

407062



P.- 51.916

Monsanto  
Case 02-21-2689 A SP

F.C. 4-VIII-75

Int. Cl. <sup>2</sup> : B 41 M ;

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MONSANTO COMPANYY

entidad norteamericana

con domicilio en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,  
Missouri, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE FORMAR UNA MARCA SOBRE UN SUSTRATO"  
POR FORMACION DE UN COLOR"

(Clase Internacional B41m, G03c)

407662



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

5                   Esta invención se refiere a materiales de registro sensibles a la presión, y particularmente a disolventes para colorantes incoloros usados en la preparación de estos materiales.

10                   Descripción de la técnica anterior

                  Los materiales de registro sensibles a la presión convencionales comprenden, en combinación, fluido o colorante marcador y un co-reactivo sólido, que son depositados en recubrimientos sustancialmente continuos sobre una lámina portadora de colorante y una lámina receptora de colorante, y que están separados por una barrera física que es eliminada por aplicación de presión. Uno de estos materiales de registro comprende un primer material en lámina que contiene un recubrimiento sustancialmente continuo de cápsulas que pueden romperse por presión, que contienen como fluido marcador una disolución de un material cromógeno en un disolvente, y un segundo material en lámina que contiene, en yuxtaposición con las cápsulas de la primera hoja, un recubrimiento continuo de un material sensibilizante ácido y sólido, que es

15

20

25



reactivo con el líquido marcador para formar un producto de  
reacción coloreado. Las cápsulas que contienen el fluido mar-  
cador son en número y de volumen suficientes para producir  
una configuración de imagen continua cuando el fluido marca-  
5 dor es expulsado de las cápsulas por la presión aplicada en  
una configuración o modelo de imagen.

El fluido marcador contenido en las cápsulas de la  
primera lámina puede ser cualquiera de una variedad de compo-  
siciones líquidas, siempre que produzca una marca coloreada  
10 cuando se le deja ponerse en contacto con el co-reactivo sólido.  
Las propiedades deseables del fluido marcador son gene-  
ralmente que sea encapsulado fácilmente por medio de técnicas  
convencionales, que tenga buena vida de almacenamiento en la  
forma encapsulada, y que sea estable a temperaturas moderada-  
15 mente elevadas. También es importante que la marca producida  
como resultado de la reacción entre el fluido marcador y el  
co-reactivo sólido se forme rápidamente, sea resistente al apa-  
gamiento del color, y sea resistente a la exudación o plumea-  
do como resultado de la acción capilar u otros fenómenos super-  
20 ficiales.

El fluido marcador es preferiblemente una disolución  
de un material cromógeno incoloro o sustancialmente incoloro y  
disolvente, que forma color por contacto y reacción con el  
co-reactivo o material sensibilizante sólido. Estos materiales  
25 tienen la ventaja de no manchar las manos, la ropa u otras su-

407662

25



perficies si se rompen accidentalmente sobre las mismas.

Los co-reactivos o materiales sensibilizantes sólidos para estos fluidos marcadores incluyen compuestos ácidos finamente divididos, que también son incoloros o casi incoloros en su forma natural. Los materiales usados comúnmente incluyen polímeros orgánicos y arcillas inorgánicas que son aplicados a la superficie del papel en cualquier material aglutinante adecuado de recubrimiento de papel, tal como almidón, caseína, polímero o látex.

El disolvente actúa proporcionando un vehículo para el cromógeno y un medio para la reacción entre el cromógeno y el material sensibilizante ácido. Como práctica general, el cromógeno es disuelto en el disolvente para formar una disolución que puede ser encapsulada y aplicada en forma de recubrimiento a una de las superficies del papel de registro. El disolvente ha de ser capaz de mantener en disolución al cromógeno en el interior de la cápsula, de llevar el líquido marcador hasta el papel sensibilizado cuando se rompe la cápsula, y de favorecer, o al menos no inhibir la formación de color con el co-reactivo sólido. Además, como es posible la rotura involuntaria de la cápsula por manejo no cuidadoso, el disolvente ha de ser un material inocuo, no agresivo para la piel, la ropa o el medio ambiente.

El disolvente es un factor importante para determinar el comportamiento del material de registro por transferencia



cia en términos de la estabilidad del papel frente al calor y al tiempo de almacenamiento, velocidad de formación del color, grado de formación del color, y duración de la imagen. En la técnica anterior, sin embargo, se ha prestado poca atención al tema de los disolventes, y se ha concentrado en cambio en mejoras en cromógenos y materiales sensibilizantes, empleando disolventes tomados de un número limitado de compuestos, tales como aceites y destilados de petróleo, tolueno, percloroetileno, xileno, parafinas cloradas, difenilos clorados, difenilos alcoholados, terfenilos hidrogenados, ftalato de dioctilo y salicilato de metilo. Aunque muchos de estos disolventes han dado buenos resultados en las aplicaciones pasadas, no se ha comprendido hasta ahora todo el potencial del disolvente como contribuyente positivo al comportamiento del material de registro por transferencia.

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar disolventes y clases de disolventes que son superiores a los conocidos actualmente para uso en materiales de registro por transferencia, y que aportan una positiva contribución al rendimiento del papel. Otros objetos de la invención se pondrán de manifiesto de la descripción y los ejemplos siguientes.

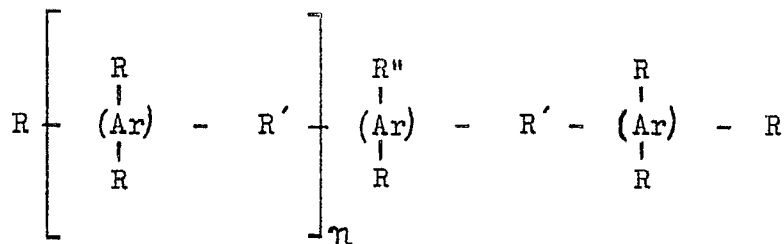
#### RESUMEN

Los disolventes perfeccionados para materiales cromó



genos usados en materiales de registro por transferencia sensibles a la presión son compuestos de diarilo y triarilo con puentes de alcoholeno, y mezclas de estos compuestos, representados por la estructura:

5



10

donde cada Ar es un radical arilo de C<sub>6-18</sub> o un radical arilo sustituido por halógeno en el que el halógeno es cloro o bromo, n es 0 ó 1, cada R' es un alcoholo de C<sub>1-12</sub> lineal o ramificado o un alcoholo de C<sub>1-12</sub> sustituido por arilo, y pueden ser iguales o diferentes, R'' y cada uno de los R es un hidrógeno o radical alcoholo de C<sub>1-6</sub> y pueden ser iguales o diferentes, y cuando n es 0 y R'' es un alcoholo en posición orto con respecto a R' sobre el núcleo de Ar, entonces R', R'' y Ar pueden formar conjuntamente una estructura cíclica de 4 a 6 átomos de carbono.

20

Estos disolventes dan una rápida formación de color sobre papel recubierto con resina o arcilla.

#### DESCRIPCION DE REALIZACIONES PREFERIDAS

25

Los sistemas de papel de registro sensible a la pre



si3n en que se emplean disoluciones de colorantes incoloros que comprenden crom3genos y los disolventes perfeccionados de la presente invenci3n, pueden prepararse seg3n procedimientos convencionales muy conocidos. Se encontrar3n en la bibliograpf3a descripciones de m3todos para preparar, tanto el papel que lleva el colorante como el papel receptor, bien del tipo recubierto con resina o del tipo recubierto con arcilla, y estos m3todos no constituyen parte de la presente invenci3n. Naturalmente, los disolventes descritos aqu3 pueden sustituir en general a los disolventes convencionales de colorantes para producir sistemas mejorados de papel de registro seg3n tales procedimientos convencionales.

Los disolventes de la presente invenci3n son utilizados preferiblemente en combinaci3n con uno o m3s de entre varios materiales crom3genos convencionales de forma normalmente incolora. Una de estas clases de crom3genos comprende compuestos org3nicos incoloros con doble enlace arom3tico, que son convertidos en una forma conjugada y coloreada m3s altamente polarizada cuando se hacen reaccionar con un material sensibilizante 3cido. Una clase de crom3genos particularmente preferida incluye compuestos del tipo de ftalida, tales como la lactona del violeta cristal, que es 3,3-bis-(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida, y la lactona del verde malaquita, que es 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)ftalida. Otros materiales crom3genos derivados de ftalidas in-

407662

25 0

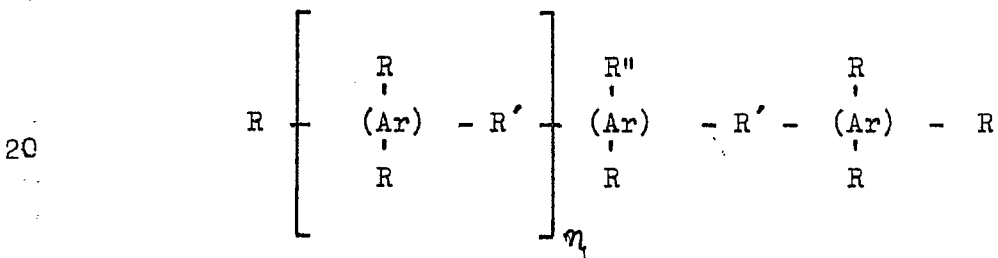


cluyen la 3,3-bis(p-m-dipropilaminofenil)ftalida, la 3,3-bis(p-metilaminofenil)ftalida, las 3-(fenil)-3-(indol-3-il)ftalidas tales como la 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il)ftalida, las 3,3-bis-(fenilindol-3-il)ftalidas tales como la 3,3-bis(1,2-dimetilindol-3-il)ftalida, las 3-(fenil)-3-(heterociclo sustituido)ftalidas tales como la 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1-metilpirr-2-il)-6-dimetilaminoftalida, las ftalidas sustituidas por indol y carbazol tales como la 3,3-bis(1,2-dimetilindol-3-il)-5-dimetilaminoftalida y la 3,3-bis(9-etilcarbazol-3-il)-5-dimetilaminoftalida, y las indol-ftalidas sustituidas tales como la 3-(1,2-dimetilindol-3-il)-3-(2-metilindol-3-il)ftalida.

Otros compuestos colorantes cromógenos útiles también en la práctica de esta invención incluyen las piromelitidas sustituidas por indol, tales como la 3,5-bis-(p-dietilaminofenil)-3,5-bis-(1,2-dimetilindol-3-il)piromelitida, la 3,7-bis-(p-dietilaminofenil)-3,7-bis-(1,2-dimetilindol-3-il)piromelitida, la 3,3,7,7-tetraquis-(1,2-dimetilindol-3-il)piromelitida, y la 3,3,5,5-tetraquis-(1,2-dimetilindol-3-il)piromelitida; y las leucauraminas y leucauraminas sustituidas, tales como la p-xilil-leucauramina y la fenil-leucauramina. También se incluyen la ortohidroxibenzoacetofenona, la 2,4-bis [p-(p-dimetilaminofenil)azo]anilino 7-6-hidroxi-triazina simétrica, los N,3,3-trimetilindolinobenzoespiranos, y los N,3,3-trimetilindolino-beta-naftoes piropiranos.

Puede emplearse un agente colorante auxiliar con los cromógenos anteriores, para dar resistencia al apagamiento del color cuando este apagamiento constituye un problema. Muchos compuestos de ftalida, tales como la lactona del violeta cristal por ejemplo, se caracterizan por una rápida formación del color, con una tendencia normal a apagarse en el curso del tiempo. Un agente colorante auxiliar adecuado es el azul de metileno benzoil-leuco, que se oxida cuando se deja en libertad sobre el papel, formando lentamente un color azul permanente. La combinación de un cromógeno de ftalida y este agente colorante auxiliar incoloro y oxidable da una composición que tiene, conjuntamente, una formación rápida de color y resistencia al apagamiento del color.

Los disolventes de esta invención son compuestos de diarilo y triarilo con puentes de alcoholeno, y mezclas de estos compuestos, representados por la estructura



donde cada Ar es un radical arilo de C<sub>6-18</sub> o radical arilo sustituido por halógeno en el que el halógeno es cloro o bromo, n es 0 ó 1, cada R' es un alcoholilo lineal o ramificado de C<sub>1-12</sub> o

407662

250



alcoholo de  $C_{1-12}$  sustituido por arilo, y pueden ser iguales o diferentes;  $R''$  y cada uno de los  $R$  es un hidrógeno o radical alcoholo de  $C_{1-6}$  y pueden ser iguales o diferentes, y cuando  $n$  es 0 y  $R''$  es un alcoholo en posición orto con respecto a  $R'$  sobre el núcleo  $Ar$ , entonces  $R'$ ,  $R''$  y  $Ar$  pueden formar conjuntamente una estructura cíclica de 4 a 6 átomos de carbono.

Son ejemplos típicos de radicales  $Ar$  el fenilo, bifenilo, terfenilo, ciclohexilfenilo, ciclohexilbifenilo, mono- y policlorobifenilo, mono- y policloroterfenilo, mono- y polibromobifenilo, mono- y polibromoterfenilo, naftaleno, mono- y policlcloronaftaleno, y tetrahidronaftaleno.

Los ejemplos de compuestos en los que  $n$  es 0,  $R''$  y cada uno de los  $R$  es hidrógeno y  $R'$  es alcoholo o alcoholo sustituido por arilo, incluyen el dibencilo, bencil-bifenilo, bencil-terfenilo, bencil-ciclohexilfenilo, bencil-ciclohexilbifenilo, difenil-metano, difenil-etano, difenil-propano, difenil-butano, difenil-pentano, difenil-hexano, 2,4-difenil-2-metil-pentano, 2,4-difenil-2-metil-penteno-1 y penteno-2, 2,4,6-trifenil-2,4-dimetil-heptano, 2,4,6-trifenil-2,4-dimetil-hepteno-1, monobencil-naftaleno, bencil-tetrahidronaftaleno, y sus mezclas.

Los ejemplos de compuestos en los que  $n$  es 0,  $R''$  y cada uno de los  $R$  es hidrógeno o un radical alcoholo de  $C_{1-4}$ ,  $R'$  es alcoholo de  $C_{1-12}$  o alcoholo sustituido por arilo, y  $Ar$  es un arilo de  $C_{6-18}$  o arilo sustituido por halógeno incluyen

407662

25



el monobencil-tolueno, monobencil-xileno, 1-etilfenil-1-fenil-  
 -etano, 1-dimetilfenil-1-fenil-etano, 1-etilfenil-1-ciclohexil  
 fenil-etano, 1-etilfenil-1-ciclohexilbifenil-etano, 1,1-dito  
 luil-etano, 1,1-dixilil-etano, 1-fenil-1-xilil-etano, 1-fenil-  
 5 -1-toluil-etano, monobencil-etil-benceno, monobencil-cumeno,  
 monoisopropil-difenil-metano, monoisobutil-difenil-metano,  
 1,3,3-trimetil-1-clorofenil-indano, fenil-2-clorofenil-metano,  
 fenil-2,5-diclorofenil-metano, 2,4-di(4-clorofenil)-2-metil-  
 -penteno-1, 4-bencil-2'-clorobifenilo, y sus mezclas.

10 Los ejemplos de compuestos en los que  $n$  es 1,  $R''$  y  
 cada uno de los  $R$  es hidrógeno o alcoholo de 1 a 6 átomos de  
 carbono, y  $R'$  es alcoholo de  $C_{1-12}$  o alcoholo sustituido por  
 arilo, incluyen el dibencil-tolueno, dibencil-xileno, diben  
 cil-cumeno, dibencil-etil-benceno, bis(alfa-metilbencil)xile  
 15 no, bis(alfa-metil-3-etilbencil)xileno, dibencil-naftaleno,  
 dibencil-tetrahidronaftaleno, bis(dimetilbencil)-benceno, y  
 sus mezclas.

Los ejemplos de compuestos en los que  $n$  es 0 y  $R''$   
 está en posición orto con respecto a  $R'$  sobre el núcleo de  
 20 Ar, y  $R''$ ,  $R'$  y Ar forman conjuntamente una estructura cícli  
 ca, incluyen el 1,3,3 -trimetil-1-fenil-indano, sus deriva  
 dos monoclorados y diclorados, y sus mezclas.

Una clase particularmente preferida de compuestos  
 incluidos en lo anterior son los compuestos de bencil y diben  
 25 cil-arilo, tales como el dibencilo, bencilbenceno, benciltolue

407662



no, bencilxileno, compuestos de (alfa-alcoholo de  $C_{1-4}$ -ben-  
cil)arilo, tales como el alfa-metilbenciltolueno y alfa-me-  
tilbencilxileno, compuestos de bis(alfa- alcoholo de  $C_{1-4}$ -  
-bencil)arilo, tales como el bis(alfa-metilbencil)tolueno,  
5 bis(alfa-metilbencil)xileno, bis(alfa-metilbencil)benceno,  
y bis(alfa-metilbencil)etilbenceno, compuestos de bis(alfa-  
-alcoholo de  $C_{1-4}$ -alcoholo de  $C_{1-4}$ -bencil)arilo, tales como  
el bis(alfa-metil-3-etilbencil)xileno, y sus mezclas. Muchos  
de los compuestos de esta clase son materiales de bajo coste  
10 y fácilmente obtenibles, derivados de reacciones de alcohili-  
lación de estireno. Las mezclas de compuestos de bencil- y  
dibencil-arilo con otras composiciones disolventes compendi-  
das en el objeto de esta invención, tal como el 2,4-difenil-  
-2-metil-penteno, son también composiciones particularmente  
15 preferidas que dan un rendimiento particularmente bueno jun-  
to con los sistemas convencionales de registro sensibles a la  
presión. Son composiciones disolventes particularmente prefe-  
ridas las que comprenden desde aproximadamente 10 a 50 por  
ciento en peso de 2,4-difenil-2-metil-penteno y hasta aproxi-  
20 madamente 90 por ciento en peso de un derivado de bencilo o  
dibencilo, tal como mono- o dibencil-tolueno y sus mezclas, o  
mono- ó dibencil-xileno y sus mezclas, o mono- ó dibencil-  
-etil-benceno y sus mezclas, ó mono- ó dibencil-cumeno y sus  
mezclas.

25 Los disolventes de esta invención son útiles tam-



bién en mezclas con otro u otros disolventes o diluyentes que son compuestos distintos de los disolventes de esta invención. En particular, los disolventes de esta invención pueden ser mezclados, por ejemplo, con desde 0 a aproximadamente 3 partes de un diluyente por cada parte de disolvente, siendo el diluyente un aceite mineral o vegetal, tal como queroseno, aceite de parafina, disolventes de origen mineral (spirits), aceite de ricino, aceite de pezuñas, aceite de esperma, aceite de tocino, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de coco o aceite de colza, o un disolvente orgánico tal como una nafta aromática o un alcohol-benceno. Estos diluyentes actúan alterando las propiedades físicas del disolvente, tales como la viscosidad y la presión de vapor, según se desee por consideraciones de manejo o de tratamiento. En algunos casos, en los que el compuesto disolvente de esta invención solidifica, cristaliza o se hace altamente viscoso a las temperaturas de trabajo, el diluyente puede servir como disolvente secundario para estos compuestos. Los diluyentes pueden servir también para reducir el coste total de disolventes del sistema y para aumentar, en algunos casos, el rendimiento del disolvente, particularmente con respecto al apagamiento o corrimiento de la impresión.

Los disolventes pueden contener también ciertos aditivos destinados específicamente a alterar o controlar las propiedades finales del fluido, como por ejemplo agentes de

407662



control de la viscosidad, agentes de control de la presión de vapor, reductores del punto de solidificación, agentes enmascarantes del olor, antioxidantes, colorantes coloreados, y similares.

5 El material cromógeno es preferiblemente disuelto en un disolvente adecuado para formar un líquido marcador que es reactivo con el material co-reactivo sólido ácido. El material ácido puede ser cualquier compuesto comprendido en la definición de un ácido de Lewis, es decir un aceptor de  
10 electrones con respecto al cromógeno, que activa la polarización del cromógeno a una forma coloreada. El material ácido sólido sirve también como adsorbente del fluido marcador para recibir la imagen transferida. Los materiales ácidos usados comúnmente incluyen las arcillas ácidas y los materiales  
15 polímeros orgánicos ácidos, tales como los polímeros fenólicos, polímeros de fenol-acetileno, resinas de ácido maleico-colofonia, copolímeros parcial o totalmente hidrolizados de estireno-anhídrido maleico y copolímeros parcial o totalmente hidrolizados de etileno-anhídrido maleico, carboxi-polimetileno y metil-vinil-éter total o parcialmente hidrolizado, copolímero de anhídrido maleico, y sus mezclas.  
20

El efecto de varios disolventes en la velocidad y grado de formación de color fue determinado en un procedimiento de laboratorio, que consistía en preparar una disolución, que comprendía fluido marcador, de cromógeno en el disolvente  
25



a ensayar, aplicar el fluido a un papel receptor recubierto con un material co-reactivo de arcilla o resina, y medir el grado y la velocidad de formación de color con un aparato me didor de reflectancia.

5                    En los ejemplos siguientes fue preparado un fluido marcador patrón disolviendo 0,5 gramos de lactona de violeta cristal (LVC) en 10 gramos de disolvente, con agitación y ca lentamiento a 100-120°C si es necesario para conseguir la di solución. La disolución fue enfriada a temperatura ambiente, sembrada con unos cristales del cromógeno, y se dejó reposar  
10 durante varios días, con sacudidas ocasionales para asegurar se de que la disolución no estaba sobresaturada.

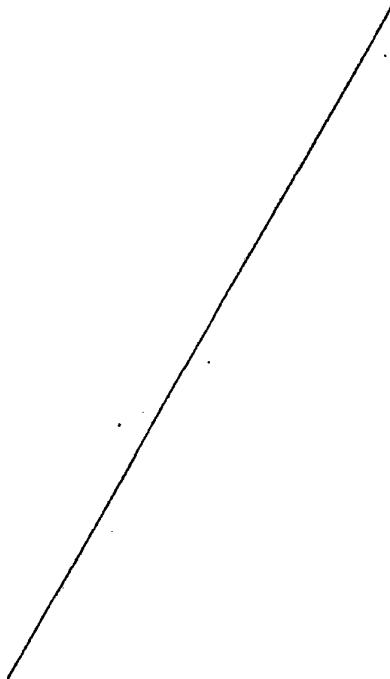
                  El ensayo de formación de color consistía en extender en forma de capa una gota del fluido marcador, por medio  
15 de un cuentagotas de medicinas, de un lado a otro de una tira, de 3,17 cm de anchura, de papel receptor recubierto de arcilla o de papel receptor recubierto de resina. Se puso en marcha un cronómetro, y por medio de una cuchilla de afeitar la gota fue extendida a lo largo de la tira de papel. Cinco segundos des-  
20 pués del recubrimiento, y a intervalos posteriores previamente determinados, se midió la reflectancia del papel con un me didor de reflexión Photovolt. El aparato fue calibrado para que registrase 100% de reflectancia sobre el papel particular sometido a ensayo cuando estaba humedecido con disolvente só-  
25 lo y con un soporte de porcelana blanca normalizada. Las de-

407662



terminaciones de reflectancia finales sobre el papel marca  
do y seco se hicieron después de 24 horas, con el aparato  
calibrado para registrar 100% de reflectancia sobre papel  
seco no manchado. El grado de formación de color, indica-  
do como "tanto por ciento de color" fue calculado como 100  
5 menos la reflectancia; así, cuanto mayor es el valor del  
tanto por ciento de color, más oscuro es el color formado.

Los resultados de ensayos de evaluación de compo-  
siciones disolventes representativas se muestran en la Ta-  
10 bla I, e ilustran el rendimiento generalmente superior obte-  
nido con los disolventes de esta invención. Los materiales  
específicos presentados en la tabla son solamente con fines  
de ilustración, y la presente invención no está limitada a  
los mismos.



40766

407662

2



TA BIA I

Composición disolvente	Tiempo para alcanzar el % del color máximo, segundos			% de formación de color en el tiempo X		
	30%	40%	50%	10 seg.	30 seg.	60 seg.
5	1. Mezclas de bencil-bifenilo					
	a. 50% de monobencil-bifenilo 50% de queroseno	-	< 7	10	-	-
	b. 67% de monobencil-bifenilo 33% de queroseno	-	7	25	-	-
	c. 50% de monobencil-bifenilo 50% de dodecil-benceno	-	< 7	15	60	64
10	d. 50% de bencil-bifenilo líquido (1) 50% de queroseno	20	35	60	-	-
	e. 33% de bencil-bifenilo líquido 67% de dodecil-benceno	45	80	140	-	-
	f. 50% de bencil-bifenilo líquido 50% de dodecil-benceno	27	50	110	-	-
15	g. 100% de bencil-bifenilo líquido	-	6	45	-	-
	h. 50% de bencil-bifenilo líquido 50% de ftalato de di(C <sub>7-11</sub> alcoholo)	-	6	10	120	68
	i. 50% de bencil-bifenilo líquido 50% de aceite de maiz	-	< 5	15	-	-
20	2. a. 100% de dibencil-tolueno	18	30	100	-	55
	b. 50% de dibencil-tolueno 50% de dodecil-benceno	-	-	< 5	25	65
	3. 1,3,3-trimetil-1-fenil-indano	9	15	70	-	44
	a. 50% de indano 50% de monoisopropil-bifenilo	16	24	54	60	62
25	b. 50% de indano 50% de dodecil-benceno	32	64	-	-	58

40766

<u>Composición disolvente</u>		<u>TA BLA I</u>			
		Tiempo para al zar el % del c maximo, segund			
		<u>Tipo de papel</u>	<u>30%</u>	<u>40%</u>	<u>50%</u>
5	1. Mezclas de bencil-bifenilo				
	a. 50% de monobencil-bifenilo 50% de queroseno	resina	-	<7	10
	b. 67% de monobencil-bifenilo 33% de queroseno	resina	-	7	25
	c. 50% de monobencil-bifenilo 50% de dodecil-benceno	resina	-	<7	15
10	d. 50% de bencil-bifenilo líquido (1) 50% de queroseno	resina	20	35	60
	e. 33% de bencil-bifenilo líquido 67% de dodecil-benceno	resina	45	80	140
	f. 50% de bencil-bifenilo líquido 50% de dodecil-benceno	resina	27	50	110
15	g. 100% de bencil-bifenilo líquido	arcilla	-	6	45
	h. 50% de bencil-bifenilo líquido 50% de ftalato de di(C <sub>7-11</sub> alcoholo)	arcilla	-	6	10
	i. 50% de bencil-bifenilo líquido 50% de aceite de maíz	resina	-	<5	15
	2. a. 100% de dibencil-tolueno	resina	18	30	100
20	b. 50% de dibencil-tolueno 50% de dodecil-benceno	resina	-	-	<5
			9	15	70
	3. 1,3,3-trimetil-1-fenil-indano				
	a. 50% de indano 50% de monoisopropil-bifenilo	resina	16	24	54
25	b. 50% de indano 50% de dodecil-benceno	resina	32	64	-

407662<sup>25</sup>



TA BIA I

de l	Tiempo para alcanzar el % del color maximo, segundos				% de formacion de color en el tiempo X				
	30%	40%	50%	60%	10 seg.	30 seg.	60 seg.	1 h.	24 h.
na	-	<7	10	-	50	58	59	60	62
na	-	7	25	-	45	51	-	-	58
na	-	<7	15	60	46	52	54	60	64
na	20	35	60	-	24	37	50	62	62
na	45	80	140	-	19	26	35	62	63
na	27	50	110	-	21	32	43	62	63
lla	-	6	45	-	43	48	51	63	66
lla	-	6	10	120	50	55	58	67	68
na	-	<5	15	-	49	52	53	58	59
na	18	30	100	-	20	40	47	58	55
na	-	-	<5	25	57	60	61	62	65
na	9	15	70	-	32	46	49	56	44
na	16	24	54	60	21	43	51	60	62
na	32	64	-	-	15	29	39	55	58

407662



25

TABLA I (Continuación)

Composición disolvente	Tiempo para alcanzar el % del color máximo, segundos			% de formación de color en el tiempo X					
	30%	40%	50%	10 seg.	30 seg.	60 seg.	24 h.		
5	c. 50% de indano 50% de queroseno	38	-	-	17	28	32	39	41
	d. 50% de monocloro-indano 50% de queroseno	90	-	-	16	20	26	60	64
	e. 50% de dicloro-indano 50% de queroseno	80	-	-	20	22	28	62	60
10	4. 2,4-difenil-2-metil-pentano								
	a. 100% de pentano	15	25	60	-	23	43	51	61
	b. 50% de pentano 50% de dodecil-benceno	9	18	-	-	31	44	46	52
	c. 75% de pentano 25% de nafta aromática (2)	<5	7	13	100	47	56	59	-
15	d. 75% de pentano 12,5% de dodecil-benceno 12,5% de queroseno	6	12	35	-	36	48	52	53
	5. 2,4-difenil-2-metil-pentano								
	a. 100% de pentano	22	43	90	-	23	28	45	63
	b. 50% de pentano 50% de queroseno	43	100	-	-	21	27	33	66
20	c. 50% de pentano 50% de compuesto 3(e)	60	120	-	-	19	22	29	59
	d. 50% de pentano 50% de compuesto 3(a)	19	32	80	-	20	39	48	61
	6. 1-dimetilfenil-1-fenil-etano	11	19	70	-	28	45	49	62
	7. monobencil-xileno	6	15	-	-	36	44	45	56

407662

TABLA I (Continuacion)

Composición disolvente	Tipo de papel	Tiempo para alzar el % del máximo, según			
		30%	40%	50%	
5	c. 50% de indano 50% de queroseno	resina	38	-	-
	d. 50% de monoclora-indano 50% de queroseno	resina	90	-	-
	e. 50% de dicloro-indano 50% de queroseno	resina	80	-	-
10	4. 2,4-difenil-2-metil-pentano				
	a. 100% de pentano	resina	15	25	(
	b. 50% de pentano 50% de dodecil-benceno	resina	9	18	-
	c. 75% de pentano 25% de nafta aromática (2)	resina	<5	7	
15	d. 75% de pentano 12,5% de dodecil-benceno 12,5% de queroseno	resina	6	12	
	5. 2,4-difenil-2-metil-penteno				
	a. 100% de penteno	resina	22	43	!
	b. 50% de penteno 50% de queroseno	resina	43	100	
20	c. 50% de penteno 50% de compuesto 3(e)	resina	60	120	
	d. 50% de penteno 50% de compuesto 3(d)	resina	19	32	
	6. 1-dimetilfenil-1-fenil-etano	resina	11	19	
25	7. monobencil-xileno	resina	6	15	

407662

25 00 1972

(Continuacion)

Tiempo para alcan-  
zar el % del color  
maximo, segundos

% de formación de color  
en el tiempo X

<u>30%</u>	<u>40%</u>	<u>50%</u>	<u>60%</u>	<u>10 seg.</u>	<u>30 seg.</u>	<u>60 seg.</u>	<u>1 h.</u>	<u>24 h.</u>
38	-	-	-	17	28	32	39	41
90	-	-	-	16	20	26	60	64
80	-	-	-	20	22	28	62	60
15	25	60	-	23	43	51	61	-
9	18	-	-	31	44	46	52	-
<5	7	13	100	47	56	59	-	54
6	12	35	-	36	48	52	56	53
22	43	90	-	23	28	45	57	63
43	100	-	-	21	27	33	63	66
60	120	-	-	19	22	29	58	59
19	32	80	-	20	39	48	61	60
11	19	70	-	28	45	49	57	62
6	15	-	-	36	44	45	46	56

407662



407662

TABLA I (Continuación)

Composición disolvente	Tiempo para alcanzar el % del color máximo, segundos				% de formación de color en el tiempo X					
	30%	40%	50%	60%	10 seg.	30 seg.	60 seg.	1 h.	24 h.	
5	resina	12	25	-	-	25	42	46	51	52
	8. monobencil-naftaleno									
	9. a) disolución saturada de dibencilo en dodecil-benceno	5	-	-	-	33	37	38	40	49
	b. 50% de dibencilo 50% de dodecil-benceno	<5	5	60	-	41	44	45	50	55
10	10.a. 100% de difenil-metano	5	-	-	-	31	33	34	40	42
	b. 50% de difenil-metano 50% de aceite de oliva	10	-	-	-	30	37	38	40	43
	c. 100% de difenil-metano	<5	5	-	-	44	45	46	46	29
	d. 50% de difenil-metano 50% de aceite de oliva	<5	5	30	-	48	50	51	54	52
15	En los ensayos siguientes se empleó una concentración de 3% de LVC en disolvente.									
	11. Bencil-arilos									
	a. 100% de monobencil-tolueno	-	<5	-	-	45	47	47	49	59
20	b. 100% de dibencil-tolueno	40	-	-	-	12	25	34	47	53
	c. 75% de dibencil-tolueno 25% de queroseno	20	90	-	-	17	35	39	44	51
	d. 100% de monobencil-xileno	<5	12	-	-	39	44	45	48	59
	e. 100% de monobencil-naftaleno (incluye aproximadamente 1,4% de naftaleno)	15	55	-	-	25	36	40	46	42
25	f. 75% de monobencil-naftaleno									

# 407662

<u>Composición disolvente</u>		<u>TABLA I (Continuación)</u>		
		<u>Tiempo para a- zar el % del máximo, según</u>		
	<u>Tipo de papel</u>	<u>30%</u>	<u>40%</u>	<u>5</u>
5	8. monobencil-naftaleno	resina	12	25
	9. a. disolución saturada de dibencilo en dodecil-benceno	resina	5	-
	b. 50% de dibencilo 50% de dodecil-benceno	arcilla	<5	5
10	10.a. 100% de difenil-metano	resina	5	-
	b. 50% de difenil-metano 50% de aceite de oliva	resina	10	-
	c. 100% de difenil-metano	arcilla	<5	5
	d. 50% de difenil-metano 50% de aceite de oliva	arcilla	<5	5
15	En los ensayos siguientes se em- pleó una concentración de 3% de LVC en disolvente.			
	11. Bencil-arilos			
	a. 100% de monobencil-tolueno	resina	5	<5
	b. 100% de dibencil-tolueno	resina	40	-
20	c. 75% de dibencil-tolueno 25% de queroseno	resina	20	90
	d. 100% de monobencil-xileno	resina	<5	12
	e. 100% de monobencil-naftaleno (incluye aproximadamente 1,4% de naftaleno)	resina	15	55
25	f. 75% de monobencil-naftaleno			

TU 1 0 0

230



(Continuación)

Tiempo para alcanzar el % del color maximo, segundos

% de formación de color en el tiempo X

<u>30%</u>	<u>40%</u>	<u>50%</u>	<u>60%</u>	<u>10 seg.</u>	<u>30 seg.</u>	<u>60 seg.</u>	<u>1 h.</u>	<u>24 h.</u>
12	25	-	-	25	42	46	51	52
5	-	-	-	33	37	38	40	49
<5	5	60	-	41	44	45	50	55
5	-	-	-	31	33	34	40	42
10	-	-	-	30	37	38	40	43
<5	5	-	-	44	45	46	46	29
<5	5	30	-	48	50	51	54	52
-	<5	-	-	45	47	47	49	59
40	-	-	-	12	25	34	47	53
20	90	-	-	17	35	39	44	51
<5	12	-	-	39	44	45	48	59
15	55	-	-	25	36	40	46	42

407662

407662

25



TABLA I (Continuación)

Composición disolvente	Tipo de papel	Tiempo para alcanzar el % del color máximo, segundos			% de formación de color en el tiempo X						
		30%	40%	50%	60%	10 seg.	30 seg.	60 seg.	1 h.	24 h.	
5	25% de queroseno g. 100% de benciltetrahidronaftaleno h. 75% de benciltetrahidronaftaleno 25% de queroseno	resina	6	11	-	-	38	45	47	49	47
		resina	15	45	-	-	22	36	41	47	52
		resina	7	20	-	-	35	43	46	48	56
10	12. Bencil-alcohol-arilos a. 100% de monobenciletil-benceno b. 75% de monobenciletil-benceno 25% de queroseno c. 100% de dibenciletil-benceno d. 75% de dibencil-etil-benceno 25% de queroseno	resina	-	<5	-	-	47	49	49	49	62
		resina	<5	5	-	-	42	45	45	46	56
		resina	45	-	-	-	10	23	33	48	56
		resina	17	35	-	-	18	39	43	49	55
15	13. Aril-alcenos a. 100% de 1,1-ditolil-etano b. 75% de 1,1-ditolil-etano 25% de queroseno c. 100% de 1,1-dixilil-etano d. 75% de 1,1-dixilil-etano 25% de queroseno	resina	14	35	-	-	25	38	42	47	59
		resina	12	90	-	-	29	36	39	39	52
		resina	10	-	-	-	2	5	6	38	57
		resina	90	-	-	-	8	18	27	35	45
20	14. Testigos. Disolventes de la técnica anterior a. bifenilo clorado (42% de Cl) b. 50% de bifenilo clorado 50% de queroseno	resina	32	90	-	-	13	29	38	50	55
		resina	11	20	-	-	28	43	46	49	54
25	15. Testigos. Diluyentes a. dodecil-benceno	resina	>3	-	-	-	6	10	13	-	9

407662

<u>Composición disolvente</u>		<u>Tipo de papel</u>	<u>Tiempo para hacer el % del maximo, segun</u>		
			<u>30%</u>	<u>40%</u>	<u>50%</u>
5	25% de queroseno	resina	6	11	-
	g. 100% de benciltetrahidronaftaleno	resina	15	45	-
	h. 75% de benciltetrahidronaftaleno 25% de queroseno	resina	7	20	-
12. Bencil-alcohol-arilos					
10	a. 100% de monobenciletil-benceno	resina	-	<5	-
	b. 75% de monobenciletil-benceno 25% de queroseno	resina	<5	5	-
	c. 100% de dibenciletil-benceno	resina	45	-	-
	d. 75% de dibencil-etil-benceno 25% de queroseno	resina	17	35	-
13. Aril-alcanos					
15	a. 100% de 1,1-ditolil-etano	resina	14	35	-
	b. 75% de 1,1-ditolil-etano 25% de queroseno	resina	12	90	-
	c. 100% de 1,1-dixilil-etano	resina	10 min.	-	-
	d. 75% de 1,1-dixilil-etano 25% de queroseno	resina	90	-	-
20	14. Testigos. Disolventes de la técnica anterior				
	a. bifenilo clorado (42% de Cl)	resina	32	90	-
	b. 50% de bifenilo clorado 50% de queroseno	resina	11	20	-
25	15. Testigos. Diluyentes				
	a. dodecil-benceno	resina	>3 min.	-	-

407662

25 C



## I (Continuación)

	Tiempo para alcanzar el % del color máximo, segundos				% de formación de color en el tiempo X				
	30%	40%	50%	60%	10 seg.	30 seg.	60 seg.	1 h.	24 h.
6	11	-	-	-	38	45	47	49	47
15	45	-	-	-	22	36	41	47	52
7	20	-	-	-	35	43	46	48	56
-	<5	-	-	-	47	49	49	49	62
<5	5	-	-	-	42	45	45	46	56
45	-	-	-	-	10	23	33	48	56
17	35	-	-	-	18	39	43	49	55
14	35	-	-	-	25	38	42	47	59
12	90	-	-	-	29	36	39	39	52
10 min.	-	-	-	-	2	5	6	38	57
90	-	-	-	-	8	18	27	35	45
32	90	-	-	-	13	29	38	50	55
11	20	-	-	-	28	43	46	49	54
>3 min.	-	-	-	-	6	10	13	-	9

407662

407662 25 1972

TABLA I

Composición disolvente

- 5 b. nafta-aromática (2)
- c. queroseno
- d. aceite de oliva
- e. aceite de oliva
- f. aceite de maíz

10

(1) 70/30 de mono/dibencil-bifenilo

(2) 50/50 de parafinas de C<sub>12</sub>/alcoholo de C<sub>8-10</sub>-benceno

(Continuación)

tiempo para alcan- zar el % del color maximo, segundos	% de formación de color en el tiempo X			
	30%	40%	50%	60%
20	-	-	-	-
>3 min.	-	-	-	-
27	-	-	-	-

- tipo de  
papel
- resina
- resina
- resina
- arcilla
- resina

No hay formación importante de color

No hay formación importante de color

407662

TABLA I

(Continuaci

Tiempo para  
zar el % de  
máximo, seg

<u>Composición disolvente</u>		<u>Tipo de papel</u>	<u>30%</u>	<u>40%</u>
5	b. nafta-aromática (2)	resina	20	-
	c. queroseno	resina	>3 min.	-
	d. aceite de oliva	resina		No ha
	e. aceite de oliva	arcilla	27	-
	f. aceite de maíz	resina		No ha

10

(1) 70/30 de mono/dibencil-bifenilo

(2) 50/50 de parafinas de C<sub>12</sub>/alcoholo de  
C<sub>8-10</sub>-benceno

18.10.72.

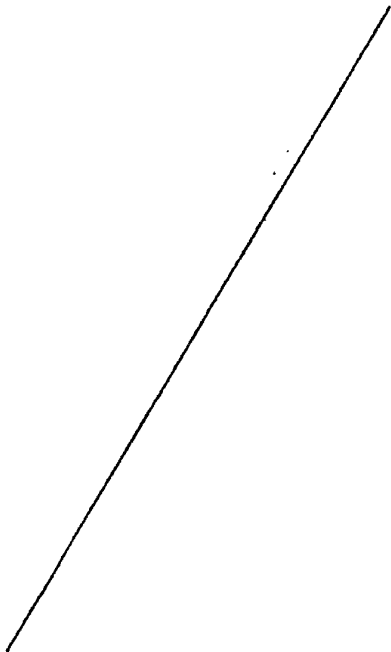
407662

25



(Continuación)

Tiempo para alcanzar el % del color máximo, segundos				% de formación de color en el tiempo X				
				10 seg.	30 seg.	60 seg.	1 h.	24 h.
30%	40%	50%	60%					
20	-	-	-	26	32	34	-	43
>3 min.	-	-	-	1	3	4	7	8
No hay formación importante de color								
27	-	-	-	27	31	32	36	38
No hay formación importante de color								



407662

25 OCT 1972



Los datos de la Tabla I ilustran que los compuestos de esta invención, tal como se describen aquí, son, como clase, disolventes particularmente eficaces para materiales cromógenos, y útiles para preparar materiales de registro sensibles a la presión. Específicamente, estos compuestos favorecen una alta velocidad de formación de color, una buena intensidad u oscuridad de color, y buena resistencia al apagamiento del color, como se demuestra por la intensidad de color que queda después de 24 horas de exposición a luz incidente.

Los compuestos de esta invención pueden ser combinados ventajosamente, en muchos casos, con un diluyente o disolvente que no es un compuesto aromático con puentes de alcoholeno. Estas combinaciones pueden preferirse para optimizar propiedades físicas del disolvente, tales como la viscosidad, punto de fusión o volatilidad, y para facilitar con ello el uso del disolvente en la preparación del material de registro sensible a la presión. En tales disolventes en combinación, el compuesto de diarilo o triarilo con puentes de alcoholeno es el disolvente primario, y el material mezclado con él es el disolvente secundario. Se evaluaron disolventes secundarios típicos y representativos como únicas composiciones disolventes, obteniéndose los resultados que se muestran en la Composición disolvente 15 en la Tabla I. Es evidente de estos datos que los disolventes

407662

25



secundarios no tienen utilidad práctica sólo como disolventes individuales, y que los excelentes resultados obtenidos con las combinaciones de disolvente primario-secundario se deben principalmente a la presencia del material disolvente primario,  
5 aun cuando el rendimiento del disolvente primario puede mejorarse en algunos casos por la presencia del disolvente secundario.

El bifenilo clorado que tiene aproximadamente 42% de cloro es un disolvente comercial de colorantes admitidos generalmente, que puede ser usado sólo o en combinación con un diluyente tal como queroseno. El rendimiento de estos materiales es ilustrado por medio de los datos presentados en la Composición disolvente 14 de la Tabla I. Una comparación de estos datos con los resultados obtenidos para disolventes en que se emplean los compuestos de la presente invención muestra que los  
10 compuestos de arilo con puentes de alcoholeno son, en la mayoría de los casos, iguales o mejores que el bifenilo clorado en cuanto a rendimiento general.

Aunque una realización preferida de esta invención comprende un sistema de dos láminas en el que el material receptor ácido está aplicado a una de la láminas, y un fluido marcador que comprende un cromógeno y un disolvente está aplicado sobre una segunda lámina, siendo desprendido el fluido marcador sobre el material ácido por aplicación de presión,  
20 la invención no se limita solo a tales sistemas. El único re

25 OCT 1972

407662



querimiento esencial de un sistema de registro sensible a la presión es que el cromógeno y el material sensibilizante ácido se mantenga en un estado separado o no reactivo hasta que se aplica presión al sistema, y que por aplicación de presión

5 los nuevos disolventes de esta invención sean desprendidos con el efecto de que el cromógeno y el material ácido se ponen en contacto reactivo. Así, es posible disponer el cromógeno y el material ácido presentes en un estado seco y no reactivo sobre un vehículo común, y tener el disolvente sólo

10 lo sobre una lámina distinta, después de lo cual la aplicación de presión haría desprenderse el disolvente sobre la mezcla de cromógeno-material ácido y favorecería la reacción localizada y la formación de color. Evidentemente, pueden imaginarse otras muchas disposiciones, configuraciones y relaciones del disolvente y los materiales formadores de la

15 marca, con respecto a su encapsulación y situación sobre las láminas o bandas continuas de soporte, y tales disposiciones están comprendidas en el objeto de la presente invención. Es posible, por ejemplo, recubrir un papel o miembro único de soporte con todos los componentes de este sistema, para formar una sólo unidad completa e independiente, que puede ser marcada por el movimiento de un punzón u otro medio de aplicación de presión sobre la superficie del papel. Estos papeles son particularmente útiles para uso en instrumentos de

20 registro sin tinta.

25

407662

25



Así pues, la presente invención comprende sistemas de papel de registro sensibles a la presión, en los que se utiliza un material cromógeno, un material sensibilizante ácido, y un disolvente que comprende un compuesto de diarilo o triarilo con puentes de alcoholeno, como reactivos esenciales productores de una marca. Para los expertos en la técnica serán evidentes y conocidas muchas variaciones y combinaciones en la aplicación de estos reaccionantes para preparar sistemas de papel de registro sensible a la presión, y dependerán de factores tales como el tipo de material cromógeno seleccionado, la naturaleza del recubrimiento que ha de ser aplicado y su método de aplicación, el número de sustratos de soporte empleados, y la aplicación a que se destine el sistema. Por consiguiente, la presente invención no ha de estar limitada por los detalles específicos presentados en las descripciones y ejemplos anteriores.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 20 de Octubre de 1.971, bajo el Nº 191.053, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

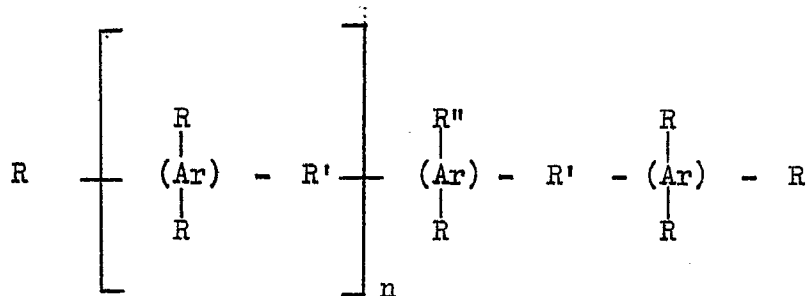
#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se pre



sentan 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:

1ª.- Un método de formar una marca sobre un sus  
 trato por formación de un color a partir de compuestos  
 cromógenos incoloros o sustancialmente incoloros, que com  
 prende poner en contacto dichos compuestos cromógenos con  
 un material aceptor de electrones del tipo ácido de Lewis,  
 en presencia de un disolvente líquido que tiene la estruc-  
 tura



en la que cada Ar es un radical arilo de C<sub>6-18</sub> o radical arilo sustituido por halógeno, en el que el halógeno es cloro o bromo, n es 0 ó 1, cada R' es un alcoholo lineal o ramificado de C<sub>1-12</sub> o alcoholo de C<sub>1-12</sub> sustituido por arilo, y pueden ser iguales o diferentes, R'' y cada R es un hidrógeno o radical alcoholo de C<sub>1-6</sub> y pueden ser igua-  
 les o diferentes, y cuando n es 0 y R'' es un alcoholo en posición orto con respecto a R' sobre el núcleo de Ar, en-  
 tonces R', R'' y Ar pueden formar conjuntamente una estruc-  
 tura cíclica de 4 a 6 átomos de carbono.

407662

14 ABR 1975



2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el material aceptor de electrones del tipo ácido de Lewis está seleccionado del grupo que consta de arici lla ácida y polímeros orgánicos ácidos.

5 3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el material cromógeno comprende un compuesto de ftalida.

10 4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el disolvente líquido se selecciona del grupo que consta de difenil-alcanos, difenil-alcanos sustituidos por alcoholo, difenil-alquenos, difenil-alquenos sustituidos por alcoholo, y sus mezclas.

15 5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el disolvente líquido está seleccionado del grupo que consta de compuestos de mono- y dibencil-arilo de C<sub>6-18</sub> y sus mezclas.

20 6ª.- Un método según la reivindicación 5ª, en el que dicho arilo está seleccionado del grupo que consta de bifenilo, terfenilo, benceno, tolueno, xileno, etil benceno, cumeno y naftaleno.

7ª.- Un método según la reivindicación 5ª, en el que dichos compuestos de mono- y dibencil arilo son mono- y bis(alfa-metilbencil)tolueno.

25 8ª.- Un método según la reivindicación 5ª, en el que dichos compuestos de mono- y dibencil-arilo son

10-4-75

*ME*

407662

14 ABR. 1975



mono- y bis(alfa-metilbencil)xileno.

5 9ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el disolvente líquido comprende: (I) desde aproximadamente 10 a 50 por ciento en peso de 2,4-difenil-2-metil-penteno, y (II) hasta aproximadamente 90 por ciento en peso de un compuesto seleccionado del grupo que consta de compuestos de mono- y dibencil-arilo de C<sub>6-18</sub>, y sus mezclas.

10 10ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el disolvente líquido comprende un alcohol(C<sub>1-6</sub>)-aril-indano.

11ª.- Un método de formar una marca sobre un sustrato por formación de un color.

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

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

Madrid,

P.A.

14 ABR. 1975

Alberto de Mizuburu  
Por Poder  
*[Signature]*

20

*ME*

10-4-75  
jui