



ESPAÑA

**PATENTE DE INVENCION**

Concedida en el Registro de Aduanas  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y así un sí, con-  
tenido de la memoria a-junta.

ES (19) (21) (22)

NUMERO	467.299
FECHA DE PRESENTACION	24-2-1978

(10) A1

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 772.084	25-2-1977	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL Co 9 B	(63) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION  
"UN METODO DE PRODUCIR UNA COMPOSICION DE REGISTRO SENSIBLE AL CALOR E INSENSIBLE A LA PRESION"

(71) SOLICITANTE (ES)  
WILLIAM R. LAWTON (U.S.Ser.No. 772.084)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
6651 Jewett-Holmwood Rd., Orchard Park, Nueva York 14127, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)  
El mismo solicitante

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.225)

jga.

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un miembro de registro que varía de color o lo genera cuando entra en contacto con estilos o agujas calientes, cabezales de impresión calientes de dispositivos impresores térmicos, o con un texto que absorbe los rayos infrarrojos cuando se expone a través de una copiadora térmica.

Muchos tipos de materiales de registro sensibles al calor son muy conocidos. Esta invención se refiere a la mejora de materiales de registro formadores de color, térmicos, que contienen una forma leuco o incolora de un material colorante y un material fenólico que reacciona con el material leuco para formar el colorante coloreado. Existen muchos sistemas de este tipo representados en la bibliografía de patentes.

Las referencias de estos sistemas incluyen:  
(1) Ftalidas, naftalidas, fluoranos.

Típicos de éstos son la lactona Violeta Cristal ó 3,3-bis-(para-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida y la lactona de verde malaquita o 3,3-bis-(para-dimetilaminofenil)-ftalida. Las reacciones de éstas y muchas ftalidas afines, con compuestos fenólicos se describen en la patente de Estados Unidos, de Adachi, número 3.895.173; la patente de Estados Unidos de Schwab, número 3.322.557; la patente de Estados Unidos de Kohmura y otros, número

3.859.112; la patente de Estados Unidos de Hayashi y otros, número 3.773.542; la patente de Estados Unidos de Futaki y otros, número 3.846.153; la patente de Estados Unidos de Baum, número 3.539.375; la patente de Estados Unidos de Shimazu, número 3.864.684; la patente de Estados Unidos de Adachi y otros, número 3.843.384; la patente de Estados Unidos de Futaki y otros, número 3.829.401; la patente de Estados Unidos de Futaki y otros, número 3.825.432; la patente de Estados Unidos de Higachi y otros, número 3.816.838; la patente de Estados Unidos de Nagashima y otros, número 3.792.481; la patente de Estados Unidos de Blose y otros, número 3.746.675.

Ejemplos típicos de las lactonas que se relacionan en las patentes, como que reaccionan con materiales fenólicos, para producir un color, incluyen las siguientes:

TABLA I

3,3-bis(para-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida;  
 3,3-bis(para-dimetilaminofenil)ftalida)  
 3,3-bis[para-di(n-butylaminofenil)ftalida]  
 Lactona de rodamina  
 3-[2-metil-4-(diethylamino)fenil]-3-(1,2-dimetil-3-indolil)ftalida  
 3-(para-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-

- 4,5,6,7-tetracloroftalida
- 3,3-bis-(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida
- 3-(4-morfolinofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroftalida.
- 5 3-(1-bencil-2-metilindol-3-il)-8-(metil-2-metilindol-3-il)ftalida
- 5-nitro-3,3-bis(4-dimetilaminofenil)ftalida
- 5-amino-3,3-bis(4-dimetilaminofenil)ftalida
- 5-benzoilamino-3,3-bis-(4-dimetilaminofenil)ftalida
- 10 3,3-bis(para-dimetilaminofenil)-4,5,6,7-tetracloroftalida
- 3,3-bis(para-dietilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida
- 3,3-bis(para-dimetilaminofenil)-6-aminoftalida
- 3,3-bis(para-dimetilaminofenil)-6-(para-toluensulfonamida)ftalida
- 15 3,3-bis(para-dimetilaminofenil)-6-nitroftalida
- 3,3-bis(para-dimetilaminofenil)-6-monoetilaminoftalida
- 3,3-bis(para-dimetilaminofenil)-6-cloroftalida
- 3,3-bis-(para-dimetilaminofenil)-6-etoxiftalida
- 3,3-bis(para-dimetilaminofenil)-6-dietilaminoftalida
- 20 3-(4-dietilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il)naftalida
- 3-(4-dietilaminofenil)-3-(1-fenilpirrol-3-il)naftalida
- 3-dietilamino-7-dibencilaminofluorano
- 3-dietilamino-7-(n-metilanilino)fluorano
- 3-dimetilamino-6-metoxifluorano
- 25 3-dietilamino-6-metil-7-clorofluorano

- 3-morfolin-5,6-benzofluorano  
 7-acetamino-3-dimetilaminofluorano  
 3-dimetilamino-5,7-dimetilfluorano  
 3,6-bis- $\beta$ -metoxietoxifluorano  
 5 3,6-bis- $\beta$ -cianoetoxifluorano  
 1-amino-3,6,7-trimetilfluorano  
 3-dibutilamino-6-metil-7-clorofluorano  
 3-dietilamino-7-dibencilaminofluorano  
 3-dietilamino-7-(N-metil-para-toluidin)fluorano  
 10 3-dimetilamino-7-clorofluorano  
 3-(dietilamino)-6-metil-7-anilinofluorano  
 3,7-bis(dietilamino)fluorano  
 3,6-dimetoxifluorano  
 3-diamilamino-6-clorofluorano  
 15 2',6'-bis-(dietilamino)-fluorano  
 2'-(bencilamino)-6'-(dietilamino)-3',4"-benzofluorano  
 3-(etil-para-tolilamino)-7-(metilfenilamino)fluorano  
 3-ciclohexilamino-6-clorofluorano  
 3-dietilamino-5-metil-7-bis(4-metilbencil)-aminofluorano  
 20 3-dietilamino-6-metil-7-(para-butilanilino)fluorano  
 2'-anilino-6'-dietilamino-3'-metilfluorano  
 3-(dietilamino)-7-(N-metilanilino)fluorano  
 2'-fenilamino-3'-metil-6'-(N-etil-N-para-tolilamino)-fluora  
 no  
 25 3-dietilamino-7-piperidinfluorano

- 3-dietilamino-7-fenilfluorano
- 3-dietilamino-5-cloro-7-piperidinfluorano
- 3-dimetilamino-5-metil-7-piperidinfluorano
- 3-dietilamino-5-metil-7-piperidinfluorano
- 5 2-(2',4'6'-trimetilfenilamino)-8-dietilamino-3,4-benzofluorano
- 2,8-bis(N-ètil-N-para-tolilamino)fluorano
- 3-dietilamino-6-metil-7-orto-anisidinfluorano
- 3-(dietilamino)-6,7-dimetilfluorano
- 10 3-dimetilamino-5-metil-7-[bis-(4-metilbencil)amino]fluorano.
- 4-amino-8[bis- $\beta$ -etoxietil]-amino]benzofluorano
- N,N'-bis(3'-dietilaminofluoran-7'il)piperazina
- 2-fenilamino-6-dietilaminofluorano
- 2-fenilamino-6-dimetilaminofluorano
- 15 3'-dietilamino-7'-metiltiofluorano
- 3,7-bis-(dietilamino)-5,6-benzofluorano
- 3-dimetilamino-7-bencilamino-5,6-benzofluorano
- 3-dietilamino-7-(N-bencil-N-fenil)aminofluorano
- 3-bencilamino-7-dietilaminofluorano
- 20 2'-(para-cloroanilino)-6'-dietilaminofluorano
- 2'-(meta-cloroanilino)-3-metil-6'-dietilaminofluorano
- 2'-(para-cloro-N-metil-anilino)-6'-dietilaminofluorano
- 3-(dietilamino)-5-metil-7-( $\beta$ -fenilhidrazino)fluorano
- 3-(dietilamino-7-bis(1-naftilmetil)aminofluorano
- 25 3-(dietilamino)-7-(2-ftalimidino)fluorano

- 3-(dietilamino)-6-metil-3'-azafluorano  
 3-dietilamino-5-metil-7-(difenilamino)fluorano  
 3-(dimetilamino)-7-(difenilmetilamino)fluorano  
 3-(dietilamino)-6-metil-7-(para, para'-dimetildifenilmetil)aminofluorano  
 5 3-(dibutilamino)-7-(difenilmetilamino)fluorano  
 3-(dietilamino)-7-( $\beta, \beta$ -dibencilhidrazino)fluorano  
 3-(dimetilamino)-7-(para-metoxibenzamido)fluorano  
 7-anilino-3-(dietilamino)fluorano  
 10 2'-(metilfenilamino)-6'-(metil-para-tolilamino)fluorano  
 2'-metil-6'-ciclohexilaminofluorano  
 2'-amino-6'-dietilamino-3'-metilfluorano  
 2'-amino-6'-dietilaminofluorano  
 2'-(2-carboxianilino)-6'-dietilaminofluorano  
 15 3-dibencilamino-7-dietilaminofluorano  
 2'- $\overline{N}$ -(carboetoximetil)amino-6'-dietilamino fluorano  
 2'- $\overline{N}$ -(carboetoximetil)-N-metilamino-6'-dietilaminofluorano  
 no  
 Lactama de rodamina  
 20 Lactama de N-fenil-rodamina  
 Lactama de anilino-rodamina  
 Lactama de ácido 9-para-nitroamino-3,6-bis(dietilamino)-9-xantenoil-6-benzoico  
 25 Lactama del ácido 9-para-nitroamino-3,6-bis(dimetilamino)-9-tioxantenoil-6-benzoico.

## (2) Espiropiranos

Las siguientes son algunas de las patentes que relacionan espiropiranos típicos, que dan color cuando reaccionan con materiales fenólicos: Patente de Estados Unidos de Talvakar, número 3.445.261; patente de Estados Unidos de Futaki y otros; número 3.829.401; patente de Estados Unidos de Kohmura y otros, número 3.859.112; patente de Estados Unidos de Hayashi y otros, número 3.773.542; patente de Estados Unidos de Kimura y otros, número 3.666.525; patente japonesa de Yahagi y otros, número 73-63.734; patente alemana de Futaki y otros, número 2.252.845; patente alemana de Komura y otros, número 2.327.135; patente japonesa de Takamizawa y otros, número 74-00.069; patente francesa de Robillard y otros, número 2.204.151; patente japonesa de Haino y otros, número 75-01.746; patente alemana de Samat y otros, número 2.522.877; patente japonesa de Miyazawa y otros, número 75-137.146; patente japonesa de Takimoto y otros, número 75-152.742; patente alemana de Futaki y otros, número 2.252.845; patente japonesa de Miyazawa y otros, número 75-137.549.

Ejemplos típicos de los espiropiranos relacionados en las patentes, como que reaccionan con materiales fenólicos para dar colorantes coloreados, incluyen:

25

TABLA II

	6'-cloro-8'-metoxibenzoindolinespiropirano
	benzotiazolinespiropirano
5	benzo- $\beta$ -naftoespiropirano
	3-metil-di- $\beta$ -naftoespiropirano
	1,3,3-trimetil-6'-cloro-8'-metoxiindolin-benzo <span style="font-variant: small-caps;">espiropirano</span>
	6' cloro-8'-metoxiindolin-benzo <span style="font-variant: small-caps;">espiropirano</span>
10	6-cloro-8-metoxi-1',3',3'-trimetilespiro(1-benzopiran-2,2'- -indolina)
	espiro-(1-benzopiran-2,2'-naftopirano)
	8'-metoxibenzoindolinespiropirano
	1,3,3-trimetil-4,7,8'-trimetoxi/(2'H-1'-benzopiran)-2,2'- -indolina)
15	6-cloro-8'-metil-1,3,3-trimetilbenzoindolinespiropirano
	2-etil-3,3'-espirobinaftopirano
	3-fenil-di- $\beta$ -naftoespiropirano
	di- $\beta$ -naftoespiropirano
	3-etil-di- $\beta$ -naftoespiropirano
20	3,3'-dicloroespirodinaftopirano
	1,3,3-trimetil-6'-nitroespiro(2'H-1'-benzopiran-2,2'-indo lina)
	1,3,3-trimetil-8'-nitroespiro(2'H-1'-benzopiran-2,2'-indo lina)
25	1,3,3-trimetil-6'-nitro-8'-metoxiespiro(2'H-1'-benzopiran-

-2,2'-indolina)

1,3,3-trimetil-5'-nitro-8'-metoxiespiro(2'H-1'-benzopiran-  
-2,2'-indolina)

3,7-bis(3',6'-dimetoxi-9'-espiroxantil)piromelitida.

5

Ejemplos típicos de materiales fenólicos rela-  
cionados en la bibliografía de patentes, como que reaccio-  
nan con los compuestos leuco, tales como las ftalidas, naf-  
talidas, fluorenos y espiropiranos, para formar colorantes  
coloreados, incluyen:

10

TABLA III

4,4'-isopropiliden-difenol

15

4,4'-isopropiliden-bis(2-metilfenol)

4,4'-isopropiliden-bis(2-fenilfenol)

4,4'-isopropiliden-bis(2-terbutilfenol)

4,4'-sec.butiliden-difenol

4,4'-sec-butiliden-bis(2-metilfenol)

20

4,4'-ciclohexiliden-difenol

4,4'-ciclohexiliden-bis(2-isopropilfenol)

4,4'-etiliden-difenol

2,2'-metiliden-bis(5-metilfenol)

4,4'-etiliden-bis(2-metilfenol)

25

4,4'-(1-metilpentiliden)difenol

- 4,4'-(metilisopentiliden)difenol  
4,4'-(1-metilhexiliden)difenol  
4,4'-(1-etilbutiliden)difenol  
4,4'-(etilpropiliden)-bis(2-metilfenol)  
5 4,4'-isopropilidencatecol  
4,4'-benciliden-difenol  
4,4'-isopropiliden-bis(2-clorofenol)  
2,2'-dihidroxi-difenilo  
2,2'-metilen-bis(4-clorofenol)  
10  
2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ter-butilfenol)  
4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dimetilfenol)  
2,2'-tio-bis(4,6-dimetilfenol)  
4,4'-etilendifenol  
15 4,4'-(1-metilbenciliden)difenol  
4-terbutilfenol  
4-fenilfenol  
 $\alpha$ -naftol  
 $\beta$ -naftol  
20 Hidroquinona  
Pirocatequina  
Firogalol  
Floroglucina  
Meta-cresol  
25

Existen varios productos comerciales que utilizan las combinaciones anteriormente descritas de colorante leuco y derivados fenólicos. Estas han encontrado aplicaciones en el papel de copia térmico, utilizando la 3M's Thermofax (TM) y otros modelos de copadoras térmicas. Las hojas que responden al calor, que utilizan estos materiales, se han empleado también con dispositivos impresores térmicos accionados por computadora, tales como el dispositivo impresor térmico Silent 700 (TM) de la Texas Instrument. Los papeles sensibilizados que contienen una combinación de colorantes leuco y materiales fenólicos, se emplean en los instrumentos registradores de gráficos, en los que se obtiene un registro de trazo coloreado mediante contacto del papel con un lápiz o estilo caliente. Se han encontrado ciertas desventajas inherentes a las combinaciones de colorante leuco y material fenólico. Se han recibido quejas sobre las manchas de fondo, debilitamiento de la señal de registro, corrimiento de la imagen, sensibilidad a la humedad, olor, sensibilidad a la presión que provoca un marcado accidental por las grapillas para papel y similares, trazo doble (producción de dos barras o trazos en la huella hecha por un estilo caliente), y quemado en los papeles registradores de gráficos. Muchos de los materiales fenólicos descritos en las patentes son tóxicos o irritantes, y no pueden ser utilizados. Estos mismos sistemas

5 formadores de color, de colorante leuco-material fenólico, se utilizan en los papeles de marcado por presión "sin carbón" y los reaccionantes se mantienen separados por micro encapsulación o conteniéndolos en capas separadas. El contacto por presión de estos materiales da como resultado la formación del colorante. Esta propiedad es también inherente a los papeles térmicos y el exceso de presión provocará un marcado accidental. Asimismo, por esta misma razón, los reaccionantes deben ser molidos por separado y un disolvente o combinación de disolvente y aglomerante de resina, que disuelvan o disuelvan parcialmente uno o ambos de los reaccionantes mutuos, darán como resultado la formación prematura de colorante en la mezcla de recubrimiento. El objeto de esta invención es eliminar o reducir a un mínimo los problemas con que se tropieza con los sistemas de reacción coloreada, térmicos, de colorante leucomaterial fenólico. Otro objetivo es reducir a un mínimo la sublimación o emigración del material fenólico, que ha provocado problemas de manchas y variaciones de sensibilidad. Todavía otro objetivo es la fabricación de hojas de registro térmico, con una nitidez y definición de imagen mejoradas.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

25 La solicitante ha encontrado que los objetivos anteriores pueden obtenerse, combinando una lactona o

espiropirano, de colorante leuco, con un material fenólico que ha sido inactivado mediante la formación de un complejo. Más específicamente, el material fenólico se incorpora como el complejo molecular de una amina o amida, unido por hidrógeno, en partículas, sólido. Los hidroxilos fenólicos no son reactivos en la forma unida por hidrógeno, pero resultan activos y entran en una reacción formadora de color con el colorante leuco o precursor del colorante, cuando se calientan a una temperatura suficiente para disociar el complejo molecular unido por hidrógeno, en sus componentes originales. El complejo puede ser disociado por el calor o disolviéndolo en un material polar sólido, cuando éste se funde. La temperatura de disociación del complejo puede estar comprendida entre 50°C y 220°C., pero permanece en una forma estable y no reactiva, por debajo de los 50°C.

Ciertos aditivos pueden utilizarse con la composición de registro de la invención, para disminuir la temperatura de la formación de color y para aumentar la intensidad del color.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

##### Preparación de complejos

El material fenólico se disuelve en metanol o etanol anhidros, para formar una solución al 25%. El react

cionante mutuo, amina o amida, unida por hidrógeno, se aña  
de a la solución alcohólica del derivado fenólico en equi-  
valentes moleculares que corresponden a los grupos hidroxi  
lo funcionales del compuesto fenólico. Por ejemplo, se  
5 añaden 2 moles de ciclohexilamina a un mol de un bis-fenol.  
se añade un mol de amina a un mol de compuesto monohidroxi  
lado, etc. Las mezclas se agitan durante algunos minutos,  
hasta que resultan homogéneas. En algunos casos, se forma  
rá y precipitará casi inmediatamente un complejo sólido,  
10 mientras que en otros habrá que enfriar a baja temperatura  
en una caja fría, antes de que se obtengan productos sólidos.  
La mezcla que contiene el complejo precipitado se fil-  
tra seguidamente, y el precipitado se lava con alcohol y  
se deja secar. La siguiente tabla (Tabla IV) contiene va-  
rios complejos fenólicos unidos por hidrógeno, que han si-  
15 do preparados de esta manera.

#### Preparación de recubrimientos

Los complejos unidos por hidrógeno, fenólicos,  
20 se dispersan en una solución de un aglomerante, y se some-  
ten a molienda en molino de bolas o se trituran de otro mo-  
do, hasta que se obtiene un tamaño de partícula fino, pre-  
feriblemente inferior a 10 micras. Puede utilizarse cual-  
quier sistema de disolvente-aglomerante que no disuelva ni  
25 disocie el complejo fenólico. Algunos sistemas adecuados

incluyen soluciones acuosas de alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa, y otras resinas poliméricas comunes, solubles en agua. Pueden utilizarse soluciones en metanol o etanol, de nitrocelulosa, etilcelulosa y de otras resinas solubles en alcohol.

TABLA IV - COMPLEJOS HIDROXI-AROMATICOS

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C</u>
	para, para'-bisfenol	Etilendiamina	136-140
	"	Metacrilato de terbutilaminoetilo	
15	Bisfenol B	Etilendiamina	85-92
	"	Formamida	64-66
	"	Metacrilato de terbutilaminoetilo	94-6
20	4,4'-isopropilideno-bis(2-isopropilfenol)	Trietanolamina	60-63
	"	Etilendiamina	100-4
	4,4'-isopropilideno-bis(2,6-dibromofenol)	Dietanolamina	107-145
25	"	Trietanolamina	128-157

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C
5	4,4'-isopropiliden- -bis(2,6-dibromo fenol)	Etilendiamina	198-215
	"	Dietilentriamina	210-215
	"	Propilendiamina	146-156
10	"	Formamida	95-102
	"	Hidrazina	135-150
	"	Metacrilato de ter-butyl aminoetilo	130-5
15	4-hidroxipropiofe nona	Hidrazina	84-90
	2,4-dicloro-6-fenil fenol	Etilendiamina	100-4
	"	Dietilentriamina	115-20
	"	Propilendiamina	92-4
20	2,2'-metilen-bis (3,4,6-triclorofe nol)	Dietanolamina	75-8
	"	Trietanolamina	118-23
	"	Etilendiamina	124-7
25	"	Dietilentriamina	90-110

TABLA IV (Continuación)

			Temperatura de disociación °C
5	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	
	2,2'-metilen-bis (3,4,6-triclorofe nol)	Propilendiamina	125-30
	"	Formamida	125-30
	"	Hidrazina	180-4
10	"	Metacrilato de ter-butyl aminoetilo	123-6
	2-bromo-4-fenilfe nol	Etilendiamina	66-8
	"	Dietilentriamina	78-82
15	"	Formamida	55-8
	para-fenilfenol	Etilendiamina	137-43
	"	Dietilentriamina	99-104
	"	Propilendiamina	77-81
	"	Formamida	90-5
20	"	Hidrazina	145-150
	2,2'-tio-bis(4,6- -diclorofenol)	Trietanolamina	120-5
	"	etilendiamina	125-130
	"	Dietilentriamina	158-164
25	"	Propilendiamina	142-5

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C
5	2,2'-tio-bis(4,6- -diclorofenol)	Formamida	115-25
	"	Hidrazina	195-200
10	4,4'-isopropiliden- -bis(2,6-dicloro fenol)	Etilendiamina	192-5
	"	Diethylentriamina	210-15
	"	Propilendiamina	170-5
	"	Formamida	100-5
	"	Hidrazina	142-6
15	"	Metacrilato de terbutil aminoetilo	132-5
	5-cloro-2-hidroxi benzofenona	Etilendiamina	190-4
	Orto--fenilfenol	Etilendiamina	55-60
20	"	Formamida	50-3
	"	Hidrazina	60-4
	Diclorofeno	Formamida	90-3
25	2,2'-metilen-bis (4-etil-6-terbu tilfenol)	Trietanolamina	68-70

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C
5	Bisfenol A	Etilendiamina	100-4
	"	Propilendiamina	94-100
	"	Metacrilato de <u>terbutil</u> aminoetilo	90-2
10	4,4'-tio-bis(6-5- butil-m-cresol)	Trietanolamina	95-8
	"	Etilendiamina	106-11
	"	Propilendiamina	125-35
	"	Metacrilato de <u>terbutil</u> aminoetilo	62-5
15	4,4'-butilidenbis (6-terbutil-meta- -cresol)	Trietanolamina	68-70
20	2,2'-metilen-bis(4- -metil-6-terbutil fenol)	Dietanolamina	62-5
	"	Etilendiamina	54-8
	para-ciclohexilfe nol	Trietanolamina	35-40
	"	Etilendiamina	125-30
25	"	Dietilentriamina	70-85
	"	Propilendiamina	88-90

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C
5	orto-ciclohexilfenol	etilendiamina	88-93
	"	Hidrazina	75-80
	para-ter-butylfenol	Etilendiamina	70-3
	"	Propilendiamina	54-7
10	para-sec-butylfenol	Etilendiamina	50-4
	para-bromofenol	Formamida	35-8
	2,4,6-tribromofenol	Etilendiamina	135-8
	"	Propilendiamina	85-9
15	"	Formamida	90-3
	Pentaclorofenol	Dietanolamina	145-55
	"	Trietanolamina	133-7
	"	Etilendiamina	115-20
	"	Dietilentriamina	185-90
20	"	Propilendiamina	168-72
	"	Formamida	100-5
	"	Hidrazina	200-5
	"	Metacrilato de terbutyl aminoetilo	115-20
25	2,6-diclorofenol	Trietanolamina	83-6

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C
5	2,6-diclorofenol	Etilendiamina	110-15
	"	Propilendiamina	100-15
	"	Formamida	40-5
	"	Hidrazina	115-20
	"	Metacrilato de <u>terbutil</u> aminoetilo	100-5
10	2-cloro-4-fenilfe nol	Etilendiamina	130-5
	"	Propilendiamina	50-4
	"	Hidrazina	108-12
	Tetraclorofenol	Diétnolamina	110-25
15	"	Triétnolamina	98-104
	"	Etilendiamina	165-70
	"	Formamida	85-90
	"	Hidrazida	163-5
	"	Metacrilato de <u>terbutilami</u> noetilo	95-100
20	2,4,6-triclorofenol	Etilendiamina	105-14
	"	Propilendiamina	100-5
	"	Formamida	85-90
	"	Hidrazina	150-7
25	"	Metacrilato de <u>terbutilami</u> noetilo	70-5

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C</u>
5	$\beta$ - $\beta$ -etilendiimino- orto-cresol	Formamida	105-10
	"	Metacrilato de terbutil aminoetilo	118-12
	Bisfenol A	Bencilamina	70-4
10	4,4'-isopropiliden- -bis(2,6-dibromo fenol)	2-amino-1-butanol	155-62
	"	Aminoetilenetanolamina	74-85
	"	2-amino-2-etil-1,3-prope nodiol	130-40
15	"	2-amino-2-metil-1,3-pro penodiol	154-60
	"	aminoetilpiperazina	140-50
	"	2-amino-2-metil-1-propa nol	180-90
	"	2-amino-1-fenil-1-propanol	100-30
20	"	3-aminopropanol	190-5
	"	Bencilamina	144-8
	"	Cloroacetamida	114-22
	"	3-cloro-N-metilacetamida	80-5
	"	n-decilamina	170-90
25	"	1,3-diaminopropano	218-225

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C
5	4,4'-isopropiliden- -bis(2,6-dibromo -fenol)	3-di-n-butilamino-propil amina	150-8
	"	Dietanolamina	140-3
	"	Dietilaminoctoxietanol	180-5
10	"	Dietilaminopropilamina	175-85
	"	N-dietilaminopropil-1- -metil-octadecilamina	88-100
	"	Dietilisopropanolamina	135-42
	"	Diisopropanolamina	65-75
15	"	Diisopropiletanolamina	158-165
	"	Dimetilacetamina	95-100
	"	Dimetilaminopropilamina	198-202
	"	Dimetiletanolamina	135-45
	"	Dimetilformamida	60-5
20	"	N-(1,1-dimetil-2-hidroxi etil)-2-metil-1,1,2-pro panodiamina	130-40
	"	Ter-dodecilaminopropil amina	90-105
	"	Etanolamina	170-80
25	"	N-etiletanolamina	90-100

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C
5	4,4'-isopropiliden- -bis(2,6-dibromo fenol)	N-etildietanolamina	137-42
	"	Hexametilfosforamida	127-30
	"	n-hexilamina	200-10
	"	Triamina	60-80
10	"	N-2-hidroxietyl-1-metildo decilamina	100-110
	"	N-hidroxietyl piperazina	
	"	Hidroxietyl trihidroxipro pil-etilendiamina	45-55
	"	Imino-bis-propilamina	210-20
15	"	Isobutilamina	160-70
	"	Isopropilamina	165-75
	"	3-isopropoxipropanolamina	165-75
	"	Isopropilamina	160-70
	"	Metanodiamina	140-5
20	"	Metildietanolamina	132-6
	"	Metiletanolamina	143-6
	"	N-metil-bis-aminopropila mina	210-20
	"	Poliglicolamina H-119	115-20
25	"	Poliglicolamina H-176	195-205

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C</u>
5	4,4'-isopropiliden- -bis(2,6-dibromofe- nol)	Poliglicolamina H-221	165-174
	"	1,2-propanodiamina	150-160
	"	Propilendiamina	148-155
	"	Tetrametiletildiami- na	190-200
10	"	Tetrametilguanidina	225-235
	"	Trietanolamina	154-8
	"	Trietilentetramina	200-15
	"	Triisopropanolamina	135-9
15	para,para'-bisfenol	Hexametilfosforamida	40-50
	4-hidroxi-propiofeno- na'	Hidrazina	84-90
	2,2'-metilen-bis(2, 4,6-triclorofenol)	Aminoetiletanolamina	165-7
	"	2-amino-2-etil-1,3-pro- panodiol	151-70
20	"	2-amino-2-metil-1,3-pro- panodiol	182-4
	"	Bencilamina	210-16
	"	Metacrilato de terbutil- aminoetilo	123-6

25

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C</u>
5	2,2'-metilen-bis(2, 4,6-triclorofenol)	Dietanolamina	75-8
	"	Dietilentriamina	90-110
	2,2'-metilen-bis(2, 4,6-triclorofenol)	Dimetiletanolamina	183-93
	"	N-etildietanolamina	124-7
10	"	Etilendiamina	187-92
	"	Formamida	125-30
	"	Hexametilfosforamida	85-90
	"	Hidrazina	180-4
	"	N-metil-bis-aminopropil amina	157-65
15	"	Metildietanolamina	154-7
	2,2'-metilen-bis(2, 4,6-triclorofenol)	Metiletanolamina	193-200
	"	Poliglicolamina H-176	208-24
	"	Propilendiamina	135-40
20	"	Trietanolamina	142-6
	2,4-dicloro-6-fenil fenol	Dietilentriamina	115-20
	"	Etilendiamina	100-4
	"	Propilendiamina	92-4

25

22028

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperature de disociación °C</u>
5	2-bromo-4-fenilfenol	Bencilamina	85-95
	"	Dietilentriamina	78-82
	"	Etilendiamina	66-8
	"	Formamida	55-8
	"	Hidrazina	82-8
10	Para-fenilfenol	Bencilamina	70
	"	Dietilentriamina	99-104
	"	Etilendiamina	137-43
	"	Formamida	113-5
	"	Hexametilfosforamida	34-5
15	"	Hidrazina	155-8
	"	Propilendiamina	71-81
	"	Triilentetramina	63-5
	2,2'-tiobis (4,6-diclorofenol)	2-amino-2-etil-1,3-propa nodiol	125-59
20	"	Bencilamina	197-9
	"	Dietanolamina	143-7
	"	Dietilentriamina	158-74
	"	Diisopropanolamina	155-62
	"	Dimetilacetamida	190-3
25	"	Dimetiletanolamina	120-3

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C</u>
5	2,2'-tiobis (4,6- diclorofenol)	N-etildietanolamina	127-30
	"	Etilendiamina	125-30
	"	Hidrazina	195-200
	"	Imino-bis-propilamina	50-74
	"	Metildietanolamina	127-40
10	"	Poliglicolamina	210-14
	"	Propilendiamina	142-5
	"	Formamida	115-25
	"	Trietanolamina	165-8
	"	Triisopropanolamina	151-5
15	2,2'-metilenobis (4-clorofenol)	Bencilamina	60-100
	2,2' metilenobis (4-clorofenol)	Formamida	90-3
20	4,4'-isopropilideno bis(2,6-diclorofe nol)	2-amino-1-butanol	166-70
	"	Aminoetiletanolamina	154-8
	"	2-amino-2-etil-1,2-propa nodiol	166-8
	"	2-amino-2-metil-1,3-propa nodiol	172-5
25	"	3-aminopropanol	180-90

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C</u>
5	4,4'-isopropilideno bis(2,6-diclorofe nol)	amilamina	200-10
	"	Anilina	90-6
	"	Bencilamina	145-55
10	"	Metacrilato de terbutil aminoetilo	132-5
	"	Ciclohexilamina	190-204
	"	n-decilamina	193-8
	"	1,3-diaminopropano	230-5
	"	Dibutilamina	124-57
15	"	3-di-n-butylamina-propil amina	155-64
	"	Dibutilmetilamina	120-31
	"	Diciclohexilamina	202-6
	"	Dietanolamina	150-3
20	"	Dietilamina	142-7
	"	Metacrilato de dietilamino etilo	115-7
	"	$\beta$ -dietilaminopropionitrilo	94-6
	"	3-etilaminopropionitrilo	103-5
	"	di-2-etilhexilamina	100-5
25	"	Dietilentriamina	210-15

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C</u>
5	4,4'-isopropilideno bis(2,6-diclorofe nol)	Diethylisopropanolamina	125-35
	"	Diisopropiletanolamina	162-4
	"	Diisopropilamina	141-52
	"	$\beta$ -dimetilaminopropioni trilo	70-3
10	"	Dimetilaminopropilamina	197-203
	"	Dimetiletanolamina	140-6
	"	Di-n-propilamina	142-53
	"	3-ter-dodecilaminopropila mina	100-5
15	"	Etilanolamina	96-104
	"	N-etilciclohexilamina	161-78
	"	N-etildietanolamina	154-5
	"	Etilendiamina	208-10
	"	N-etiletanolamina	87-110
20	"	Formamida	103-8
	"	Hexametilfosforamida	122-4
	"	n-hexilamina	168-85
	"	Hidrazina	142-6
	"	Hidroxi-etil-etilendiamina	94-100
25	"	Imino-bis-propilamina	220-3

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C</u>
5	4,4'-isopropilideno bis(2,6-diclorofe nol)	Isobutilamina	152-67
	"	Isodecilamina	187-95
10	4,4'-isopropiliden- -bis(2,6-diclorofe nol)	Isooctilamina	172-84
	"	Isopropanolamina	150-7
	"	3-isopropoxiisopropanol amina	160-7
	"	$\beta$ -isopropilaminopropioni trilo	103-7
15	"	3-isopropilamina-propil amina	122-7
	"	Isoquinoleína	102-4
	"	2,6-lutidina	125-32
	"	Metanodiamina	186-90
20	"	N-metil-bis-amino-propil amina	219-36
	"	Metilaminopropilamina	207-13
	"	Metilbencilamina	145-55
	"	N-metildietanolamina	148-52
	"	N-metiletanolamina	85-102
25	"	3,3'-metilimino-bis-propil amina	190-9

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C</u>
5	4,4'-isopropiliden- -bis(2,6-diclorofe nol)	N-metilmorfolina	120-4
	"	N-metil-2-pirrolidona	70-3
	"	Morfolina	159-60
	"	Fenildietanolamina	85-95
10	"	Feniletanolamina	88-95
	"	2,2'-feniliminodietanol amina	55-70
	"	γ-picolina	96-9
	"	Poliglicolamina H-119	156-63
15	"	Poliglicolamina H-169	123-33
	"	Poliglicolamina H-176	210-18
	"	Poliglicolamina H-221	196-200
	"	Propilendiamina	168-75
	"	Piridina	117-30
20	"	Tetraetilen-pentamina	92-102
	"	Tributilamina	103-8
	"	Trietilamina	155-64
	"	Trietanolamina	139-45
	"	Trietilentetramina	215-20
25	"	Triisopropanolamina	125-30

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C
5	4,4'-isopropiliden- -bis(2,6-diclorofe nol)	Trimetilendiamina	230-5
	"	Dimetilacetamida	132
	5-cloro-2-hidroxiben zofenona	Etilendiamina	190-4
10	2,2'-metilen-bis(4- -etil-6-dibutilfe nol)	Bencilamina	76-85
	"	Trietanolamina	68-70
	Orto-fenilfenol	Etilendiamina	55-60
	"	Formamida	50-3
15	"	Hidrazina	60-4
	4,4'-isopropiliden- -bisfenol	Bencilamina	80-90
	"	Metacrilato de ter-butyl aminoetilo	90-2
	"	Ciclohexilamina	108-10
20	"	Dibutilamina	120-52
	"	Diethylamina	117-53
	"	Dimetilamina-propilamina	105-8
	4,4'-isopropiliden- -bisfenol	Di-n-propilamina	90-100
25	"	Etilendiamina	100-4

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C.</u>
5	4,4'-isopropiliden- -bisfenol	Formamida	66-8
	"	Isobutilamina	88-93
	"	Metanodiamina	128-30
	"	N-metilimin-bis-propil amina	94-8
10	"	Propilendiamina	95-100
	"	Trietilentetramina	137-9
	4,4'-tio-bis(6-terbu til-meta-cresol)	Metacrilato de terbutil aminoetilo	62-5
	"	Ciclohexilamina	78-85
15	"	Etilendiamina	112-15
	"	Imino-bis-propilamina	85-95
	"	Isopropilamina	164-6
	"	Propilendiamina	130-6
	"	Piridina	160-5
20	"	Trietanolamina	95-8
	4,4'-butiliden-bis (meta-cresol)	Acetamina	82-3
	"	Bencilamina	135
	"	Ciclohexilamina	214-7
25	"	Etilendiamina	213-7

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C.
5	4,4'-butiliden-bis (meta-cresol)	Trietanolamina	68-70
	2,2'-metilen-bis(4-me til-6-terbutilfenol)	2-amino-1-butanol	58-64
	"	bencilamina	69-79
	"	Decilamina	52-3
10	"	1,3-diaminopropano	50-5
	"	N-dibutiletilamina	60-5
	"	Dietanolamina	62-5
	"	Di-n-hexilamina	81-9
	"	Etilciclohexilamina	92-4
15	"	N-etildietanolamina	68-71
	"	Isopropilamino-isopro pilamina	128-32
	"	Etilendiamina	54-8
	"	Hexametilfosforamida	58-65
20	"	Isoquinoleína	121-5
	"	N-metildietanolamina	127-34
	"	Metiletanolamina	74-84
	"	Triamilamina	65-75
	"	Trietanolamina	61-5
25	para-ciclohexilfenol	Trietanolamina	35-40

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C
5	para-ciclohexilfenol	Bencilamina	50-5
	"	Diethylentriamina	70-85
	"	Etilendiamina	125-30
	"	Hexametilfosforamida	97-109
	"	Hidrazina	115-20
	"	Propilendiamina	88-90
10	Orto-ciclohexilfenol	Bencilamina	82-95
	"	Etilendiamina	88-93
	"	Hidrazina	75-80
	para-terbutilfenol	Bencilamina	70-80
15	"	Etilendiamina	70-3
	"	Hidrazina	45-50
	"	Propilendiamina	54-6
	para-bromofenol	Formamida	35-8
	2,4-dibromofenol	Bencilamina	80-5
20	2,4,6-tribromofenol	Metacrilato de terbutilaminoetilo	68-71
	"	Bencilamina	125-30
	"	Etilendiamina	135-8
	"	Formamida	90-3
	"	Hidrazina	145-54
25	"	Propilendiamina	87-92

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C
5	Pentaclorofenol	Bencilamina	155-60
	"	Metacrilato de <u>terbutil</u> aminoetilo	115-20
	"	Dietanolamina	145-55
	"	Dietilentriamina	185-90
10	"	Etilendiamina	115-20
	"	Formamida	100-105
	"	Hexametilfosforamida	79-83
	"	Hidrazina	200-205
	"	Propilendiamina	168-72
	"	Trietanolamina	133-7
15	2,6-diclorofenol	Bencilamina	100-5
	"	Metacrilato de <u>ter-bu</u> tilaminoetilo	100-5
	"	Dietanolamina	83-6
	"	Etilendiamina	110-15
20	"	Formamida	40-5
	"	Hidrazina	115-20
	"	Propilendiamina	115-25
	2-cloro-4-fenilfenol	Bencilamina	95-100
	"	Etilendiamina	130-5
25	"	Hidrazina	108-12

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C.</u>
5	2-cloro-4-fenilfenol	Propilendiamina	50-4
	Tetraclorofenol	Bencilamina	115-25
	"	Metacrilato de <u>terbutil</u> aminoetilo	95-100
	"	Dietanolamina	110-25
	"	Etilendiamina	192-5
10	"	Formamida	85-90
	"	Hidrazina	163-5
	"	Propilendiamina	165-70
	"	Trietanolamina	98-104
	2,4,6-triclorofenol	Bencilamina	120-5
15	"	Metacrilato de <u>terbutil</u> aminoetilo	70-5
	"	Etilendiamina	105-14
	"	Formamida	85-90
	"	Hidrazina	150-7
20	"	Propilendiamina	100-5
	2,4-dicloro-1-naftol	Bencilamina	55-60
	"	Dietanolamina	65-70
	2,4-dicloro-1-naftol	Dietilentriamina	79-83
	"	Formamida	78-82
25	"	Hidrazina	83-93

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C
5	2-naftol	Trietanolamina	63-5
	"	Bencilamina	40-5
	"	Etilendiamina	86-9
	"	Formamida	56-59
	"	Hidrazina	110-12
10	4,4-isopropiliden-bis (para-clorofenol)	Bencilamina	105-10
	"	Formamida	55-60
	"	Hexametilfosforamida	46-8
	"	Hidrazina	100-112
15	2,6-dibromo-terbutil fenol	Bencilamina	75-80
	"	Dietilentriamina	85-96
	"	Etilendiamina	95-105
	"	Hidrazina	105-110
	"	Propilendiamina	95-100
20	"	Trietanolamina	104-6
	Para-fenoxifenol	Etilendiamina	56-62
	"	Hidrazina	48-56
	2,4,5-triclorofenol	Bencilamina	118-20
	"	Metacrilato de terbutil aminoetilo	55-60
25			

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C</u>
5	2,4,5-triclorofenol	Dietanolamina	105-10
	"	Dietilentriamina	85-95
	"	Etilendiamina	55-60
	2,4,5-triclorofenol	Hidrazina	94-100
	"	Propilendiamina	96-104
10	1,1-di(4-hidroxifenil)ci clohexano	Dietanolamina	100-112
	"	Propilendiamina	120-5
	1,1-di(3,5-dibromo-4-hi droxifenil)ciclohexa no	Dietanolamina	149-54
15	"	Propilendiamina	175-80
	3,3-bis(3,5-dibromo-4- -hidroxifenil)-penta no	Propilendiamina	183-92
	2,2-bis(3,5-dibromo-4- -hidroxifenil)-penta no	Dietanolamina	110-18
20	"	Propilendiamina	180-90
	Bis-(3,5-dibromo-4-hi droxifenil)metano	Dietanolamina	115-23
	2,2-bis(3,5-dibromo-4- -hidroxifenil)-buta no	Dietanolamina	142-5
25	"	Propilendiamina	174-6

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C
5	3,3'-5,5'-tetrabromo-4,4'- -dihidroxibifenilo	Dietanolamina	173-80
	1-fenil-1,1-di(3,5-dibro mo-4-hidroxifenil)eta no	Dietanolamina	145-50
	"	Propilendiamina	185-200
10	2,2-di(3,5-dibromo-4-hi droxifenil)4-metil pe netano	Dietanolamina	115-20
	"	Propilendiamina	190-4
	2,2-di(3,5-dibromo-4- -hidroxifenil)-hepta no	Dietanolamina	145-50
15	"	Propilendiamina	195-7
	1,1-di(3,5-dibromo-4-hi droxifenil)-butano	Dietanolamina	100-15
	"	Propilendiamina	173-7
	2,2-di(3,5-dibromo-4-hi droxifenil)-octano	Dietanolamina	140-2
20	1,1-di(3,5-dibromo-4-hi droxifenil)etano	Dietanolamina	105-10
	"	Propilendiamina	175-8
	2,4-dihidroxibenzofenona	Propilendiamina	212-18
	Aldehído 3,5-diclorosali cílico	Dietanolamina	100-5
25	"	Hexametilfosforamida	70-84

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	Temperatura de disociación °C
5	Aldehido 3,5-diclorosalicílico	Propilendiamina	135-45
	Disalicilato de bisfenol A	Dietanolamina	150-5
	"	Propilendiamina	155-75
	Tetraclorohidroquinona	Dietanolamina	146-50
10	"	Propilendiamina	175-80
	2-hidroxi-5-fenil-propiofenona	Propilendiamina	180-5
	2,4,6-tribenzoilresorcina	Dietanolamina	125-30
	"	Propilendiamina	más de 280
15	Aldehido 3,5-dibromosalicílico	Dietanolamina	90-8
	"	Hexametilfosforamida	83-95
	"	Propilendiamina	150-2
	2-isopropil-4,6-dinitrofenol	Dietanolamina	105-10
20	"	Propilendiamina	188-90
	3,4,6-tricloro-2-nitrofenol	Dietanolamina	146-50
	"	Propilendiamina	185-90
25	1,1-metilenbis-2-naftol	Dietanolamina	135-40

TABLA IV (Continuación)

	<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C</u>
5	1,1-metilenbis-2-naftol	Hexametilfosforamida	142-4
	"	Propilendiamina	160-5
	1,1-di-2-naftol	Dietanolamina	158-74
	"	Hexametilfosforamida	112-20
	"	Propilendiamina	120-30
10	1,1-tio-bis(2-naftol)	Dietanolamina	135-42
	"	Hexametilfosforamida	124-8
	"	Propilendiamina	120-5
	para-clorotrisfenol	Dietilentriamina	132-8
	"	Hexametilfosforamida	149-51
15	1,1-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)ciclohexano	Bencilamina	144-52
	1,1-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)ciclohexano	Dietanolamina	140-3
	"	Diisopropiletanol- amina	164-8
20	"	Dimetiletanolamina	169-85
	"	Metildietanolamina	131-9
	"	Metiletanolamina	165-71
	"	Poliglicolamina H-176	192-200
25	Pentabromofenol	Aminoetiletanolamina	131-3

TABLA IV (Continuación)

<u>Fenol</u>	<u>Amina</u>	<u>Temperatura de disociación °C</u>
Pentabromofenol	2-amino-2-metil-1,3- -propanodiol	170-9
"	Bencilamina	155-8
"	Dietanolamina	158-61
"	Diisopropanolamina	178-37
"	Diisopropiletanol amina	130-3
"	N-etildietanolamina	93-8
"	Metildietanolamina	120-3
"	Metiletanolamina	163-5
"	Trietanolamina	129-34
Hidroquinona	Acetamida	99-105
"	Formamida	63-5
"	Morfolina	64-8
"	Piperazina	187-95
Resorcina	Hidrazina	48-55
"	Piperazina	147-52
Pirogalol	Formamida	55-8
"	Acetamida	58-65

De igual modo, pueden utilizarse soluciones  
25 en hidrocarburos, de polímeros o copolímeros de estireno,

polímeros o copolímeros de acrilato o metacrilato, resinas hidrocarbonadas, polímeros elastómeros y similares. Los límites de la concentración están regidos por las viscosidades de recubrimiento descables, por el peso en seco del recubrimiento, y similares. Se han encontrado que son convenientes las concentraciones de complejos que varían entre 5 y 50%.

De manera similar, el material formador de color, de colorante leuco, se dispersa también mediante molienda en molino de bolas o mediante otros medios convenientes, en un sistema de aglomerante y disolvente, que no disuelva ni disocie al complejo molecular fenólico. Los ingredientes reactivos se muelen por separado en este caso, para permitir una variación más conveniente de las proporciones de los colorantes leuco y complejos fenólicos que reaccionan mutuamente. Sin embargo, esto no es un requisito, puesto que los colorantes leuco y los complejos fenólicos se han molido juntos, sin haber encontrado ningún signo de inestabilidad de la mezcla o de pérdida de las características de marcado del recubrimiento seco. Esto no es así cuando el colorante leuco, por ejemplo la lactona de Violeta Cristal, se muele con el material fenólico libre. La mezcla molida se vuelve fuertemente coloreada y es inutilizable como material de recubrimiento.

### Aplicaciones de recubrimiento

Las mezclas de las moliendas de los colorantes leuco y de los complejos moleculares de los materiales fenólicos, se aplicaron mediante la varilla de Meyer, a un  
5 papel base al sulfito de 11,35 kg/279 m<sup>2</sup>, y se dejaron secar al aire. Los pesos de recubrimiento seco de los recubrimientos sensibles al calor, se variaron desde 0,68 kg/  
/279 m<sup>2</sup> hasta más de 4,54 kg/279 m<sup>2</sup>, y se efectuaron registros útiles con cada uno de los recubrimientos.

10

### Registro o formación de imagen en las hojas sensibilizadas

La utilidad de los recubrimientos termosensibles descritos se demostró mediante la reproducción de copias legibles, utilizando una copiadora térmica vendida bajo el nombre comercial Thermofax Secretary (TM). Para demostrar la impresión con un dispositivo impresor térmico de  
15 alta velocidad, accionado por computadora, se utilizó un dispositivo impresor de matriz térmica de la Texas Instrument (TM), el Silent 700(TM). Las hojas recubiertas de  
20 material termosensible se pasaron por un registrador Sanborn 500 Viso Cardiette (TM), utilizado comúnmente en el registro de electrocardiogramas, para proporcionar registros útiles que demostraron las capacidades para el registro de gráficos. Los siguientes ejemplos ilustran la puesta  
25 en práctica de esta invención.

Ejemplo 1. Un colorante leuco combinado con complejos representativos de materiales fenólicos.

5 La Lactona Violeta Cristal o 3,3-bis-(para-  
-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida, una lactona muy  
conocida que se utiliza ampliamente en los papeles de regis-  
tro térmicos y en los papeles de marcado por presión, se  
combinó en diferentes proporciones con complejos molecula-  
res formados a partir de una diversidad de materiales fe-  
10 nólicos y diferentes aminas como agentes formadores de com-  
plejos. Los componentes se prepararon en forma de una con-  
centración al 15% del colorante leuco, o el complejo mole-  
cular fenólico en una solución al 5% de alcohol poliviníli-  
co en agua. Estos se molieron mediante molienda en molino  
15 de bolas, durante la noche, y se combinaron en diversas pro-  
porciones para formar las mezclas de recubrimiento. Los  
recubrimientos se aplicaron mediante la varilla de Meyer  
a un papel al sulfito de 11,35.kg/279 m<sup>2</sup>, y se secaron al  
aire para proporcionar una diversidad de pesos de recubri-  
20 miento. Todos ellos fueron dotados de imagen satisfactoria-  
mente en una copiadora térmica 3M Thermofax Secretary (TM),  
en una impresora térmica Silent 700 (TM) de la Texas Ins-  
truments, y en un registrador de gráficos de electrocardio-  
gramas Sanborn Viso Cardiette(TM). En todos los casos, se  
25 obtuvo una señal azul brillante sobre un fondo blanco.

TABLA V

Complejos

	<u>Material fenólico</u>	<u>Amina</u>	<u>Proporción de complejo/colorante leuco</u>	<u>Peso/re cubrimiento, kg/279 m<sup>2</sup></u>
5	(a) 2,2-tio-bis(4,6-di clorofenol)	Ciclohexila- mina	4/1	0,86
	"	"	2/1	1,27
10	"	"	1/1	0,99
	"	"	1/2	1,27
	(b) 2,2-tio-bis(4,6-di clorofenol)	Diisopropanol amina	4/1	1,67
15	"	"	2/1	1,04
	"	"	1/1	1,08
	"	"	1/2	1,40
	(c) 2,2-tio-bis(4,6-di clorofenol)	N-metiletanol amina	4/1	0,72
20	"	"	2/1	0,95
	"	"	1/1	0,68
	"	"	1/2	0,99
	(d) 2,2-tio-bis(4,6-di clorofenol)	Dietanolamina	2/1	2,08
25	(e) 2,2-tio-bis(4,6-di clorofenol)	Etanolamina	2/1	1,45

TABLA V (Continuación)

Complejos

	<u>Material fenólico</u>	<u>Amina</u>	<u>Proporción de complejo/colorante leuco</u>	<u>Peso/re cubrimiento, kg/279 m<sup>2</sup></u>
5	(f) 2,2'-metilen-bis (3,4,6-triclorofenol)	Triisopropanol amina	4/1	3,40
10	"	"	2/1	4,63
	(g) "	N-metiletanol amina	4/1	3,63
	"	"	2/1	2,95
	(h) "	Dimetiletanol amina	2/1	1,36
15	(i) "	Ciclohexilami na	6/1	1,81
	"	"	4/1	1,81
	"	"	2/1	1,72
	"	"	1/2	1,45
20	(j) "	N-etildietanol amina	4/1	1,81
	(k) 1,1-bis-2-naftol	Ciclohexilami na	2/1	1,67
	"	"	1/1	1,90
25	"	"	1/2	2,95

TABLA V (Continuación)

Complejos		Proporción de complejo/colorante leuco	Peso/re cubrimiento, kg/279 m <sup>2</sup>
	Material fenólico	Amina	
5	(l) 2,2'-metilen-bis(3,4,6-triclorofenol)	N-etiletanolamina	2/1 1,81
10	"	"	1/1 1,36
	"	"	1/2 1,13
	(m) 2,5-diclorohidroquinona	Ciclohexilamina	4/1 2,04
	"	"	2/1 1,63
15	"	"	1/2 1,81
	(n) 2-naftol	Ciclohexilamina	2/1 1,13
	(o) Hidroquinona	Ciclohexilamina	2/1 2,27
20	(p) Resorcina	Ciclohexilamina	2/1 1,36
	(q) 1,1-butiliden(bisfenol)	Ciclohexilamina	2/1 1,58
	(r) Bisfenol A	Ciclohexilamina	4/1 1,58
25			

TABLA V (Continuación)

Complejos

	<u>Material fenólico</u>	<u>Amina</u>	<u>Proporción de complejo/colorante leuco</u>	<u>Peso/re cubrimiento, kg/279 m<sup>2</sup></u>
5	(r) Bisfenol A	Ciclohexilamina	2/1	1,18
	"	"	1/1	1,27
	"	"	1/2	0,99
10	(s) para-fenilfenol	Ciclohexilamina	4/1	1,36
	"	"	2/1	1,40
	"	"	1/1	1,31
	"	"	1/2	1,13
15	(t) 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclorofenilmetano	Ciclohexilamina	4/1	1,27
	"	"	2/1	1,54
	"	"	1/1	1,49
20	"	"	1/2	1,22

## Ejemplo 2

25 El complejo molecular de 2,2'-metilen-bis(3,4,6-triclorofenol) con ciclohexilamina y colorantes leuco representativos, se dispersó de una manera similar a la descrita en

el Ejemplo 1, se aplicó como recubrimiento sobre papel al sulfito de 11,35 kg/279 m<sup>2</sup>, y las hojas recubiertas y secas se sometieron a formación de imagen.

5

TABLA VI

		Proporción de comple- jo/coloran- te	Peso/recu- brimiento, kg/279 m <sup>2</sup>	Color
10	(a) 3,3-bis(1-etil-2-metil indol-3-il)ftalida	2/1	1,36	Rojo
	(b) 3-dietilamino-7-(N-me- til-para-toluidin)fluo- rano	2/1	0,99	Verde
15	(c) 3-dibutilamino-6-metil- -7-clorofluorano	2/1	1,27	Rojo
	(d) 3,3-bis(dimetilaminofe- nil)ftalida	2/1	1,40	Verde
	(e) 2,2'-espiro-bi(benzo(f) cromeno)	2/1	1,58	Azul violeta
20	(f) 3-metil-2,2'-espiro-bi (benzo(f)cromeno)	2/1	0,86	Azul
	(g) 6'-cloro-8"metoxibenzo indolin-espiropirano	2/1	1,08	Azul
25	(h) 8'-metoxibenzoindolin- -espiropirano	2/1	1,36	Negro parduzco

TABLA VI (Continuación)

		Proporción Peso/recu de comple- brimiento, jo/coloran = kg/279 m <sup>2</sup> te		Color
5	(i) Espiropirano a partir de 2-hidroxi-1-naftal dehído y la sal de me til-para-toluensulfona to con 2-metilbenzotia zol	2/1	1,63	Azul negro
10	(j) 2'-anilino-6'-dietil amino-3'-metilfluora no	2/1	1,08	Verde
15	(k) 3-etil-para-tolilami no)-7-(metilfenilamino) fluorano	2/1	1,31	Verde

## Ejemplo 3

Comparación de estabilidades, manchado, corri  
miento, doble trazo.

- 20 (a) Una mezcla de 5 partes de Lactona de Vio-  
leta Cristal y 10 partes del complejo obtenido haciendo  
reaccionar ciclohexilamina con 2,2'-metilen-bis(3,4,6-tri  
clorofenol) en 85 partes de una solución al 5% de alcohol  
polivinílico en agua, se sometió a molienda en molino de  
25 bolas durante 24 horas. La mezcla para el recubrimiento

de una banda continua, que era incolora, se aplicó como recubrimiento sobre un papel al sulfito de 11,35 kg/279 m<sup>2</sup>, con una varilla Meyer número 16, y se secó al aire para dar un recubrimiento blanco que pesaba 1,40 kg/279 m<sup>2</sup>. Este papel recubierto se pasó por un registrador Sanborn 500 Viso Cardiette (TM) para dar un trazo azul brillante sobre un fondo blanco. Se obtuvo una buena resolución del trazo sin un excesivo corrimiento ni doble trazo (producción de dos barras o trazos sobre la huella hecha con un estilo caliente.

(b) Se repitió (a) a excepción de que el complejo fendólico fue reemplazado con 2,2'-metilen-bis(3,4,6-triclorofenol) puro. El color se desarrolló muy pronto durante la molienda en molino de bolas, y la mezcla tenía un color azul oscuro-gris al cabo de 8 horas de molienda. Esta molienda no fue utilizable para la preparación de un papel recubierto termosensible.

(c) La lactona violeta cristal y el 2,2'-metilen-bis(3,4,6-triclorofenol) se molieron en molino de bolas como dispersiones separadas y, seguidamente, se mezclaron y se aplicaron como recubrimiento sobre el papel al sulfito. Este recubrimiento, cuando se hizo pasar a través del registrador Sanborn (TM), mostró un excesivo corrimiento y doble trazo. Además, las hojas recubiertas al guardarse durante un período de tiempo, desarrollaron un fondo

o color azul, que indica también inestabilidad.

(d) Resultados similares se obtuvieron utilizando los complejos fenólicos del Ejemplo 2 como comparación frente a los materiales fenólicos que no estaban en forma de complejos. En todos los casos, los recubrimientos que contenían los materiales fenólicos puros, tenían una tendencia a quedar señalados por las grapillas para el papel o por otra presión aplicada con un instrumento agudo. Este marcado o arañado accidentales se eliminaron o se redujeron en gran manera, reemplazando el material fenólico puro por un material fenólico en forma de complejo.

Se pueden utilizar activadores para disminuir las temperaturas de activación de los sistemas descritos arriba. La señal de la imagen se intensifica también. Algunos activadores preferidos son las ureas tales como fenilurea, feniltiourea y alilurea; carbanilida; tiocarbanilida; acetoacetato de cinc; sales de ácidos grasos y cinc, tales como estearato de cinc y palmitato de cinc; y salicilanilida.

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método de producir una composición de registro sensible al calor e insensible a la presión, que comprende las operaciones de: (a) combinar en una mezcla: (1) un compuesto cromógeno reactivo con un fenol a temperaturas elevadas para desarrollar un color que contrasta con el color normal de dicho compuesto, seleccionándose dicho compuesto cromógeno del grupo que consiste en colorantes leuco de tipo lactona y colorantes leuco de tipo espiropirano; (2) un fenol; (3) una amina o una amida; (b) disolver un aglutinante en un disolvente para formar una solución aglutinante-disolvente; (c) dispersar dicha mezcla en la solución aglutinante-disolvente para formar una dispersión; (d) aplicar dicha dispersión a un sustrato; y (e) evaporar disolvente de dicha dispersión para formar un revestimiento termosensible adaptado para desarrollar un color cuando se calienta a una temperatura elevada;

15

20

25

06118

1 estando caracterizado dicho método porque dicho fenol y dicha amina o dicha amida se combinan para formar un complejo molecular unido por hidrógeno que es insoluble en dicho disolvente.

5 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto cromógeno comprende un colorante leuco de tipo lactona.

10 3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto cromógeno comprende un colorante leuco de tipo espiropirano.

4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto cromógeno es lactona violeta cristal.

15 5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto cromógeno es un colorante leuco seleccionado de entre 3,3-bis(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida, 3-dietilamino-7-(N-metil-para-toluidin)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-clorofluorano, 3,3-bis(dimetilaminofenil)ftalida, 2,2'-espiro-bi(benzo(f)cromeno), 3-metil-2,2'-espiro-bi(benzo(f)cromeno), 6'-cloro-8'-metoxibenzoindolin-espiropirano, 8'-metoxibenzoindolin-espiropirano, espiropirano a partir de 2-hidroxi-1-naftaldehído y la sal de metil-para-toluensulfonato con 2-metilbenzotiazol, 2'-anilino-6'-dietilamino-3'-metilfluorano y 3-etil-para-tolilamino)-7-(metilfenilamino)fluorano, y dicho complejo  
20  
25 comprende una combinación de 2,2'-metilenbis-(3,4,6-tricloro-

1 rofenol) con ciclohexilamina.

5 6a.- Un método según la reivindicación 1a, que comprende además la etapa de añadir a dicha dispersión un activador adaptado para disminuir la temperatura la cual se desarrolla el color en dicho revestimiento, siendo dicho activador un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ureas, tioureas, carbanilida, tiocarbanilida, acetoacetato de zinc y sales de ácidos grasos de zinc.

10 7a.- Un método de producir una composición de registro sensible al calor e insensible a la presión.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

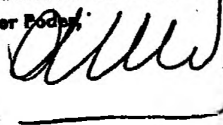
Esta Memoria consta de CINCUENTA Y OCHO hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 10. NOV. 1978

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Per 50299



20

25

06118

VAL