

P.- 58.091

- 43-21-4113A SP

**429624**

MEMORIA DESCRIPTIVA

Invent. Cl.:	B 41 M ; G 07 c //
	G 03 c

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de MONSANTO COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,  
Missouri 63166, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE HACER MARCAS SOBRE UN SUSTRATO"

(Clase Internacional B41m, G03c)

## FUNDAMENTOS 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 para preparar estos materiales.

### Descripción de la técnica anterior

10 Los materiales convencionales de registro sensibles a la presión comprenden, en combinación, un fluido o colorante marcador y un correaccionante sólido, que se depositan en forma de recubrimientos sustancialmente continuos sobre una hoja portadora de colorante y una hoja receptora de colorante, y que están separados por una barra física que se elimina por aplicación de presión. Uno de estos materiales de registro comprende un primer material en hoja que contiene un recubrimiento sustancialmente continuo de cápsulas que pueden romperse por presión, que contienen como fluido marcador una disolución de material cromógeno en un disolvente, y un segundo material en hoja que contiene, en oposición a las cápsulas de la primera hoja, un recubrimiento continuo de un material sensibilizante ácido sólido, que es reactivo con el líquido marcador para formar un producto de reacción coloreado. Las cápsulas que contie-

15

20

25

nen el fluido marcador están en número suficiente y tienen suficiente volumen para producir una configuración de imagen cuando el fluido marcador es expulsado de las cápsulas por la presión aplicada en una configuración de imagen.

5 El fluido marcador contenido en las cápsulas de la primera hoja puede ser cualquiera de entre una variedad de composiciones líquidas, siempre que produzca una marca coloreada cuando se deja entrar en contacto con el correaccionante sólido. Las propiedades generalmente de  
10 seables del fluido marcador son que se encapsule fácilmente por medio de técnicas convencionales, que tenga buena vida de almacenamiento en la forma encapsulada, y que sea estable a temperaturas moderadamente elevadas. También es importante que la marca producida como resultado de la reac-  
15 ción entre el fluido marcador y el correaccionante sólido se desarrolle rápidamente, sea resistente al apagamiento y sea resistente a la exudación o el plumeado como resultado de la acción capilar u otros fenómenos superficiales.

20 Preferiblemente, el fluido marcador es una disolución de un material cromógeno, incoloro o sustancialmente incoloro, y disolvente, que desarrolla un color por contacto y reacción con el correaccionante sólido o material sensibilizante. Tales materiales tienen la ventaja de no manchar las manos, la ropa ni otras superficies  
25 si se derraman accidentalmente sobre las mismas.

Los correaccionantes sólidos o materiales sensibilizantes para tales fluidos marcadores comprenden compuestos ácidos finamente divididos, que también son incoloros o casi incoloros en su forma natural. Los materiales usados corrientemente incluyen polímeros orgánicos y arcillas inorgánicas que se aplican a la superficie del papel en cualquier material aglutinante adecuado para recubrimiento de papel, tal como almidón, caseína, polímero o látex.

El disolvente actúa proporcionando un soporte para el cromógeno y un medio para la reacción entre el cromógeno y el material sensibilizante ácido. Como práctica general, el cromógeno se disuelve en el disolvente para formar una disolución que puede encapsularse y aplicarse en forma de un recubrimiento a una de las superficies del papel de registro. El disolvente ha de ser capaz de mantener el cromógeno en disolución dentro de la cápsula, de llevar el líquido marcador al papel sensibilizado cuando se rompe la cápsula, y de favorecer, o al menos no inhibir, el desarrollo de color con el correaccionante sólido. Además, como es posible la rotura involuntaria de la cápsula si se maneja descuidadamente, el disolvente ha de ser un material inocuo, no perjudicial para la piel, la ropa o el medio circundante.

El disolvente es un factor importante

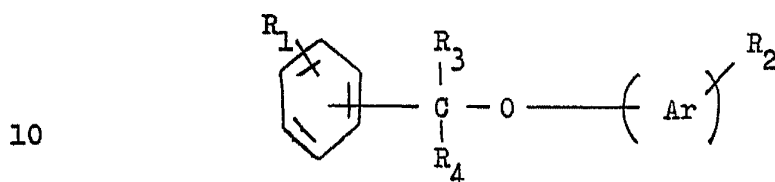
para determinar el rendimiento del material de transferencia del registro en términos de estabilidad del papel frente al calor y al tiempo de almacenamiento, velocidad de desarrollo del color, grado de desarrollo del color, y duración de la imagen. No obstante, en la técnica anterior se ha puesto poca atención al tema de los disolventes, y se ha concentrado, en cambio, en mejoras en los materiales cromógenos y 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, hasta ahora no se ha captado plenamente el potencial completo de los disolventes como contribución positiva al rendimiento del material de transferencia de registro.

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

25

## RESUMEN

Son disolventes perfeccionados para ma  
teriales cromógenos empleados en materiales de registro  
5 sensibles a la presión los éteres bencil-arílicos represen  
tados por la estructura



15 donde Ar es un radical arilo seleccionado del grupo que  
consta de fenilo, toluilo, xilenilo, naftilo y bifenililo;  
R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son, individualmente, hidrógeno o un grupo al-  
cohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y R<sub>2</sub> es hidró-  
geno o de 1 a 4 grupos alcohilo, iguales o distintos,  
siendo no superior a 6 el contenido total de átomos de  
20 carbono de R<sub>2</sub>.

Estos disolventes dan una rápida forma-  
ción de color y una excelente intensidad de color sobre  
hojas receptoras de resina fenólica, con menos olor que  
muchos compuestos de la técnica anterior conocidos para  
25 este uso.

### DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Los sistemas de papel de registro sensible a la presión en los que se emplean disoluciones de colorantes incoloros que comprende cromógenos y los disolventes perfeccionados de la presente invención, pueden prepararse según procedimientos convencionales muy conocidos. En la bibliografía pueden encontrarse descripciones de métodos para preparar tanto el papel portador de colorante como el papel receptor, bien del tipo recubierto de resina o del tipo recubierto de arcilla, y estos métodos no forman parte de la presente invención. Naturalmente, los disolventes aquí descritos pueden sustituir a los disolventes de colorantes convencionales con el fin de producir mejores sistemas de papel de registro según tales procedimientos convencionales.

Los disolventes de la presente invención se emplean preferiblemente en combinación con uno o más materiales cromógenos convencionales diversos de forma normalmente incolora. Una de estas clases de cromógenos comprende compuestos orgánicos aromáticos incoloros de doble enlace, que se convierten en una forma conjugada más altamente polarizada y coloreada cuando reaccionan con un material sensibilizante ácido. Una clase de cromógenos particularmente preferida comprende compuestos del tipo ftali

da, tal como la lactona de violeta de metilo, que es 3,3-bis-(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida, y la lactona verde malaquita, que es 3,3-bis-(p-dimetilaminofenil)ftalida. Otros materiales cromógenos derivados de ftalidas incluyen la 3,3-bis(p-m-dipropilamino-fenil)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-(sustituyente heterocíclico)ftalidas, tales como la 3-(p-dimetilamino-fenil)-3-(1-metilpirr-2-il)-6-dimetilaminoftalida, las ftalidas sustituidas por indol y por 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 ftalidas sustituidas por indol sustituido, tales como la 3-(1,2-dimetilindol-3-il)-3-(2-metilindol-3-il)ftalidas.

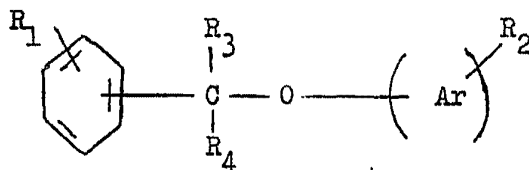
Otros compuestos colorantes cromógenos, útiles también en la práctica de esta invención, incluyen las piromelitidas sustituidas por indol, tales como la 3,5-bis-(p-dietilaminofenil)-3,5-bis(1,2-dimetilindol-3-il)piromelitidas, la 3,7-bis-(p-dietilaminofenil)-3,7-bis-(1,2-dimetilindol-3-il)piromelitida, 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 fenilleucauramina. También se incluyen la ortohidroxibenzoacetofenona, la 2,4-bis- $\left[ \begin{array}{c} \text{p}-(\text{p-dimetilamino-fenilazo})\text{anilina} \end{array} \right]$ -6-hidroxi-triazina simétrica, los  
5 N,3,3-trimetilindolinobenzoespíropiranos, y los N,3,3-trimetilindolino-beta-naftospíropiranos.

Puede emplearse un agente colorante auxiliar con los cromógenos anteriores para dar resistencia al apagamiento del color, si este apagamiento es un problema. Muchos compuestos de ftalida, por ejemplo la lactona violeta de metilo, se caracterizan por un desarrollo rápido de color, con una tendencia normal al apagamiento en el transcurso del tiempo. Un agente colorante auxiliar adecuado es el azul de benzoil-leucometileno, que se oxida cuando queda en libertad sobre el papel, formando lentamente un color azul permanente. La combinación de un cromógeno de ftalida y uno de estos agentes colorantes auxiliares incoloros oxidables proporciona una composición que tiene simultáneamente una rápida formación de color y resistencia al  
10  
15  
20 apagamiento.

Los disolventes de esta invención son éteres bencil-arílicos representados por la estructura:

25



5 donde Ar es un radical arilo seleccionado del grupo que cons-  
 ta de fenilo, toluilo, xilenilo, naftilo y bifenililo;  $R_1$ ,  
 $R_3$  y  $R_4$  son, individualmente, hidrógeno o un grupo alcoholo  
 que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y  $R_2$  es hidrógeno o  
 desde 1 a 4 grupos alcoholo, iguales o diferentes, siendo  
 10 no superior a 6 el contenido total de átomos de carbono de  
 $R_2$ .

Los disolventes de esta invención son  
 éteres bencil arílicos en los que el grupo arilo está sus-  
 tituído por alcoholo. Los disolventes preferidos en la in-  
 15 vención son el éter isopropilfenil-bencílico, éter etilfe-  
 nil-bencílico, éter toluil-bencílico y éter xilenil-bencí-  
 lico. Otros disolventes ilustrativos de la invención, que  
 no han de considerarse en sentido limitativo, son el éter  
 xilenil-bencílico, éter toluil-alfa-metil-bencílico, éter  
 20 toluil-cumílico, éter toluil-2-metil-bencílico, éter toluil  
 -3-metil-bencílico, y, éter toluil-4-metil-bencílico.

En una realización de disolvente de co-  
 lorantes preferida de la presente invención, el grupo  $R_2$   
 de la fórmula estructural comprende uno o más grupos alcohi-  
 25 lo, iguales o diferentes, no siendo superior a 4 el conte-

nido total de átomos de carbono de  $R_2$ .

Sorprendentemente, se ha encontrado que los disolventes de éter dibencílico tienen un desarrollo de color comparativamente lento. Las razones de ésto no se comprenden plenamente.

Los disolventes de esta invención que son líquidos a temperatura ambiente, pueden usarse sólo o en combinación con diluyentes. Los disolventes que son sólidos o semisólidos a temperatura ambiente tienen que usarse necesariamente en combinación con otro material, denominado aquí en adelante diluyente, para dar una mezcla que tenga el grado requerido de carácter líquido para uso en sistemas de papel de registro sensibles a la presión. Para los fines de esta invención, la expresión "diluyente" incluye, tanto los materiales inertes o sustancialmente inertes que son de poco uso práctico sólo como disolventes de colorantes, bien porque tienen poco poder solvatante para el cromógeno, o porque actúan en cierto modo inhibiendo el desarrollo de color, como también algunos materiales más activos, tales como compuestos orgánicos aromáticos, que pueden ser útiles por sí mismos como disolventes de colorantes.

En combinación con los disolventes de esta invención pueden emplearse cualquier tipo de diluyente. Por ejemplo, un disolvente puede mezclarse 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, alcoholes minerales, aceite de ricino, aceite de pezuñas, aceite de cachalote, aceite de manteca de cerdo, aceite de oliva, aceite de glicina, aceite de semilla de algodón, aceite de coco o aceite de colza, o un compuesto arílico orgánico, tales como nafta aromática, alcoholo de  $C_{1-12}$ -benceno, beneno-bifenilo o alcoholo de  $C_{1-16}$ -aril-indano. Estos diluyentes actúan alterando las propiedades físicas del terfenilo, tal como la viscosidad o la presión de vapor, según se desee para su manejo o por consideraciones de tratamiento. Los diluyentes pueden servir también para reducir el coste total del disolvente en el sistema, y para mejorar en algunos casos el rendimiento del disolvente, particularmente con respecto a la velocidad de desarrollo de color o la resistencia al apagamiento.

Los disolventes pueden contener también ciertos aditivos destinados específicamente a alterar o controlar las propiedades finales del fluido, como por ejemplo agentes de control de la viscosidad, agentes de control de la presión de vapor, rebajadores del punto de solidificación, agentes enmascarantes del olor, antioxidantes, colorantes coloreados, y similares.

En una realización preferida de la pre-

sente invención, el material cromógeno se disuelve en un disolvente seleccionado para formar un líquido marcador que es reactivo con el material correaccionante sólido ácido. El material ácido puede ser cualquier compuesto comprendido en la definición de un ácido de Lewis, es decir un aceptor de electrones con respecto al cromógeno, que favorece la polarización del cromógeno a una forma coloreada. El material sólido ácido sirve además como adsorbente del fluido marcador para recibir la imagen transferida. Los materiales ácidos usados corrientemente incluyen las arcillas ácidas y los materiales polímeros orgánicos ácidos, tales como polímeros fenólicos, polímeros de fenol-acetileno, resinas de ácido maleico-colofonia, copolímeros, parcial o totalmente hidrolizados, de estireno-anhídrido maleico y de etileno-anhídrido maleico, carboxipolimetileno, y éter metil-vinílico total o parcialmente hidrolizado, copolímeros de anhídrido maleico, y mezclas de los mismos. Se consiguen resultados superiores con los materiales ácidos de tipo fenólico. Fue sorprendente e inesperado comprobar que los éteres bencil-arílicos de esta invención daban resultados notablemente mejores sobre papel recubierto con resina fenólica, en comparación con otros recubrimientos y otros disolventes.

El efecto de diversos disolventes en la velocidad y el grado de desarrollo de color se determinó en

un procedimiento de laboratorio, que consistía en preparar un fluido marcador que comprendía una disolución de un cromógeno en el disolvente a ensayar, aplicar el fluido a un papel receptor recubierto con un material correaccionante de resina fenólica, y medir la velocidad de impresión y la intensidad de color.

En los ejemplos siguientes, el fluido marcador se preparó añadiendo 0,6 gramos de lactona de violeta de metilo (CVL) a 10 gramos de disolvente, con agitación y calentamiento a 100-120°C si era necesario para conseguir la disolución. La disolución se enfrió después a temperatura ambiente, se sembró con unos pocos cristales del cromógeno, y se dejó reposar durante varios días, con agitación ocasional para asegurar que la disolución no estaba sobresaturada.

Después, la disolución de disolvente/colorante se aplicó hasta saturación a un papel secante. El papel secante se frota 7 veces con una goma de borrar lápiz. El material existente en la goma de borrar lápiz (aproximadamente 1 microlitro de la disolución de disolvente/colorante) se transfiere a una hoja receptora de resina fenólica y se mide la intensidad de color.

Se empleó un Densitómetro de reflexión Macbeth de lectura digital, usando filtros de color. Las medidas de densidad óptica se observan visualmente y se re

gistran sobre un registrador Sanborn, que refleja gráficamente la densidad óptica en función del tiempo.

5 La velocidad de impresión se define aquí como el tiempo (en segundos) transcurrido desde la inyección de la disolución de disolvente/colorante hasta que se alcanza una densidad óptica de 40 sobre la hoja receptora. Se ha comprobado que es difícil distinguir visualmente un cambio de color por encima de un valor de 40.

10 La intensidad de color de cada una de las muestras ensayadas se derivó de la registrada al cabo de un tiempo definido transcurrido.

15 Los resultados de los ensayos de evaluación de composiciones de disolvente representativas se presentan en la Tabla I, e ilustran el rendimiento, superior en general, obtenido con los disolventes de esta invención. Los materiales específicos presentados en la Tabla se dan sólo con fines de ilustración, y la presente invención no se limita a ellos.

20

25

4.9.74

TABLA I

HOJA RECEPTORA DE RESINA FENOLICA

Disolvente	Velocidad de impresión, segundos	% de formación de color	
		tiempo "x", segs.	%
Eter isopropil-fenil-bencílico	8,5	x = 68	65
Eter etil-fenil-bencílico	6,5	x = 63	66
Eter o-toluil-bencílico	3	x = 82	76
Eter toluil-bencílico mixto	6	x = 75	66

15

Aunque una realización preferida de es-

ta invención comprende un sistema de dos hojas en el que el material receptor ácido es soportado por una hoja, y el fluido marcador que comprende un cromógeno y disolvente es soportado por una segunda hoja, quedando en libertad

20

el fluido marcador sobre el material ácido por aplicación de presión, la invención no se limita a este sistema sólo.

El único requerimiento esencial de un sistema de registro sensible a la presión es que el cromógeno y el material sensibilizante ácido se mantengan en un estado separado o

25

no reactivo hasta que se aplica presión al sistema, y que

por aplicación de presión, el cromógeno y el material ácido se pongan en contacto reactivo. Así, es posible tener presentes el cromógeno y el material ácido en estado seco y no reactivo sobre un soporte común, y tener el disolvente sólo sobre una hoja separada, con lo que la aplicación de presión desprendería el disolvente sobre la mezcla de cromógeno-material ácido y activaría la reacción localizada y el desarrollo de color. Evidentemente, pueden imaginarse otras muchas disposiciones, configuraciones y relaciones del disolvente y los materiales formadores de marcas, con respecto a su encapsulación y situación sobre la hoja o bandas de soporte, y estas disposiciones están comprendidas en el objeto de la presente invención. Por ejemplo, es posible recubrir un sólo papel o miembro de soporte con todos los componentes de este sistema, para formar una sólo unidad autocontenida, que puede marcarse 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 registro sin tinta.

Así pues, la presente invención comprende sistemas de papel de registro sensibles a la presión en los que se emplea un material cromógeno, un material sensibilizante ácido, y un disolvente que comprende éteres bencil-arílicos del tipo definido en la misma. Para los

expertos en la técnica serán evidentes y comprensibles muchas variaciones y combinaciones en la aplicación de estos reaccionantes para preparar sistemas de papel de registro sensibles a la presión, que dependen de factores tales como el tipo de material cromógeno seleccionado, la naturaleza del recubrimiento a aplicar y su método de aplicación, el número de sustratos de soporte empleados, y la aplicación prevista del sistema. Por consiguiente, la presente invención no ha de limitarse a los detalles específicos presentados en las descripciones y ejemplos precedentes.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 30 de Agosto de 1973, bajo el Nº 393.116, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

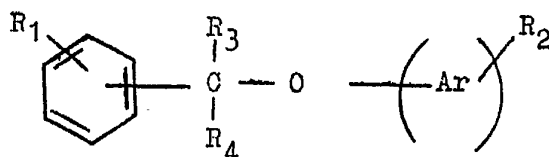
20

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

4.9.74

1<sup>a</sup>.- Un método de hacer marcas sobre un sustrato revelando un color a partir de compuestos cromógenos incoloros o sustancialmente incoloros, que comprende poner en contacto dichos compuestos cromógenos y un material aceptor de electrones del tipo de ácido de Lewis, en presencia de un disolvente líquido que comprende un éter bencil-arílico representado por la estructura

10



15

donde Ar es un radical arilo seleccionado del grupo que consta de fenilo, toluilo, xilenilo, naftilo y bifenililo; R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son, individualmente, hidrógeno o un grupo alcohol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R<sub>2</sub> es hidrógeno o desde 1 a 4 grupos alcohol, iguales o distintos, siendo el contenido total de átomos de carbono de R<sub>2</sub> no superior a 6.

20

25

2<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que el material aceptor de electrones del tipo de ácido de Lewis está seleccionado del grupo que consta de polímeros fenólicos y polímeros de fenol-acetileno.

3ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que Ar es fenilo, toluilo o xilenilo, y el contenido total de átomos de carbono de R<sub>2</sub> no es superior a 4.

5 4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el material cromógeno comprende un compuesto de ftalida.

5ª.- Un método de hacer marcas sobre un sustrato.

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

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

15 Madrid,

22 ENE. 1975

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.



15-1-75  
jul