



ESPAÑA

**CONCEDIDA**

(10) ES

(11)

NUMERO

**463506**

(12) A1

(13)

FECHA DE PRESENTACION

(Case 1-10760/+)

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
76073	26 Octubre 1976	Luxemburgo

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B ; B41M	

(54) TITULO DE LA INVENCION

**"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN MATERIAL DE REGISTRO SENSIBLE A LA PRESION O AL CALOR"**

(71) SOLICITANTE (S)

**CIBA-GEIGY AG**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**BASILEA (Suiza)**

(72) INVENTOR (ES)

**Dr. Peter BURRI**

(73) TITULAR (ES)

**CIBA-GEIGY AG**

(74) REPRESENTANTE

**D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial**

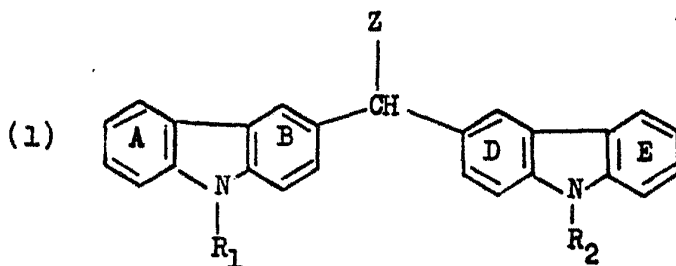
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILISESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUL. 1978

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a un material de registro sensible a la presión o al calor que en su sistema cromogénico contiene como cromógeno un compuesto, a lo menos, de carbazolilmetano de la fórmula general

5.



10.

en la que

$R_1$  y  $R_2$  significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo con 12 átomos de carbono a lo sumo, insustituído o sustituido por halógeno, por hidroxilo, por ciano o por alcoxilo inferior; alqueno con 12 átomos de carbono a lo sumo, acilo con 1 a 12 átomos de carbono, fenilo, bencilo o fenilo o bencilo sustituidos por halógeno, por alquilo inferior, por alcoxilo inferior o por nitro,

15.

20.

$Z$  significa alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, alqueno con 12 átomos de carbono a lo sumo, arilo, aralquilo o un radical heterocíclico y

25.

los anillos

A, B, D y E, independientemente unos de otros, pueden estar substituídos por ciano, nitro, halógeno, alquilo inferior, alcoxilo inferior o alquilo inferior-carbonilo.

5. Alquilo inferior y alcoxilo inferior, en la definición de los radicales de los carbazolilmeta- nos, constituyen normalmente grupos o componentes de grupos que presentan de 1 a 5, y particularmente de 1 a 3, átomos de carbono, como, por ejemplo, metilo,
10. etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario o amilo y respectivamente metoxilo, etoxilo o isopropoxilo. Halógeno en combinación con todos los substituyentes anteriores significa, por ejemplo, flúor, bromo o, de preferencia, cloro.
15. Cuando los substituyentes  $R_1$  y  $R_2$  consti- tuyen grupos alquílicos, pueden ser radicales alquí- licos lineales o ramificados. Ejemplos de tales radi- cales alquílicos son metilo, etilo, n-propilo, iso- propilo, n-butilo, butilo secundario, n-hexilo, n-oc- tilo o n-dodecilo.
20. Si los radicales alquílicos en  $R_1$  y  $R_2$  están substituídos, se trata sobre todo de cianoalquilo, haloalquilo, hidroxialquilo o alcoxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono en cada caso, como, por ejemplo,
25.  $\beta$ -cianoetilo,  $\beta$ -cloroetilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -metoxi- etilo o  $\beta$ -etoxietilo.

Alquenilo en  $R_1$  y  $R_2$  está representado por ejemplo por alilo, 2-metililo, 2-etililo, 2-butenilo u octenilo.

El radical acílico en  $R_1$  y  $R_2$  es en particular alquilo inferior-carbonilo, como, por ejemplo, formilo, acetilo o propionilo, o bien benzofilo. Benzofilo puede estar substituído en el anillo bencénico por halógeno, metilo o metoxilo.

5.

Substituyentes preferidos en el grupo bencílico y el fenílico de los radicales R son, por ejemplo, halógenos, metilo o metoxilo. Ejemplos de tales radicales aralifáticos o aromáticos son p-metilbencilo, o- o p-clorobencilo, o- o p-tolilo, xililo, o-, m- o p-clorofenilo u o- o p-metoxifenilo.

10.

Los substituyentes  $R_1$  y  $R_2$  son de preferencia alquilo de  $C_{1-12}$ , particularmente alquilo de  $C_1-C_5$ , fenilo o bencilo.

15.

Como radical alquilico o alquenilico Z puede tener los mismos significados que se han indicado para los radicales R, cada uno de los cuales está preferentemente substituído por un radical arílico (por ejemplo, fenilo) con formación de un grupo aralquilico o respectivamente aralquenilico dotado preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono en la porción alifática, como, por ejemplo, en los grupos bencilicos, piperonílicos o estirílicos.

20.

Cuando Z significa un radical arílico, puede tratarse de fenilo, difenilo o naftilo. Estos carbociclos aromáticos y especialmente el fenilo pueden contener halógeno, ciano, nitro, alquilo inferior,

25.

- alcoxilo inferior, metilendioxilo, di-alquilamino inferior, N-fenil-N-alquilamino inferior, N,N-difenilamino o acilo con 1 a 8 átomos de carbono, y los núcleos bencénicos en los grupos amínicos pueden a
5. su vez estar substituidos por alquilo inferior, alcoxilo inferior o halógeno. De los grupos acílicos merecen destacarse especialmente los grupos alcanofílicos con 2 a 4 átomos de carbono, como acetilo o propionilo.
10. Como radical arílico Z significa preferentemente fenilo o fenilo substituido por halógeno, por metoxilo, por metilo, por dialquilamino inferior, por N-fenil-N-alquilamino inferior, por N-alcoxilo inferior-fenil-N-alquilamino inferior o por N,N-difenilamino. A los ejemplos de estos radicales arílicos pertenecen fenilo, o-, m- o p-metilfenilo, o-, m- o p-metoxifenilo, o-, m- o p-cloro-, -bromo- o -fluoro-fenilo, 3,4-dimetoxifenilo, 3,4-diclorofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-dietilaminofenilo, 4-(N-p-metoxifenil-N-metil-amino)-fenilo, 4-(N-p-etoxifenil-N-metil-amino)-fenilo, 4-(N-fenil-N-metilamino)-fenilo, 4-(N,N-difenilamino)-fenilo y asimismo naftilo.
20. Cuando Z representa un radical heterocíclico, se trata de conveniencia de un heterociclo
25. pentagonal o hexagonal de carácter aromático, especialmente uno que contiene oxígeno, azufre o nitrógeno. Ejemplos de tales heterociclos son tienilo, furilo,

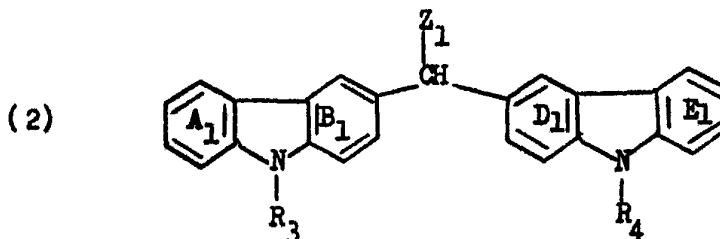
- pirrolilo, pirazolilo, pirazonilo, triazolilo, piridilo, tiacinilo y oxacinilo. En este aspecto Z puede también constituir un radical derivado de heterociclos condensados polinucleares, que preferentemente presentan un anillo bencénico o naftalénico condensado, como, por ejemplo, un radical, eventualmente substituído, de benzotiofeno, indol, indazol, benzotiazol, benzotriazol, naftotriazol, carbazol, quinolina, fenotiacina o fenoxacina. Estos radicales heterocíclicos mononucleares o polinucleares pueden
5. contener los substituyentes que se han reseñado antes, en particular halógenos, hidroxilo, ciano, amino, nitro, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxilo inferior, alquilo inferior-carbonilo, fenilo o bencilo.
- 10.
15. Radicales heterocíclicos preferidos para Z son 3-carbazolilo, N-bencil-3-carbazolilo o N-alquilo inferior-3-carbazolilo, como, por ejemplo, N-metil-3-carbazolilo, N-n-butyl-3-carbazolilo o en especial N-etil-3-carbazolilo. Otros ejemplos ventajosos para
20. radicales heterocíclicos de Z son 2-furilo, 2-tienilo, 4-piridilo, 2-N-metilpirrolilo, 3-indolilo, 2-alquilo inferior-3-indolilo, 2-fenil-3-indolilo, 1-acetil-3-indolilo, 1-alquilo inferior-2-metil-indolilo, como 1-etil-2-metilindolilo, 1-fenil-3-metil-5-pirazon-
25. -4-ilo, 1-fenil-3-metil-5-amino-pirazol-4-ilo y 1-metil-2,4-dioxo-quinolinilo.

Los anillos A, B, D y E no están, de preferencia, substituídos ulteriormente o, en el caso de

5. presentar sustituyentes, están sustituidos, independientemente unos de otros, en primer término por halógeno, alquilo inferior o alcoxilo inferior; por ejemplo, por cloro, metilo o metoxilo. Por cada anillo benzenico pueden hallarse con ventaja 1 ó 2 sustituyentes. Los sustituyentes de los anillos A y E se hallan de preferencia en posición para respecto al nitrógeno.

Compuestos carbazolilmetánicos de importancia práctica corresponden a la fórmula general

10.



en la que

15.

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo con 12 átomos de carbono a lo sumo, insustituído o sustituido por halógeno, por ciano o por alcoxilo inferior; o bencilo, insustituído o sustituido por halógeno, por alquilo inferior o por alcoxilo inferior,

20.

Z<sub>1</sub> significa arilo o un radical heterocíclico y los anillos

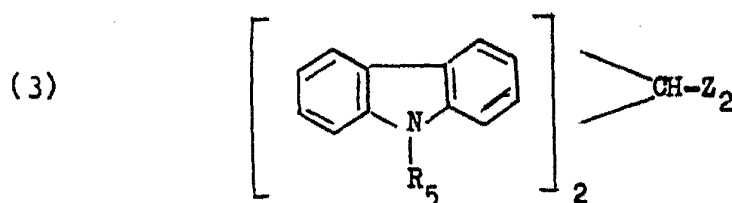
A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, D<sub>1</sub> y E<sub>1</sub>

25.

pueden estar sustituidos, independientemente unos de otros, por ciano, halógeno, alquilo inferior o alcoxilo inferior.

De los carbazolimetanos de las fórmulas (1) y (2) que se han expuesto se prefieren aquellos en los que ambos radicales carbazolílicos son idénticos.

5. Tienen gran interés los compuestos carbazolimetánicos de la fórmula general



10. en la que

$R_5$  significa alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, fenilo o bencilo y

$Z_2$  significa un radical arílico del grupo constituido por fenilo, difenilo y naftilo, el cual puede estar substituido por halógeno, por nitro, por alquilo inferior, por alquilo inferior o por el grupo amínico  $-N \begin{matrix} T_1 \\ T_2 \end{matrix}$

- 15.

(donde  $T_1$  y  $T_2$ , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, fenilo, alquilo inferior-fenilo, alquilo inferior o alquilo inferior-carbonilo; o bien  $T_1$  y  $T_2$  junto con el átomo de nitrógeno que los une constituyen un radical heterocíclico pentagonal o hexagonal, de preferencia saturado)

- 20.

o bien

- 25.

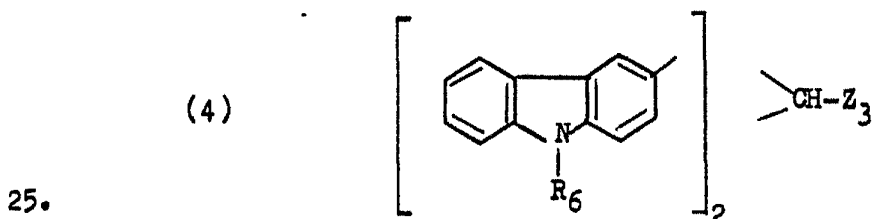
$Z_2$  significa un radical heterocíclico del grupo constituido por furilo, tienilo, pirrolilo,

5. pirazolilo, amino-pirazolilo, pirazonilo, piridilo, piridonilo, tiacinilo, oxacinilo, indolilo, indazolilo, benzotienilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, naftotriazolilo, quinolilo, quinolonilo, carbazolilo, fenotiacinilo o fenoxacinilo, en cuyo caso los heterociclos mononucleares o polinucleares pueden estar substituídos por halógeno, hidroxilo, ciano, nitro, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxilo inferior, bencilo o fenilo.
- 10.

15. Cuando los substituyentes  $T_1$  y  $T_2$  junto con el átomo común de nitrógeno constituyen un radical heterocíclico, éste es, por ejemplo, pirrolidino, piperidino, pipercolino, morfolino, tiomorfolino o piperacino.

Compuestos carbazolilmetánicos sumamente valiosos de las fórmulas (1) a (3) indicadas antes son los compuestos de bis-carbazolilmetano como los que se reseñan a continuación en A y B:

20. A. Compuestos bis-carbazolilmetánicos de la fórmula general



en la que

$R_6$  significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o bencilo y

$Z_3$  significa fenilo o fenilo substituído por halógeno, por alquilo inferior, por alcoxilo inferior o por el grupo amínico

5.

$-N \begin{matrix} / T_3 \\ \backslash T_4 \end{matrix}$  (donde  $T_3$  representa alquilo inferior, fenilo o alcoxilo inferior-fenilo y

10.

$T_4$  representa hidrógeno o alquilo inferior).

De estos compuestos de la fórmula (4) se

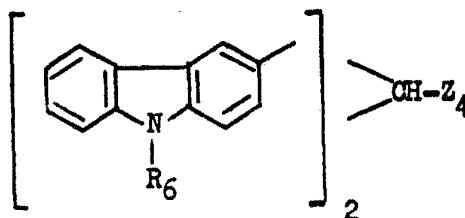
prefieren especialmente aquellos en los que  $Z_3$  significa fenilo, halofenilo, metilfenilo, metoxifenilo, di-(alquilo inferior)-aminofenilo, N-fenil-N-alquilo inferior-aminofenilo, N-metoxifenil-N-alquilo inferior-aminofenilo o N-etoxifenil-N-alquilo inferior-aminofenilo.

15.

B. Compuestos bis-carbazolilmetánicos de la fórmula general

20.

(5)



en la que

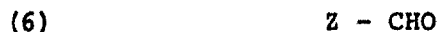
25.

$R_6$  tiene el mismo significado que antes y  $Z_4$  significa furilo, tienilo, pirazolonilo, piridilo, pirrolilo, indolilo o carbazolilo, en cuyo caso el radical pirrolílico, indo-

5. lífico o carbazolfílico puede estar sustituido por alquilo inferior, alquilo inferior-carbonilo, fenilo o bencilo y el radical pirazolonílico puede estar sustituido por alquilo inferior y/o fenilo.

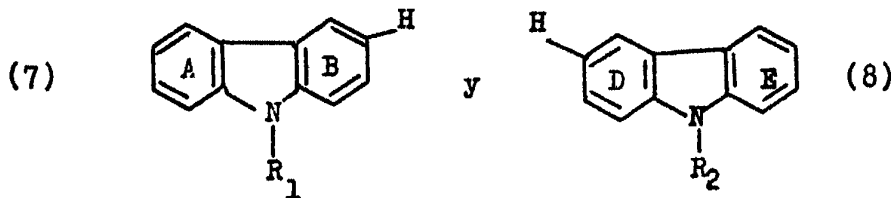
10. En este caso  $R_6$  significa preferentemente alquilo de  $C_1-C_8$ , en especial alquilo inferior, o bencilo y  $Z_4$  es en particular carbazolilo o N-alquilo de  $C_1-C_8$ -carbazolilo o N-bencil-carbazolilo, sobre todo N-alquilo inferior-carbazolilo, como N-etilcarbazolilo y N-butilcarbazolilo.

15. Los carbazolilmetanos de la fórmula (1) empleados según este invento se sintetizan haciendo reaccionar, simultánea o consecutivamente, 1 mol de un aldehído de la fórmula



con 1 mol de cada uno de los compuestos carbazólicos de las fórmulas

20.



donde

A, B, D, E,  $R_1$ ,  $R_2$  y Z

25.

tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

- La reacción se efectúa convenientemente a temperatura de 20 a 130° C, preferentemente de 70 a 115° C, y en presencia de ácido sulfúrico, que preferentemente es del 70 al 98 %. El tiempo de reacción
5. depende de la temperatura que se emplee y normalmente es de 1 a 8 horas. A la mezcla reaccional se le pueden añadir ácidos carboxílicos alifáticos inferiores o alcoholes, por ejemplo ácido acético o alcohol isopropílico, para favorecer la solubilidad de los reactivos
10. y del producto, y en este caso la temperatura de reacción se halla entre 20° C y la temperatura de reflujo de la mezcla. El uso de urea es favorable en algunos casos en virtud del acortamiento del tiempo de reacción y del aumento del rendimiento. En lugar de ácido sulfúrico puede emplearse ácido clorhídrico, cloruro de zinc, cloruro de hierro (III), cloruro de aluminio, ácido polifosfórico, oxiclорuro de fósforo, cloruro de tionilo o pentóxido de fósforo. El empleo de anhídrido acético, lo mismo como reactivo que como disolvente, resulta ventajoso en muchos casos. En estas
15. circunstancias, cuando por ejemplo Z significa un radical indolílico o carbazólico insubstituído junto al nitrógeno, puede introducirse en el átomo de nitrógeno un grupo acetílico durante la reacción. Esta puede
20. efectuarse también, con empleo, por ejemplo, de oxiclорuro de fósforo o de cantidades catalíticas de un ácido sulfónico orgánico (como el ácido p-toluensulfónico), en un disolvente insoluble en agua.
- 25.

- El aislamiento del producto final de la fórmula (1) se efectúa por lo general de manera conocida; por ejemplo, mediante vertimiento de la mezcla reaccional en agua de hielo, eventualmente con amortiguación de los ácidos por medio de un compuesto alcalino (como amoníaco, hidróxidos de metales alcalinos o carbonatos de metales alcalinos), filtración para separar el precipitado formado o evaporación del disolvente insoluble en agua, lavado y secamiento del producto resultante, así como eventualmente por cromatografía o recristalización del producto, que en ciertos casos puede contener pequeñas cantidades de productos de policondensación.
- 5.
- 10.

- Un procedimiento preferido para la síntesis de compuestos simétricos de la fórmula (1) en que los radicales carbazolílicos son idénticos consiste en hacer reaccionar 1 mol del aldehído de la fórmula (6) con 2 moles de un compuesto carbazólico de la fórmula (7) o (8).
- 15.

- Los aldehídos de la fórmula (6) pueden obtenerse, según la DT-AS 1.060.375, la patente norteamericana 2.558.285 o J. Org. Chem., vol. 30, 3714-3718 (1965), por formilación de los compuestos Z-H con dialquilformamidas en presencia de un haluro de ácido y utilizarse también directamente, sin aislarlos.
- 20.
- 25.

Los compuestos carbazolimetánicos de las fórmulas (1) a (5) son normalmente incoloros o débil-

- mente coloreados. Si estos cromógenos se ponen en contacto con un revelador ácido, o sea con un aceptor de electrones, producen matices intensos del rojo hasta el azul y el verde que tienen excelente resistencia a la luz. Son por tanto muy valiosos también en mezcla con uno o varios de otros cromógenos conocidos, por ejemplo con 3,3-(bis-aminofenil)-ftalideno, 3,3-(bis-indolil)-ftalideno, 2,6-diaminofluoraneo o espiropirano, para obtener coloridos azules, axulmarinos, grises o negros.
- 5.
- 10.

Los compuestos carbazolimetánicos de las fórmulas (1) a (5) muestran, tanto en sobre la arcilla como sobre substratos fenólicos, intensidad cromática y resistencia a la luz mejoradas. Son aptos sobre todo como cromógenos de revelado lento para el empleo en un material de registro sensible a la presión, el cual puede ser tanto material de copia como material de inscripción.

15.

Un material sensible a presión se compone por ejemplo de un par de hojas, a lo menos, que contienen a lo menos un cromógeno de las fórmulas (1) a (5), disuelto en un disolvente orgánico, y un aceptor de electrones sólido, como revelador. El cromógeno da en los puntos en que entra en contacto con el aceptor de electrones una marca de color.

20.

25.

Ejemplos típicos de tales reveladores son la arcilla de Attapulugus, la arcilla de Silton, el

- dióxido de silicio, la bentonita, la haloisita, el óxido de aluminio, el sulfato de aluminio, el fosfato de aluminio, el cloruro de zinc, el caolín o cualquier arcilla o cualquier compuesto orgánico de reacción
5. ácida, como, por ejemplo, fenoles, eventualmente sustituidos en el anillo, ácido salicílico o ésteres de ácido salicílico y sus sales metálicas, lo mismo que un material polimérico de reacción ácida, como por ejemplo un polimerizado fenólico, una resina de alquilfenolacetileno, una resina de ácido maleico/rosina o un
10. polimerizado, parcial o totalmente hidrolizado, de anhídrido maleico con estireno, etileno, éter vinilmetílico o carboxipolimetileno. Reveladores preferidos son la arcilla de Attapulugus, la arcilla de Silton,
15. los salicilatos de zinc o una resina de fenol-formaldehído. Estos aceptores de electrones se aplican preferentemente en forma de una capa sobre la cara anterior de la hoja receptora. En virtud de este invento, estos reveladores, y especialmente la arcilla de Attapulugus y la arcilla de Silton, pueden aplicarse al
20. papel no sólo en la gama usual de pH alcalina hasta neutra, por ejemplo con pH de 7 a 12 y preferentemente de 8 a 10, sino también en la gama ácida, por ejemplo con pH de 3 a 6,9 y preferentemente de 4 a 6, pues los
25. compuestos carbazolimetánicos se distinguen en el campo ácido incluso por mayor rapidez e intensidad cromática en el revelado del color.

Para impedir que se activen prematuramente los cromógenos que están contenidos en el material de registro sensible a la presión, normalmente se los separa del aceptor de electrones. Esto puede lograrse convenientemente incorporando los cromógenos a estructuras de espuma, de esponja o en panal de abejas. De preferencia los cromógenos están encerrados en microcápsulas que normalmente son frangibles por presión.

5. Cuando se rompen las cápsulas por presión, por ejemplo mediante un lápiz, y la solución de cromógeno se propaga así a una hoja contigua que está revestida de un aceptor de electrones, se produce una mancha de color. Este color resulta del colorante que así se ha formado, el cual absorbe en la región visible del espectro electromagnético.

10. Los cromógenos se encapsulan preferentemente en forma de soluciones en disolventes orgánicos. Ejemplos de disolventes apropiados son de preferencia los disolventes no volátiles, como el difenilo polihalogenado (por ejemplo, el triclorodifenilo) o una mezcla de él con parafina líquida, el fosfato de tricresilo, el ftalato de di-n-butilo, el ftalato de dioctilo, el triclorobenceno, el nitrobenzeno, el fosfato de tricloroetilo, el éter de petróleo, los aceites hidrocarburos, como la parafina, derivados alquilados de difenilo, naptalina o trifenilo, terfenilos, terfenilo hidrogenado parcialmente u otros hidrocarburos aromáticos clorados o hidrogenados, condensados.

20.

25.

Las paredes de las cápsulas pueden formarse uniformemente alrededor de las gotitas de la solución de cromógeno por fuerzas de coacervación y el material de encapsulación puede consistir, por ejemplo, en gelatina y goma arábiga, tal como se describe, por ejemplo, en la patente norteamericana 2.800.457. Las cápsulas pueden formarse también, preferentemente, a base de un aminoplasto o de aminoplastos modificados, por policondensación, tal como se describe en las patentes británicas 989.264, 1.156.725, 1.301.052 y 1.355.124.

Las microcápsulas que contienen los cromógenos de la fórmula (1) pueden emplearse para fabricar materiales de copia sensibles a la presión de las más diversas clases conocidas. Los diferentes sistemas se distinguen fundamentalmente unos de otros por la disposición de las cápsulas, los reactivos de color y el material de soporte.

Se prefiere una disposición en la que el cromógeno encapsulado esté aplicado en forma de una capa al dorso de una hoja de transferencia y la sustancia aceptora de electrones se halle en forma de una capa sobre el anverso de una hoja receptora. Pero los componentes pueden emplearse también en la pulpa o pasta de papel.

Otra disposición de los ingredientes consiste en que el revelador y las microcápsulas que contienen el cromógeno se hallen dentro o encima de la misma hoja, en forma de una o varias capas individuales, o en la pulpa de papel.

Materiales de copia de esta índole, sensibles a la presión, están descritos por ejemplo en las patentes norteamericanas 2.730.457, 2.932.582, 3.418.250, 3.418.656, 3.427.180 y 3.516.846. Otros sistemas se describen en las patentes británicas 1.042.596, 1.042.597, 1.042.598, 1.042.599 y 1.053.935. Las microcápsulas que contienen los cromógenos de la fórmula (1) son aptos para cualquiera de estos sistemas y también para otros sistemas sensibles a la presión.

5. Las cápsulas se fijan preferentemente al soporte por medio de un adhesivo adecuado. Dado que el papel es el material preferido de soporte, tales adhesivos son principalmente encolantes del papel, como la goma arábiga, el alcohol polivinílico, la hidroximetilcelulosa, la caseína, la metilcelulosa o la dextrina.

10. La expresión "papel" que aquí se emplea comprende no solamente los papeles normales a base de fibras de celulosa, sino también los papeles en los que las fibras de celulosa están reemplazadas, totalmente o en parte, por fibras de polimerizados sintéticos.

15. La expresión "papel" que aquí se emplea comprende no solamente los papeles normales a base de fibras de celulosa, sino también los papeles en los que las fibras de celulosa están reemplazadas, totalmente o en parte, por fibras de polimerizados sintéticos.

20. Los compuestos carbazolimetánicos de las fórmulas (1) a (5) pueden emplearse también como cromógenos en un material de registro termorreactivo. Este contiene normalmente a lo menos un soporte, un cromógeno, un aceptor de electrones sólido y eventualmente también un aglomerante. Los sistemas de registro termorreactivos

25. Los compuestos carbazolimetánicos de las fórmulas (1) a (5) pueden emplearse también como cromógenos en un material de registro termorreactivo. Este contiene normalmente a lo menos un soporte, un cromógeno, un aceptor de electrones sólido y eventualmente también un aglomerante. Los sistemas de registro termorreactivos

- comprenden, por ejemplo, los materiales y los papeles de inscripción y de copia sensibles al calor. Estos sistemas se emplean por ejemplo para el registro de informaciones, por ejemplo en las calculadoras electrónicas, los teleimpresores, los teleinscriptores o los instrumentos de medición. La creación de las imágenes (producción de las marcas o señales) puede efectuarse también a mano con una pluma caliente. Otro recurso para la producción de marcas por medio del calor son los rayos láser.
- 5.
- 10.

- El material de registro termorreactivo puede estar estructurado de modo que el cromógeno se halle disuelto o disperso en una capa de aglomerante, mientras en una segunda capa está disuelto o disperso en el aglomerante el revelador. Otra posibilidad consiste en que tanto el cromógeno como el revelador estén dispersos en una capa. El aglomerante es ablandado en lugares específicos por medio del calor, y en estos puntos en los que se ha aplicado calor el cromógeno entra en contacto con la sustancia aceptora de electrones e inmediatamente se desarrolla el color deseado.
- 15.
- 20.

- En el caso de los reveladores, se trata de las mismas sustanciasceptoras de electrones que se emplean en los papeles sensibles a la presión. Ejemplos de reveladores son los minerales de arcilla y las resinas fenólicas que ya se han mencionado, o también compuestos fenólicos como, por ejemplo, el 4-tercibutil-
- 25.

- fenol, el 4-fenilfenol, el éter 4-hidroxi-difenílico, el  $\alpha$ -nafteno, el  $\beta$ -nafteno, el éster metílico de ácido 4-hidroxi-benzoico, la 4-hidroxiacetofenona, el 2,2'-dihidroxi-difenilo, el 4,4'-isopropilidendifenol, el 4,4'-isopropiliden-bis-(2-metilfenol), el ácido 4,4'-bis-(hidroxifenil)-valeriánico, la hidroquinona, el pirogalol, la floroglucina, el ácido p-, m- y o-hidroxi-benzoico, el ácido gálico, el ácido 1-hidroxi-2-naftoico y asimismo el ácido bórico y ácidos dicarboxílicos orgánicos ácidos, de preferencia alifáticos, como el ácido tartárico, el ácido oxálico, el ácido maleico, el ácido cítrico, el ácido citracónico o el ácido succínico.
- 5.
- 10.

- Para la fabricación del material de registro
15. termorreactivo se emplean de preferencia aglomerantes fusibles, formadores de película. Estos aglomerantes son normalmente solubles en agua, mientras que los compuestos carbazolilmetánicos y el revelador son insolubles en ella. El aglomerante debería estar capacitado para dispersar y fijar a la temperatura del ambiente el cromógeno y el revelador.
- 20.

- Con la acción del calor el aglomerante se ablanda o funde, por lo que el cromógeno entra en contacto con el revelador y puede formar un color. Aglomerantes solubles en agua, o por lo menos hinchables en agua, son, por ejemplo, los polimerizados hidrófilos, como el alcohol polivinílico, el ácido poliacrílico, la hidroxietilcelulosa, la metilcelulosa, la carboxi-
- 25.

metilcelulosa, la poliacrilamida, la polivinilpirrolidona, la gelatina y el almidón.

5. Si el cromógeno y el revelador se hallan en dos capas separadas, pueden emplearse aglomerantes insolubles en agua, o sea aglomerantes solubles en disolventes no polares o sólo débilmente polares, como el caucho natural, el caucho sintético, el caucho clorado, la resina alquídica, el poliestireno, los polimerizados mixtos de estireno/butadieno, los metacrilatos de polimetilo, la etilcelulosa, la nitrocelulosa y el polivinilcarbazol. Sin embargo, la disposición preferida es aquella en la que el cromógeno y el revelador están contenidos en una capa, en un aglomerante soluble en agua.

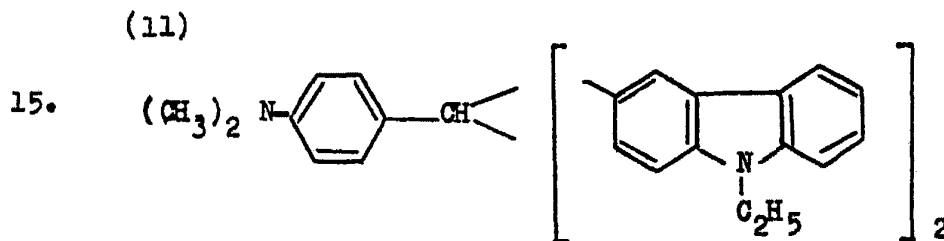
10. Las capas termorreactivas pueden contener otros aditivos. Para mejorar el grado de blancura, facilitar la impresión de los papeles y evitar la adherencia de la pluma caliente estas capas pueden contener, por ejemplo, talco,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  o  $CaCO_3$  o también pigmentos orgánicos, como los polimerizados de urea-formaldehído. Para conseguir que el color se forme únicamente dentro de una gama limitada de temperatura, pueden añadirse sustancias, como la urea, la tiourea, la acetanilida, el anhídrido ftálico u otros productos fusibles pertinentes, que induzcan la fusión simultánea del cromógeno y el revelador.

15. En las Formulaciones de Preparación y los Ejemplos que siguen, los porcentajes se refieren al peso, mientras no se advierta otra cosa.

FORMULACIONES DE PREPARACIÓN

---

5. A. Se disuelven en 40 cc de isopropanol 7,5 g de p-dimetilaminobenzaldehído y 20,0 g de N-etilcarbazol. Se instilan luego despacio en la solución, a 25° C, 7,0 cc de ácido sulfúrico al 98 % y se añaden 5,0 g de urea. Se calienta la mezcla reaccional hasta 75° C y se la mantiene a esta temperatura durante 4 horas. Agitando, se vierte luego la solución reaccional en 400 cc de agua de hielo y se la ajusta a pH 9-10 con una solución concentrada de hidróxido sódico. Se separa por filtración el precipitado resultante y se le recristaliza de acetona/metanol. Se obtienen 17 g de un compuesto incoloro de la fórmula



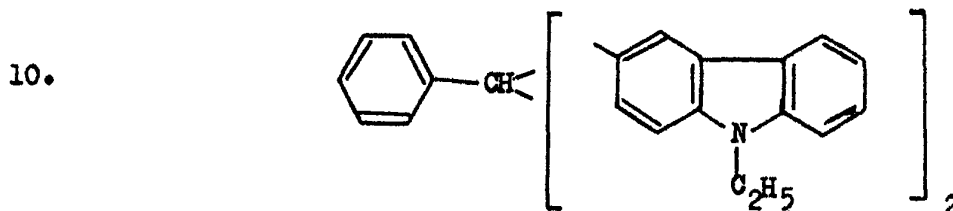
20. Este compuesto funde a 149-153° C. Sobre arcilla de Siltón revela despacio un color azul intenso, sólido a la luz, de  $\lambda_{\text{max}}$  595 nm.

25. B. A 45° C, se disuelven en 30 cc de isopropanol 3 g de aldehído benzoico y 12,3 g de N-etilcarbazol. Luego se instilan en la solución 5,9 g de ácido sulfúrico al 98 % y se añaden 2,7 g de urea. Se calienta

la mezcla reaccional hasta 75-80° C y se la mantiene a esta temperatura durante 5 horas. Después de la condensación, se vierte la solución, agitando, en una mezcla de 50 cc de etanol y 150 cc de agua de hielo y se neutraliza con una solución concentrada de hidróxido sódico. El precipitado resultante es separado por filtración y recristalizado de acetona/etanol. Se obtienen 9,6 g de un compuesto incoloro de la fórmula

5.

(12)



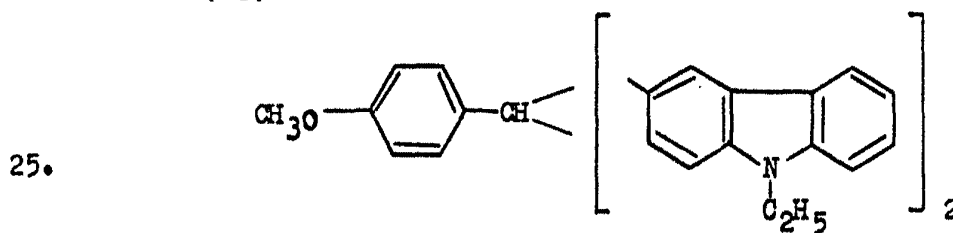
Este compuesto funde a 204-206° C. Sobre arcilla de Siltón revela despacio un color verde intenso, sólido a la luz, de  $\lambda_{\max}$  638 nm y 460 nm.

15.

C. Se hacen reaccionar de la misma manera que se ha descrito en la Formulación B 4,1 g de p-metoxibenzaldehído y 12,3 g de N-etilcarbazol y se aísla el producto de la reacción igual que se ha expuesto allí. Se obtienen 6,9 g de un compuesto incoloro de la fórmula

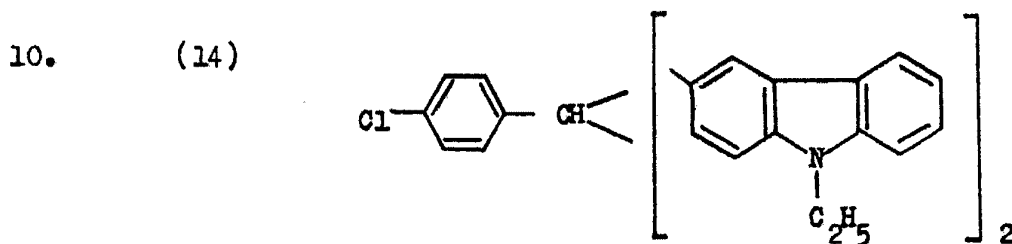
20.

(13)



Este compuesto funde a 121-124° C. Sobre arcilla de Siltón revela este compuesto carbazolilmetánico un color azul intenso, sólido a la luz, de  $\lambda_{\max}$  610 nm y 520 nm.

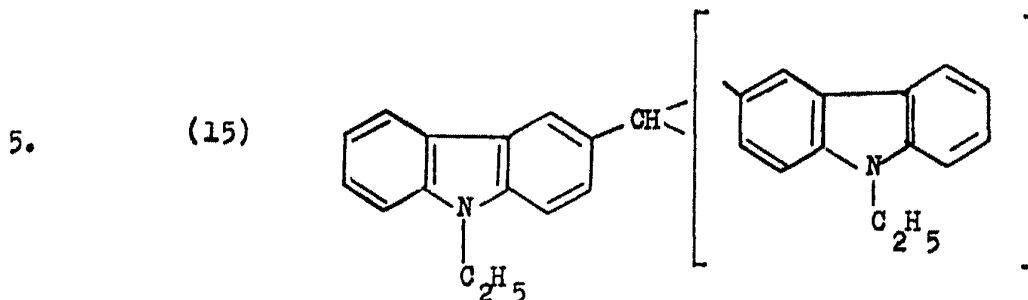
5. D. Se hacen reaccionar de la misma manera que se ha indicado en la Formulación B 4,2 g de p-clorobenzaldehído y 12,3 g de N-etilcarbazol y se aísla el producto de la reacción igual que allí se ha descrito. Se obtienen 11,1 g de un compuesto incoloro de la fórmula



15. Este compuesto funde a 128-131° C. Sobre arcilla de Siltón revela esta compuesto carbazolilmetánico un color verde intenso, sólido a la luz, de  $\lambda_{\max}$  655 nm y 460 nm.

20. E. Se suspenden 5 g de aldehído de N-etilcarbazol y 8,4 g de N-etilcarbazol en 25 cc de ácido acético glacial, 3,8 g de agua y 1,5 g de urea. A 60° C, se instilan en esta suspensión 2 cc de ácido clorhídrico al 37 % y luego se aumenta la temperatura hasta 110° C y se mantiene la mezcla reaccional a esta temperatura durante una hora. Después del enfriamiento se separa por filtración el producto precipitado y se le recrista-

liza de acetona/etanol. Se obtienen 7,1 g de un compuesto incoloro de la fórmula

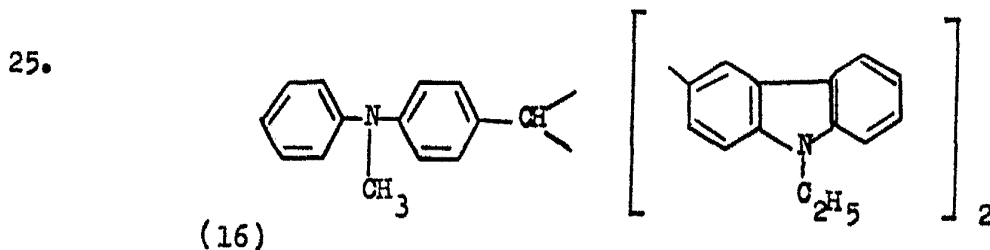


que funde a 205-210° C.

10. Sobre arcilla de Siltón este cromógeno revela despacio un color azul intenso, sólido a la luz, de  $\lambda_{\max}$  615 nm.

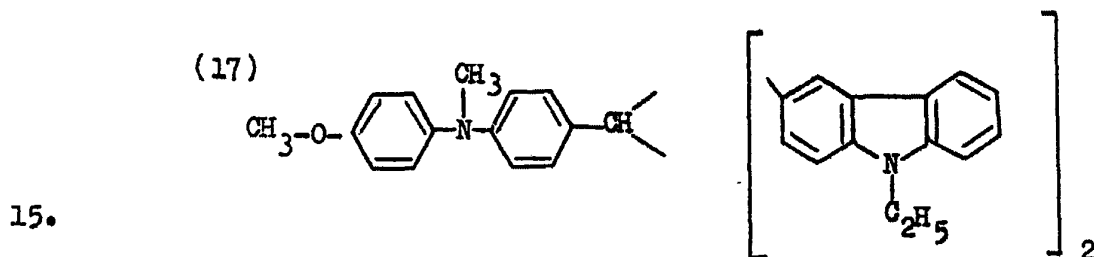
15. F. Se disuelven en 40 cc de cloruro de etileno 4,2 g de 4-N-metilanilino-benzaldehído y 7,8 g de N-etilcarbazol. Se añaden a esta solución 3,1 g de oxiclorigo de fósforo y se agita curante 3 horas a 40° C, bajo nitrógeno. A continuación se vierte en agua la mezcla reaccional, se la neutraliza con solución de amoníaco al 30 % y se separa la fase de cloruro de etileno. Al verter en metanol la solución de cloruro de etileno, el producto se precipita en forma cristalina. Se le separa por filtración y se le seca en vacío a 50° C.

20. Se obtienen 4,3 g de un compuesto incoloro de la fórmula



Este compuesto funde a 165-169° C. Sobre arcilla de Siltón desarrolla un color azul sólido a la luz.

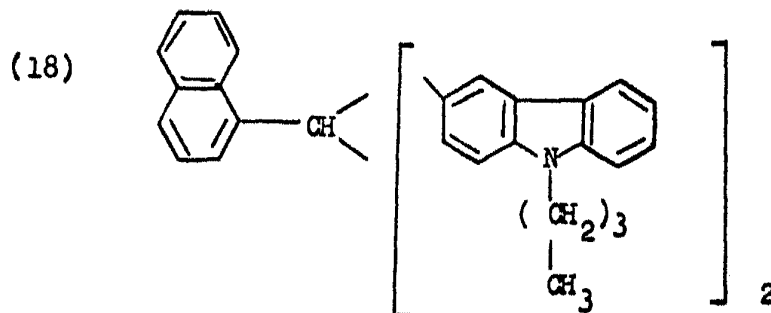
5. G. Se disuelven en 30 cc de cloruro de etileno 4,8 g de 4-[N-metil-N-(p-metoxifenil)]-aminobenzaldehído y 7,8 g de N-etilcarbazol. Se añaden a esta solución 6,1 g de oxiclóruo de fósforo y se agita bajo nitrógeno durante 6 horas, a 70° C. A continuación se elabora el producto de la reacción tal como se ha descrito en la Formulaci3n F. Se obtienen 9,3 g de un compuesto incoloro de la fórmula



Este compuesto funde a 145-148° C.

20. Sobre arcilla de Siltón desarrolla despacio un color azul intenso, sólido a la luz, con  $\lambda_{\max}$  en 610 nm.

25. H. Se disuelven en 30 cc de cloruro de etileno 4,7 g de 1-naftaldehído y 13,4 g de N-butilcarbazol. Se añaden a esta solución 9,2 g de oxiclóruo de fósforo y se agita bajo nitrógeno durante 5 horas, a 65° C. A continuación se elabora el producto de la reacción tal como se ha descrito en la Formulaci3n F. Se obtienen 13,0 g de un compuesto incoloro de la fórmula



5.

Este compuesto funde a 179-182° C.

Sobre arcilla de Siltón desarrolla este cromógeno un color verde intenso, sólido a la luz, con  $\lambda_{\text{max}}$  en 660 nm.

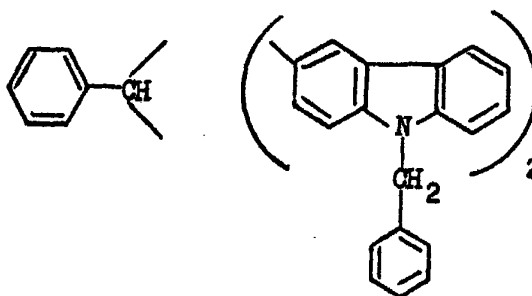
10.

I. Se disuelven en 30 cc de cloruro de etileno 2,15 g de aldehído benzoico y 10,3 g de N-bencilcarbazol. A esta solución se añaden 6,1 g de oxicloriguro de fósforo y se agita bajo nitrógeno durante 5 horas, a 45° C. A continuación se elabora el producto de la reacción tal como se ha descrito en la Formulaci3n F. Se obtienen

15.

9,2 g de un compuesto incoloro de la fórmula

(19)



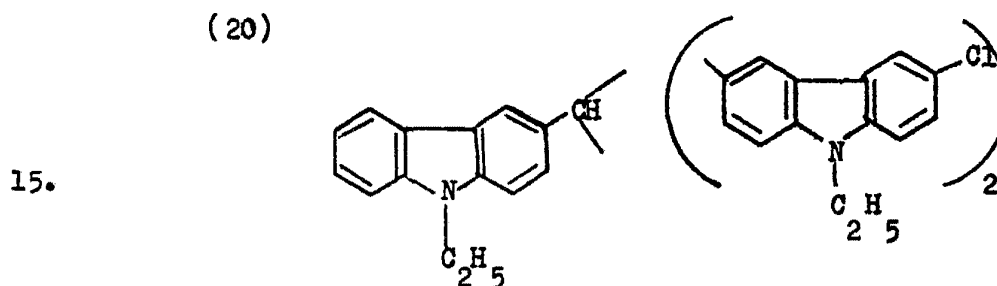
20.

Este compuesto funde a 118-121° C.

Sobre arcilla de Siltón revela despacio este cromógeno un color verde intenso, sólido a la luz, con  $\lambda_{\text{max}}$  en 635 nm.

5. J. Se disuelven en 30 cc de ácido acético glacial 3,2 g de N-etil-carbazol-3-aldehído, 6,9 g de 3-cloro-N-etilcarbazol y 0,9 g de urea. Se añaden despacio 3,0 g de ácido sulfúrico al 98 % y se agita la solución durante 6 horas a 60° C.

10. A continuación se vierte en agua la mezcla reaccional, se la neutraliza con solución al 30 % de amoníaco y se separa por filtración el precipitado resultante. Mediante disolución del producto en acetona caliente y vertimiento en metanol, se obtienen 3,0 g de un compuesto incoloro de la fórmula



20. Este compuesto funde a 147-150° C.  
Sobre arcilla de Siltón este cromógeno desarrolla un color azul intenso, sólido a la luz, con  $\lambda_{\text{max}}$  en 618 nm.

25. K. Se disuelven en 29,2 g de dimetilformamida y 50 cc de cloruro de etileno 36,6 g de N-metil-difenil-amina. Se instilan en esta solución, con agitación y enfriamiento, 46,0 g de oxiclóruo de fósforo de modo que la temperatura no sobrepase los 15° C. Luego se agita la mezcla reaccional durante 4 horas a la tempera-

- tura del ambiente. Pasado este tiempo, se añaden 14,4 cc de agua, con lo que la temperatura sube rápidamente hasta 50° C. Se introduce entonces nitrógeno y luego se añaden 75 cc de cloruro de etileno y 78,0 g de N-
5. -etilcarbazol. Al cabo de 5 horas de permanencia a 65-70° C bajo nitrógeno, se enfría la mezcla reaccional y se la ajusta a pH 7 con solución al 20 % de hidróxido sódico. Se separa entonces la fase de cloruro de etileno, se la lava con agua y se la seca con sulfato de magnesio. A continuación se la trata con 100
10. cc de acetona. Al verter esta mezcla en 2000 cc de metanol, el producto se precipita en forma cristalina. Después de separar por filtración y secar el precipitado cristalino en vacío y a 60° C, se obtienen 63,4
15. g del compuesto de la fórmula (16). El punto de fusión y las propiedades de este compuesto como cromógeno son idénticos a los del producto de la Formulación F.

#### Ejemplo 1

##### Preparación de un papel de copia sensible a la presión

20. Se emulsiona en una solución de 12 g de gelatina de corteza de cerdo en 88 g de agua de 50° C una solución de 3 g del compuesto carbazolilmetánico de la fórmula (15) en 97 g de terfenilo hidrogenado parcialmente. Luego se añade una solución de 12 g de goma
25. arábica en 88 g de agua de 50° C y a continuación se agregan 200 cc de agua de 50° C. La emulsión resultante

se vierte en 600 g de agua de hielo y se enfría, lo que hace que actúe la coacervación. Con la suspensión de microcápsulas que así se obtiene se recubre una hoja de papel, y se seca ésta.

5. Se recubre con arcilla de Silton una segunda hoja, de la manera siguiente: Se suspenden en 42,0 g de agua 25,0 g de arcilla de Silton y, agitando vigorosamente, se ajusta a pH 10 con solución al 30 % de hidróxido sódico. Después de añadir 7,5 g de un aglomerante (por ejemplo, látex), se extiende la suspensión sobre papel y se seca. Se colocan una sobre otro la primera hoja y el papel recubierto de arcilla de Silton, con los revestimientos contiguos. Al escribir a mano o a máquina sobre la primera hoja se ejerce presión y entonces se desarrolla despacio sobre la hoja recubierta de arcilla de Silton una copia azul intensa que tiene excelente solidez a la luz.

15. Si se reviste de arcilla de Silton la segunda hoja ajustando a pH 5 con solución al 30 % de hidróxido sódico una suspensión de 25,0 g de arcilla de Silton y 42,0 g de agua, tratándola con 7,5 g de un aglomerante, extendiéndola sobre el papel y secando y si se procede en lo demás tal como se ha descrito antes, el cromógeno de la fórmula (15) desarrolla su color azul intenso, sólido a la luz, bastante más de prisa.

20. Se logran también copias correspondientes azules o verdes, intensas y sólidas a la luz, con empleo

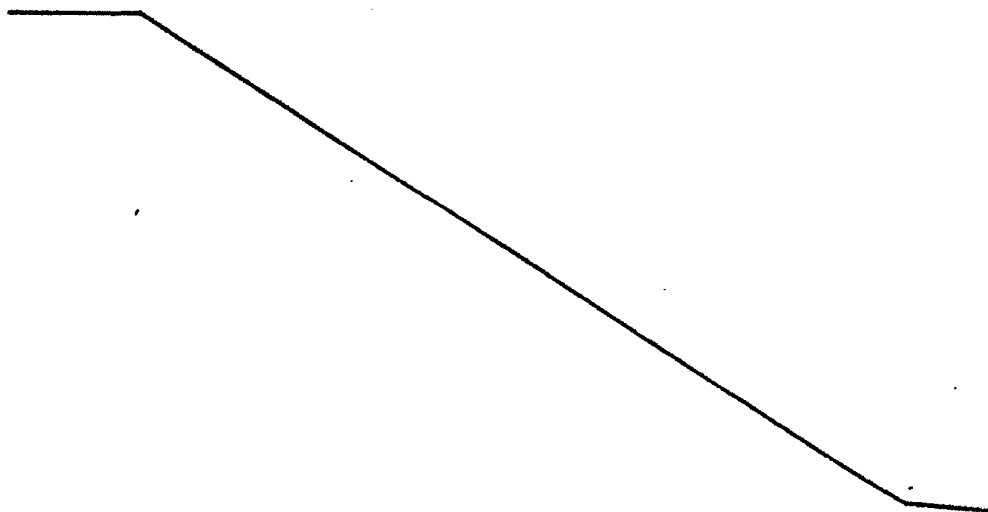
de cualquiera de los otros cromógenos de las fórmulas (11) a (14) y (16) a (20) indicados en las Formulaciones de Preparación.

Ejemplo 2

5. Preparación de un papel termorreactivo

Se mezclan con 134 g de una dispersión acuosa que contiene 14 % de 4,4-isopropilidendifenol, 8 % de arcilla de Attapulgius y 6 % de alcohol polivinílico 6 g de una dispersión acuosa que contiene 1,57 % del compuesto carbazolimetánico de la fórmula (15) y 6,7 % de alcohol polivinílico. Se aplica la mezcla a un papel y se seca. Al rozar el papel con un bolígrafo caliente se obtiene un color azul intenso que presenta excelente solidez a la luz.

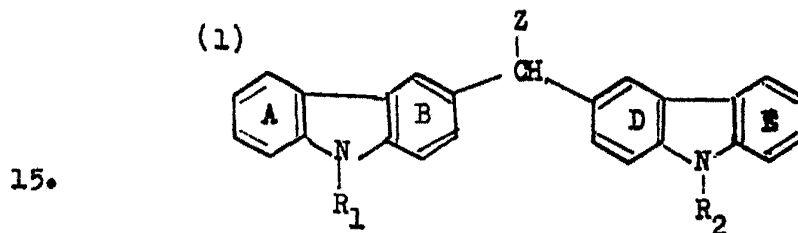
15. Pueden obtenerse también colores azules o verdes intensos y sólidos a la luz con empleo de cualquiera de los otros cromógenos de las fórmulas (11) a (14) y (16) a (20).




## N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

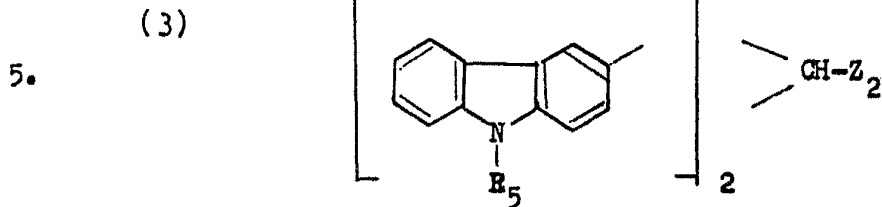
5. 1. Procedimiento para preparar un material de registro sensible a la presión o al calor, caracterizado porque esencialmente se reviste a lo menos una superficie de a lo menos una hoja de un soporte laminar, preferentemente constituido por papel, con un sistema cromógeno, que comprende en su composición, como cromógeno, un
10. compuesto a lo menos de carbazolilmetano de la fórmula general (1)



- en la que
20.  $R_1$  y  $R_2$  significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo con 12 átomos de carbono a lo sumo, insustituído o sustituido por halógeno, por hidroxilo, por ciano o por alcóxilo inferior; alquenilo con 12 átomos de carbono a lo sumo, acilo con 1 a 12 átomos
25. de carbono, fenilo, bencilo o fenilo o bencilo sustituidos por halógeno, por alquilo inferior, por alcóxilo inferior o por nitro,

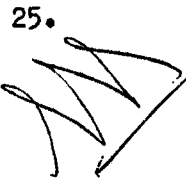
- Z significa alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, alquenilo con 12 átomos de carbono a lo sumo, arilo, aralquilo o un radical heterocíclico y
5. los anillos
- A, B, D y E, independientemente unos de otros, pueden estar substituídos por ciano, nitro, halógeno, alquilo inferior, alcoxilo inferior o alquilo inferior-carbonilo,
10. y un aceptor de electrones sólido como revelador, en cuya realización se extiende sobre la superficie laminar, preferentemente en una capa al dorso de la hoja de transferencia, el cromógeno, disuelto preferentemente en disolventes no volátiles, microencapsulado en cápsulas de paredes frangibles por presión, en función a conseguir
15. antes de su servicio, su aislamiento total del aceptor de electrones, el cual se extiende en el anverso de la hoja receptora, fijándose ambos mediante adhesivos, u opcionalmente incorporando dichos constituyentes en la pulpa
20. o pasta de papel, o extendiendo ambos en la superficie de una misma hoja en una o varias capas individuales), eventualmente acompañados de un aglomerante formador de película y secando en cualquier caso la superficie o superficies portadoras del sistema.
25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en su realización porque preferentemente el componente cromogénico de la fórmula (1) ambos radicales carbazolílicos son idénticos, y más especial-
- 

mente adoptan la estructura correspondiente a la fórmula general



en la que

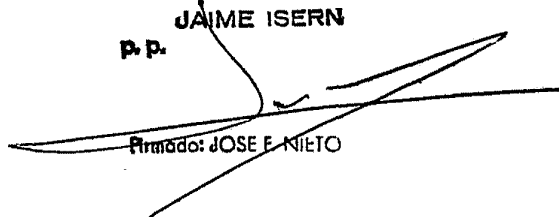
10.  $R_5$  significa alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, fenilo o bencilo,
- $Z_2$  significa un radical arílico del grupo  $\text{C}_6\text{H}_5$  sustituido por fenilo, difenilo y naftilo, el cual puede estar sustituido por halógeno, por nitro, por alquilo inferior, por alquilo inferior o por el grupo amínico  $-\text{N} \begin{matrix} \text{---} \text{m}_1 \\ \text{---} \text{m}_2 \end{matrix}$
15. (donde  $T_1$  y  $T_2$ , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, fenilo, alquilo inferior-fenilo, alquilo inferior o alquilo inferior-carbonilo, o bien  $T_1$  y  $T_2$  junto con el átomo de nitrógeno que los uno constituyen un radical heterocíclico pentagonal o hexagonal)
20. o bien
25.  $Z_2$  significa un radical heterocíclico del grupo constituido por furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, amino-pirazolilo, pirazolonilo, piridilo, piridenilo,

5. tiacinilo, oxacinilo, indolilo, indazolilo, benzotienilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, naftotriazolilo, quinolilo, quinolonilo, carbazolilo, fenotiacinilo o fenoxacinilo, en cuyo caso los heterociclos mononucleares o polinucleares pueden estar substituidos por halógeno, hidroxilo, ciano, nitro, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxilo inferior, bencilo o fenilo.
10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que para su realización se selecciona, como aceptor de electrones, arcilla de Attapulgas, arcilla de Siltón, un salicilato de zinc o una resina de fenol-formaldehído.
15. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que eventualmente el compuesto de carbazolilmetano del sistema cromogénico se encuentra en la composición conjuntamente con otro cromógeno o varios otros cromógenos.
20. 5. Procedimiento para preparar un material de registro sensible a la presión o al calor.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 36 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación reglamentaria.
- 25.
- 

Madrid, a 25 Octubre 1977

p.a.

**JAIME ISERN**  
p.p.



Firmado: JOSE E. NIETO

