

S/Ref: 59.372

N/Ref: OG. 12.956.-MI



322865

PATENTE DE INVENCION

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

" UN METODO DE IMPRESION "

- - - - -

Solicitante: Don Chester DAVIS, de nacionalidad norteamericana, domiciliado en 415 East 5th Street, NEWPORT, Kentucky (U.S.A.)

- - - - -

Inventor: El solicitante.

- - - - -

322865



Esta invención se refiere a un método de impresión, en el que se utiliza para llevarlo a efecto un fluido registrador del tipo que comprende una solución en un disolvente no acuoso de una sal de tintura de arilmetano.

5. Los investigadores anteriores de los sistemas incoloros de registro, que no manchan, han utilizado siempre reacciones químicas entre dos componentes químicos activos para obtener los caracteres coloreados. Por ejemplo, los primeros investigadores, como Groak, usaron reacciones iónicas metatéticas entre cationes y aniones incoloros para formar compuestos coloreados, tales como el galato de hierro. Estas reacciones requerían trabajar en húmedo, y los revestimientos que contenían estos reactivos higroscópicos estaban sometidos a la ruptura prematura y a la descoloración. Investigadores más recientes como Davis y Tacker, han empleado sistemas no acuosos para sus reacciones, tales como la formación de una sal coloreada con una base incolora y un ácido fuerte. Todos estos sistemas son de naturaleza química y poseen ciertos defectos inherentes en su aplicación comercial actual.
- 10.
- 15.
20. El autor de la presente invención, ha encontrado que las sales del ácido hidrazoico y diarilmetano y triarilmetano, bases de color caracterizadas por una constante de disociación logarítmica por debajo de 7, pueden existir completamente en la forma de asociación sustancialmente incolora, o en equilibrio entre las dos formas, dependiendo del poder de ionización del ambiente en que se encuentren.

En particular, se ha encontrado que, con la exposición al calor o al contacto con reactivos altamente ionizantes, o con sólidos tal como el caolín sin calcinar, la bentonita, y superficies similares caracterizadas por un

25.

30.

322865



alto dipolo eléctrico permanente, la forma de asociación incolora se disocia en iones, uno de los cuales es intensamente coloreado, pudiendo usarse esta disociación para el registro de datos y para fines de duplicación.

5. El método de impresión de acuerdo con esta invención está, por tanto, caracterizado, en que comprende la disociación a través de la ionización de la sal del ácido hidrazoico y de una base de tintura de arilmetano que tenga una constante de disociación logarítmica por debajo de

10. 7.

Las sales de tintura de la presente invención son elegidas para que un núcleo esencialmente no saturado quede completamente apantallado por otro grupo sólo en condiciones de baja energía (normales). Con la exposición a un ambiente de alta energía, el núcleo queda adecuadamente apantallado por menos grupos, y la molécula se disocia en iones, uno de los cuales, al menos, es coloreado. La sal de tintura a emplear para una aplicación dada es consecuencia de determinar las características de apantallamiento de los iones

15. usados.

20.

- El autor ha encontrado que ciertos silicatos no calcinados, tales como la tierra de diatomáceas, el caolín y la bentonita poseen propiedades altamente ionizantes aparte de sus propiedades de ácido-base y oxidación-reducción.
25. Una molécula de arcilla puede ser dibujada como una gran molécula de sílice polimerizado que contiene calcio, hierro y otros cationes. La estructura del silicato de hierro da propiedades oxidantes a la arcilla y el silicato de calcio le da propiedades acídicas y de intercambio de iones, pero es
30. la estructura del sílice polimerizado lo que le confiere un alto momento de dipolo eléctrico sobre la superficie de

322865



la arcilla. Este dipolo es estable hasta que la arcilla es calcinada a alta temperatura, en cuyo punto desaparece el momento de dipolo eléctrico, y las antedichas arcillas pierden sus propiedades ionizantes.

5. Así, de acuerdo con un particular aspecto de esta invención, el método está caracterizado en que comprende la aplicación a una superficie que tenga un alto poder ionizante (es decir, una hoja soporte que tenga un revestimiento de silicato sin calcinar) de una sal asociada, sustancialmente incolora, de una base de tintura de arilmetano que tenga una constante de disociación logarítmica por debajo de 7 y de un ácido hidrazoico, por lo que la superficie ionizante disocia el compuesto en un catión intensamente coloreado de la tintura y produce color en dicha superficie ionizante.

10. Las sales asociadas son obtenidas disolviendo la base de tintura de arilmetano, como el hidrol de Michler (4,4'-bis(dimetilamino)-bencidrol), 2,2'-dicloro -4,4'-bis (dimetilamino)-bencidrol, etil hidrol (4,4'-bis (dietilamino)-bencidrol), base dinitro de violeta de genciana, en ácido acético glacial para formar el acetato intensamente coloreado. A esta solución enfriada se le añade una solución acuosa de azida de sodio (se prefiere la sal de sodio, pero que pueden usarse también otras sales metal-alcali del ácido hidrazoico o ácido hidrazoico mismo) hasta que el color intenso se haga marcadamente más claro. La sal azida puede ser depositada en este momento o puede ser mantenida en solución. Se añade agua de hielo, luego se añade solución de hidróxido amónico para precipitar la azida insoluble en agua. Se recoge el precipitado, se lava con agua, se seca y se recristaliza
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322065



en etanol o benceno-pet éter para obtener la sal azida.

La reacción puede ser efectuada en soluciones acuosas de ácidos o en alcohol acídico. Todo lo necesario es que la sal de la tintura sea convertida en la sal

5. coloreado antes de añadir el ión azida. El rendimiento de la sal de tintura azida incolora es usualmente de más del noventa por ciento.

Los compuestos usados en esta invención ofrecen ventajas sobre las bases de color de las cuales han sido

10. obtenidos. Como el método de formación de color por disociación es diferente del método de formación de color por reacción de una base de tintura con un ácido, hay con frecuencia un marcado incremento en la relación de reacción. La Base Dinitro de Violeta de Genciana, por ejemplo, sien-

15. do pura, forma una sal coloreada con dichos silicatos solo muy lentamente (de 3 a 5 minutos para el desarrollo de la totalidad del color); pero la disociación de la azida dinitro de Violeta de Genciana al ión coloreado bajo la

20. influencia del momento de dipolo eléctrico del silicato es inmediata, y la impresión intensamente coloreada aparece inmediatamente en el registro con esta sal azida. Las sales azidas asociadas formadas pueden ser manejadas más rápidamente sin manchas químicas que las más reactivas bases de color. Las sales azidas tienen una buena polubilidad

25. en flúidos de registro lipofílicos.

Las sales azidas poseen una solubilidad inesperadamente buena en disolventes orgánicos no-polares tales como el tolueno, la turpentina y el aceite de parafina, así como en los disolventes no ionizantes como el dioctilfta-

30. lato.

322865



El color se desarrolla en las sales asociadas azidas de tintura después de que han sido colocadas o transferidas a una hoja receptora como caracteres impresos, al exponer dicha hoja receptora a un ambiente altamente ionizante. Tres ambientes altamente ionizantes son particularmente útiles para este fin. Son éstos: un agente polarizador, una alta temperatura y una superficie que comporte un momento de dipolo eléctrico permanente muy alto. Por ejemplo, si se usa un fluido de registro que comprenda una sal azida y por tanto se usa un disolvente para imprimir caracteres sobre un papel ordinario, después de que el disolvente se haya evaporado, se imprime el color a la sal de la tintura mediante la exposición del papel bien a una alta temperatura o a un reactivo polarizante, tal como el agua, solución de persulfato amónico, etc. En otras palabras, que se imprime el color a la sal de tintura bien por calentamiento de la sal de tintura impresa o de la impresión de una dispersión de la misma en un vehículo no volátil, o bien tratando el papel con un fluido revelador polar. Los fluidos reveladores contienen preferentemente agua, pero el agua por sí sola no puede ser usada porque las sales azidas de tintura son insolubles en ella. Es necesario, por tanto, en el caso de usar agua como agente revelador, emplear además del agua un disolvente mutuo para ella y para la sal azida de tintura. Entre los disolventes útiles se cuentan la acetona, etanol, metanol, dimetilsulfonide, etc. Alternativamente, si la hoja receptora está revestida con una película que incluya un material con un alto momento de dipolo eléctrico, esta superficie comprende un tercer tipo de ambiente altamente ioni-

322065



zante. Las sales azidas de tintura de esta invención se disocian inmediatamente en contacto con una superficie de este tipo, dando así directamente un catión altamente coloreado. Un flúido registrador o una hoja de transferencia que empleen sales azidas de tinturas asociadas, puede, por tanto, ser usado en conjunción con un papel revestido especialmente que tenga un momento alto permanente de dipolo eléctrico para proveer nuevos sistemas de registro.

- 5.
- Como ejemplo de los flúidos de registro de esta
10. invención, está el flúido registrador que comprende una solución de la Azida del Hidrol de Michler (4,4'-bis(dimetilamino)-bencidril azida) en dideciltalato, solución que puede ser usada para empapar un tampón o almohadilla para sellos. Cuando este flúido registrador se transfiere por
15. medio de un sello a un soporte revestido con un material que tenga un momento alto de dipolo eléctrico, los caracteres así imprimidos se coloran inmediatamente. Alternativamente, el sello puede ser usado para transferir el flúido registrador a una hoja de papel absorbente, y en este caso el color se consigue mediante el calentamiento suave del
20. papel.

- Para una mejor ilustración, sistemas registradores de esta invención pueden ser preparados empleando Azida Etil Hidrol (4,4'-bis (dietilamino)-bencidril azida) o una
25. sal incolora equivalente de tintura del tipo descrito anteriormente. En un sistema registrador de este tipo, tal como el papel carbón, la sal de tintura asociada es dispersada en aceite denso o en una mezcla de cera y aceite y se aplica a una hoja patrón. El tipo para máquina de escribir, o
30. para estilete, cuando es presionado contra la superficie de



322865

esta hoja patrón hará que alguna de la sal asociada de tintura sea transferida a la hoja receptora. Si la hoja receptora tiene una superficie ionizante, se desarrollará inmediatamente un color que comprende el catión coloreado de la tintura. Si se usa una hoja ordinaria, el color puede ser desarrollado por medio de un fluido revelador o mediante calor como antes se describió.

Las superficies cuyo empleo está indicado en conjunción con la sal asociada de tintura de esta invención son aquéllas que, como ya antes se dijo, comportan un alto momento permanente de dipolo eléctrico. Numerosos ejemplos de este tipo son conocidos en el arte. Los silicatos no quemados son particularmente útiles a este respecto. Ejemplos de superficies ionizantes apropiadas son las preparadas con silicatos sin calcinar, tales como el caolín, bentonita, sílice activado, y similares. Los papeles que llevan los revestimientos de esta clase pueden ser fabricados por métodos bien conocidos en el arte.

Los fluidos registradores y sistemas de registro de esta invención, no mancharán de ordinario la piel ni las ropas hasta la etapa final de su empleo, cuando el color es revelado in situ sobre una superficie ionizante, mediante el empleo de reveladores químicos, o mediante el calor. Además el papel "carbón" y otros papeles de copia y las hojas patrón preparadas con las sales azidas asociadas de tintura de esta invención, son o bien incoloras o ligerísimamente coloreadas. De esta forma, los fluidos registradores y los sistemas de registro aportados por esta invención son especialmente ventajosos cuando se les compara con los empleados comúnmente. Además, como quiera que las superficies de los tejidos no

322065



- suelen ser altamente ionizantes para las sales azidas asociadas de tintura de la presente invención, los flúidos registradores empleados por esta invención no manchan y son, por tanto, particularmente útiles para la impresión de etiquetas de precio o etiquetas de control de calidad en fajas envolventes de mercancías, vestidos, ropas y similar.
- 5.

Un ejemplo de una solución registradora conteniendo una sal asociada incolora de tintura, es una solución al 2% de Azida Hidrol de Michler en dioctilftalato.

10. Esta da un intenso color azul sobre una hoja receptora recubierta de caolín sin calcinar.

Otro ejemplo de esta invención es una solución al 2% de Azida Etil Hidrol en aceite de parafina. Esta da una intensa coloración azul sobre un papel tratado con tierra

15. diatomácea sin calcinar.

Otro ejemplo de esta invención es una solución al 2,5% de Azida de Dinitro Violeta de Genciana en Xileno. Esta da una inmediata coloración azul-negro sobre una hoja receptora revestida de caolín sin calcinar.

20. Otro ejemplo de esta invención es una solución al 2,5% de Azida de Mononitro Violeta de Genciana en Tolueno. Esta da una coloración violeta profunda sobre una hoja receptora revestida con caolín sin calcinar.

25. Todavía otro ejemplo de esta invención es una solución al 3% de azida de p-Metoxi-p'-Dimetilaminobencidrilo en dioctilftalato. Esta da un color de vino tinto al contacto con papel revestido con sílice activado. Este color tiene muy mala estabilidad a la luz.

30. Todavía otro ejemplo de esta invención es una solución al 2,5% de 2,2'-Dicloro-4,4'-bis(dimetilamino)-benci-

322865



dril azida en una mezcla del 75% de aceite de parafina y el 25% de dioctilftalato, en peso. Esta da un color azul intenso sobre una hoja receptora revestida de bentonita sin calcinar.

5. Flúidos de registro similares pueden ser preparados mediante la sustitución por otras sales azidas de diarilmetano y triarilmetano, cayendo dentro del alcance de esta invención en los antes mencionados disolventes o sus equivalentes. Estos flúidos registradores rendirán caracteres coloreados en contacto con una superficie altamente ionizante o, si son impresos sobre una superficie plana, el color puede ser desarrollado poniendo en contacto la superficie con un reactivo ionizante tal como un alcohol acuoso o mediante la simple aplicación de calor a la superficie.
10. Debe quedar claramente entendido que las sales azidas asociadas de tintura de esta invención pueden ser usadas para hacer impresiones sobre superficies apropiadas mediante cualquier método o técnica convencionales o deseados. Por ejemplo, la sal disuelta en un disolvente puede ser usada para la impresión directa sobre un papel apropiadamente recubierto, o bien la sal puede ser utilizada como componente del revestimiento de una hoja de transferencia. En otras palabras, que los medios de registro de esta invención pueden ser usados en una gran variedad de registros, impresiones y sistemas de copias múltiples.
15. 20. 25.

N O T A

La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente legislación, deberá recaer sobre: "UN METODO DE IMPRESION", según las características esenciales de las siguientes:

30.

322865



REIVINDICACIONES

1ª.- Un método de impresión, caracterizado por-
que comprende la disociación mediante ionización de una
sal de ácido hidrazoico sustancialmente incolora de una
5. base de tintura de arilmetano que tenga una constante de
disociación logarítmica por debajo de 7.

2ª.- Un método de impresión, caracterizado, de
acuerdo con la reivindicación 1ª, porque la disociación
es alcanzada por la aplicación de la sal sustancialmente
10. incolora a una superficie que tenga un alto poder ioni-
zante.

3ª.- Un método de impresión de acuerdo con la
reivindicación 2ª, caracterizado porque la superficie
está revestida o formada con un silicato no calcinado.

15. 4ª.- Un método de impresión, de acuerdo con
cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracte-
rizado porque la base de tintura de arilmetano comprende
un catión seleccionado en un grupo consistente en los ca-
tiones N,N' - alquilado - 4,4'-diaminobencidril y cationes
20. de tintura de triarilmetano.

5ª.- Un método de impresión, según reivindica-
ciones anteriores y caracterizado porque el flúido regis-
trador, comprende una solución en un disolvente no acuoso
de una sal de tintura de arilmetano en la que el anión es
25. un anión azida y el catión es el catión intensamente colo-
reado de una base de tintura de arilmetano que tenga una
constante de disociación logarítmica por debajo de 7.

6ª.- Un método de impresión, según reivindica-
ción 5ª y caracterizado porque el catión es un catión N,N'
30. -alquilado- 4,4'-diaminobencidril o un catión de una base

322865



de Dinitro Violeta de Genciana.

7ª.- Un método de impresión, según reivindicaciones anteriores y caracterizado porque en la sal asociada de tintura el anión es un anión azida y el catión es el catión
5. intensamente coloreado de la Base de Dinitro Violeta de Genciana.

8ª.- Un método de impresión, según reivindicaciones anteriores y caracterizado porque en la sal asociada de tintura el catión es un catión N,N' -alquilado-4,4'-diamino-
10. bencidril y el anión es el anión azida.

9ª.- UN METODO DE IMPRESION.

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 de Enero de 1966

Don CHESTER DAVIS
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.

Firmado: Mª Dolores Jorquera