

371399

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE B-41
SUBCLASE M



MEMORIA DESCRIPTIVA

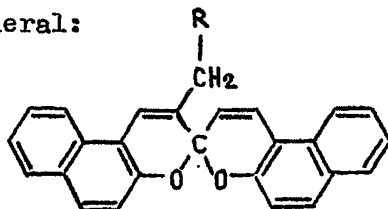
Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Invención que, por veinte años se solicita para España, a favor de la entidad FUJI PHOTO FILM CO., LTD., de nacionalidad jurídica japonesa, domiciliada en Kanagawa (Japón), 210, Nakanuma, Minami-Ashigara-Machi, Ashigara-Kamigun - - - - -

p o r

" MEJORAS EN UN PAPEL DE COPIA SENSIBLE A LA PRESION "

La presente invención se refiere a un papel de copia sensible a la presión, que usa como formador de calor un compuesto de 3-alkil- o 3-bencil-2,2'-espirobi (benzo [f] cromeno) representado por la siguiente fórmula general:

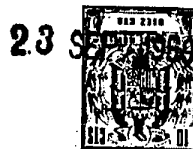
5



en la cual R es un grupo alquilo de 7 o menos átomos de carbono, un grupo fenilo o un átomo de hidrógeno.

10

Un objeto de la invención es la creación de un papel de copia



sensible a la presión que colorea en azul, usando como formador de color un compuesto de 3-alquil- o 3-bencil-2,2'-espirobi(benzo [f] cro- meno) representado por la fórmula general mencionada anteriormente.

Otro objeto de la invención es la creación de un papel de copia
5 sensible a la presión que colorea en negro o en azul-negro, usando el mismo juntamente con uno o más formadores conocidos de color amarillo y rojo.

Corrientemente, un papel de copia sensible a la presión se compone de una hoja superior de papel, cuya superficie está revestida de un
10 compuesto orgánico, esencialmente incoloro, provisto de las propiedades de donación de electrones y de reactividad formadora de color, es decir, un formador de color disuelto en un disolvente orgánico y transformado en microcápsulas, y de una hoja inferior de papel, cuya superficie está revestida de un ácido sólido receptor de electrones. Las
15 dos superficies revestidas son puestas en íntimo contacto. Cuando, sobre este papel de copia, se aplica la presión de un lápiz o el golpe del tipo de una máquina de escribir, las cápsulas de la zona oprimida o golpeada se rompen y el formador de color incoloro pasa al ácido sólido receptor de electrones, lo que se traduce en la formación de
20 color. Entre la hoja superior y la hoja inferior de papel anteriormente mencionadas, puede encontrarse dispuesta, si lo requieren así las circunstancias, una hoja intermedia de papel, una superficie de la cual está revestida de un ácido sólido receptor de electrones y cuya otra superficie está revestida de microcápsulas que contienen una solución de disolvente orgánico de un compuesto orgánico reactivo esencialmente incoloro, receptor de electrones y formador de color, de modo que la capa de microcápsulas y la capa de ácido sólido se ponen en
25 contacto. Además, hay otro papel de copia sensible a la presión en el cual las microcápsulas y el ácido sólido receptor de electrones están aplicados sobre la misma superficie del papel. Como ácido sólido
30



receptor de electrones, se usan generalmente materiales de arcilla activa, como por ejemplo arcilla ácida, arcilla activa, atapulgita, zeolita y bentonita, y ácidos orgánicos sólidos como el ácido succí
nico, ácido tánico, ácido gálico, pentaclorofenol, resinas fenólicas
5 y ácido p-toluensulfónico. Como disolventes orgánicos para disolver el formador de color, se usan el glicol etilénico, benceno clorado y difenilo clorado. Por otra parte, se usan, como formador de color que colorea en azul, derivados acilo de azul de leucometileno, que son excelentes por su resistencia a la luz después de la formación del color, pero que tienen una baja velocidad de formación de color,
10 derivados de trifenilftalida, como por ejemplo lactona violeta en cristales, que tienen una gran velocidad de formación de color, pero una baja resistencia a la luz y al agua después de la formación del color, y leucoauraminas sustituidas en el N, como por ejemplo la leucoauramina N-fenólica, que tienen generalmente una elevada veloci
15 dad de formación de color, pero bajas resistencias a la luz antes y después de la formación del color (véase "Senryo To Yakuhin (Tintes y Drogas)", Tomo 9 (1964), nº 3, páginas 8-14 (Kaseihin Kogyo Kyokai), Patente USA 2.828.341 y Patente USA 2.828.342.

De conseguirse un formador de color ideal que coloree en azul
20 y que tenga una mayor velocidad de formación de color y una mejor resistencia a la luz antes y después de la formación de color, así como una resistencia al agua, después de la formación del color, ma
yor que los conocidos formadores de color mencionados anteriormente, será posible producir un excelente papel de copia sensible a la presión que coloree en color y otro papel de copia sensible a la presión
25 que coloree en un color facultativo, como por ejemplo en negro o azul-negro, cuando se use juntamente con un conocido formador de color que coloree en amarillo o rojo. Estas ventajas amplían mucho el uso de los papeles de copia sensibles a la presión y mejoran sus
30 características.



Los inventores han comprobado, como resultado de estudios detallados acerca de los formadores de color que colorean en azul, que el compuesto de 3-alquil- o 3-bencil-2,2'-espirobi(benzo [f] cromeno) representado por la anterior fórmula general es un formador de color ideal, superior a los conocidos formadores de color que colorean en azul, es decir que un papel de copia sensible a la presión que use el compuesto espiro de la anterior fórmula general no ve reducida su capacidad de formación de color aunque haya estado expuesto a la luz del sol durante un largo tiempo, formándose un denso color azul en cuanto es puesto en contacto a presión con un ácido sólido receptor de electrones, siendo superior el tinte formado por el color tanto en su resistencia a la luz como en su resistencia al agua. Cuando se usa juntamente con un conocido formador de color que colorea en amarillo o en rojo, se obtiene otro papel de copia sensible a la presión que forma un color negro o azul-negro sin que se produzca una desensibilización recíproca.

Los siguientes son formadores de color típicos usados según la invención : (1) 3-metil-2,2'-espirobi(benzo [f] cromeno); (2) 3-amil-2,2'-espirobi(benzo [f] cromeno); (3) 3-octil-2,2'-espirobi(benzo [f] cromeno) y (4) 3-bencil-2,2'-espirobi(benzo [f] cromeno).

Los compuestos anteriormente mencionados son todos compuestos conocidos cuyos procedimientos de síntesis se exponen en la literatura siguiente :

Formador de color (1) : J. Prakt. Chem., (2) 114, 190; J. Indian Chem. Soc., 4, 140; Ber., 59, 1381;

Formador de color (2) : Ber., 61, 966;

Formador de color (3) : J. Chem. Soc., 1929, 937;

Formador de color (4) : Ber., 59, 1381.

Compuestos similares, además de los representados por la fórmula general anterior, por ejemplo el 2,2'-espirobi(benzo [f] cromeno)



(J. Chem. Soc., 1927, 19) colorea en azul con el anterior ácido sólido receptor de electrones, pero es demasiado duro para disolverse en disolventes orgánicos de elevado punto de ebullición, como por ejemplo el triclorodifenilo usado para la producción de un papel de copia sensible a la presión, y en disolventes orgánicos generales como por ejemplo el xileno, benceno, acetona y cloroformo, para ser adecuado para el uso como formador de color para un papel de copia sensible a la presión; el 3-isopropil-2,2'-espirobi(benzo [f] cromeno) o el 3,3'-dimetil-2,2'-espirobi(benzo [f] cromeno) (J. Chem. Soc., 1927, 1703; Ber., 61, 967) colorean en un azul intenso con un ácido mineral como el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico o el ácido perclórico, pero colorean en azul claro con el ácido sólido receptor de electrones anterior, usado generalmente para la producción de un papel de copia sensible a la presión.

La producción de un papel de copia sensible a la presión empleando como formador de color 3-alkil- o 3-bencil-2,2'-espirobi(benzo [f] cromeno) es realizada por el procedimiento expuesto en las Patentes estadounidenses 2.548.366, 2800457 y 2.800.458, es decir, para la producción de microcápsulas empleando el fenómeno de la coacervación compuesta.

La presente invención está caracterizada por el uso como formador de color del compuesto espiro representado por la fórmula general anterior y su función intrínseca y naturaleza como papel de copia sensible a la presión son independientes del procedimiento de fabricación del papel de copia sensible a la presión.

Se dan los ejemplos siguientes para ilustrar la invención sin limitarla.

Ejemplo 1

Se disolvieron 3 g de formador de color (1) en 100 g de triclorodifenilo, a los que se añadieron 20 g de goma arábica y luego 160 g de agua a 50° C. A la emulsión resultante se añadieron 20 g de gelati-



na tratada con ácido y 160 g de agua, ajustándose a continuación el pH sobre 5 con ácido acético, agitando. Luego, se añadieron 500 g de agua para proceder a la coacervación y obtener así alrededor de las gotas de aceite de triclorodifenilo una película de líquido espeso de gelatina y goma arábiga. Después de regular el pH sobre 4,4 y endurecer la película líquida con 3,8 g de solución acuosa al 37% de formolina, se enfrió a 10° la emulsión, se reguló el pH sobre 9 con solución acuosa de sosa cáustica y se dejó reposar durante 5-6 horas para obtener una total encapsulación. El líquido así encapsulado fué aplicado sobre una hoja de papel por un procedimiento de aplicación, por ejemplo como el que usa rodillos o un cuchillo de aire, secándose a continuación. Cuando el papel resultante (hoja superior de papel) fué puesto en íntimo contacto con otro papel (hoja inferior de papel), revestido con arcilla ácida como ácido sólido receptor de electrones y sometido a la presión de un lápiz o al golpe del tipo de la máquina de escribir, apareció un color intensamente azul en la zona oprimida de la hoja inferior de papel. No se comprobó apenas pérdida en el tinte azul, incluso cuando éste fué expuesto directamente a la luz solar durante un largo tiempo y mojado con agua. Además, no se comprobó reducción alguna de la capacidad de formación de color, ni siquiera cuando la hoja superior de papel fué calentada a 100° C. durante 20 horas y expuesta durante largo tiempo a la luz solar.

Ejemplo 2

Papeles de copia sensibles a la presión, obtenidos de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que se usaron individualmente los formadores de color (2) a (4) en lugar del formador de color (1), produjeron rápidamente un color azul al ser sometidos a presión. Las características antes y después de la formación del color eran tan buenas como las del Ejemplo 1.

30 Ejemplo 3



Se colorearon análogamente en azul, al ser sometidos a presión, todos los papeles de copia sensibles a la presión obtenidos respectivamente por la combinación de una hoja superior de papel que llevaba los formadores de color (1) a (4) obtenidos en los Ejemplos 1 y 2, con una hoja inferior de papel revestida de arcilla activa, atapulgita, zeolita, bentonita, ácido succínico, ácido tánico, ácido gálico, pentaclorofenol, resina fenólica o ácido p-toluensulfónico, en lugar de la hoja inferior de papel revestida de arcilla ácida como en el Ejemplo 1.

10 Ejemplo 4

Un papel de copia sensible a la presión, obtenido superponiendo el líquido encapsulado que contenía el formador de color (1) del Ejemplo 1 a una hoja de papel revestida de arcilla ácida, coloreó en azul la zona sometida a presión.

15 Ejemplo 5

Un papel de copia sensible a la presión, obtenido aplicando una mezcla del líquido encapsulado que contenía el formador de color (2) del Ejemplo 2 y arcilla activa a una hoja de papel, se coloreó por sí mismo en azul en la zona sometida a presión.

20 Ejemplo 6

Papeles de copia sensibles a la presión obtenidos respectivamente mediante el uso de ácido succínico y de ácido p-toluensulfónico, en lugar de la arcilla activa del ejemplo 5, fueron sensibles a la presión, como en el Ejemplo 5, y al calor, coloreándose en azul.

25 Ejemplo 7

Un papel de copia sensible a la presión, obtenido de manera similar, pero usando 1,5 g de formador de color, 1,6 g del conocido formador de color amarillo 2-(4-hidroxiestiril)-3,3-dimetil-3H-indol y 1,4 g del conocido formador de color amarillo 3-dimetilamino-beta-naftofluorano, se coloreó en negro al ser sometido a presión.

30

23 SEP



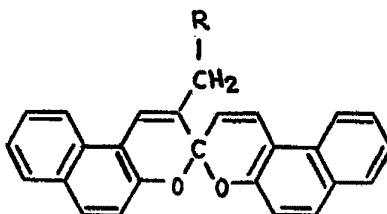
Ejemplo 8

Un papel de copia sensible a la presión, obtenido de manera similar, pero usando 2,0 g de formador de color (4), 0,6 g de 2-(4-hidroxiestiril)-3,3-dimetil-3H-indol y 0,8 g de 3-dimetilamino-beta-naftofluorano, se coloreó en azul-negro al ser sometido a presión.

N O T A

EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.- MEJORAS EN UN PAPEL DE COPIA SENSIBLE A LA PRESION, caracterizadas por comprender un soporte que lleva aplicadas unas microcápsulas que contienen una solución en disolvente orgánico de un compuesto de 3-alkil- o 3-bencil-2,2'-espirobi(benzo [f] cromeno) que, al ser puesto en contacto con un ácido sólido receptor de electrones, forma un tinte de color representado por la fórmula siguiente,



donde R es un grupo alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, un grupo fenilo o un átomo de hidrógeno.

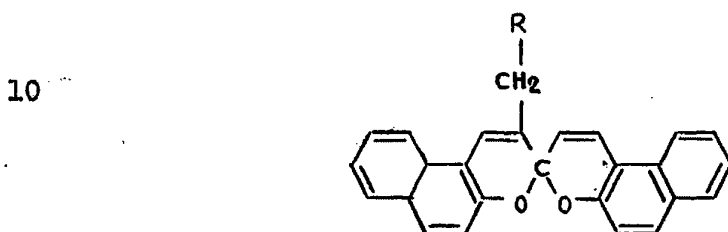
2ª.- MEJORAS EN UN PAPEL DE COPIA SENSIBLE A LA PRESION, según la reivindicación 1ª, caracterizadas por el hecho de que dicho disolvente orgánico es difenilo clorado, clorobenceno o glicol etilénico.

3ª.- MEJORAS EN UN PAPEL DE COPIA SENSIBLE A LA PRESION, según la reivindicación 1ª, caracterizadas por el hecho de que dicho ácido sólido receptor de electrones es una arcilla ácida, una arcilla activa, atapulgita, zeolita, bentonita, ácido succínico, ácido tánico, áci



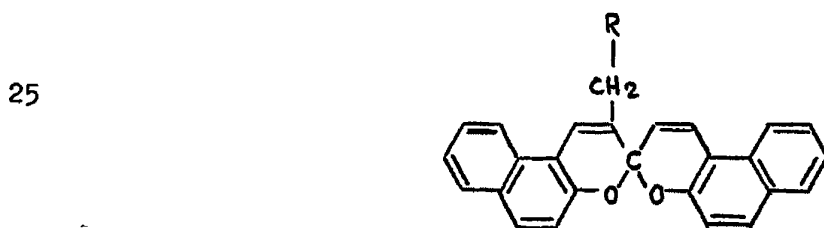
do gálico o pentaclorofenol.

4ª.- MEJORAS EN UN PAPEL DE COPIA SENSIBLE A LA PRESION, caracterizadas por comprender un soporte que lleva aplicado un ácido sólido receptor de electrones y microcápsulas que contienen una solución en disolvente orgánico de un compuesto de 3-alkil- o 3-bencil-2,2'-espirobi(benzo[f] cromeno), que es puesto en contacto con dicho ácido sólido receptor de electrones para la formación de un tinte de color representado por la fórmula siguiente:

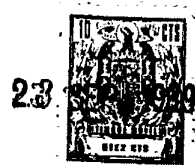


15 donde R es un grupo alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, un grupo fenilo o un átomo de halógeno.

5ª.- MEJORAS EN UN PAPEL DE COPIA SENSIBLE A LA PRESION, caracterizadas por comprender una hoja inferior que lleva aplicado un sólido receptor de electrones y una hoja superior que lleva aplicadas microcápsulas que contienen una solución en disolvente orgánico de un compuesto de 3-alkil- o 3-bencil-2,2'-espirobi(benzo[f] cromeno), que es puesto en contacto con dicho ácido sólido receptor de electrones para la formación de un tinte de color representado por la fórmula siguiente :



30 donde R es un grupo alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, un grupo fenilo o un átomo de hidrógeno.



6ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, - - - - -

p o r

5 " MEJORAS EN UN PAPEL DE COPIA SENSIBLE A LA PRESION "

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de diez hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 SEP. 1969

P.A.,

PEDRO FELIU MAÑA
P. P.