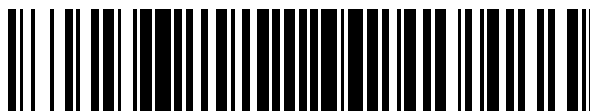


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 893**

51 Int. Cl.:

C07C 311/51 (2006.01)

C07C 311/60 (2006.01)

B41M 5/333 (2006.01)

B41M 5/337 (2006.01)

B41M 5/132 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2006 E 06777840 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 1910281**

54 Título: **Dispersiones acuosas estables de revelador del color**

30 Prioridad:

28.07.2005 EP 05106950

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

25.09.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:

O'NEIL, ROBERT MONTGOMERY

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 423 893 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

Dispersiones acuosas estables de revelador del color.

Esta invención se refiere a composiciones acuosas que comprenden un revelador del color, un dispersante aniónico y un agente espesante así como a un procedimiento para su fabricación y su utilización.

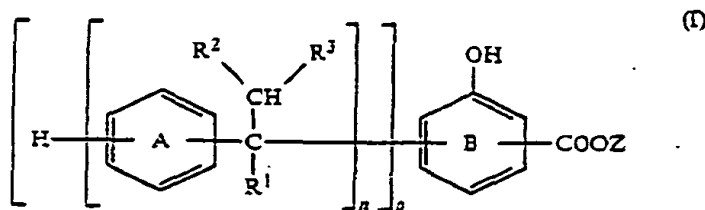
5 El registro termosensible es una técnica muy conocida y se utiliza como un sistema para registrar información transferida a través de la mediación de calor, utilizando una reacción cromática entre un compuesto cromógeno y un revelador.

10 Existe una necesidad de producir una dispersión acuosa de un revelador del color que sea de baja viscosidad, de modo que se pueda bombear y manejar fácilmente, tenga un alto contenido de ingrediente activo, p. ej. a fin de reducir los costes de transporte, sea estable al almacenamiento, en particular con respecto a la sedimentación, y sea económica de producir, es decir, utilice bajas cantidades de otros ingredientes tales como dispersantes aniónicos.

15 JP 2004-284262 divulga mezclas del revelador de color N-p-toluenosulfonyl-N'-3-(p-toluenosulfonyloxi)fenililurea y el dispersante aniónico Gohseran®L3266, en las que la concentración del revelador del color es 36,4%. JP 2003-292807 divulga una mezcla del mismo revelador del color junto con una solución acuosa al 10% de un poli(alcohol vinílico) sulfonado, en donde la concentración del revelador del color es 40%.

US 5.421.870 divulga formulaciones acuosas líquidas concentradas de cromógenos que comprenden (a) como cromógeno uno o más fluoranos de fórmula (1), (b) como tensioactivos aniónicos (ba) alcanos sulfatados, (bb) alcanosulfonatos, (bc) carboxilatos sulfonados o (bd) carboxilatos sulfatados, y (be) ésteres de ácido o sales de los mismos de poliaductos de óxidos de alquileo, y (c) un espesante.

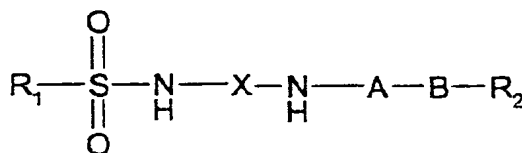
20 US 4.929.710 divulga derivados de ácidos hidroxicarboxílicos de la fórmula



que son particularmente adecuados para la utilización como reveladores del color en materiales de registro.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición con una concentración aún superior del revelador del color que sea estable al almacenamiento.

25 La presente invención se dirige a una composición acosa, según la reivindicación 1, que comprende un revelador del color de la Fórmula general I



en la que

R1 es fenilo, que está sustituido con alquilo C1-C4,

30 X es un grupo de la fórmula -C(=O)-,

A es fenileno no sustituido, o fenileno que está sustituido con alquilo C1-C4 o halógeno,

B es un grupo de conexión de fórmula -O-SO2- o -O-, y R2 es fenilo, naftilo o bencilo, que no está sustituido o está sustituido con alquilo C1-C4 o halógeno, y

a) de 0,1 a 5 partes en seco por 100 partes en seco de revelador del color I en peso de un dispersante

aniónico y

b) de 0,01 a 2,0 partes en seco por 100 partes de revelador del color I en peso de un agente espesante,

en donde

5 el agente espesante se selecciona del grupo que consiste en goma de xantano, alginato sódico, carboxilatos solubles en agua, polímeros o copolímeros basados en acrilamida, ácido acrílico, acrilato de etilo o ácido metacrílico.

Reveladores de la invención son los de fórmula (1), en la que

R₁ es fenilo que está sustituido con alquilo C₁-C₄, preferiblemente con metilo,

X es un grupo de la fórmula -C(=O)-,

10 A es fenileno que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o halógeno, preferiblemente fenileno no sustituido, como 1,3-fenileno,

B es un grupo de conexión de fórmula -O-SO₂- o -O- y

R₂ es fenilo, naftilo o bencilo que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o halógeno, especialmente fenilo que está sustituido con alquilo C₁-C₄.

15 Los compuestos de fórmula (1) son conocidos o se pueden preparar según se divulga, p. ej., en EP 1.140.515.

Una realización de esta invención trata de la composición acuosa de la invención, en la que se elige un revelador del color de fórmula (1), en la que

R₁ es fenilo que está sustituido con alquilo C₁-C₄, preferiblemente con metilo,

X es un grupo de la fórmula -C(=O)-,

20 A es fenileno que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o halógeno, preferiblemente fenileno no sustituido, como 1,3-fenileno,

B es un grupo de conexión de fórmula -O-SO₂- o -O- y

R₂ es fenilo, naftilo o bencilo que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o halógeno, especialmente fenilo que está sustituido con alquilo C₁-C₄.

25 Preferiblemente, el dispersante aniónico es un poli(alcohol vinílico) sulfonado que exhibe preferiblemente un grado de saponificación de 86,5 a 89,0% en moles y una viscosidad de 2,3 a 2,7 mPa·s para una solución al 4% en peso a 20°C. Tales dispersantes aniónicos son conocidos en la técnica, un ejemplo sería Gohseran®L3266 (de Nippon Gohsei).

30 Alternativamente, el dispersante aniónico puede ser un ácido sulfónico aromático, p. ej. una sal amónica de condensado de ácido naftalenosulfónico-formaldehído tal como Dehscoflx®930 (de Huntsman Performance Products) o un polímero carboxilado tal como Ciba®Glascol®LS 16, un copolímero acrílico carboxilado fabricado por Ciba Specialty Chemicals Inc.

El agente espesante se selecciona del grupo que consiste en goma de xantano, alginato sódico, carboxilatos solubles en agua, polímeros o copolímeros basados en acrilamida, ácido acrílico, acrilato de etilo o ácido metacrílico.

35 Por otra parte, otra realización se refiere a la utilización de agentes espesantes para la fabricación de composiciones acuosas reveladoras del color estables al almacenamiento.

40 En otra realización preferida, la composición acuosa de la invención comprende como un componente adicional un biocida. Generalmente, se pueden utilizar los biocidas conocidos en este campo, se prefieren, p. ej., Acticide®MBS (una mezcla de isotiazolonas de Tor GmbH), Biochek®410 (una mezcla de 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano y 1,2-bencisotiazolin-3-ona de Lanxess Deutschland GmbH), Biochek®721M (una mezcla de 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano y 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol de Lanxess Deutschland GmbH) o Metasol®TK 100 (2-(4-tiazolil)-

bencimidazol de Lanxess Deutschland GmbH).

Habitualmente, el biocida se añade en cantidades de 0,01 a 2,0, preferiblemente de 0,1 a 1,5% en peso, basado en la cantidad del revelador del color I.

5 Otra realización preferida de esta invención se refiere a composiciones en las que la concentración del revelador del color es al menos 50%, es decir, dispersiones que comprenden

- a) al menos 50% en peso de revelador del color I
- b) un dispersante aniónico, en una cantidad de 0,1 a 5 partes en seco por 100 partes de revelador del color I seco,
- 10 c) un agente espesante, en una cantidad de 0,01 a 2,0 partes en seco por 100 partes de revelador del color I seco,
- d) opcionalmente un biocida, y
- e) resto agua, que suma 100%.

15 Las composiciones de la invención se fabrican habitualmente combinando en primer lugar a temperatura ambiente el revelador del color I con el dispersante aniónico y, si se requiere, un biocida y agua. El revelador del color I se puede emplear en la forma de un polvo seco, o preferiblemente como una torta filtrante humedecida con agua. Como norma, la mezcla se mezcla a fondo a continuación con un dispositivo de alto cizallamiento para producir una dispersión gruesa. A continuación, la dispersión gruesa se procesa preferiblemente en un molino o triturador hasta que se consigue la reducción deseada en el tamaño de partícula del revelador del color I. Molinos adecuados incluyen molinos de cuentas horizontales y verticales que pueden funcionar con recirculación. El tamaño de partícula 20 medio del revelador del color I después del procesamiento adicional está en el intervalo de 0,2 a 2,0 μm , preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 1,5 μm . A continuación, la dispersión fina resultante se combina habitualmente con una solución del agente espesante para dar la dispersión acuosa estable de la invención.

Por lo tanto, otra realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de la composición de la invención, en el que

- 25 a) un revelador del color I, un dispersante aniónico y agua se mezclan entre sí, opcionalmente con un biocida, preferiblemente a temperatura ambiente,
- b) tal mezcla obtenida se trata adicionalmente a fin de obtener un tamaño de partícula medio en el intervalo de 0,2 a 2,0 μm , y
- c) se combina la mezcla tratada de la etapa b) con un agente espesante.

30 Las composiciones de la invención se utilizan generalmente como para la fabricación de composiciones reveladoras del color estables al almacenamiento así como materiales de registro termosensibles.

Estos materiales de registro termosensibles se pueden preparar mediante la utilización de una dispersión que comprende

- a) un compuesto cromógeno, y
- 35 b) la composición acuosa de la invención.

Habitualmente, las cantidades de compuesto cromógeno y la composición de la invención se eligen de tal modo que la relación en peso de compuesto cromógeno a revelador del color I esté en el intervalo de 1:1,5 a 1:5,0, preferiblemente de 1:1,8 a 1:3,5.

40 Los compuestos cromógenos son, por ejemplo, trifenilmetanos, lactonas, benzoxacinas, espiropiranos o preferiblemente fluoranos.

Cromógenos preferidos incluyen, pero no se limitan a; 3-dietilamino-6-metilfluorano, 3-dimetilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilanilino) fluorano, 3-dietilamino-8-metil-7-clorofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(3-trifluorometilanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(4-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2-fluoroanilino) fluorano,

3-dietilamino-6-metil-7-(4-n-octilnilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(4-n-octilnilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(n-octilamino)fluorano, 3-dietilamino-7-(dibencilamino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(dibencilamino)fluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-metilfluorano, 3-dietilamino-7-t-butilfluorano, 3-dietilamino-7-carboxietilfluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-anilinofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(3-metilnilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(4-metilnilino)fluorano, 3-dietilamino-6-etoxietil-7-anilinofluorano, 3-dietilamino-7-metilfluorano, 3-dietilamino-7-clorofluorano, 3-dietilamino-7-(3-trifluorometilnilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-dietilamino-7-(2-fluoroanilino)fluorano, 3-dietilamino-benzo[a]fluorano, 3-dietilamino-benzo[c]fluorano, 3-dibutilamino-7-dibencilaminofluorano, 3-dibutilamino-7-anilinofluorano, 3-dietilamino-7-anilinofluorano, 3-dibutilamino-6-metilfluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilinofluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilnilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(4-cloroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(2-fluoroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(3-trifluorometilnilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-etoxietil-7-anilinofluorano, 3-dibutilamino-6-cloro-anilinofluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(4-metilnilino)fluorano, 3-dibutilamino-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-7-(2-fluoroanilino)fluorano, 3-dibutilamino-7-(N-metil-N-formilamino)fluorano, 3-dipentilamino-6-metil-7-anilinofluorano, 3-dipentilamino-6-metil-7-(4-2-cloroanilino)fluorano, 3-dipentilamino-7-(3-trifluorometilnilino)fluorano, 3-dipentilamino-6-cloro-7-anilinofluorano, 3-dipentilamino-7-(4-cloroanilino)fluorano, 3-pirrolidino-6-metil-7-anilinofluorano, 3-piperidino-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-metil-N-propilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-metil-N-ciclohexilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-etil-N-ciclohexilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-etil-p-toluidino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-cloro-7-anilinofluorano, 3-(N-etil-N-tetrahidrofurfurilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-etil-N-isobutilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-butil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-isopropil-N-3-pentilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-etil-N-etoxipropilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-ciclohexilamino-6-clorofluorano, 2-metil-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilinofluorano, 2-metoxi-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilinofluorano, 2-cloro-3-metil-6-p-(p-fenilaminofenil)aminoanilinofluorano, 2-dietilamino-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilinofluorano, 2-fenil-6-metil-6-p-(p-fenilaminofenil)aminoanilinofluorano, 2-bencil-6-p-(p-fenilaminofenil)aminoanilinofluorano, 3-metil-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilinofluorano, 3-dietilamino-6-p-(p-dietilaminofenil)aminoanilinofluorano, 3-dimetil-amino-6-p-(p-dibutilaminofenil)aminoanilinofluorano, 2,4-dimetil-6-[(4-dimetilamino)-anilino]fluorano, 3-[(4-dimetilaminofenil)amino]-5,7-dimetilfluorano, 3,6,6'-tris(dimetilamino)espiro[fluoreno-9,3'-ftalida], 3,6,6'-tris(dietilamino)espiro[fluoreno-9,3'-ftalida], 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida, 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)ftalida, 3,3-bis-[2-(p-dimetilaminofenil)-2-(p-metoxifenil)etenil-4,5,6,7-tetrabromoftalida, 3,3-bis-[2-(p-dimetilaminofenil)-2-(p-metoxifenil)etenil-4,5,6,7-tetracloroftalida, 3,3-bis[1,1-bis(4-pirrolidinofenil)etenil-2-il]-4,5,6,7-tetrabromoftalida, 3,3-bis-[1-(4-metoxifenil)-1-(4-pirridinofenil)etenil-2-il]-4,5,6,7-tetracloroftalida, 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida, 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-octil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida, 3-(4-ciclohexilamino-2-metoxifenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida, 3,3-bis(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida, 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida, mezcla de 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-6-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxacina y 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-8-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxacina, 4,4'-[1-metiletilideno]-bis(4,1-fenilenoxi-4,2-quinazolindil)]bis[N,N-dietilbencenammina], bis(N-metildifenilamina)-4-il-(N-butylcarbazol)-3-il-metano y mezclas de los mismos.

Todos los compuestos cromógenos se pueden utilizar individualmente o como una mezcla con otros compuestos cromógenos; o se pueden utilizar junto con compuestos formadores de color negro adicionales.

40 Son muy preferidos 3-dietilamino-6-metil-7-anilinofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(3-metilnilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilnilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilinofluorano, 3-dipentilamino-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-metil-N-propilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-metil-N-ciclohexilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-anilinofluorano, 3-dibutilamino-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-N-etil-p-toluidino-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-etil-N-tetrahidrofurfurilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-(N-etil-N-isobutilamino)-6-metil-7-anilinofluorano, 3-N-etil-N-etoxipropilamino-6-metil-7-anilinofluorano, 2,4-dimetil-6-[(4-dimetilamino)anilino]fluorano, 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-octil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida, 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida y mezclas de los mismos.

También es posible utilizar soluciones sólidas que comprenden al menos dos compuestos cromógenos.

50 Una solución sólida monofásica (o de una sola fase o de huésped-anfitrión) posee una red cristalina que es idéntica a la red cristalina de uno de sus componentes. Un componente está embebido como el 'huésped' en la red cristalina del otro componente, que actúa como el 'anfitrión'. El patrón de difracción de rayos X de tal solución sólida monofásica es sustancialmente idéntico al de uno de los componentes, llamado el 'anfitrión'. Dentro de ciertos límites, diferentes proporciones de los componentes producen resultados casi idénticos.

55 En la bibliografía, las definiciones por los diversos autores, tales como G. H. Van't Hoff, A. I. Kitaigorodsky y A. Whitacker para las soluciones sólidas y los cristales mixtos a menudo son contradictorios, (cfr., p. ej. 'Analytical Chemistry of Synthetic Dyes', Capítulo 10/página 269, Editor K. Venkataraman, J. Wiley, Nueva York, 1977).

El término 'solución sólida monofásica' o 'solución sólida multifásica' o 'cristal mixto', según se define en la presente memoria, por lo tanto, se debe tomar de las siguientes definiciones, que se han adaptado al estado de conocimiento

mejorado actual de tales sistemas:

5 Una solución sólida monofásica (o de una sola fase o de huésped-anfitrión) posee una red cristalina que es idéntica a la red cristalina de uno de sus componentes. Un componente está embebido como el 'huésped' en la red cristalina del otro componente, que actúa como el 'anfitrión'. El patrón de difracción de rayos X de tal solución sólida monofásica es sustancialmente idéntico al de uno de los componentes, llamado el 'anfitrión'. Dentro de ciertos límites, diferentes proporciones de los componentes producen resultados casi idénticos.

10 Una solución sólida multifásica no posee una red cristalina uniforme precisa. Difiere de una mezcla física de sus componentes en que la red cristalina de al menos uno de sus componentes está parcialmente o completamente alterada. En comparación con una mezcla física de los componentes, que da un diagrama de difracción de rayos X que es aditivo de los diagramas observados para los componentes individuales, las señales en el diagrama de difracción de rayos X de una solución sólida multifásica están ampliadas, desplazadas o alteradas en intensidad. En general, diferentes proporciones de los componentes producen diferentes resultados.

15 Una solución sólida de cristales mixtos (o de tipo de compuesto sólido) posee una composición precisa y una red cristalina uniforme, que es diferente de las redes cristalinas de todos sus componentes. Si diferentes proporciones de los componentes conducen, dentro de ciertos límites, al mismo resultado, entonces está presente una solución en la que los cristales mixtos actúan como un anfitrión.

20 Para evitar dudas, también se puede apuntar que, entre otras cosas, también puede haber estructuras amorfas y agregados mixtos que consisten en diferentes partículas de diferente tipo físico, tales como, por ejemplo, un agregado de diferentes componentes cada uno en una modificación cristalina pura. Tales estructuras amorfas y agregados mixtos no se pueden equiparar con las soluciones sólidas ni los cristales mixtos, y poseen propiedades fundamentales diferentes.

Según se detalla anteriormente en la presente memoria, las soluciones sólidas monofásicas comprenden una pluralidad de compuestos cromáticos. Materiales cromógenos adecuados que se pueden incluir en las soluciones sólidas son los dados anteriormente.

25 De particular interés son las siguientes soluciones sólidas monofásicas:

3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dibutilamino-7-dibencilaminofluorano;

3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dibutilamino-7-anilino fluorano;

3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-7-anilino fluorano;

3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-7-anilino fluorano;

30 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano;

3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano;

3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-2-pentil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano;

3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-isopropil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano;

3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-ciclohexilmetil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano;

35 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dipropilamino-6-metil-7-anilino fluorano;

3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-2-butil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano;

3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-ciclohexil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano;

3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-6-metil-7-(3-metilnilino)fluorano;

3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilnilino)fluorano;

40 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dipentilamino-6-metil-7-anilino fluorano;

- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-metil-N-propilamino)-6-metil-7-anilino fluorano;
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-6-cloro-7-anilino fluorano;
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dibutilamino-7-(2-cloroanilino) fluorano;
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-etil-p-toluidino-6-metil-7-anilino fluorano;
- 5 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-tetrahydrofurfurilamino-6-metil-7-anilino fluorano);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-isobutilamino)-6-metil-7-anilino fluorano;
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-etil-N-etoxipropilamino-6-metil-7-anilino fluorano;
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 2,4-dimetil-6-[(4-dimetilamino)anilino] fluorano
- 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano;
- 10 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-propil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano;
- 3-dietilamino-6-metil-7-(3-tolil)aminofluorano y 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano;
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida;
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y mezcla de 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-6-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxacina y 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-8-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxacina;
- 15 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 4,4'-[1-metiletiliden]bis(4,1-fenilenoxi-4,2-quinazolinodiiil)]bis[N,N-dietilbencenamina].
- En las soluciones sólidas monofásicas anteriores, el primer compuesto está en una relación molar de 75 a 99,9% en moles, el segundo compuesto está en una relación de 25 a 0,1% en moles.
- 20 Ejemplos de soluciones sólidas monofásicas que comprenden dos componentes A y B en las relaciones indicadas son:
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (99,9%), 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (0,1%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (99%), 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (1%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (95%), 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (5%);
- 25 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%) y 3-N-2-pentil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (95%) y 3-N-2-pentil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (5%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%) y 3-N-isopropil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (95%) y 3-N-isopropil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (5%);
- 30 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%) y 3-N-ciclohexilmetil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (95%) y 3-N-ciclohexilmetil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (5%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%) y 3-dipropilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (95%) y 3-dipropilamino-6-metil-7-anilino fluorano (5%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%) y 3-N-2-butil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%);

ES 2 423 893 T3

- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (95%) y 3-N-2-butil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (5%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (85%), 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (15%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%);
- 5 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (95%), 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (5%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 3-N-ciclohexil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%);
- 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%);
- 10 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%);
- 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%), 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%);
- 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%); 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%);
- 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 3-N-propil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%);
- 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), 3-N-propil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%);
- 15 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%), 3-N-propil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%);
- 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%), 3-N-propil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%);
- 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%), 3-dietilamino-6-metil-7-(3-tolil)aminofluorano (90%);
- 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%), 3-dietilamino-6-metil-7-(3-tolil)aminofluorano (80%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida (10%);
- 20 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida(20%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), mezcla de 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-6-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxacina y 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-8-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxacina (10%);
- 25 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), mezcla de 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-6-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxacina y 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-8-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxacina (20%);
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 4,4'-[1-metiletiliden]bis(4,1-fenilenoxi-4,2-quinazolinodiiil)]bis[N,N-dietilbencenammina] (10%);
- 30 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), 4,4'-[1-metiletiliden]bis(4,1-fenilenoxi-4,2-quinazolinodiiil)]bis[N,N-dietilbencenammina] (20%).

Las soluciones sólidas monofásicas se pueden utilizar individualmente o como una mezcla con otros compuestos cromógenos tales como trifenilmetanos, lactonas, fluoranos, benzoxacinas y espiropiranos; o también se pueden utilizar junto con compuestos formadores de color negro adicionales. Ejemplos de tales otros compuestos cromógenos se dan anteriormente en la presente memoria.

- 35 Las soluciones sólidas monofásicas se pueden preparar mediante una variedad de métodos. Uno de tales métodos es el método de recristalización en el que una mezcla física de los componentes deseados se disuelve, con o sin calentamiento, en un disolvente o mezcla de disolventes adecuados. Disolventes adecuados incluyen, pero no se

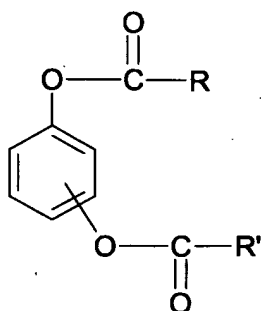
limitan a, tolueno, benceno, xileno, diclorobenceno, clorobenceno, 1,2-dicloroetano, metanol, etanol, iso-propanol, n-butanol, acetonitrilo, dimetilformamida o mezclas de estos disolventes entre sí y con agua. A continuación, la solución sólida monofásica se aísla mediante cristalización en el disolvente o la mezcla de disolventes. Esto se puede llevar a cabo mediante enfriamiento, reposo, adición de un disolvente adicional para promover la cristalización o concentración por medios estándar tales como destilación, destilación al vapor de agua y destilación a vacío. Cuando la solución sólida monofásica se aísla mediante concentración, puede ser ventajoso hacerlo en presencia de una pequeña cantidad de base, para mejorar el aspecto visual del producto aislado.

Alternativamente, se pueden preparar soluciones sólidas monofásicas a partir de mezclas de las materias primas apropiadas. La técnica se puede utilizar para producir mezclas de dos o más fluoranos o ftalidas. Por ejemplo, se producen mezclas de dos fluoranos reemplazando una sola materia prima por dos materiales análogos hasta la misma concentración molar total en la reacción. En el caso de los fluoranos, estas materias primas son derivados de aminofenoles, anhídridos ftálicos, cetoácidos y difenilaminas.

Además, el material de registro termosensible puede contener un revelador previamente conocido, a menos que el comportamiento cromógeno del material termosensible resultante sea perturbado por el mismo. Tales reveladores son ejemplificados por, pero no se limitan a; 4,4'-isopropilidenedifenol, 4,4'-sec-butilidenedifenol, 4,4'-ciclohexilidenedifenol, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-4-metilpentano, 2,2-dimetil-3,3-di(4-hidroxifenil)butano, 2,2'-dihidroxidifenilo, 1-fenil-1,1-bis(4-hidroxifenil)butano, 4-fenil-2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 1-fenil-2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(4'-hidroxi-3'-metilfenil)-4-metilpentano, 2,2-bis(4'-hidroxi-3'-terc-butilfenil)-4-metilpentano, 4,4'-sec-butiliden-bis(2-metilfenol), 4,4'-isopropiliden-bis(2-terc-butilfenol), 2,2-bis(4'-hidroxi-3'-isopropilfenil)-4-metilpentano, pentanoato de alil-4,4-bis(4'-hidroxifenilo), pentanoato de propargil-4,4-bis(4'-hidroxifenilo), pentanoato de n-propil-4,4-bis(4'-hidroxifenilo), 2,4-bis(fenilsulfonil)fenol, 2-(4-metilsulfonil)-4-(fenilsulfonil)fenol, 2-(fenilsulfonil)-4-(4-metilsulfonil)fenol, 2,4-bis(4-metilfenilsulfonil)fenol, bis(4-hidroxibenzoato) de pentametileno, 2,2-dimetil-3,3-di(4-hidroxifenil)pentano, 2,2-di(4-hidroxifenil)hexano, 4,4'-dihidroxidifeniltioéter, 1,7-di(4-hidroxifeniltio)-3,5-dioxahexano, 2,2'-bis(4-hidroxifeniltio)diel-éter, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetilfeniltioéter; 4-hidroxibenzoato de bencilo, 4-hidroxibenzoato de etilo, 4-hidroxibenzoato de propilo, 4-hidroxibenzoato de isopropilo, 4-hidroxibenzoato de butilo, 4-hidroxibenzoato de isobutilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 2,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4-hidroxibenzoato de metildifenilsulfona, 4-hidroxibenzoato de isopropoxidifenilsulfona, 4-hidroxibenzoato de butoxidifenilsulfona, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dialildifenilsulfona, 3,4-dihidroxi-4'-metildifenilsulfona, 4,4'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetrabromodifenilsulfona, 4,4'-bis(p-toluenosulfonil)aminocarbonilamino)difenilmetano, N-p-toluenosulfonil-N'-fenilurea, 4-hidroxifalato de dimetilo, 4-hidroxifalato de dicitclohexilo, 4-hidroxifalato de difenilo, 4-[2-(4-metoxifeniloxi)etiloxi]salicilato, ácido 3,5-di-terc-butilsalicílico, ácido 3-bencilsalicílico, ácido 3-(α -metilbencil)salicílico, ácido 3-fenil-5-(α,α -dimetilbencil)salicílico, ácido 3,5-di- α -metilbencilsalicílico; sales metálicas de ácido salicílico, ácido 2-bencilsulfonilbenzoico, ácido 3-ciclohexil-4-hidroxibenzoico, benzoato de cinc, 4-nitrobenzoato de cinc, ácido 4-(4'-fenoxibutoxi)ftálico, ácido 4-(2'-fenoxietoxi)ftálico, ácido 4-(3'-fenilpropiloxi)ftálico, ácido mono(2-hidroxietil)-5-nitro-isoftálico, ácido 5-benciloxycarbonilisoftálico, ácido 5-(1'-feniletanosulfonil)isoftálico, bis(1,2-dihidro-1,5-dimetil-2-fenil-3H-pirazol-3-onato)bis(tiocianato-N)cinc y mezclas de los mismos.

Además, el material de registro termosensible de la invención puede contener un sensibilizador.

Ejemplos representativos de sensibilizador son estearamida, metilolestearamida, p-bencilbifenilo, m-terfenilo, 2-benciloxinaftaleno, 4-metoxibifenilo, oxalato de dibencilo, oxalato de di(4-metilbencilo), oxalato de di(4-clorobencilo), ftalato de dimetilo, tereftalato de dibencilo, isoftalato de dibencilo, 1,2-difenoxietano, 1,2-bis(4-metilfenoxi)etano, 1,2-bis(3-metilfenoxi)etano, 4,4'-dimetilbifenilo, 1-hidroxi-2-naftoato de fenilo, 4-metilfenil-bifeniléter, 1,2-bis(3,4-dimetilfenil)etano, 2,3,5,6-4'-metildifenilmetano, 1,4-dietoxinaftaleno, 1,4-diacetoxibenceno, 1,4-dipropionoxibenceno, o-xililen-bis(fenil-éter), 4-(m-metilfenoximetil)bifenilo, p-hidroxiacetanilida, p-hidroxiacetanilida, p-hidroxiacetanilida, p-hidroxiacetanilida, N-fenil-fenilsulfonamida y sensibilizadores de la fórmula



(3),

en la que R y R' son idénticos o diferentes entre sí y representan cada uno alquilo C₁-C₆.

Ejemplos de R y R' son metilo, etilo, n- o iso-propilo y n-, sec- o terc-butilo.

Los sustituyentes R y R' son idénticos o diferentes entre sí y cada uno es preferiblemente alquilo C₁-C₄, especialmente metilo o etilo, en particular etilo.

Los sensibilizadores anteriores son conocidos o se pueden preparar según métodos conocidos.

- 5 Además, el material de registro termosensible de la invención puede contener un estabilizante.

Estabilizantes representativos para la utilización en materiales de registro termosensibles incluyen 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-terc-butilfenol), 4,4'-butiliden-bis(3-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-tio-bis(2-terc-butil-5-metilfenol), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexilfenil)butano, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-6-metilfenil)sulfona, bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)sulfona, 4,4'-sulfinil-bis(2-terc-butil-5-metilfenol), fosfato de 2,2'-metilen-bis(4,6-di-terc-butilfenilo) y sales de metal alcalino, amonio y metal polivalente de los mismos, 4-benciloxi-4'-(2-metilglicidiloxi)difenilsulfona, 4,4'-diglicidiloxidifenilsulfona, 1,4-diglicidiloxibenceno, 4-[α -(hidroximetil)benciloxi]-4-hidroxidifenilsulfona, sales metálicas de ácido p-nitrobenzoico, sales metálicas de éster monobencílico de ácido ftálico, sales metálicas de ácido cinámico y mezclas de los mismos.

15 Estabilizantes preferidos son 4,4'-butiliden-bis(3-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-tio-bis(2-terc-butil-5-metilfenol), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexilfenil)butano, 4-benciloxi-4'-(2-metilglicidiloxi)difenilsulfona y mezclas de los mismos.

El material de registro termosensible de la invención se puede preparar según métodos convencionales. Por ejemplo, al menos un compuesto cromógeno y la composición de la invención, y, si se desea, al menos un sensibilizador se mezclan en agua o un medio dispersante adecuado, tal como poli(alcohol vinílico) acuoso, para formar una dispersión acuosa u otra. Si se desea, un estabilizante se trata del mismo modo. Las dispersiones de partículas finas así obtenidas se combinan y a continuación se mezclan con cantidades convencionales de aglutinante, carga y lubricante.

25 Aglutinantes representativos utilizados para el material de registro termosensible incluyen poli(alcohol vinílico) (totalmente y parcialmente hidrolizado), poli(alcoholes vinílicos) modificados con carboxi, amida, ácido sulfónico y butiral, derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa y acetilcelulosa, copolímero de estireno-anhídrido maleico, copolímero de estireno-butadieno, poli(cloruro de vinilo), poli(acetato de vinilo), poli(acrilamida), resina de poliamida y mezclas de los mismos.

30 Cargas ejemplares que se pueden utilizar incluyen carbonato cálcico (precipitado así como pulverizado), caolín, caolín calcinado, hidróxido de aluminio, talco, dióxido de titanio, óxido de cinc, sílice amorfa, resina de poliestireno, resina de urea-formaldehído, pigmento para plásticos huecos (p. ej. Ropaque® de Rohm & Haas) y mezclas de los mismos.

Lubricantes representativos para la utilización en materiales de registro termosensibles incluyen dispersiones o emulsiones de estearamida, metilbisestearamida, polietileno, cera de carnauba, cera de parafina, estearato de cinc o estearato cálcico y mezclas de los mismos.

- 35 También se pueden emplear otros aditivos, si es necesario. Tales aditivos son, por ejemplo, agentes blanqueadores fluorescentes y absorbentes de radiación ultravioleta.

40 La composición de revestimiento así obtenida se puede aplicar a un sustrato adecuado tal como papel, una lámina de plástico, por ejemplo, polietileno o polipropileno, y papel revestido con resina, y utilizarse como el material de registro termosensible. El sistema de la invención se puede emplear para otras aplicaciones de uso final que utilizan materiales cromógenos, por ejemplo, un material indicador de la temperatura.

La cantidad del revestimiento está habitualmente en el intervalo de 2 a 10 g/m², lo más a menudo en el intervalo de 3 a 6 g/m².

45 El material de registro que contiene tal capa colorante termosensible puede contener además una capa protectora y, si se desea, una capa de imprimación. La capa de imprimación se puede intercalar entre el sustrato y la capa colorante termosensible.

La capa protectora comprende habitualmente una resina soluble en agua a fin de proteger la capa colorante termosensible. Si se desea, la capa protectora puede contener resinas solubles en agua en combinación con resinas insolubles en agua.

Como tales resinas, se pueden emplear resinas convencionales. Ejemplos específicos son:

5 poli(alcohol vinílico); poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanol y acetoacetilo; almidón y derivados de almidón; derivados de celulosa tales como metoxicelulosa, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, metilcelulosa y etilcelulosa; poli(acrilato sódico); polivinilpirrolidona; copolímeros de poli(acrilamida/éster de ácido acrílico); copolímeros de acrilamida/éster de ácido acrílico/ácido metacrílico; sales de metales alcalinos de copolímeros de estireno/anhídrido maleico; sales de metales alcalinos de copolímeros de isobutileno/anhídrido maleico; poli(acrilamida); alginato sódico; gelatina; caseína; poliésteres solubles en agua y poli(alcoholes vinílicos) modificados con grupos carboxilo.

10 La capa protectora también puede contener un agente resistente al agua tal como una resina de poliamida-epiclorhidrina, resina de melamina-formaldehído, formaldehído, glioxal, compuestos de circonio tales como carbonato de amonio y circonio o alumbre de cromo.

15 Por otra parte, la capa protectora puede contener cargas, tales como polvos inorgánicos finamente divididos, p. ej. de carbonato cálcico (precipitado o pulverizado), sílice amorfa, óxido de cinc, óxido de titanio, hidróxido de aluminio, hidróxido de cinc, sulfato de bario, arcilla, talco, calcio o sílice tratados superficialmente, o un polvo orgánico finamente dividido de, p. ej., una resina de urea-formaldehído, un copolímero de estireno/ácido metacrílico o poliestireno, o mezclas de los mismos.

La capa de imprimación contiene habitualmente como sus componentes principales una resina aglutinante y una carga.

Ejemplos específicos de resinas aglutinantes para la utilización en la capa de imprimación son:

20 poli(alcohol vinílico); almidón y derivados de almidón; derivados de celulosa tales como metoxicelulosa, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, metilcelulosa y etilcelulosa; poli(acrilato sódico); polivinilpirrolidona; copolímeros de poli(acrilamida/éster de ácido acrílico); copolímeros de acrilamida/éster de ácido acrílico/ácido metacrílico; sales de metales alcalinos de copolímeros de estireno/anhídrido maleico; sales de metales alcalinos de copolímeros de isobutileno/anhídrido maleico; poli(acrilamida); alginato sódico; gelatina; caseína; polímeros solubles en agua tales como poliésteres y poli(alcoholes vinílicos) modificados con grupos carboxilo solubles en agua; poli(acetato de vinilo); poliuretanos; copolímeros de estireno/butadieno; poli(ácido acrílico); poli(ésteres de ácido acrílico); copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo; poli(metacrilato de butilo); copolímeros de etileno/acetato de vinilo y copolímeros de estireno/butadieno/derivados acrílicos.

25

Ejemplos específicos de cargas para la utilización en la capa de imprimación son:

30 polvos inorgánicos finamente divididos, p. ej. de carbonato cálcico (precipitado o pulverizado), sílice amorfa, óxido de cinc, óxido de titanio, hidróxido de aluminio, hidróxido de cinc, sulfato de bario, arcilla, talco, calcio, sílice o arcilla calcinada tratados superficialmente (p. ej. Ansilex®, de Engelhard Corp.), y polvos orgánicos finamente divididos de, p. ej., resinas de urea-formaldehído, copolímeros de estireno/ácido metacrílico y poliestireno y pigmentos para plásticos huecos (p. ej. Ropaque® de Rohm & Haas).

35 Además, la capa de imprimación puede contener un agente resistente al agua. Ejemplos de tales agentes se dan anteriormente.

En particular, la invención proporciona dispersiones acuosas de baja viscosidad con un alto contenido de revelador del color que exhiben buena estabilidad al almacenamiento.

Ejemplos

40 Se preparan dispersiones acuosas al 50% (1-9) de N-p-toluenosulfonil-N'-3-(p-toluenosulfonilo)fenilurea (compuesto A) mezclando entre sí 74,3 partes de una torta filtrante humedecida con agua con una concentración de 67,3% de Compuesto A, 15,4 partes de una solución acuosa al 6,5% de agente dispersante y 0,3 partes de biocida según se muestra en la Tabla posterior. A continuación la mezcla se muele hasta un tamaño de partícula mediano de aproximadamente 1 micra. Se añaden posteriormente a las dispersiones 1-6 10,0 partes de agua para producir una dispersión acuosa al 50% de compuesto A. Se añaden a las dispersiones 7-9 10,0 partes de una solución acuosa al 1% de goma de xantano para producir una dispersión acuosa al 50% de compuesto A.

45

	Partes
Torta filtrante de 67,3% de concentración de N-p-toluenosulfonil-N'-3-(p-toluenosulfoniloxi)fenilurea (Compuesto A)	74,3
Solución acuosa al 6,5% de dispersante	15,4
Biocida	0,3
Adición posterior de agua (Dispersiones 1-6)	10,0
Adición posterior de solución acuosa al 1% de goma de xantano (Dispersiones 7 - 9)	10,0

- 5 Las dispersiones 7-9 inicialmente producidas se dividen cada una en 4 muestras, es decir, 7, 8 y 9 se utilizan posteriormente inmediatamente después de la preparación para la medida del tamaño de partícula y la viscosidad iniciales; 7a, 8a y 9a se almacenan durante 4 semanas a 4°C antes de utilizarse para preparar una composición de revestimiento termosensible; 7b, 8b y 9b se almacenan durante 4 semanas a 23°C antes de utilizarse para preparar una composición de revestimiento termosensible; 7c, 8c y 9c se almacenan durante 4 semanas a 40°C antes de utilizarse para preparar una composición de revestimiento termosensible.

Dispersión nº	Composición	Tamaño de partícula medio		Viscosidad	
		Inicial	Después de 4 semanas	Inicial (a 23°C)	Después de 4 semanas
1	Compuesto A 74,3 partes Sol. PVA 3-98 ^a al 6,5% 15,4 partes Acticide® MBS 0,3 partes Agua 10,0 partes	0,9 µm	No medido	5,2 Pas* tixotrópica	No medida
2	Compuesto A 74,3 partes Sol. POVAL 203 ^b al 6,5% 15,4 partes Acticide® MBS ^c 0,3 partes Agua 10,0 partes	1,0 µm	No medido	3,7 Pas* tixotrópica	No medida
3	Compuesto A 74,3 partes 6,5% Solución de metilcelulosa 15,4 partes Acticide® MBS 0,3 partes Agua 10,0 partes	1,0 µm	No medido	13 Pas* tixotrópica	No medida
4	Compuesto A 74,3 partes Solución Gohseran L3266 ^d al 6,5% 15,4 partes Acticide® MBS 0,3 partes Agua 10,0 partes	1,1 µm	No medido	53 mPas**	No medida Capa sedimentada de depósito gomoso después de 1 semana a 4, 23 y 40°C. No redispersable.
5	Compuesto A 74,3 partes Solución Dehscofix® 930 ^e al 6,5% 15,4 partes Acticide® MBS 0,3 partes Agua 10,0 partes	1,0 µm	No medido	90 mPas**	No medida Capa sedimentada de depósito gomoso después de 1 semana a 4, 23 y 40°C. No redispersable.

(continuación)

Dispersión nº	Composición	Tamaño de partícula medio		Viscosidad	
		Inicial	Después de 4 semanas	Inicial (a 23°C)	Después de 4 semanas
6	Compuesto A 74,3 partes Sol. Ciba®Glascol® LS 16 ^f al 6,5% 15,4 partes Acticide® MBS 0,3 partes Agua 10,0 partes	1,0 µm	No medido	90 mPas**	No medida Capa sedimentada de depósito gomoso después de 1 semana a 4, 23 y 40°C. No redispersable.
7 7a, 7b, 7c	Compuesto A 74,3 partes Solución Gohseran L3266 al 6,5% 15,4 partes Acticide® MBS 0,3 partes Solución de goma de xantano al 1% 10,0 partes	1,1 µm	7a a 4°C: 1,2 µm 7b a 23°C: 1,2 µm 7c a 40°C: 1,3 µm	520 mPas**	7a a 4°C: 410 mPa s 7b a 23°C: 380 mPas 7c a 40°C: 300 mPa s
8 8a, 8b, 8c	Compuesto A 74,3 partes Solución Dehscofix® 930 al 6,5% 15,4 partes Acticide® MBS 0,3 partes Solución goma de xantano al 1% 10,0 partes	1,0 µm	8a a 4°C: 1,1 µm 8b a 23°C: 1,1 µm 8c a 40°C: 1,3 µm	550 mPas**	8a a 4°C: 400 mPas 8b a 23°C: 400 mPas 8c a 40°C: 520 mPa s
9 9a, 9b, 9c	Compuesto A 74,3 partes Solución Ciba®Glascol® LS 16 al 6,5% 15,4 partes Acticide® MBS 0,3 partes Solución goma de xantano al 1% 10,0 partes	1,0 µm	9a a 4°C: 1,1 µm 9b a 23°C: 1,1 µm 9c a 40°C: 1,1 µm	565 mPa s**	9a a 4°C: 400 mPas 9b a 23°C: 390 mPas 9c a 40°C: 395 mPa s

* Husillo Brookfield nº 4, 30 rpm
 **Husillo Brookfield nº 2, 30 rpm
 a. PVA 3-98 es una clase totalmente hidrolizada de baja viscosidad de poli(alcohol vinílico) disponible de Fluka.
 b. POVAL 203 es una clase parcialmente hidrolizada de baja viscosidad de poli(alcohol vinílico) fabricada por Kuraray Co. Ltd.
 c. Acticide® MBS es un microbiciocida basado en isotiazolonas fabricado por Tor GmbH.
 d. Gohseran L3266 es un poli(alcohol vinílico) sulfonado fabricado por Nippon Gohsei
 e. Dehscofix® 930 es un polímero de ácido naftalenosulfónico con formaldehído, sal amónica, fabricado por Huntsman Performance Products
 f. Ciba®Glascol®LS 16 es un copolímero acrílico carboxilado fabricado por Ciba Specialty Chemicals Inc.

5 Las dispersiones nº 1 a 4 muestran que no se pueden obtener dispersiones estables con 50% de revelador del color I con viscosidades o propiedades de flujo aceptables: en las dispersiones 1 y 2 las dispersiones son tixotrópicas y sus viscosidades son muy altas, es decir el producto no se vierte o fluye fácilmente, lo que es un grave inconveniente. En la dispersión 3, la viscosidad es muy alta, y el producto no se vierte o fluye. En la dispersión 4 se consigue una viscosidad aceptable, pero muestra una estabilidad al almacenamiento muy escasa. Lo mismo, es decir baja viscosidad pero no estables al almacenamiento, se observa en las dispersiones 5 y 6. La adición de un agente espesante (dispersiones 7 a 9) resuelve estos problemas.

10

Preparación de la Dispersión A-1 (Cromógeno)

	Partes
3-di(n-butil)amino-6-metil-7-anilino fluorano	9,00
Solución de PVA 203 al 10%	18,00
Surfynol 104 ^g al 20% en solución de alcohol isopropílico	0,27
Agua	8,73
g. Surfynol®104 es un diol acetilénico fabricado por Air Products & Chemicals Inc.	

La mezcla de los componentes anteriores se pulveriza en un molino de bolas hasta un tamaño de partícula medio de 1,0 µm.

5 Preparación de la Dispersión B-1 (Revelador del color)

	partes
Polvo seco de Compuesto B [N-p-toluenosulfonil-N'-3-(p-toluenosulfonilo)fenilurea]	18,00
Solución de PVA 203 al 10%	12,00
Naftalenosulfonato sódico al 45%, polímero con solución de formaldehído	1,10
agua	40,90

La mezcla de los componentes anteriores se pulveriza en un molino de bolas hasta un tamaño de partícula medio de 1,0 µm.

Preparación de la Dispersión C-1 (Sensibilizador)

	Partes
Bencil-2-naftil-éter	15,00
Solución de PVA 203 al 10%	5,00
Naftalenosulfonato sódico al 45%, polímero con solución de formaldehído	0,60
agua	39,40

10

La mezcla de los componentes anteriores se pulveriza en un molino de bolas hasta un tamaño de partícula medio de 1,0 µm.

Preparación de la Dispersión D-1 (Pigmento)

	partes
Carbonato cálcico precipitado con Socal P3 ^h	40,00
solución de poliacrilato sódico al 40%	0,40
agua	119,60

h. Socal® P3 es un carbonato cálcico precipitado fabricado por Solvay S.A.

5 La mezcla de los componentes anteriores se pulveriza en un molino de bolas hasta un tamaño de partícula medio de 1,0 µm.

Ejemplo 1: 36 partes de Dispersión A-1, 36 partes de Dispersión 7a, 60 partes de Dispersión C-1, 160 partes de Dispersión D-1, 29,4 partes de una dispersión de estearato de cinc al 17% (Hidorin F115, Chukyo Europe), 45 partes de solución de PVA 203 al 20% y 2,2 partes de Ciba®Tinopal®ABP-Z Liquid se mezclan entre sí con agitación.

10 La composición de revestimiento así obtenida se aplica con un peso de revestimiento seco de 6 g/m² a un papel de base (prerrevestido con Ansilex®calcined day, Engelhard Corporation) que pesa 50 g/m². Después del secado, el papel termosensible resultante se calandra hasta una lisura de 430 segundos Bekk.

Ejemplo 2: Se prepara una mezcla de revestimiento como en el Ejemplo 1, con la excepción de que las 36 partes de Dispersión 7a se reemplazan por 36 partes de Dispersión 7b.

15 **Ejemplo 3:** Se prepara una mezcla de revestimiento como en el Ejemplo 1, con la excepción de que las 36 partes de Dispersión 7a se reemplazan por 36 partes de Dispersión 7c.

Ejemplo 4: Se prepara una mezcla de revestimiento como en el Ejemplo 1, con la excepción de que las 36 partes de Dispersión 7a se reemplazan por 36 partes de Dispersión 8a.

Ejemplo 5: Se prepara una mezcla de revestimiento como en el Ejemplo 1, con la excepción de que las 36 partes de Dispersión 7a se reemplazan por 36 partes de Dispersión 8b.

20 **Ejemplo 6:** Se prepara una mezcla de revestimiento como en el Ejemplo 1, con la excepción de que las 36 partes de Dispersión 7a se reemplazan por 36 partes de Dispersión 8c.

Ejemplo 7: Se prepara una mezcla de revestimiento como en el Ejemplo 1, con la excepción de que las 36 partes de Dispersión 7a se reemplazan por 36 partes de Dispersión 9a.

25 **Ejemplo 8:** Se prepara una mezcla de revestimiento como en el Ejemplo 1, con la excepción de que las 36 partes de Dispersión 7a se reemplazan por 36 partes de Dispersión 9b.

Ejemplo 9: Se prepara una mezcla de revestimiento como en el Ejemplo 1, con la excepción de que las 36 partes de Dispersión 7a se reemplazan por 36 partes de Dispersión 9c.

Ejemplo Comparativo: Se prepara una mezcla de revestimiento como en el Ejemplo 1, con la excepción de que las 36 partes de Dispersión 7a se reemplazan por 72 partes de Dispersión B-1 recientemente preparada.

30 Evaluación de Materiales de Registro Termosensibles

Los materiales de registro termosensibles preparados según la invención se evalúan como se describe posteriormente y los resultados de las evaluaciones se resumen en la Tabla 1.

Densidad Óptica de Imágenes

35 Utilizando un medidor térmico (Modelo 200 fabricado por Atlantek Inc.), cada material de registro termosensible se imprime con una energía aplicada de 0,50 mJ/punto y la densidad de la imagen registrada así obtenida se mide con un densitómetro Macbeth serie 1200.

Resistencia a Aceite

Después de la impresión, el material de registro termosensible se imprime por huecograbado con aceite de semillas de algodón y a continuación se almacena durante 24 horas en un horno mantenido a 40°C. La densidad óptica de la porción registrada se mide a continuación con un densitómetro Macbeth.

5

Tabla 1

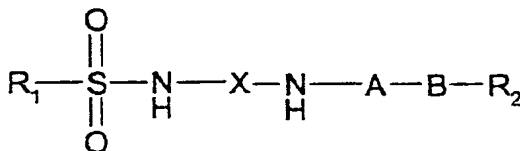
Ejemplo	Intensidad de la imagen inicial	Resistencia a aceite
1	1,32	1,30
2	1,32	1,31
3	1,33	1,31
4	1,33	1,30
5	1,32	1,31
6	1,33	1,31
7	1,30	1,32
8	1,30	1,31
9	1,31	1,32
Ejemplo Comp.	1,30	1,30

10

Los resultados muestran que cada una de las dispersiones acuosas anteriores de N-p-toluenosulfonil-N'-3-(p-toluenosulfonilo)fenilurea (compuesto A) se comporta de un modo similar al producto equivalente de polvo seco cuando se incorpora en un material de registro termosensible. Los materiales de registro termosensibles así producidos dan imágenes negras de alta densidad óptica con gran estabilidad a influencias químicas tales como aceite de semillas de algodón.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa que comprende un revelador del color de la fórmula general I



en la que

5 R₁ es fenilo, que está sustituido con alquilo C₁-C₄,

X es un grupo de la fórmula -C(=O)-,

A es fenileno no sustituido, o fenileno que está sustituido con alquilo C₁-C₄ o halógeno,

B es un grupo de conexión de fórmula -O-SO₂- o -O-, y R₂ es fenilo, naftilo o bencilo, que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o halógeno, y

10 a) de 0,1 a 5 partes en seco por 100 partes en seco de revelador del color I en peso de un dispersante aniónico y

b) de 0,01 a 2,0 partes en seco por 100 partes de revelador del color I en peso de un agente espesante,

en donde

15 el agente espesante se selecciona del grupo que consiste en goma de xantano, alginato sódico, carboxilatos solubles en agua, polímeros o copolímeros basados en acrilamida, ácido acrílico, acrilato de etilo o ácido metacrílico.

2. La composición acuosa según la reivindicación 1, en la que como un componente adicional se añade un biocida.

3. La composición acuosa según las reivindicaciones 1 a 2, que comprende

a) al menos 50% en peso de revelador del color I

20 b) un dispersante aniónico, en una cantidad de 0,1 a 5 partes en seco por 100 partes de revelador del color I seco,

c) un agente espesante, en una cantidad de 0,01 a 2,0 partes en seco por 100 partes de revelador del color I seco,

d) opcionalmente un biocida, y

25 e) agua, que suma 100%.

4. Un procedimiento para la fabricación de una composición acuosa según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por

a) mezclar un revelador del color I, un dispersante aniónico y agua, opcionalmente con un biocida,

30 b) tratar la mezcla así obtenida a fin de obtener un tamaño de partícula medio en el intervalo de 0,2 a 2,0 μm, y

c) combinar la mezcla tratada de la etapa b) con un agente espesante.

5. Utilización de agentes espesantes para la fabricación de una composición acuosa reveladora del color estable al almacenamiento según la reivindicación 1.