extraño (b) aumenta a medida que la cantidad de ácido carboxílico presente en las partículas germen disminuyen. El diámetro de las mismas partículas del agregado se puede controlar fácilmente variando el diámetro de las partículas germen.

10

No se impone ninguna limitación en particular a la forma en que debe estar presente el copolímero (a). Por ejemplo, cuando la cantidad del copolímero (a) es superior a la del polímero extraño (b) el copolímero (a) está presente como una fase continua y el polímero extraño (b) está presente a modo de partículas allí dispersas. Cuando la cantidad del copolímero (a) es inferior a la del polímero extraño (b), el copolímero (a) está presente entre las partículas extraño (b), siendo ésta una forma preferente.

15

La emulsión agregada de partículas finas que así se obtiene, se caracteriza porque toda la partícula está compuesta por un agregado de partículas mas finas.

20

En este sentido, esta emulsión es sustancialmente diferente de la emulsión de partículas confite elaborada mediante el proceso convencional para la formación de partículas confite por separación de fase (ver, por ejemplo, "A Collection of Papers ON KOBUNSHI", 33, 575, 1976), porque estas partículas confite se forman por polimerización del monómero sólo en la superficie de las partículas, o cerca de la misma.

25

Se conoce también otro proceso para la formación de agregados de partículas finas. Según este proceso, se elabora una emulsión aglomerada mediante técnicas secundarias de aglomeración como por ejemplo la mezcla de partículas que tengan cargas eléctricas opuestas y la saladura de partículas. Sin embargo, es difícil elaborar una emulsión aglomerada uniforme que tenga una distribución limitada del tamaño de las partículas, según este proceso. Por el contrario, la emulsión agregada de partículas finas de la presente invención se caracteriza por una distribución muy limitada del tamaño de partículas, en base a las características exclusivas del procedimiento de polimerización.

30

35

Al ser utilizada como pigmento o como material de relleno para colores de pinturas y de recubrimiento de papel, la emulsión agregada de partículas finas de la presente invención puede aportar un excelente poder de ocultación, brillo, satinado y resistencia al agua, debido a sus características morfológicas. Más aún, dado que hay pocas condiciones limitadoras en cuanto a su formación y uso, la emulsión agregada de partículas finas de la presente invención se puede utilizar de forma estable en la gama de proporciones empleada comúnmente. En estas aplicaciones, el dióxido de titanio, la arcilla caolina y el carbonato de calcio se pueden reemplazar totalmente o en parte por la emulsión agregada de partículas finas objeto de la presente invención. Además, la emulsión agregada de partículas finas objeto de la presente invención resulta efectiva al ahorrar peso y mejorar la resistencia en bloqueante, dureza, resistencia a la abrasión y resistencia térmica. En consecuencia, se la puede utilizar como un aditivo para diversas composiciones y aplicarla a papel, metales, materiales alcalinos, plásticos, fibras y tela.

40

45

Utilización de la Emulsión Agregada de Partículas Finas

Según lo descrito anteriormente, la emulsión agregada de partículas finas objeto de la presente invención se puede utilizar en pinturas, recubrimiento de papel, papel para registro de información y similares. Bien, a continuación, se describe específicamente su utilización en materiales de registro térmico.

50

La emulsión de partículas finas objeto de la presente invención se puede utilizar para la fabricación de materiales de registro térmico para ser utilizados en dispositivos de transmisión de información tales como receptores de facsímil, impresoras, equipos de comunicación de datos y equipos terminales de ordenador, y más particularmente para la fabricación de materiales de registro térmico de alta sensibilidad que respondan al rápido avance de los dispositivos de transmisión de información, tal como los receptores de facsímil.

55

60

Convencionalmente, los materiales de registro térmico se preparan por dispersión de un formador de color (es decir, un tinte leuco incoloro o de coloración tenue) y un revelador (es decir, un compuesto

fenólico como por ejemplo bisfenol A) en un medio aglutinador, aplicando esta dispersión a un sustrato como en el papel, y luego secándola. Los materiales de registro térmico así obtenidos revelan un color al ser calentados por un cabezal térmico o por un lápiz térmico y de esta forma permiten el fácil registro de imágenes. Por tanto, se los está utilizando en una amplia gama de aplicaciones que incluyen dispositivos
5 de transmisión de información (tales como receptores de facsímil, impresoras térmicas, equipos de comunicación de datos y equipos terminales de ordenador), etiquetas, *tiquets* y *tiquets* de conmutación.

Especialmente en virtud del rápido avance de los dispositivos de transmisión de información, es altamente deseable que los materiales de registro térmico utilizados para los mismos se adapten también al
10 registro a alta velocidad.

Un método para incrementar la velocidad de registro consiste en elevar la temperatura del cabezal térmico y por tanto mejorar la sensibilidad de revelación de color. Sin embargo, la elevada temperatura del cabezal térmico tiende a provocar problemas tales como la acumulación de materiales extraños y la
15 pegajosidad. Además, la vida útil del cabezal térmico se acorta demasiado a los fines prácticos.

Cuando el sustrato utilizado es el papel, la aplicación directa de un líquido para la formación de una capa de registro térmico al papel no resulta ventajosa porque el líquido penetra en el papel y, por lo tanto, la cantidad de componentes reveladores de color presente en la superficie de papel resulta insuficiente
20 para dar una densidad de color adecuada. Para superar esta desventaja, La Patente Japonesa Abierta a Consulta por el Público n° 86789/'80 explica un procedimiento para la producción de imágenes densas y claras mediante la formación de una capa intermedia que contenga partículas finas de una resina sintética, entre el sustrato y la capa de registro térmico. Sin embargo, este método no siempre ha tenido éxito a la hora de aportar una sensibilidad lo suficientemente alta para adaptarse a la alta velocidad de registro
25 deseada.

A fin de resolver el problema anteriormente descrito, se concibe la posibilidad de disponer de una capa de revestimiento inferior aislante del calor, entre el sustrato y la capa de registro térmico. Se considera que esta capa de revestimiento inferior resulta efectiva para evitar la transferencia de calor
30 del cabezal térmico al sustrato, potenciando así la sensibilidad de revelado de color y aportando una capacidad de registro a alta velocidad. Aparentemente, esas propiedades de aislación de calor se pueden obtener haciendo que la capa de revestimiento inferior sea porosa. Como forma de lograr este objetivo, los inventores de la presente han intentado utilizar diversas formas de partículas finas como materiales de relleno y han descubierto que la sensibilidad al revelado de color se puede mejorar de forma notoria
35 utilizando una emulsión agregada de partículas finas que contenga partículas agregadas porosas.

Desde un punto de vista morfológico, las partículas contenidas en la emulsión agregadas de partículas finas objeto de la presente invención son por sí mismas porosas. Esto se puede confirmar añadiendo a
40 las partículas un aceite de carbono que tenga el mismo índice refractivo del material de la partícula, en forma de polvo, y observándolas al microscopio. En el caso de partículas no porosas, homogéneas, de una sola fase, los bordes de las partículas no se pueden apreciar y, por lo tanto, no se puede confirmar la presencia de las partículas. Sin embargo, la presencia de las partículas objeto de la presente invención se puede confirmar de esta manera, que indica claramente que son porosas. Se considera que la porosidad inherente de las partículas y la presencia de ondulaciones en la superficie de la partícula imparte
45 porosidad a la capa de recubrimiento inferior del material de registro térmico y de esta forma impide la transferencia de energía calorífica desde el cabezal térmico al sustrato, lo que deriva en una acumulación de energía calorífica en la capa reveladora de color y, por lo tanto, en el mejoramiento de la sensibilidad de revelado de color.

Por el contrario, las partículas confite y las partículas homogéneas fracasan a la hora de aportar una densidad de color suficientemente alta y, de esta forma, difieren significativamente de las partículas porosas de la presente emulsión agregada de partículas finas. Los materiales de registro térmico que utilizan
50 las partículas de la presente emulsión agregada de partículas finas se pueden elaborar de la siguiente manera.

Se prepara una composición para formar una capa de revestimiento inferior, mezclando la anteriormente mencionada emulsión agregada de partículas finas con un medio aglutinador compuesto por una
55 sustancia polimérica orgánica. Esta composición se aplica a un sustrato, secándola luego. Los sustratos de utilidad incluyen el papel y el plástico. Sin embargo, el papel es el que por lo general se utiliza como sustrato.
60

Las sustancias poliméricas orgánicas de utilidad incluyen, por ejemplo, polímeros solubles en agua

como el alcohol polivinilo, almidón oxidizado e hidroxietil celulosa; y reticulados de emulsión, goma látex de estireno-butadieno y emulsión acrílica.

La emulsión agregada de partículas finas descrita anteriormente se utiliza por lo general en una proporción, en base seca, de 10 a 60 partes por peso por cada 100 partes por peso del medio aglutinador. Si se desea, se pueden utilizar además pigmentos inorgánicos como el carbonato de calcio, carbonato de magnesio, talco y caolín.

La capa de revestimiento inferior tiene por lo general un espesor de película seca de 5 a 15 μ .

En la composición de la capa de registro térmico, aplicada sobre una capa de recubrimiento inferior, se utiliza como formador de color un tinte básico incoloro como por ejemplo fluorán incoloro, triarilmetano o tinte de fenotiacina, y el revelador se utiliza un ácido carboxílico aromático. La proporción del formador de color respecto de la del revelador, en la capa de registro térmico, es una proporción en la que se utilizan por lo general de 1 a 30 partes por peso del revelador por cada parte por peso del formador de color. La cantidad combinada de formador y de revelador de color es por lo general de 100 partes por peso por cada 30 partes por peso del medio aglutinador.

Como medio aglutinador, se pueden utilizar cualquiera de las diversas sustancias poliméricas orgánicas que se utilizan como medios aglutinadores para los materiales de registro térmico. Las sustancias poliméricas orgánicas incluyen, por ejemplo, los polímeros solubles en agua como: alcohol polivinilo, almidón oxidado e hidroxietil celulosa; goma látex sintética derivada de estireno y butadieno y emulsión acrílica.

El formador y el revelador de color utilizados en la capa de registro térmico de la presente invención están sometidos por separado a trituración húmeda en presencia de un estabilizador de dispersión, por ejemplo, por medio de un molinillo a bolas o un elemento similar. Luego, las dispersiones resultantes formadoras y reveladoras de color, el medio aglutinador anteriormente mencionado, y los demás ingredientes opcionales como por ejemplo los pigmentos inorgánicos (por ejemplo: carbonato de calcio, carbonato de magnesio, talco y caolín), los absorbedores ultravioletas (por ejemplo: compuestos de benzofenona y triazol) y los sensibilizadores (por ejemplo: cera y amidas ácidas grasas) se mezclan y agitan vigorosamente para obtener una composición de capa de registro térmico.

La composición de capa de registro térmico se aplica sobre una capa inferior como para formar un espesor de película seca de aproximadamente 2 a 10 μ m, y luego se la seca.

La presente invención queda ilustrada con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos no limitativos. En estos ejemplos, todas las partes y porcentajes se indican por peso.

Ejemplo 1

Como primer paso, se incorporaron en un frasco separable con agitador termómetro y condensador de reflujo, 100 partes de agua y 0,05 partes de sulfato de laurilo sodio. El contenido del frasco se calentó a 70°C con agitación, bajo una atmósfera de nitrógeno. Mientras se mantenía la temperatura interna a 70°C, se añadieron al frasco, como iniciador de la polimerización, 0,8 partes de persulfato de potasio. Una vez confirmada la disolución del mismo, se incorporó al frasco una mezcla monómera compuesta por 4 partes de metil metacrilato, 4 partes de butil acrilato y 2 partes de ácido metacrílico, y se polimerizó durante 2 horas.

Una vez concluida la polimerización, la emulsión copolímera resultante se neutralizó añadiendo a la misma 1,6 partes de amoníaco acuoso al 28% (aproximadamente 1,1 moles de amoníaco por cada mol de ácido metacrílico) y la mezcla se agitó bien. De ésta forma, se obtuvieron partículas germen hinchadas.

Por otro lado, se preparó una emulsión monómera para ser utilizada en el segundo paso, mediante el añadido de 85 partes de estireno y 5 partes de divinilbenceno a 50 partes de agua y 0,5 partes de sulfato de laurilo sodio, y se agitó bien esta mezcla. En el segundo paso, la reacción se llevó a cabo inyectando ininterrumpidamente esta emulsión monómera de vinilo a la emulsión copolímera neutralizada anteriormente descrita, durante un período de 4 horas. Una vez concluida la inyección, se dejó reposar la mezcla de polimerización durante 3 horas.

La emulsión así obtenida tenía un contenido de sólidos de aproximadamente un 40%, una viscosidad de 65 cp (65 mPa.s) al ser medida a 25°C, con un viscosímetro tipo BM (rotor n° 1; velocidad de rotación: 60 rpm), y un pH de 8,5. Al ser medida por microscopía electrónica, su diámetro promedio de partícula

ES 2 072 298 T3

fue de $0,9\mu\text{m}$ y el diámetro de partícula del componente polimérico (b) presente en las partículas del agregado fue de $0,1$ a $0,3\mu\text{m}$.

Ejemplos 2-7

5

Se prepararon emulsiones agregadas de partículas finas, de la misma forma descrita en el ejemplo 1, con la excepción de que la cantidad de agente tensoactivo, el grado de neutralización, el tipo de material alcalino, proporción de copolímero (a) polímero extraño (b), la composición del monómero, la cantidad de monómero reticulable y su tipo, y/o la cantidad de monómero funcional y su tipo se variaron según se indica en la tabla 1.

10

Ejemplo Comparativo 1

En el primer paso, se formó una emulsión copolímera mediante la utilización de la misma composición monómera utilizada en el Ejemplo 1. Sin embargo, esta emulsión copolímera no fue hinchada por neutralización por un material alcalino. Utilizando la emulsión no neutralizada a modo de partículas germen, se llevó a cabo el segundo paso mediante la polimerización de monómeros en la misma composición y de la misma manera descritas en el Ejemplo 1.

15

La emulsión resultante tuvo un pH de 2,2, un contenido de sodios de aproximadamente de un 40%, una viscosidad de 10 cp (10mPa.s), y un diámetro promedio de partícula de $0,9\mu\text{m}$. Sin embargo, las partículas contenidas en esta emulsión no eran agregados de partículas mas finas según lo observado en la emulsión del Ejemplo 1, sino partículas confite con angulaturas en la superficie.

20

25 Ejemplos Comparativos 2-5

En el Ejemplo Comparativo 2, se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de haber utilizado un monómero ácido carboxílico no saturado. En el Ejemplo Comparativo 3, se repitió el Ejemplo 6 con la excepción de que la polimerización del segundo paso se llevó a cabo utilizando la misma composición monómera utilizada en el primer paso. En el Ejemplo Comparativo 4, se repitió el Ejemplo 1 con la excepción de que la cantidad de sulfato de laurilo sodio utilizado en el primer paso se aumentó significativamente para reducir el tamaño de partícula. En el Ejemplo Comparativo 5, se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que los monómeros principales utilizados en el primer paso fueron reemplazados por estireno. En la tabla 1 se indican las composiciones monómeras de los Ejemplos Comparativos 2-5.

30

35

40

(Ver tabla 1 en página siguiente).

45

50

55

60

Tabla 1

	Materias Primas	Ejemplo										Ejemplo Comparativo				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5			
Polimerización, primer Paso	MMA	4	5.5	8	4	3.5	8.5	4	4	6	8.5	4	4	-		
	ST	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8		
	BA	4	4	6	4	4	1.0	4	4	4	1.0	4	4	-		
	HAC	2	0.5	4	2	4	0.5	2	2	-	0.5	2	2	2		
	DVB	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-		
	NaLS	0.05	0.05	0.05	0.3	0.05	0.05	0.01	0.05	0.05	0.05	2.0	0.05	0.05		
Neutralización	Amoníaco acuoso al 28%	1.6	0.4	-	2.9	3.2	0.4	1.6	0	0.2	0.4	1.6	1.6			
	NaOH	-	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Polimerización, segundo Paso	ST	85	85	78	82	78	75	85	85	85	85	85	85			
	MMA	-	-	-	-	6	-	-	-	-	76.5	-	-			
	BA	-	-	-	5	-	-	-	-	-	9	-	-			
	HEMA	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-			
	HAC	-	-	2	-	-	-	-	-	-	4.5	-	-			
	DVB	5	5	-	-	1	5	5	5	5	-	5	5			
	EGDM	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-			
	NaLS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.1	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5			
PH	No volátiles	40	40	40	40	39	39	40	40	40	40	40	40			
	viscosidad	65	50	35	90	100	75	60	10	20	50	140	55			
	Diámetro total de la partícula	8.5	8.3	7.1	8.4	8.3	8.4	8.5	2.2	8.0	8.5	8.5	8.5			
		0.9	0.85	0.95	0.35	0.8	1.0	1.5	0.9	0.85	0.85	0.1	0.85			
	Diámetro de la partícula del componente (b)	0.1-0.2	0.2-0.3	0.1-0.2	0.1-0.2	0.1-0.2	0.2-0.3	0.1-0.2	-	-	-	-	-			
Forma	Agregado de Partículas finas	Idem izquierda	Partículas homogéneas	Partículas homogéneas	Idem izquierda	Idem izquierda	Idem izquierda									

(Nota)

MMA = Metil metacrilato; ST = Estireno; BA = Butil Acrilato; HAC = Acido metacrilico; HEMA = 2-hidroxiethyl metacrilato; DVB = Divinilbenzeno; EGDH = dimetilacrilato de etilenglicol; NaLS = Sulfato de laurilo sodio

Ejemplo de Aplicación 1

(Utilización en pinturas)

5 En una formulación de pintura, cada una de las emulsiones de partículas finas obtenidas en los Ejemplos 1-7 y en los Ejemplos Comparativos 1-4 se utilizó a modo de pigmento orgánico, en reemplazo de una parte de dióxido de titanio rutilo. Como vehículo de pintura, se utilizó Almatex E-208 que es una emulsión acrílica que tiene un contenido de resina sólida del 45%.

10 La formulación de pintura empleada fue la que a continuación se indica:

	Ingrediente	Partes
15	Agua	45,0
	Solución acuosa al 25% de Tamol 731 (un dispersante fabricado por <i>Rohm and Haas Co.</i>)	12,2
	Glicol etileno	40,0
20	2-Amino-2-metilpropanol	3,0
	Nopco DF-122NS (un agente anti-espumoso fabricado por <i>Sun Nopco Co.</i>)	0,8
	Dióxido de titanio rutilo	164,5
	Emulsión de partículas finas (40%)	102,8
25	Almatex E-208 (una emulsión acrílica fabricada por <i>Mitsui-Toatsu Chemicals Co.</i>)	676,0
	Mezcla solvente compuesta por una parte de eter monobutilo de glicol etileno y	
30	2 partes de CS-12 (un agente formador de película fabricado por <i>Chisso</i>)	40,0
	Mezcla compuesta por 1 parte de hidroxietil celulosa y 10 partes	
35	de propilenglicol	12,4

La pintura tuvo un contenido de sólidos del 46,9%, un contenido de pigmentos del 40,0% por peso en base a la materia sólida contenida en la misma, y una viscosidad de 70-80 KU.

40 Las pinturas se prepararon incorporando agua, Tamol 731, glicol de etileno, 2-amino-2-petilpropanol, Nopco DF-122NS y dióxido de titanio rutilo a un molinillo de dispersión de pigmento, y triturándolos bien. Luego, cada una de las emulsiones de partículas finas obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos precedentes, Almatex E-208, butil celosolve/Texanol e hidroxietil celulosa/glicol de propileno, se añadieron a la dispersión anteriormente descrita, agitándose luego vigorosamente. Por último, se ajustó la viscosidad de la pintura a 70-80 KU con la ayuda de un viscómetro *Stormer*.

45

Las pinturas así preparadas se aplicaron a pizarras como para dar un espesor de película seca de aproximadamente 40µm, y se secaron a temperatura ambiente durante una semana. Se evaluó luego su comportamiento.

50

El poder de ocultamiento se evaluó de la siguiente manera. Utilizando un aplicador, se aplicó una pintura que se debía someter a prueba sobre una hoja de papel de prueba con poder de ocultamiento (fabricado por *Japan Test Panel Industrial Co.*) como para formar un espesor de película seca de 75 µm, y se secó a temperatura ambiente durante una semana. Luego, se calculó su poder de ocultamiento a partir de una relación de reflectancia de 45°/0°.

55

Los resultados así obtenidos son los que se indican en la Tabla 2.

(Procedimientos de evaluación)

60

Brillo: Medido a un ángulo de 60° con un medidor de brillo (fabricado por *Suga Testing Machine Co.*).

ES 2 072 298 T3

Poder de Ocultamiento: Evaluado según JIS K-5663.

Resistencia al Agua: Evaluada según JIS K-5663 y considerada buena (○) cuando no se aprecian anomalías tales como formación de burbujas o pérdida de brillo.

5

Resistencia al álcali: Igual a lo arriba indicado.

Resistencia a la climatología: Considerada buena (○) cuando no se observan anomalías tales como formación de burbujas, blanqueo y pérdida de brillo después de la irradiación en un indicador meteorológico durante 500 horas.

10

Lavabilidad: Evaluada según JIS K-5663. Se considera buena (○) cuando la película de pintura no se escama después de haber sido lavada mas de 2.000 veces, y regular (Δ) cuando la película de pintura se escama después de haber sido lavada de 1.000 a 2.000 veces.

15

Adherencia: Se considera buena (○) cuando la película de pintura no se elimina con un corte en cruz, y regular (Δ) cuando la película de pintura se elimina levemente con un corte en cruz.

20

25

(Ver tabla 2 en página siguiente).

30

35

40

45

50

55

60

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

Ejemplo de aplicación n°	Emulsión de partículas finas	Partículas finas/litro	Brillo	Poder de Oculcamento (%)	Resistencia al Agua	Resistencia al Alkali	Resistencia Climatológica	Lavabilidad	Adherencia
1-1	Ejemplo 1	80/20	88	97	○	○	○	○	○
1-2	" 2	"	86	98	○	○	○	○	○
1-3	" 3	"	89	97	○	○	○	○	○
1-4	" 4	"	90	97	△	○	○	○	○
1-5	" 5	"	89	98	○	○	○	○	○
1-6	" 6	"	89	97	○	○	○	○	○
1-7	" 7	"	84	96	○	○	○	○	○
1-8	Ejemplo Comparativo 1	"	82	90	○	○	○	○	○
1-9	" 2	"	81	91	○	○	○	○	○
1-10	" 3	"	83	91	△	○	△	△	○
1-11	" 4	"	90	89	X	X	△	X	△
1-12	Ejemplo 1	100/0	87	99	○	○	○	○	○

ES 2 072 298 T3

Ejemplo de Aplicación n° 2

(Uso en recubrimiento de papel)

5 El comportamiento de las emulsiones de partícula fina obtenidas en los Ejemplos 1-7 y en los Ejemplos Comparativos 1-4 se evaluó utilizando cada una de ellas como pigmento orgánico o como material de relleno en un líquido para recubrimiento de papel.

Los procedimientos de formulación y evaluación son los que a continuación se indican.

10 *(Formulación)*

	Ingredientes	Partes
15	UW-90 (fabricado por <i>EMC Co.</i>)	90
	Pigmento o material de relleno	10
	Aron T-40 (Un dispersante fabricado por <i>TOAGOSEI CHEMINAL INDUSTRY</i>)	0,09
20	MS-4600 (fabricado por <i>Nippon Food Industrial Co.</i>)	3
	Polylac 755 (Látex SBR: fabricado por <i>Mitsui-Toatsu Chemicals Co.</i>)	12

25 (El contenido de sólidos de la composición de recubrimientos fué del 62%).

Los colores de recubrimiento se prepararon añadiendo el dispersante Aron T-40 con un contenido de sólidos del 40%, al agua, dispersando bien allí arcilla caolín UM-90 por medio de un mezclador *Kaules*, y añadiéndole luego cada una de las emulsiones copolímeras anteriormente mencionadas, a modo de pigmento orgánico. Con fines comparativos, se utilizó como pigmento inorgánico Pasta de Dióxido de Titanio con un contenido de sólidos del 62% (fabricada por *Dainichi Seika K.K.*) y Suspensión Precipitada de Carbonato de Calcio Tp-222HS, con un contenido de sólidos del 60% (fabricada por *Okutama Industrial Co.*) a modo de material de relleno inorgánico. Por último, se añadieron Almidón Fosfatado MS-4600 y Polylac 755 con un contenido de sólidos del 50%, a modo de medios aglutinadores para la obtención de colores de recubrimiento.

Utilizando un aplicador, se aplicaron cada uno de los colores de recubrimiento anteriormente mencionados a un papel libre de pasta de madera, como para proporcionar una captación seca de aproximadamente de 14-15 g/m², secándose luego a 120°C durante 20 segundos. Luego, utilizando condiciones tales como una temperatura de rodillo de 60°C, una presión lineal de 100 kg/cm y una velocidad de 10 m/min, se pasó dos veces el papel a través de rodillos satinadores para obtener un papel con recubrimiento, y se evaluó luego su comportamiento.

Los resultados así obtenidos son los que se indican en la Tabla 3.

45 *(Procedimientos de Evaluación)*

Viscosidad de Color: Medida con un viscosímetro tipo BM (60 rpm; rotor n° 4)

50 Satinado: Reflectancia a 75°, medida según JIS P-8142.

Brillo Impreso: Utilizando un comprobador de impresión RI, se imprimió con 0,4 cc de *New Bright Indigo* (nuevo añil brillante) (fabricado por *Toyo Ink Co.*). Después del secado, se mide su reflectancia a 75°, según JIS p-8142 .

55 Brillo: Medido con un medidor de brillo *Hunter*, según JIS P-8123.

Opacidad: Medida según JIS P-8138.

60 Captación seca: Medida con un comprobador de impresión RI, sobre la base de 10 puntos.

Captación húmeda: Medida con un comprobador de impresión RI, sobre la base de 10 puntos.

Tabla 3

Ejemplo de Aplicación N°	Ejemplo o rellenador	Viscosidad del Color (CP)	satinado	Papel Satinado Impreso	Brillo	Opacidad	Captación Saca	Captación Húmeda
2-1	Ejemplo 1	1830	76.9	93.0	80.5	95.9	8	9
2-2	"	1760	77.4	93.2	80.7	95.8	8	9
2-3	"	1900	76.0	92.8	80.3	95.8	7	8
2-4	"	1990	79.2	93.3	80.0	95.1	8	9
2-5	"	2010	77.1	92.9	80.7	95.4	8	9
2-6	"	1930	76.5	92.9	80.5	95.4	8	9
2-7	"	1830	75.9	92.4	80.4	95.2	8	9
2-8	Ejemplo Comparativo 1	1370	75.2	90.2	79.1	94.1	7	8
2-9	"	1400	75.5	90.1	79.0	94.0	7	8
2-10	"	1480	75.5	89.9	79.1	94.0	7	8
2-11	"	1560	77.1	92.0	78.5	93.9	6	7
2-12	Dióxido de Titanio	1820	71.3	88.7	81.9	97.1	8	9
2-13	Carbonato de Calcio	1220	69.8	88.3	77.5	93.9	8	9

ES 2 072 298 T3

Ejemplo de Aplicación 3

(Uso en papel de registro térmico)

5 i) Preparación de composiciones para recubrimiento inferior

Utilizando algunas de las emulsiones de partícula fina obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos precedentes, se prepararon composiciones de recubrimiento inferior para papel de registro térmico, mezclando los siguientes ingredientes y agitando la mezcla de forma vigorosa.

	Ingrediente	Contenido de sólidos	Partes por peso
10			
15	Emulsión de partículas finas Bonron S-1120 (una emulsión acrílica fabricada por Mitsui-Toatsu Chemicals Co.)	40%	25
20	Carbital 90 (una dispersión de carbonato de calcio fabricada por Japan IPC Co.)	45%	70
		73%	5

25 ii) Preparación de composiciones para capa de registro térmico

Utilizando un molinillo de arena, se prepararon por separado, conforme a las siguientes formulaciones, un líquido A (dispersión formadora de color) y un líquido B (dispersión reveladora).

(Líquido A)

	Ingrediente	Partes por peso
30		
35	3-Dietilamino-6-emitl-7-anilino-fluorán	20
	Solución acuosa al 20% de hidroxietil celulosa	5
	Agua	75

(Líquido B)

	Ingrediente	Partes por peso
40		
45	Bisfenol A	20
	Solución acuosa al 20% de hidroxietil celulosa	5
	Petrolite R-50 (una cera microcristalina fabricada por Halico)	5
50	Agua	70

Después de haberse dispersado completamente los líquidos A y B en un molinillo de arena, se mezclaron 15 partes por peso del líquido A, 40 partes por peso del líquido B, 20 partes por peso de carbonato de calcio y 25 partes por peso de una solución acuosa al 20% de Alcohol Polivinilo K-117 (fabricado por Kurare) y se agitaron vigorosamente para obtener una composición de capa de registro térmico.

Utilizando un recubridor de barra, se aplicó cada una de las composiciones de recubrimiento inferior anteriormente mencionadas a un papel libre de pasta de celulosa, de venta comercial (con un peso aproximado de 50 g/m²) como para proporcionar una captación seca de 15 g/m², secándose luego. A continuación, utilizando un recubridor en barra, la composición de capa de registro térmico anteriormente mencionada se aplicó sobre el mismo como para dar una captación seca de aproximadamente 15 g/m²; secándose luego para obtener un material de registro térmico. Con fines comparativos, se preparó una composición de recubrimiento inferior reemplazando la cantidad total de emulsión de partículas finas

ES 2 072 298 T3

por carbonato de calcio, y se aplicó de la misma forma para obtener un material de registro térmico.

Ejemplo Comparativo 6

5 (ilustrado en la Tabla 4)

Los papeles de registro térmico obtenidos de esta forma se imprimieron con un receptor térmico de facsímil (COPIX 6.500; fabricado por *Toshiba*) y se medieron sus densidades de impresión con un medidor de densidad *Macbeth*. Los resultados obtenidos son los que se ilustran en la Tabla 4.

Tabla 4

Emulsión de partículas finas utilizada		Densidad de impresión
Ejemplo n°	Forma	
Ejemplo 1	Agregado de partículas finas	1.25
" 3	"	1.20
" 4	"	1.20
" 5	"	1.25
" 7	"	1.0
Ejemplo Comparativo 1	Partículas confite	1.0
" 2	Partículas homogéneas	1.0
" 5	"	1.0
" 6	Sólo carbonato de calcio	0.9

Como se puede apreciar en la Tabla 4, se comprobó que los papeles de registro térmico que utilizan a modo de rellenedor una emulsión agregada de partículas finas dan mayores densidades de impresión que los que utilizan una emulsión de partículas confite, una emulsión de partículas homogéneas o un compuesto inorgánico (es decir, carbonato de calcio).

60

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para elaboración de una emulsión acuosa agregada de partículas finas compuesta por partículas agregadas porosas con diámetros de 0,2 a 3,0 μm , proceso que consta de: un primer paso de formación de un copolímero (a) por polimerización por emulsión de 1 a 50 partes por peso de un ácido carboxílico no saturado y de 99 a 50 partes por peso de un monómero vinilo copolimerizable con el mismo, y neutralización de la copolímera resultante con un sustancia alcalina en una proporción de 0,3 a 3,0 moles por mol del ácido carboxílico utilizado; y un segundo paso de formación de un polímero extraño (b) en forma de partículas finas con un diámetro de 0,05 a 0,5 μm por polimerización por emulsión de un monómero de vinilo que difiere en composición del utilizado en el copolímero (a), en una proporción de 99,5 a 10 partes por peso por cada 0,5 a 90 partes por peso del componente sólido de la emulsión neutralizada en presencia de partículas totalmente hinchadas del copolímero (a), como partículas germen, bajo condiciones de copomilización elegidas de forma tal que no se forme ninguna partícula, y que el polímero extraño (b) exista de forma inhomogénea con el copolímero (a) en cada partícula agregada.
2. El procedimiento conforme a la reivindicación 1 en el que el ácido carboxílico no saturado se selecciona entre los ácidos monobásico no saturados, ácidos dibásicos no saturados y monoésteres de los mismos, habiéndose seleccionado los ácidos para el ejemplo entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico y ácido maleico.
3. El procedimiento conforme a la reivindicación 1 o a la reivindicación 2, en el que el ácido carboxílico no saturado se utiliza en una proporción de 2 a 20 partes por peso.
4. El procedimiento conforme a cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el monómero vinilo para el copolímero (a) o para el polímero extraño (b) se selecciona entre los compuestos vinilo aromáticos, ésteres (met)acrílicos, compuestos ciano vinilo y compuestos vinilo alogenados y, por ejemplo, se selecciona a partir de estireno α -metilestireno, viniltolueno, metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, butil (met)acrilato, vinil acetato, vinil propionato, (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.
5. El procedimiento conforme a cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la temperatura de transición de satinado del copolímero (a) no es superior a los 90°C.
6. El procedimiento conforme a cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la sustancia alcalina es un material alcalino inorgánico, un material alcalino volátil o un material alcalino orgánico, y se selecciona por ejemplo entre hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, silicato de sodio, amoníaco acuoso, dimetiletanolamina, trietilamina, trietanolamina y morfolina.
7. El procedimiento conforme a cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que la polimerización por emulsión se lleva a cabo en presencia de un agente tensoactivo aniónico o de un agente tensoactivo no iónico.
8. El procedimiento conforme a la reivindicación 7 en el que el agente tensoactivo se utiliza en una proporción de 0,1 a 10 partes por peso por cada 100 partes por peso de los monómeros totales utilizados.
9. El procedimiento conforme a cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que la polimerización por emulsión se lleva a cabo en presencia de un iniciador de polimerización compuesto por un persulfato, un peróxido orgánico y un compuesto azo, seleccionándose por ejemplo el iniciador de polimerización entre persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amoníaco, peróxido de benzoilo y azobisisobutironitrilo.
10. El procedimiento conforme a cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el que la polimerización por emulsión se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 90°C.
11. El procedimiento conforme a cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que el monómero reticulable se utiliza además en el sistema de polimerización por emulsión.
12. El procedimiento conforme a cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la temperatura de transición de satinado del polímero extraño (b) es igual o superior a los 50°C.
13. Un procedimiento para la elaboración de un material de registro térmico compuesto por un sustrato y una capa reveladora de color que contiene un formador de color y un revelador de color capaces de producir un color por contacto con los mismos, **caracterizándose** por una capa de recubrimiento inferior que contiene partículas de una emulsión agregada de partículas finas que se aplica al sustrato,

aplicándose sobre ella la capa reveladora de color, y conteniendo las partículas de la emulsión agregada de partículas finas partículas agregadas porosas formadas por 0,5 a 90 partes por peso de un copolímero (a) preparado por copolimerización, de 1 a 50 partes por peso de un ácido carboxílico no saturado y de 99 a 50 partes por peso de un monómero vinilo copolimerizable con los mismos, y de 99,5 a 10 partes por peso de un polímero extraño (b) preparado por polimerización de un monómero vinilo, que difiere en composición del utilizado en el copolímero (a), estando presente el polímero extraño (b) en forma de partículas con un diámetro de 0,05 a 0,5 μm , teniendo las partículas del agregado un diámetro de 0,2 a 3,0 μm y estando presente en cada partícula del agregado el polímero extraño (b) en forma inhomogénea con el copolímero (a).

14. Un metodo de elaboración de una composición de pintura que contiene una emulsión agregada de partículas finas, mediante la incorporación en la composición de partículas porosas de agregado formadas por 0,5 a 90 partes por peso de un copolímero (a) preparado por polimerización de 1 a 50 partes por peso de un ácido carboxílico no saturado y de 99 a 50 partes por peso de un monómero vinilo copolimerizable con el mismo, y por 99,5 a 10 partes por peso de un polímero extraño (b) formado por polimerización de un monómero vinilo que difiere en composición del utilizado en el copolímero (a), estando presente el polímero extraño (b) en forma de partículas con un diámetro de 0,05 a 0,5 μm , teniendo las partículas del agregado un diámetro de 0,2 a 3,0 μm y estando presente en cada partícula del agregado el polímero extraño (b) en forma inhomogénea con el polímero (a).

15. Un método de elaboración de un substrato recubierto, por ejemplo, de papel, que comprende los pasos de elaboración de una composición de recubrimiento que contiene una emulsión agregada de partículas finas que tiene partículas de agregado porosas formadas por 0,5 a 90 partes por peso de un copolímero (a) preparado por copolimerización de 1 a 50 partes por peso de un ácido carboxílico no saturado y de 90 a 50 partes por peso de un monómero vinilo copolimerizable con el mismo y de 99,5 a 10 partes por peso de un polímero extraño (b) formado por polimerización de un monómero de vinilo que difiere en composición del utilizado en el copolímero (a), estando presente el polímero extraño (b) en forma de partículas con un diámetro de 0,05 a 0,5 μm , teniendo las partículas del agregado un diámetro de 0,2 a 3,0 μm y estando presente en cada partícula del agregado el polímero extraño (b) en forma inhomogénea con el copolímero (a).

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.
