

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	478090
	22	FECHA DE PRESENTACION	15-12-78

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.  
**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
861.046	15 de diciembre de 1977	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL DE REGISTRO TERMICAMENTE SENSIBLE.

71 SOLICITANTE (S)
APPLETON PAPERS INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O.Box 359 Appleton, Wisconsin 54912, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
HENRY HELMUT BAUM.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D.JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de un material de registro termicamente sensible.

5 Los materiales de registro termicamente sensibles son ya bien conocidos en la técnica y han sido descritos en muchas patentes, por ejemplo, en las patentes USA Nos. 3.293.055, 3.445.261, 3.451.338, 3.539.375 y 3.674.535. Esencialmente consisten en una lámina soporte revestida con una composición termicamente sensible que incorpora un sistema formador de color que utiliza un formador de color y un co-reactante. Cuando la composición de revestimiento se calienta, con ayuda de un utensilio formador de imágenes adecuado, a las temperaturas termográficas normales, el co-reactante funde y/o se vaporiza y reacciona con el formador de color para producir una marca o imagen de color de una configuración correspondiente al área del revestimiento que ha sido calentado.

10 En ciertas aplicaciones, incluyendo el registro de datos, es conveniente frecuentemente utilizar un material de registro que sea capaz de producir más de un color; de éste modo, los datos, por ejemplo, pueden presentarse en diferentes colores sobre una lámina de acuerdo con algún código predeterminado de colores. Con el material de registro de éste tipo, la composición termicamente sensible más de un sistema formador de color y, según la temperatura a la cual se calienta, pueden producirse uno u otro color.

25 La solicitud de patente japonesa No. 47/86269 describe un material de registro en el cual la composición termicamente sensible contiene dos sistemas formadores de color. Los formadores de color son ambos compuestos de fluorano que tienen puntos de fusión ampliamente distintos, y el mismo co-reactante, un compuesto fenólico, se utiliza para cada sis-

30

tema. Los colores son generados por fusión del co-reactante y ulterior mezclado con los formadores de color. El primer color se produce a una temperatura termográfica inferior a partir del compuesto de fluorano que tiene el punto de fusión más bajo, y el segundo color, que es una combinación de colores, se produce a una mayor temperatura termográfica a partir de ambos compuestos de fluorano. Sin embargo, y debido a la disolución del fluorano de mayor punto de fusión en la fusión del otro compuesto de fluorano, se presenta una interferencia en la generación de uno de los colores con el desarrollo del otro, es decir, existe una formación solapada de colores y un cambio de colores distintivo, pero gradual, entre las dos temperaturas a las cuales funden los compuestos de fluorano. Este problema es agravado aún más por la presencia de impurezas en las fusiones de fluorano.

La solicitud de patente japonesa No. 48/53703 describe también un material de registro de dos colores, en donde los dos sistemas formadores de color están contenidos dentro de la composición termicamente sensible. El sistema, que funciona a temperaturas termográficas más bajas, utiliza dos formadores de color y un co-reactante fenólico que, tras la fusión o vaporización del co-reactante, reaccionan entre sí para dar un color que es de hecho una combinación de dos colores, uno de ellos producido a partir de cada uno de los formadores de color. Por otra parte, el sistema que funciona a una temperatura termográfica más elevada utiliza un agente decolorante, tal como un derivado de guanidina, el cual actúa sobre uno de los dos colores combinados en un mayor grado que sobre el otro, engendrando con ello un cambio de color. Sin embargo, el efecto de dichos agentes decolorantes no es exclusivo para uno de los dos

colores combinados y, por otra parte, puede variar con la temperatura. Como resultado, no se presenta un cambio agudo de color.

5 En la solicitud de patente japonesa 48/7003 se describe otro material de registro de dos colores. Este material incluye dos sistemas formadores de color contenidos dentro de la composición termicamente sensible. Uno de los sistemas utiliza un formador de color ácido y un co-reactante básico, mientras que el otro utiliza un formador de color básico y un co-reactante ácido que tiene un punto de fusión muy diferente del presentado por el co-reactante básico. A temperaturas termográficas bajas, el co-reactante de menor punto de fusión funde y reacciona con el formador de color adecuado para producir un color. Con la temperatura termográfica mayor, el segundo co-reactante funde, neutraliza al primer co-reactante y decolora con ello al color obtenido a la temperatura termográfica más baja. Reacciona entonces con el segundo formador de color para producir un color diferente. De nuevo, sin embargo, el cambio de un color a otro no es tan agudo como sería deseable.

20 Por consiguiente, es evidente que los anteriores materiales de registro de colores múltiples conocidos, presentan todos ellos el mismo problema en un mayor o menor grado. Los mismos generan, en una gama determinada de temperaturas termográficas, una amplia graduación de colores que se extienden desde el matiz del primero, a través de todas las combinaciones del primero y del segundo, hasta el matiz del segundo. De éste modo, no existe un cambio agudo de color.

30 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un material de registro termicamente sensible capaz de producir más de un color y, de éste modo, ex-

perimentar un cambio agudo de color.

La presente invención proporciona un material de registro termicamente sensible que comprende una lámina soporte portadora de una composición termicamente sensible que contiene un primer sistema formador de color capaz de producir un color y un segundo sistema formador de color que utiliza un precursor y un co-reactante, siendo capaz el precursor de descomponerse termicamente a un formador de color el cual puede reaccionar entonces con el co-reactante para producir un cambio de color, presentándose la descomposición a una temperatura mayor que aquella en la cual se produce el color a partir del primer sistema formador de color.

Convenientemente, el primer sistema formador de color utiliza un formador de color y un co-reactante que es igual o diferente al utilizado en el segundo sistema formador de color, siendo capaz el formador de color o el co-reactante de fundirse o vaporizarse al objeto de reaccionar con el otro y producir así el color.

El formador de color utilizado en el primer sistema formador de color, puede consistir en uno o más compuestos que generalmente son básicos y que normalmente tienen un anillo de lactona, por ejemplo, un compuesto de ftalida o fluorano o mezcla de ambos. Tipos particulares de tales compuestos incluyen ftalidas alquil-, fenil-, indol-, pirol- y carbazol-sustituidas (especialmente las descritas en las patentes USA Nos. 3.491.111, 3.491.112, 3.491.116 y 3.509.174) y fluoranos nitro-, amino-, amido-, sulfonamido-, aminobencilideno- y anilino-sustituidos (especialmente los descritos en las patentes USA Nos. 3.624.107, 3.627.787, 3.641.011, 3.642.828 y 3.681.390). Los compuestos más preferidos son Crystal Violet Lactone

- 3,3-bis(4-dimetilaminofenil)-6-dimetilamino-ftalida);
- 6'-dietilamino-1',2'-benzofluorano;
- 3,3-bis(1-etil-2-metil-indol-3-il)ftalida;
- 6'-dietilamino-2'-anilino fluorano;
- 5 6'-dietilamino-2'-bencil-aminofluorano;
- 6'-dietilamino-2'-butoxifluorano; y
- 6'-dietilamino-2'-bromo-3'-metilfluorano.

Los co-reactantes útiles el primer sistema formador de color y en el segundo sistema formador de color, pueden ser iguales o diferentes, dependiendo grandemente la elección del co-reactante de su eficacia en la reacción con el formador de color del primer o segundo sistema, para producir el color o cambio de color requeridos. Generalmente, el co-reactante es un material ácido, tal como un mono- o di-fenol, incluyendo los descritos en la patente USA No. 3.451.338. Particularmente preferidos son:

- 4-t-butilfenol;
- 4-fenilfenol;
- 4-hidroxi difenilóxido;
- 20  $\alpha$  -naftol;
- $\beta$  -naftol;
- metil-4-hidroxibenzoato;
- 4-hidroxiacetofenona;
- 4-t-octilcatecol;
- 25 2,2'-dihidroxi difenilo;
- 2,2'-metileno-bis-(4-clorofenol);
- 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-t-butilfenol);
- 4,4'-i-propilidendi fenol;
- 4,4'-i-propilideno-bis-(2-clorofenol);
- 30 4,4'-i-propilideno-bis-(2,6-dibromofenol);

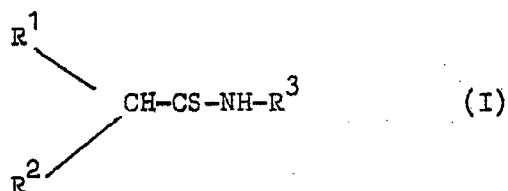
- 4,4'-i-propilideno-bis-(2,6-diclorofenol);
- 4,4'-i-propilideno-bis-(2-metilfenol);
- 4,4'-i-propilideno-bis-(2,6-dimetilfenol);
- 4,4'-i-propilideno-bis-(2-t-butilfenol);
- 5 4,4'-s-butilideno-bis-(2-metilfenol);
- 4,4'-ciclohexilideno-fenol;
- 4,4'-ciclohexilideno-bis-(2-metilfenol);
- 2,2'-tio-bis-(4,6-diclorofenol); y
- 4,4'-tiodifenol.

10 Aunque no es preferible, pueden utilizarse  
otros materiales ácidos como co-reactante en la presente inven-  
ción. Ejemplos de tales otros materiales incluyen resinas fe-  
nólicas de novolacas que son el producto de reacción entre, por  
ejemplo, formaldehído y un fenol, tal como un alquilfenol, por  
15 ejemplo, p-octilfenol, u otro fenol, tal como p-fenilfenol.  
También se incluyen los materiales de minerales ácidos, tales  
como sílice coloidal, caolin, bentonita, atapulgita, haloisita  
y similares. Algunas de éstas resinas y minerales no funden  
o vaporizan dentro de la gama de temperaturas termográficas nor-  
20 males, pero experimentan todavía la reacción con el formador  
de color como resultado de la fusión o vaporización de éste úl-  
timo dentro de tales gamas.

Alternativamente, debe utilizarse un co-reac-  
tante metálico en donde el catión es con preferencia al menos  
25 divalente, tal como un catión de níquel, hierro, plomo, mercurio,  
cobre, cobalto, manganeso, zinc, aluminio, magnesio, calcio,  
estroncio y similares. El anión a utilizar con el catión es so-  
lamente importante en tanto en cuanto el co-reactante resultan-  
te tenga un punto de fusión que caiga dentro de la gama de tem-  
30 peraturas termográficas normales y en tanto en cuanto permita

la disponibilidad del catión para el formador de color. Ejemplos de aniones adecuados incluyen resinato, naftenato, estearato, oleato, acetilacetato, acetato, undecilonato, ricinalato y similares.

5 El precursor puede consistir en uno de dos tipos si bien deberá observarse que la presente invención no queda limitada a los mismos. Puede ser una tioamida sustituida que genera sulfuro de hidrógeno, el formador de color, a su temperatura de descomposición. Dichas tioamidas pueden representarse por la  
10 siguiente fórmula:



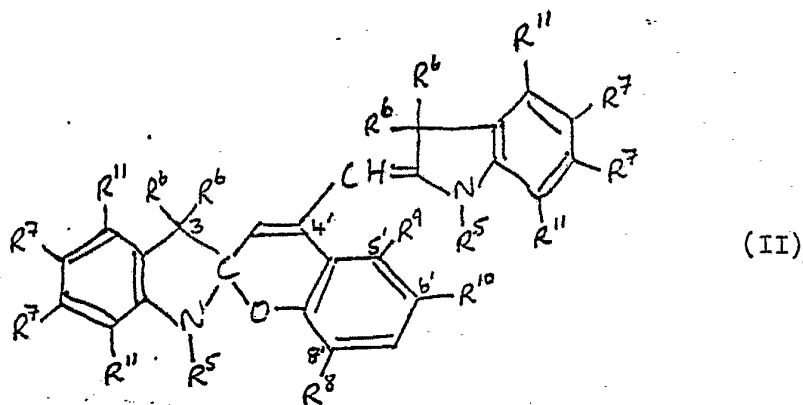
en la que  $R^1$  es un grupo alquilo, un grupo arilo opcionalmente sustituido por un átomo de halógeno, un grupo biarilo, un grupo aralquilo, un grupo alquiloxi, un grupo ariloxi, un grupo  
15 aroilo, un grupo ariloxialquilo o un grupo  $H_2N.CS.(CH_2)_n^-$ , en donde n es de 1 a 6; y  $R^2$  y  $R^3$  representan un átomo de hidrógeno; o  $R^1$  y  $R^2$  representan un grupo arilo y  $R^3$  representa un átomo de hidrógeno; o  $R^1$  representa un grupo alquilo,  $R^3$  representa un grupo  $-(CH_2)_nNHCS-R^4$ , en donde  $R^4$  es un grupo alquilo  
20 y n es de 1 a 6, y  $R^2$  representa un átomo de hidrógeno. Preferiblemente, los grupos alquilo tienen de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metilo o etilo; el grupo arilo es un grupo fenilo; el átomo de halógeno es cloro; el grupo aroilo es benzoilo; y n es de 3 a 6.

25 Ejemplos particularmente preferidos de tales tioamidas se ofrecen a continuación junto con sus respectivas temperaturas de descomposición:

	<u>Precursor de tioamida</u>	<u>Temperatura descomposición (°C)</u>
	1. tioacelamida	138-141
	2. tioadipamida	187-190
5	3. difeniltioacetamida	151-153
	4. bifeniltioacetamida	170-174
	5. p-clorofeniltioacetamida	126-129
	6. benzoiltioacetamida	128-130
	7. tetrametilenditiopropionamida	119-121
10	8. fenoxitiopropionamida	91-93

Un precursor que, a su temperatura de descomposición, genera sulfuro de hidrógeno como formador de color, deberá utilizarse con un co-reactante que sea metálico. De éste modo, se produce una coloración muy oscura como resultado de la formación de un sulfuro metálico. Anteriormente se han ofrecido ejemplos de co-reactantes metálicos.

Alternativamente, el segundo tipo de precursor puede ser un benzoindolinoespiropirano bloqueado en reacción, el cual se descompone a su temperatura de descomposición en el formador de color requerido, un benzoindolinoespiropirano y un subproducto derivado del grupo bloqueante. Generalmente, el grupo bloqueante está unido al átomo de carbono 4' y es un grupo indolenilo en cuyo caso el precursor se denomina compuesto de benzoindolinoespiropirano "dicondensado". Ejemplos de formadores de color de espiropirano que pueden estar bloqueados en la posición 4' por un grupo indolenilo, incluyen los descritos en las patentes USA Nos. 3.293.055 y 3.451.338. Sin embargo, la presente invención proporciona además una nueva clase preferida de precursores de espiropirano que vienen representados por la siguiente fórmula general:



5 en donde  $R^5$  y  $R^6$ , que son iguales o diferentes representan cada uno un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo o un grupo fenilo,  $R^7$  es un hidrógeno o halógeno o un grupo alcoxi o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,  $R^8$  es un grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono,  $R^9$  y  $R^{10}$  son iguales o diferentes y representan cada uno hidrógeno o halógeno, preferiblemente cloro, y  $R^{11}$  es un grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono o hidrógeno.

10 Ejemplos de compuestos específicos que caen dentro de la definición de la fórmula II incluyen:

- 4'-(1"-fenil-3",3"-dimetilindolenil)-8'-metoxi-1-fenil-3,3-dimetilbenzoindolinoespiropirano;
- 15 4'-(1",3",3"-trimetilindolenil)-5'-cloro-8'-metoxi-1,3,3-trimetilbenzoindolinoespiropirano;
- 4'-(1",3",3"-trimetilindolenil)-5',6'-dicloro-8'-metoxi-1,3,3-trimetilbenzoindolinoespiropirano; y
- 4'-(1",3",3"-trimetilindolenil)-4,7,8'-trimetoxibenzoindolinoespiropirano.

20 A continuación se ofrecen los precursores de espiropirano bloqueados en reacción, más preferidos, junto con sus respectivas temperaturas de descomposición.

	<u>Precursor de espiropirano</u>	<u>Temperatura descomposición (°C)</u>
5	1. 4'-(1",3",3"-trimetilindolenil)-6'-cloro-8'-etoxi-1,3,3-trimetilbenzoindolinoespiropirano	205-207
	2. 4'-(1",3",3"-trimetilindolenil)-6'-cloro-8'-metoxi-1,3,3-trimetilbenzoindolinoespiropirano	204-206
10	3. 4'-(1",3",3"-trimetilindolenil)-8'-metoxi-1,3,3-trimetilbenzoindolinoespiropirano	208-210
	4. 4'-(1",3",3"-trimetilindolenil)-8'-etoxi-1,3,3-trimetilbenzoindolinoespiropirano	200-202

15 Un precursor de espiropirano que, a su temperatura de descomposición, general el correspondiente espiropirano como formador de color, se utiliza ventajosamente como un co-reactante fenólico del tipo anteriormente mencionado.

20 La preparación de los precursores de tioamida sustituida es bien conocida ya en la técnica. La preparación de los benzoindolinoespiropiranos dicondensados y, en particular, de aquellos de fórmula II, se describe generalmente en Techniques of Chemistry, Vol. III. capítulo III, páginas 254-257, publicado por Wiley-Interscience, 1.971. De forma resumida, se pre-  
25 paran mediante una reacción de condensación entre dos moléculas del correspondiente compuesto indólico y una molécula del correspondiente salicilaldehído.

30 Generalmente, el formador de color a utilizar en el primer sistema formador de color deberá ser uno que produzca un color que tenga una apariencia de un matiz relativa-

mente puro, tal como rojo, azul o verde, y el precursor deberá ser uno que sea descomponible a un formador de color capaz de producir un cambio de color mediante la feneración de un color que, en combinación con el primero, de lugar a un matiz más o  
5 menos neutro, evidentemente diferente del primer color.

Las cantidades mínimas prácticas de los componentes de los sistemas formadores de color vienen controladas por las necesidades de oscurecimiento de imágenes y las cantidades máximas prácticas viebeb controladas por factores econó-  
10 micos y por las características de manipulación deseadas de las láminas revestidas. Dichas cantidades, incluyendo las cantidades óptimas a utilizar con ésta invención, pueden ser determinadas fácilmente por los expertos en ésta materia.

Las temperaturas a las cuales se producen el color y cambios de color deseados solamente son importantes  
15 ya que deberan encontrarse dentro de una gama razonable de la gama de temperaturas termográficas empleadas y ya que, en su empleo con un material de registro termicamente sensible, deberá existir una diferencia apreciable entre ambas. Una gama  
20 razonable de operación proyectada es la de 60 a 200°C aproximadamente. Una diferencia apreciable entre las temperaturas es de 20 a 30°C aproximadamente aunque si se desea, pueden emplearse diferencias más pequeñas.

La presente invención incluye dentro de su alcance la posibilidad de utilizar más de un precursor al objeto  
25 de dar lugar a un material de registro termicamente sensible en el cual existen más de dos sistemas formadores de color. Un precursor adicional deberá descomponerse a un punto de fusión apreciablemente superior al ofrecido por el precursor ya presente  
30 y deberá dar lugar a un formador de color capaz de producir

un cambio de color adicional por la generación de un color que, en combinación con el primero y el segundo, sea notablemente diferente del producido a partir de la combinación del primero y del segundo solos, y también del producido a partir del primero solamente. Naturalmente, el sistema formador de color que utiliza el precursor adicional no deberá interferir con los sistemas formadores de color primero y segundo.

La composición termicamente sensible puede revestirse sobre la lámina soporte en forma de una sola capa encontrándose contenidos en la misma la totalidad de los sistemas formadores de color, o bien puede revestirse como una pluralidad de capas conteniendo cada capa solamente un sistema formador de color. Sin embargo, la lámina soporte revestida con una composición de una sola capa ofrece ventajas con respecto a una lámina revestida con una composición en capas múltiples, ya que puede obtenerse una imagen térmica más definida y más diferente. Por otra parte, el empleo de una sola capa de composición requiere menos materiales y reduce los costos de fabricación. Igualmente, se traduce en una lámina con características de manipulación más deseables. En consecuencia, se prefiere el empleo de una lámina que porte una sola capa de composición termicamente sensible.

Además de los componentes de los sistemas formadores de color, la composición termicamente sensible contiene un aglutinante termograficamente aceptable a través del cual se dispersan uniformemente los componentes. El aglutinante sirve para retener los componentes sobre la lámina soporte y también para protegerlos contra el cepillado y manipulación ocasionados por el almacenamiento y uso del material de registro. Aglutinantes solubles en agua preferidos incluyen alcohol polivinílico,

hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, almidón, almidones modifica-  
dos, gelatina y similares. En algunos casos, pueden utilizarse  
látices como aglutinantes, incluyendo ejemplos de éstos los  
poliacrilatos, polivinilacetatos, poliestireno y similares. El  
5 aglutinante deberá utilizarse en una cantidad suficiente para  
llevar a cabo su función, pero en una cantidad que no inter-  
fiera con el contacto reactivo que debe conseguirse entre los  
componentes formadores de color adecuados. Generalmente, se uti-  
liza de 1, preferiblemente 5, a 30 % en peso aproximadamente de  
10 la composición seca del aglutinante, en la única capa o en ca-  
da una de las capas.

La composición termicamente sensible puede conte-  
ner también, si se desea, un aditivo, tal como una cera, arcilla,  
carga, colorante o agente de oscurecimiento, en una cantidad  
15 adecuada para conseguir su finalidad pero que no afecte de modo  
adverso a la respuesta térmica del material de registro resul-  
tante.

La naturaleza de la lámina soporte no es críti-  
ca para la presente invención. Puede ser una tela, cinta, pe-  
lícula, tarjeta o similar, que puede ser opaca, transparente o  
20 translúcida o que incluso puede ser de color. Puede prepararse  
a partir de una película de, por ejemplo, celofane o de lámi-  
na polimérica sintética pero con preferencia se prepara a par-  
tir de un material fibroso, incluyendo en particular las fibras  
25 de celulosa. La lámina de papel es con mucho la lámina soporte  
preferida.

En la fabricación del material de registro de la  
presente invención, en donde la composición termicamente sensible  
consiste en una capa solamente, se prepara una dispersión en  
30 un medio acuoso de los componentes formadores de color de cada

sistema y un aglutinante termograficamente aceptable, y la dispersión resultante se reviste entonces sobre una lámina soporte y se seca. Si bien una construcción mucho menos preferida, en donde la composición termicamente sensible consiste en una pluralidad de capas, conteniendo cada capa un sistema formador de color, se prepara una dispersión de los componentes formadores de color y de aglutinante en medios acuosos para cada capa y a continuación la dispersión de la primera capa se reviste sobre una lámina soporte y se seca y la dispersión de la segunda capa se reviste sobre la capa anterior y se seca.

Normalmente, cada componente formador de color se dispersa primero individualmente con un aglutinante en un medio acuoso y a continuación se moltura hasta un tamaño medio de partícula de 5 micras aproximadamente. A continuación, y para una composición de una sola capa, las dispersiones se combinan todas ellas en una, mientras que, para una composición de capas múltiples, las dispersiones de formador de color y co-reactante se combinan por separado para dar una dispersión para cada capa como anteriormente se ha descrito.

Las dispersiones contienen preferiblemente un agente de superficie activa y, como ejemplos de tales se pueden mencionar los siguientes desespumantes: laurilsulfonato de sodio, octanol, un glicol acetilénico, una silicona y un éster de ácido graso.

El peso de revestimiento para una composición que consiste en una sola capa no es de importancia crítica y en general es de 2 a 8 g/m<sup>2</sup> aproximadamente. Igualmente, y en las composiciones de capa única, la relación en peso del primer sistema formador de color al segundo es con preferencia de 1:1 a 1:10 y la relación en peso del formador de color o precursor

al co-reactante es con preferencia de 1:1 a 1:12, más preferiblemente de 1:1 a 1:6.

5 Para las composiciones que consisten en una pluralidad de capas, debe procurarse, sin embargo, utilizar pesos suficientes para proporcionar colores distintivos y, al mismo tiempo, permitir una transferencia térmica adecuada desde una capa a la siguiente. Los pesos de revestimiento para tales capas deben ser convenientemente de 1,5 a 8, con preferencia de 3 a 6 g/m<sup>2</sup>. Como norma general, los componentes formadores de color en las capas situadas por debajo de la capa superficial de-  
10 beran estar presentes en cantidades aumentadas al objeto de resolver el efecto enmascarante de la capa o capas situadas por encima.

15 Al objeto de entender más claramente la invención y apreciar sus ventajas, a continuación se ofrece una descripción detallada de un ejemplo comparativo, de la técnica anterior y de tres ejemplos de la invención, en los cuales todas las partes se ofrecen en peso.

#### EJEMPLO COMPARATIVO DE LA TECNICA ANTERIOR

20 En éste ejemplo comparativo y en todos los siguientes ejemplos, se prepara primeramente una dispersión de cada componente formador de color molturando el componente en una solución de alcohol polivinílico (de calidad formadora de película, soluble en agua) en agua que contiene un agente de  
25 superficie activa, hasta conseguir un tamaño de partícula de 3 micras. La molturación se efectua en un molino de bolas o utilizando un atritor.

Las proporciones de los constituyentes de las dispersiones resultantes son las siguientes:

	<u>Constituyente</u>	<u>Partes</u>
	Componente formador de color	10-30
	Alcohol polivinílico	1-5
	Agente de superficie activa	0-0,1
5	Agua	65-89

De éste modo se preparan dispersiones en donde el componente formador de color es (i) 2'-metoxi-6'-dietilamino-fluorano; (ii) 2'-anilino-6'-dietilaminofluorano; y (iii) 4,4'-i-propilidendifenol.

10 Se mezclan cuatro partes de (iii) con una parte de (i) y la dispersión combinada resultante (1) se reviste sobre una lámina de papel a razón de un peso de 5 g por metro cuadrado (seco) aproximadamente. Este revestimiento, una vez seco y calentado a unos 100°C, produce un color rojo.

15 Se mezclan 4 partes de (iii) con una parte de (ii) y la dispersión combinada resultante (2) se reviste sobre un papel a razón de 5 g/m<sup>2</sup>. (seco) aproximadamente. Este revestimiento, una vez seco, no produce color alguno por debajo de 110°C sino que vira a verde a unos 120°C aproximadamente y a 20 temperaturas superiores.

Las dos dispersiones combinadas (1 y 2) preparadas anteriormente se revisten sobre una lámina de papel en dos capas, una encima de otra. Las dos dispersiones combinadas (1 y 2) se combinan entonces y se revisten sobre otra lámina 25 en forma de una sola capa. La lámina portadora de una composición de dos capas vira a un color rojo negruzco a unos 100°C y el color rojo negruzco se oscurece gradualmente a negro a medida que la temperatura se eleva a unos 120°C. La lámina portadora de la composición de capa única, por otro lado, vira a negro 30 inmediatamente a unos 100°C. Esto se debe a que la fusión

de baja temperatura de uno de los formadores de color sirve como co-disolvente para el otro y, de este modo, ambos formadores de color producen conjuntamente un color.

5                    En adición, las dos dispersiones combinadas  
(1 y 2) preparadas anteriormente se revisten sobre una lámina de papel de dos capas separadas interfacialmente por una capa clara de material polimérico aislante. Se produce un color rojo a unos 100°C y permanece con un matiz claramente puro hasta que la temperatura se eleva por encima de unos 110°C. Por encima  
10 de 120°C, la combinación de rojo y verde produce un cambio de color a negro. La capa polimérica aislante de dicha lámina revestida de papel proporciona el cambio de color agudo, deseable, característico de la presente invención, pero su fabricación es molesta y costosa.

15

EJEMPLO 1

Se preparan dispersiones del siguiente modo:

	<u>Constituyente</u>	<u>Partes</u>
	<u>A</u> Lactona violeta cristal	17
	Alcohol polivinílico	3
20	Agua	80
	<u>B</u> 4,4'-i-propilidendifenol	22,5
	Alcohol polivinílico	2,5
	Agua	75
	<u>C</u> Tioadipamida	22,5
25	Alcohol polivinílico	2,5
	Agua	75
	<u>D</u> Acetonilacetato de níquel	22,5
	Alcohol polivinílico	2,5
	Agua	75
30	<u>E</u> Naftenato de níquel	27
	Alcohol polivinílico	3
	Agua	70

Las dispersiones se mezclan entonces como sigue:

	<u>Partes:</u>
5	A 16
	B 43
	C 35
	D 26
	E 83

y la dispersión combinada resultante se utiliza para revestir una lámina de papel, con un peso de revestimiento de 4,5 a 6 g por metro cuadrado (en seco) aproximadamente y se seca.

Los componentes formadores de color de A (formador de color) y de B (co-reactante fenólico) se emplean en el primer sistema formador de color y los componentes de C (precursor), D y E (ambos co-reactantes metálicos) se emplean en el segundo sistema formador de color.

Cuando la composición se calienta a unos 120°C, la temperatura termográfica más baja, se produce un color azul brillante a partir de la reacción entre los componentes formadores de color de A y B y este color permanece puro a unos 140°C. A 149°C, la temperatura termográfica más alta, el color cambia bruscamente a negro como resultado de la formación de un sulfuro metálico a partir de la reacción entre el formador de color, sulfuro de hidrógeno, generado por la descomposición de C (el precursor de tioamida), D y E (los co-reactantes metálicos).

Se sustituye la lactona violeta cristal de A por 6'-dietilamino-1',2'-benzofluorano o 3,3-bis-(1-etil-2-metil-indol-3-ililo)ftalida (rojo indolilo) produciéndose un color rojo a 120°C.

La lactona violeta cristal de A se sustituye también por 6'-dietilamino-2'-bencilaminofluorano produciéndose un

color verde a 120°C.

5 Un material de registro termicamente sensible en el cual la composición se reviste sobre lámina de papel en dos capas, conteniendo una capa A y B y conteniendo la otra C, D y E, produce también un cambio de color agudo a la mayor temperatura termográfica.

EJEMPLO 2

Se preparan dispersiones del siguiente modo:

	<u>Constituyente</u>	<u>Partes</u>
	<u>A</u> 2'-butoxi-6'-dietilaminofluorano	17
10	Alcohol polivinílico	3
	Agua	80
	<u>B</u> 4'-(1",3",3"-trimetil-indolenil)-6'-cloro-8'-etoxi-1,3,3-trimetilbenzoindolinoespiropirano	17
	Alcohol polivinílico	3
	Agua	80
15	<u>C</u> 4',4'-i-propilidendifenol	17
	Alcohol polivinílico	3
	Agua	80

Las dispersiones se mezclan entonces como sigue:

		<u>Partes</u>
20	A	10
	B	33
	C	98

y la dispersión combinada resultante se utiliza para revestir lámina de papel como en el ejemplo anterior.

25 Tanto el formador de color de A como el espiropirano resultante de la descomposición del precursor de B, reaccionan con el co-reactante fenólico de C. La lámina, calentada a unos 110°C, produce un color rojo, que permanece claramente puro a unos 140°C pero que vira a un color negro parduzco a

unos 150°C.

EJEMPLO 3

Se preparan dispersiones como sigue:

	<u>Constituyentes</u>	<u>Partes</u>
5	<u>A</u> 4'-(1",3",3"-trimetil-indolenil)-6'-cloro-8'- metoxi-1,3,3-trimetil benzoindolinoespirano	13
	2'-bromo-3'-metil-6'-dietilamino fluorano	2
	3,3-bis(1-etil-2-metilindol)-3-il)ftalida	2
	Alcohol polivinílico	3
	Agua	80
10	<u>B</u> 4,4'-i-propilidendifenol	9
	ACRAWAX-C*	8
	Aglutinante	3
	Agua	80

15 \*Producto de reacción de aceite de ricino hidrogenado y etanol-  
amina, insoluble en agua hirviendo, punto de fusión 140-143°C,  
punto de inflamabilidad 285°C (copa abierta), densidad especí-  
fica 0,97 a 25°C y suministrable como un polvo fino por  
Glycol Chemicals, Inc., New York, U.S.A.

Las dispersiones se mezclan entonces como sigue:

	<u>Partes</u>
20	A 45
	B 102

25 y la dispersión combinada resultante se utiliza para revestir  
lámina de papel como en los ejemplos anteriores. Ambos formado-  
res de color de fluorano y ftalida de la dispersión A y el  
espiropirano resultante de la descomposición del espiropirano  
indolenil-bloqueado de la dispersión A, reacciona con el co-react-  
tante difenólico de la dispersión B.

La lámina, calentada a 110°C, produce un color rojo,  
que permanece claramente puro a unos 140°C pero que vira a negro  
a una temperatura por encima de unos 150°C.

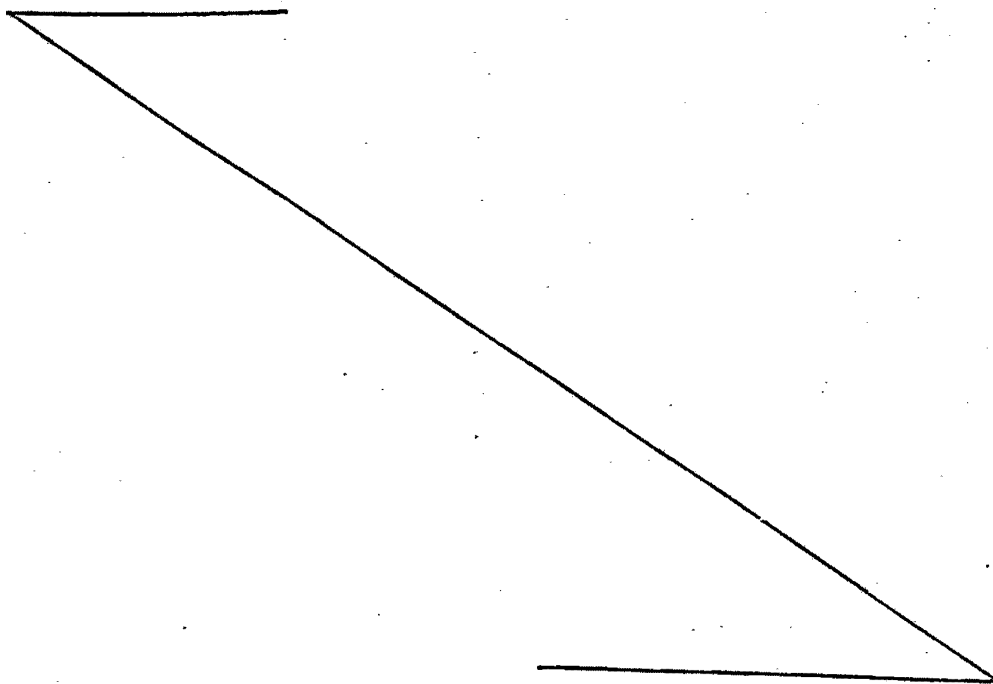
5

10

15

De este modo, puede verse, a partir de los ejemplos anteriores, que el material de registro de la presente invención reduce sustancialmente el solapado y la interferencia entre los colores producidos a diferentes temperaturas termográficas, en comparación con el material de registro de la técnica anterior. El cambio de color del presente material de registro es además mucho más agudo puesto que no se produce ningún color adicional hasta que se alcanza la temperatura de descomposición del precursor. A esta temperatura, se produce un segundo color que se combina con el primero para dar un cambio distintivo de color.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de un material de registro termicamente sensible, del tipo que comprende una hoja soporte que porta una composición termicamente sensible la cual contiene un primer sistema formador de color, capaz de producir un color, y un segundo sistema formador de color que emplea un precursor y un co-reactante, siendo capaz el precursor de descomponerse termicamente a un formador de color el cual reacciona entonces con el co-reactante para producir un cambio de color, presentándose la descomposición a una temperatura superior a aquella en la cual se produce el color del primer sistema formador de color; caracterizado porque comprende las etapas de preparar una dispersión en un medio acuoso de los componentes formadores de color de cada sistema formador de color y de un aglutinante termograficamente aceptable; revestir la dispersión resultante sobre la hoja soporte, en forma de una capa única; y secar el revestimiento resultante.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para revestir la hoja soporte con una pluralidad de capas, conteniendo cada capa solamente un sistema formador de color, se prepara una dispersión de cada capa de los componentes formadores de color del respectivo sistema formador de color y de un aglutinante termograficamente aceptable; se reviste la dispersión en forma de una primera capa sobre la hoja soporte y se seca; y a continuación se reviste la dispersión sobre la primera capa seca, para formar la segunda capa y a continuación se seca.

30 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el primer sistema formador de color emplea un formador de color y un co-reactante que es igual o diferente

al empleado en el segundo sistema formador de color, siendo capaces uno de los formadores de color y el co-reactante de fundirse o vaporizarse para reaccionar con el otro y producir así el color.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el formador de color del primer sistema formador de color contiene un anillo de lactona.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el formador de color de anillo de lactona es una ftalida o un fluorano.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el formador de color de anillo de lactona es:  
3,3-bis(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida,  
3,3-bis(4-dimetilaminofenil)-6-dimetilamino ftalida,  
15 2'-bromo-3'-metil-6'-dietilaminofluorano, o  
2'-butoxi-6'-dietilaminofluorano.

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el formador de color de anillo de lactona es  
20 6'-dietilamino-1'-2'-benzofluorano ó 6'-dietilamino-2'-bencilaminofluorano.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el co-reactante del primer sistema formador de color es un compuesto fenólico.

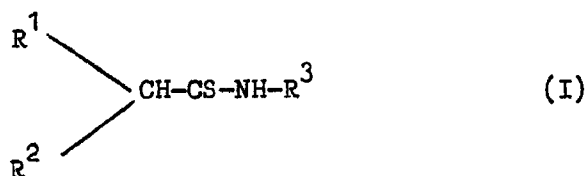
25 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto fenólico es un mono- o di-fenol.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el di-fenol es 4,4'-i-propilidenodifenol ó 4,4'-tiodifenol.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el precursor es una tioamida.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la tioamida es una de fórmula:

5



en la que  $R^1$  es un grupo alquilo, un grupo arilo opcionalmente sustituido por un átomo de halógeno, un grupo diarilo, un grupo aralquilo, un grupo alquiloxi, un grupo ariloxi, un grupo aroilo, un grupo ariloxialquilo o un grupo  $H_2NCS(CH_2)_n-$ , en donde  $n$  es de 1 a 6, y  $R^2$  y  $R^3$  representan un átomo de hidrógeno, o bien  $R^1$  y  $R^2$  representan un grupo arilo y  $R^3$  representa un átomo de hidrógeno; ó bien  $R^1$  representa un grupo alquilo,  $R^3$  es un grupo  $-(CH_2)_nNHCS-R^4$ , en donde  $R^4$  es un grupo alquilo y  $n$  es de 1 a 6, y  $R^2$  es un átomo de hidrógeno.

15

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque los grupos alquilo tienen de 1 a 4 átomos de carbono, el grupo arilo es un grupo fenilo, el átomo de halógeno es cloro, el grupo aroilo es benzoilo y  $n$  es de 3 a 6.

20

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque los grupos alquilo son metilo o etilo.

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la tioamida es tioadipamida.

25

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, caracterizado porque el co-reactante del segundo sistema formador de color es un co-reactante metálico en el cual el catión es al menos divalente.

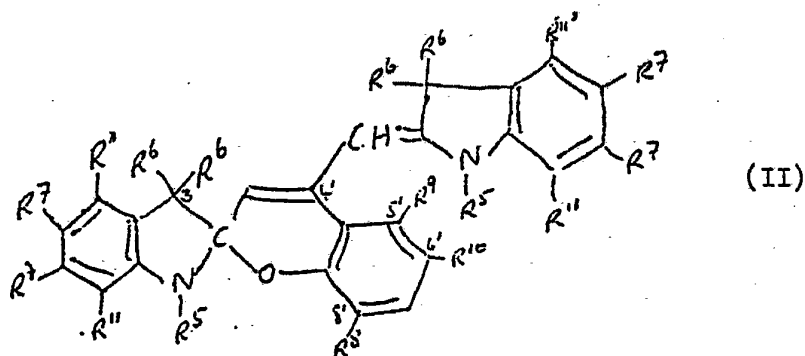
17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el catión es níquel, hierro, plomo, mercurio, cobre o cobalto.

18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 y 17, caracterizado porque el anión del co-reactante metálico es un resinato, naftenato, estearato, oleato, acetilacetato, acetato, undecilenato o ricinolato.

19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el co-reactante metálico es acetilacetato de níquel o naftenato de níquel.

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el precursor es un 4'-indolenilbenzoindolinoespiropirano.

21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el espiropirano es uno de fórmula:



20 en la que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son iguales o diferentes y representan cada uno un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ó un grupo fenilo, R<sup>7</sup> es hidrógeno o halógeno o un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ó alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sup>8</sup> es un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son iguales o diferentes y representan hidrógeno o halógeno y R<sup>11</sup> es un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ó hidrógeno.

22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque los grupos alquilo son grupos metilo, los gru-

pos alcoxi son grupos metoxi o etoxi y los halógenos son cloros.

23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque el espiropirano es:

- 5 4'-(1",3",3"-trimetilindolenil)-6'-cloro-8'-metoxi-1,3,3-trimetilbenzoindolino-espiropirano;
- 4'-(1",3",3"-trimetilindolenil)-6'-cloro-8'-etoxi-1,3,3-trimetilbenzoindolino-espiropirano;
- 4'-(1",3",3"-trimetilindolenil)-8'-metoxi-1,3,3-trimetilbenzoindolino-espiropirano, ó
- 10 4'-(1",3",3"-trimetilindolenil)-8'-etoxi-1,3,3-trimetilbenzoindolino-espiropirano.

24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, caracterizado porque el co-reactante del segundo sistema formador de color es un compuesto fenólico.

15 25.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque el compuesto fenólico es un mono- ó di-fenol.

26.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque el difenol es 4,4'-i-propiidifenol ó 4,4'-tiodifenol.

20 27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición termicamente sensible contiene un tercer sistema formador de color que emplea un precursor y un co-reactante, siendo capaz el precursor de descomponerse termicamente a un formador de color el cual puede reaccionar entonces con el co-reactante para producir un segundo cambio de color, presentándose la descomposición a una temperatura mayor que aquella en la cual se presenta la descomposición del precursor del segundo sistema formador de color.

30 28.- Procedimiento según cualquiera de las rei-

vindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición termicamente sensible incluye un aglutinante de alcohol polivinílico.

5 29.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la hoja soporte es una hoja de papel.

30.- Procedimiento para la obtención de un material de registro termicamente sensible, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 ENE 1979  
APPLETON PAPERS INC.

J. M. GONZALEZ  
p. p. Firmador: J. Suarez Diaz

