

432264

Case 1-9247/+

Int. Cl.: B41M

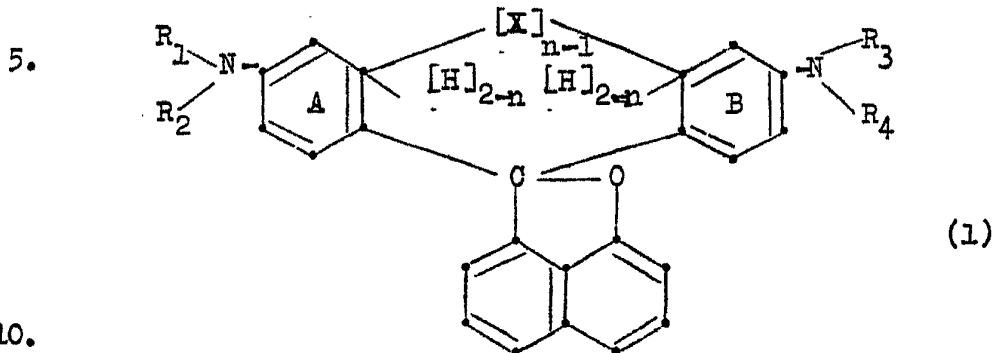
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PERFECCIONAMIENTOS EN UN MATERIAL DE COPIA O DE REGISTRO SENSIBLE A LA PRESION Y/O AL CALOR" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un material de copia o de registro sensible a la presión y/o al calor, caracterizado en que su sistema cromógeno contiene a lo menos un furano de la fórmula



en la que

$R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  significa cada uno alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o arilo;

X significa oxígeno o azufre;

5.  $\underline{n}$  significa 1 ó 2;  
y los anillos

A y/o B están eventualmente substituídos todavía por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o por halógeno.

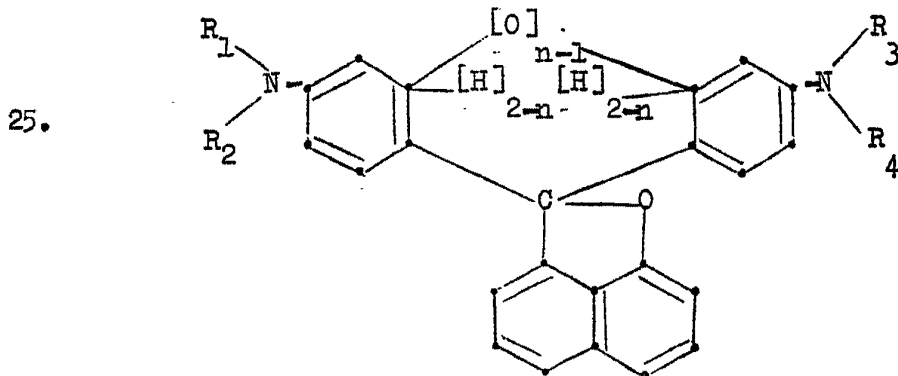
10. Como substituyentes adicionales de los anillos A y B entran en cuenta, por ejemplo, los radicales alquílicos, como n-butilo, n-propilo, isopropilo, etilo o sobre todo metilo, o bien halógeno, como yodo, bromo o sobre todo cloro.

15. X representa azufre o, de preferencia, oxígeno o bien puede estar ausente por completo.

$R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  pueden tener significado distinto unos de otros o, de preferencia, ser todos iguales.

20. Radicales R posibles son, por ejemplo, fenilo, n-butilo, n-propilo, isopropilo, etilo o, sobre todo, metilo.

Tienen interés primordial los materiales que contienen furenos de la fórmula

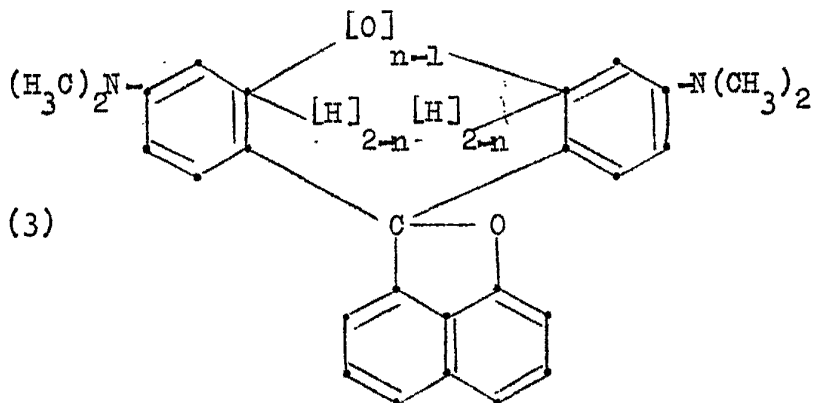


en la que

$R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$ , lo mismo que  $n$ , tienen igual significado que antes.

Se prefieren los furanos de la fórmula

5.



10.

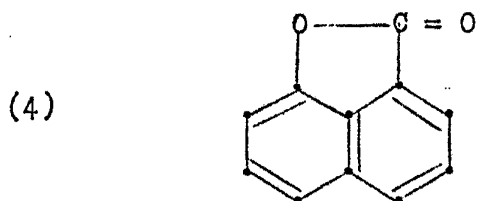
en la que

$n$  es 1 ó 2.

La preparación de los furanos de la fórmula (1) se realiza convenientemente haciendo reaccionar a temperatura de 150° C a 220° C:

15.

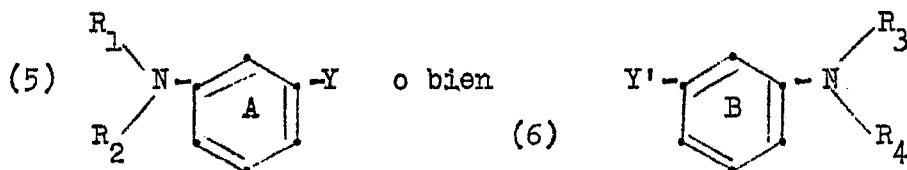
a) una naftolactona de la fórmula



con

20.

b) una anilina, a lo menos, de la fórmula



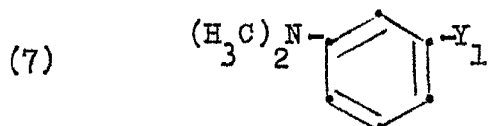
donde

Y e Y' significan cada uno hidrógeno, hidroxilo o tiol (-SH),

mientras que

5. A, B, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

En concepto de componente a) se emplea preferentemente una anilina de la fórmula



10. en la que

Y<sub>1</sub> significa hidrógeno o hidroxilo.

15. Los productos de partida utilizados para la síntesis de los furanos de la fórmula (1) se purifican de conveniencia antes de la reacción y se secan en alto vacío. La naftolactona puede purificarse, por ejemplo, mediante sublimación; los aminofenoles pueden purificarse por recristalización (por ejemplo, a partir de benceno-éter de petróleo); y las anilinas, por destilación.

20. La reacción de los componentes a) y b) se efectúa preferentemente a temperatura de 175 a 205° C. Es conveniente realizar la reacción en presencia de un catalizador, como una sal ácida potente; por ejemplo, MgCl<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o, sobre todo, ZnCl<sub>2</sub>.

25. Las reacciones de naftolactona con una anilina se realizan ventajosamente con exceso de anilina, exceso que actúa al mismo tiempo de disolvente. En este aspecto

- se han revelado favorables las preparaciones de 1 mol de naftolactona con 2 a 4 moles de anilina. La adición de un disolvente genuino no es necesaria aunque posible. Las reacciones de naftolactona con un aminofenol se realizan preferentemente en fusión, en ausencia de disolventes. En este caso se han demostrado las cantidades aproximadamente estequiométricas de los componentes de partida, o sea por 1 mol de naftolactona alrededor de 2 a 2,5 moles de aminofenol.
- 5.
10. Cuando el furano deseado de la fórmula (I) se ha de obtener en forma pura, se necesitan una separación de la mezcla reaccional y una purificación consecutiva. Como método separador se recomienda la cromatografía, en particular la cromatografía en columna de óxido de aluminio, la cual se realiza de manera conocida con una mezcla de disolventes (por ejemplo, benceno-tetracloruro de carbono o benceno-etildisopropilamina) o con un disolvente puro (por ejemplo, cloroformo o benceno) como eluente.
- 15.
20. El material de copia sensible a la presión presenta de preferencia un par de hojas a lo menos y contiene a lo menos un cromógeno de la fórmula (1), incluido en un disolvente orgánico y preferentemente en microcápsulas frangibles por presión, y un aceptor de electrones sólido; el cromógeno, al contacto con el aceptor de electrones sólido, produce una marca de color en los lugares en que se ejerce presión sobre el material de copia.
- 25.
- En los cromógenos utilizados en los materiales de copia sensibles a la presión se impide la actividad prematura separándolos de los componentes reveladores.

Normalmente esto se efectúa incorporando los cromógenos a formaciones espumosas, esponjosas, cerosas o apenalladas. Pero se prefiere encapsular los cromógenos en microcápsulas.

5. Si los cromógenos incoloros de la fórmula (1) se disuelven en un disolvente orgánico, se los puede someter a un proceso de microenvoltura y luego emplear para la fabricación de papeles sensibles a la presión. Cuando se rompen las cápsulas por la presión de un lápiz, por ejemplo, y la solución de cromógeno se transmite a la hoja continua, que está revestida de un substrato capaz de servir de aceptor de electrones, se origina una imagen de color. Este nuevo color resulta por tanto de un colorante furénico que absorbe en la zona visible del espectro electromagnético.
- 10.
- 15.

20. La preparación de microcápsulas y el envolvimiento por microcápsulas son conocidos desde hace mucho tiempo por los expertos. Procedimientos bien sabidos se describen, por ejemplo, en las patentes norteamericanas 2.183.053, 2.800.457, 2.800.458, 3.265.630, 2.964.331, 3.418.656, 3.418.250, 3.016.308, 3.424.827, 3.427.250, 3.405.071, 3.171.878 y 2.797.201. Otros procedimientos están descritos en la patente británica 989.264 y sobre todo en la 1.156.725. Todos estos y todos los otros procedimientos conocidos son aptos para el envolvimiento de los cromógenos utilizados según este invento.
- 25.

De preferencia los cromógenos se encapsulan en forma de sus soluciones orgánicas. Disolventes apropiados son de preferencia los no volátiles, como los dife-

- nilos polihalogenados (por ejemplo, tricolorodifenilo) y sus mezclas con parafina líquida, fosfato de tricresilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de dioctilo, triclorobenceno, nitrobenceno, fosfato de tricloroetilo, éter de petróleo, aceites hidrocarbúricos como la parafina, derivados condensados de difenilo o trifenilo y compuestos hidrocarbúricos aromáticos condensados, clorados e hidrogenados. Las paredes de las microcápsulas son de preferencia depositadas por fuerzas de coacervación uniformemente en torno a las gotitas de la solución de cromógeno, y el material de que se forman las microcápsulas es la gelatina, como se describe, por ejemplo, en la patente norteamericana 2.800.457.
- 5.
- 10.

- Por otra parte, las cápsulas pueden formarse también preferentemente por policondensación a partir de aminoplasto o de aminoplastos modificados, como se describe en las patentes británicas 989.264, 1.156.725 y 1.301.052.
- 15.

- Los cromógenos de la fórmula general (1) se introducen en microcápsulas de conveniencia por separado y luego se ponen en contacto con un aceptor de electrones aplicado a la hoja receptora.
- 20.

- Otros sistema interesante consiste en aplicar el cromógeno encapsulado al dorso de la hoja de transferencia y el aceptor de electrones al anverso de la hoja receptora, o viceversa.
- 25.

Según otra modalidad de realización, los cromógenos de la fórmula general (1) se encapsulan con uno o varios otros cromógenos conocidos, como la lactona de

violeta cristal, una ftalida de bis-indolilo o bien otro fureno.

5. El componente de la reacción de color preferido para servir de aceptor de electrones es la arcilla de Atapulgus o de Siltón o una resina fenólica ácida.

Estos aceptores de electrones se depositan de preferencia sobre el anverso de la hoja receptora.

10. Las microcápsulas que contienen los cromógenos de la fórmula (1) se emplean para fabricar materiales de copia sensibles a la presión de los más diversos tipos conocidos.

Los diferentes sistemas se distinguen fundamentalmente por la disposición de las cápsulas, de los reactivos de color y del material de soporte.

15. Las microcápsulas pueden hallarse en una capa subyacente de la hoja superior y el reactor de color, o sea el aceptor de electrones, puede hallarse en la capa superior de la hoja inferior. No obstante, los componentes pueden también estar insertos en pasta de papel.

20. Otra disposición de los componentes consiste en disponer el aceptor de electrones y las microcápsulas que contienen el cromógeno dentro de la misma hoja o sobre la misma hoja, como una o dos capas separadas, o bien la masa del papel.

25. Materiales de copia de este tipo sensibles a la presión están descritos, por ejemplo, en las patentes norteamericanas 3.516.846, 2.730.457, 2.932.582, 3.427.180 3.418.250 y 3.418.656. Otros sistemas se describen en las

patentes británicas 1.042.597, 1.042.598, 1.042.596, 1.042.599, 1.053.935 y 1.517.650. Las microcápsulas que contienen los cromógenos de la fórmula general (1) pueden utilizarse con cualquiera de estos u otros sistemas.

5. Las cápsulas se fijan al soporte preferentemente por medio de un adhesivo o pegamento apropiado. Dado que el papel es el material de soporte preferido, tales adhesivos son principalmente aprestantes del papel como por ejemplo goma arábiga, alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa, caseína, metilcelulosa o dextriña.
- 10.

En esta descripción, la expresión "papel" comprende no sólo el papel normal de fibras de celulosa, sino también los tipos de papel en los que las fibras de celulosa están reemplazadas total o parcialmente por fibras sintéticas de polimerizados.

15. El material de registro sensible al calor contiene preferentemente, sobre un soporte a lo menos, en una capa a lo menos, un cromógeno a lo menos de la fórmula (1) y un aceptor de electrones en un aglomerante fusible, de preferencia filmógeno.
- 20.

- En el caso del material de registro sensible al calor se trata de material o papel inscriptible, apto tanto para meros fines de inscripción como para el empleo como papel de copia o de reprografía por el método termográfico. La inscripción puede efectuarse en dispositivos inscriptores de información, como aparatos inscriptores de facsímil o de telegrafía, teleinscriptores o aparatos medidores de teleinscripción, calculadoras electrónicas, diversos dispositivos medidores y máquinas copiadoras o
- 25.

también a máquina o a mano con plumas termoinscriptoras.

5. Para la copia de las inscripciones convencionales (por ejemplo, impresos) que se hallan en una de las llamadas hojas de transferencia hasta un calentamiento (por ejemplo, con rayos infrarrojos) para que la inscripción se transmita a la hoja receptora fielmente al original.

10. El material de registro contiene pues a lo menos, como componente de registro genuino, el cromógeno incoloro, un aceptor de electrones capacitado para revelar el cromógeno convirtiéndolo en colorante y un aglomerante o adhesivo; el material puede componerse de una o de varias hojas.

15. El material puede estar estructurado de tal modo que el cromógeno se halle en una capa, disuelto o disperso en el adhesivo, y el revelador de color o aceptor de electrones se halle en una segunda capa, disuelto o disperso, en cuyo caso ambas capas pueden hallarse sobre el mismo substrato o sobre dos substratos diferentes.
20. Otra posibilidad consiste en que tanto el cromógeno como el revelador de color se hallen dispersos en la misma capa. Si entonces se hace roblandecer el aglomerante o adhesivo por aplicación de calor en un punto, se revela en este punto el colorante y se origina una inscripción conforme
25. a la imagen, porque en el punto calentado se llega a un contacto entre el cromógeno y el revelador del color.

En el caso del revelador del color se trata preferentemente de ácidos de Lewis; por ejemplo, de la llamada arcilla de Attapulugus o de Silton, compuestos,

fenólicos ácidos, resinas fenólicas ácidas o ácidos orgánicos. Para la formación del colorante es conveniente que el aceptor de electrones en cuestión sea sólido a la temperatura del ambiente y funda o se volatilice por encima de unos 50° C. Ejemplos de compuestos fenólicos son:

- 5. el 4-tercibutilfenol,  
el 4-fenilfenol,  
el óxido de 4-hidroxidifenilo,
- 10. el alfa-nafteno,  
el éster metílico de ácido 4-hidroxibenzoico,  
el beta-nafteno,  
el 4-hidroxiacetofenol,  
la 4-tercioctilbenzocatequina,
- 15. el 2,2'-di-hidroxidifenilo,  
el 2,2'-metilen-bis-(4-clorofenol),  
el 4,4'-isopropilidendifenol (bisfenol A),  
el 4,4'-isopropiliden-bis-(2-clorofenol),  
el 4,4'-isopropiliden-bis-(2,6-dibromofenol),
- 20. el 4,4'-isopropiliden-bis-(2,6-diclorofenol),  
el 4,4'-isopropiliden-bis-(2-metilfenol),  
el 4,4'-secuisobutilidendifenol,  
el 4,4'-ciclohexilidendifenol  
el 4,4'-(1-metil-n-hexiliden)-difenol,
- 25. el 2,2'-tio-bis-(4,6-diclorofenol),  
la hidroquinona,  
el pirogalol,  
la floroglucina y  
el ácido floroglucin-carboxílico.

Ejemplos de ácidos orgánicos apropiados son:

- el ácido p-, m- y o-hidroxibenzoico,
- el ácido bórico,
- el ácido tartárico,
- 5. el ácido oxálico,
- el ácido maleico,
- el ácido citracónico,
- el ácido succínico,
- el ácido gálico,
- 10. el ácido 1-hidroxi-2-nafténico o
- el ácido 2-hidroxi-p-tolúílico.

- De preferencia se usán como adhesivos o aglomerantes fusibles y filmógenos productos que sean solubles en agua, porque el cromógeno y el revelador del color son insolubles en ella. El adhesivo debería estar capacitado para la dispersión y la fijación del cromógeno y del revelador del color a la temperaturas del ambiente, para que éstos estén contenidos en forma incoherente en el material. Al aplicarse calor, el adhesivo se reblandece o funde, permitiendo que el cromógeno entre en contacto con el revelador del color y se origine un colorante.
- 15.
  - 20.

- En calidad de adhesivos solubles en agua, o a lo menos hinchables en agua, entran en cuenta, por ejemplo: los alcoholes polivinílicos, el ácido poliacrílico, los copolimerizados de estireno-anhídrido maleico, la hidroxietilcelulosa, la poliacrilamida, la carboximetilcelulosa, la metoxicelulosa, la metilcelulosa, la polivinilpirrolidona, la gelatina, el almidón, la caseína, la pectina o el estearato de zinc. Siempre que el cromógeno
- 25.

y el revelador del color se apliquen en dos capas diferentes, pueden utilizarse también adhesivos insolubles en agua, o sea solubles en disolventes orgánicos apolares o débilmente polares. Son ejemplos el caucho natural, los cauchos sintéticos, los cauchos clorados, las resinas alquídicas, el poliestireno, los copolímeros de estireno-butadieno, los metacrilatos de polimetilo, la etilcelulosa, la nitrocelulosa o el polivinilcarbazol.

5. Sin embargo, se emplean con preferencia adhesivos solubles en agua con cromógenos y reveladores del color en una capa.

10. Las estratificaciones del material de registro pueden contener todavía otros aditivos. Para mejorar el grado de blancura y la capacidad de impresión del papel de inscripción y para evitar que se enganche la punta termoinscriptora puede añadirse, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, óxido de zinc o carbonato de calcio. Para alcanzar la formación del colorante a una temperatura estrictamente limitada, puede emplearse además urea, tiourea, acetanilida, anhídrido ftálico o substancias fusibles correspondientes que en el instante de su propia fusión produzcan el paso del cromógeno y del cromóforo al estado fundido.

15. En los ejemplos que siguen, mientras no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

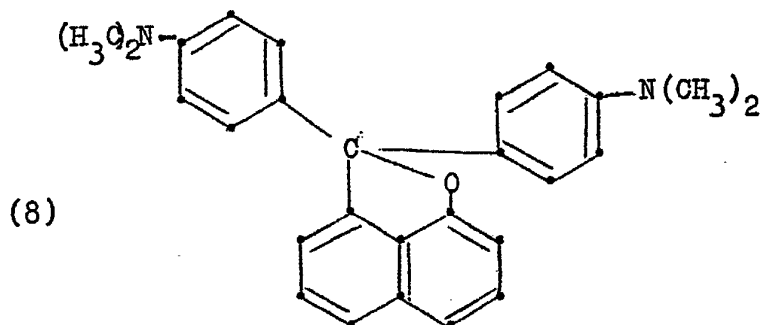
#### Formulaciones para la preparación

A. A 200° C, se añaden a una solución de 100 mg

(0,6 milimoles) de naftolactona en 300 mg (2,5 milimoles) de dimetilenilina 100 mg de cloruro de zinc. Tan pronto como toda la naftolactona está transformada (30 minutos) se disuelve en etanol la mezcla reaccional, se la filtra y se la concentra. Después de análisis cromatográfico en columna (óxido de aluminio neutro, de grado de actividad IV; mezcla eluente: 4 partes de benceno y 3 partes de tetracloruro de carbono) se aislan 100 mg de producto verde claro (40 % de la teoría). La cristalización a partir de etanol da agujas incoloras, de punto de fusión 184-186° C.

El análisis elemental da:  $C_{27}H_{26}N_2O$  (394,5)  
 calc. C 82,2 H 6,6 N 7,1 %  
 hall. C 82,2 H 6,6 N 7,0 %.

15. El 2,2-bis-(p-N-N-dimetilaminofenil)-2-H-nafto(1,8-bc)furano así obtenido corresponde a la fórmula



26.

El furano de la fórmula (8) muestra en ácido acético el 95 % máximos de absorción en 305, 395 y 613 milimicras.

B. A una fusión de 0,80 g (5 milimoles) de naftolactona y 1,40 g de m-dimetilaminofenil (10 milimoles) se añaden, a 180° C, 0,35 g de cloruro de zinc.

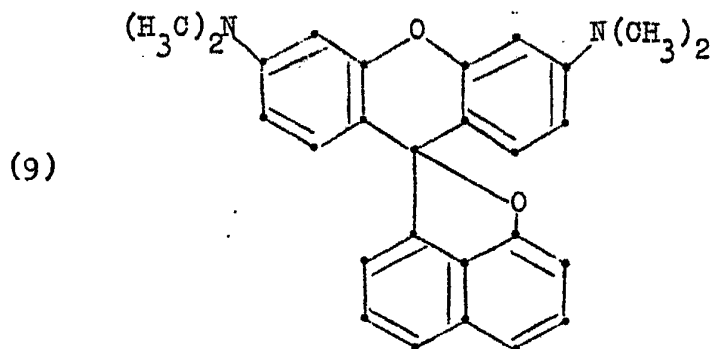
25.

Al cabo de 30 minutos se disuelve en dimetilformamida la fusión viscosa, se la recubre con éter y se precipita con una solución acuosa de perclorato sódico al 10 % el perclorato del fureno. (Rendimiento bruto: 2,6 g).

5. Se disuelve en acetona 1,00 g del producto bruto, se evapora con una cantidad diez veces mayor de óxido de aluminio (neutro) y se deposita por arriba en una columna (óxido de aluminio neutro, de actividad IV). Eluyendo con benceno que contiene 1 % de etil-diisopropilamina se captan 400 mg (40 % de la teoría) de producto espiro.
10. La cristalización por tres veces a partir de ligroína (do punto de ebullición 100 a 140° C) que contiene 1 % de etil-diisopropilamina da agujas incoloras, de punto de fusión 241 a 242° C (300 mg, 30 % de la teoría).

15. El análisis elemental da:  $C_{27}H_{24}N_2O_2$  (p. mol.: 408,5)  
calc. C 79,4 H 5,9 N 6,9 %  
hall. C 79,1 H 6,0 N 6,9 %.

20. El espiro-3,6-bis-(dimetilamino)-xanten-9,2-(2H)-nafto(1,8-bc)-fureno así obtenido corresponde a la fórmula



- 25.

El fureno de la fórmula (9) muestra en ácido acético al 95 % máximos de absorción en 304, 348, 407 y

544 milimicras.

Ejemplo 1

5. Se emulsiona a 50° C en una solución de 12 g de gelatina en 88 g de agua una solución de 3 g del cromógeno según la Formulación A en 100 g de triclorodifenilo. Se añade luego una solución de 12 g de goma arábiga en 88 g de agua, a 50° C, y a continuación 200 cc de agua, a temperatura de 45 a 50° C. La emulsión resultante se vierte en 600 g de una mezcla de hielo y agua y se agita hasta que la temperatura es de 20° C. Se revisten luego con la mezcla hojas de papel y se secan éstas. Se reviste con arcilla de Attapulugus una segunda hoja de papel. Se yuxtaponen, con los revestimientos contiguos, la primera hoja y la hoja revestida de arcilla de Attapulugus. Escribiendo con presión sobre la primera hoja se produce una copia exacta sobre la hoja revestida de arcilla. La copia es de color azul. En lugar del cromógeno según la Formulación A, puede también utilizarse el cromógeno de la Formulación B, en cuyo caso se origina una copia roja.
- 10.
- 15.

20.

Ejemplo 2

- a) Se trituran juntos durante una hora 7 g del cromógeno según la Formulación A, 300 g de una solución acuosa de alcohol polivinílico al 10 % y 130 cc de agua, para que se origine una preparación acuosa con 23 a 28 centipoises de viscosidad. El diámetro de las partículas de cromógeno es aproximadamente de 1 a 3 micras.
- 25.
- b) Al mismo tiempo se trituran juntos durante una hora 70 g de 4,4'-isopropiliden-difenol y 300 g de solución acuosa de alcohol polivinílico al 10 % con 130

oc de agua. Después de la trituration, las partículas tienen todavía de 1 a 3 micras de diámetro.

- c) Se mezclan luego 6 g de la dispersión del cromógeno y 134 g de la dispersión fenólica y se aplica la mezcla a una hoja de papel en depósito de 0,3 a 0,45 g por cm<sup>3</sup>.

El papel, una vez seco, está recubierto de 3 % de cromógeno, 67 % de revelador y 30 % de alcohol polivinílico.

10. Se coloca entonces el papel revestido, con la cara del revestimiento hacia abajo, sobre una superficie de papel sin tratar. Con una punta térmica es posible trazar ahora en la cara superior del sistema de dos hojas signos que se transmiten con fidelidad natural a la segunda hoja, situada debajo.

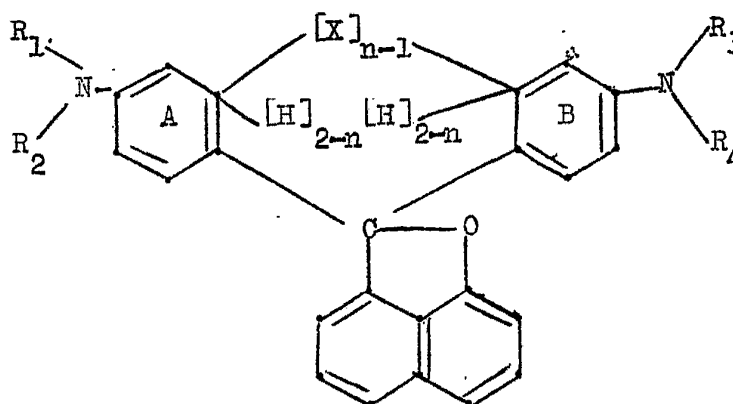
15. En lugar del cromógeno según la Formulación A puede usarse con el mismo buen resultado el cromógeno de la Formulación B.

#### REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 1186/74 del 29 de Enero de 1974.

25. 1. Procedimiento para la preparación de un material de copia o de registro sensible a la presión y/o calor, caracterizado por incorporar en su sistema cromógeno a lo menos un furano de la fórmula

5.



10.

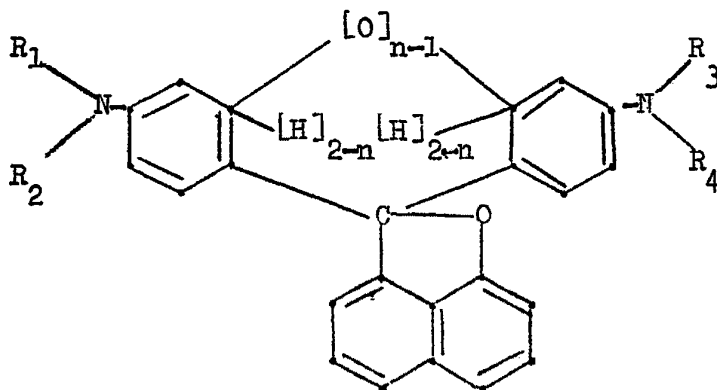
en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  significan cada uno alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o arilo, X significa oxígeno o azufre, n significa 1 o 2, y los anillos A y/o B están eventualmente substituidos por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o por halógeno, aplicando este furano en el dorso de la hoja de transferencia y un aceptor de electrones en el anverso de una hoja receptora o viceversa, o bien el furano y el aceptor de electrones en la misma hoja en una ó dos capas separadas en la misma masa de papel ó en dos hojas separadas.

15.

20.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por incorporar en sus sistemas cromógeno a lo menos un furano de la fórmula

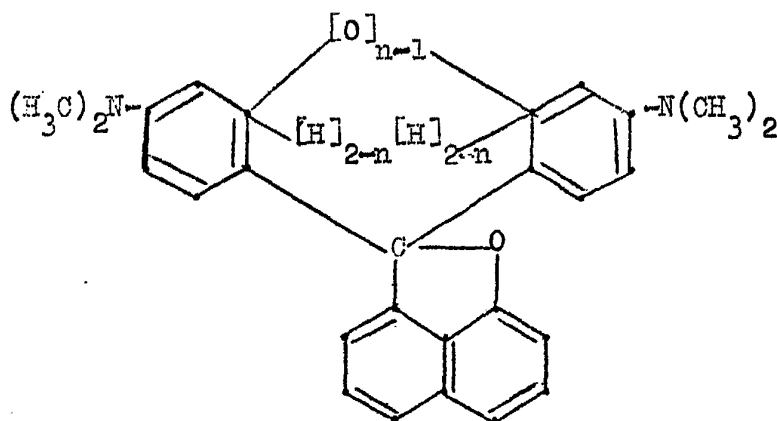
25.



en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  representan cada uno alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, mientras que  $n$  representa 1 o 2.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por incorporar en su sistema cromógeno a lo menos un furano de la fórmula

5.



10.

en la que  $n$  es 1 ó 2.

15.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por preparar un material sensible a la presión.

20.

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado en que el cromógeno está extendido sobre el dorso de una hoja de transferencia y un aceptor de electrones sobre el anverso de una hoja receptora o viceversa.

25.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por preparar un material de registro sensible al calor.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se aplica sobre este material por lo menos una capa que contiene a lo menos un furano de la

fórmula indicada en las reivindicaciones 1 a 3 y un aceptor de electrones en un aglutinante fungible.

8. Procedimiento para la preparación de un material de copia o de registro sensible a la presión y/o al calor.
- 5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 Noviembre 1974

p.a.

JAIME IBERN

p. p.



Firmado: JOSE L. MORA