

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

5 ENE 1978
Concedido el registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	470661
FECHA DE PRESENTACION	9-6-78

10 A1

(Case 1-11186/+)

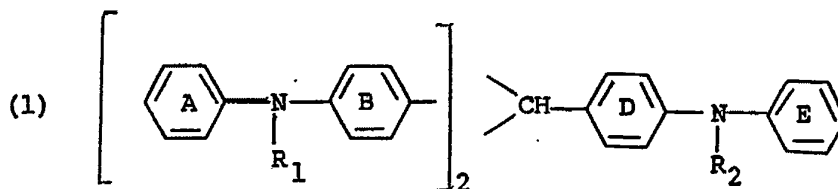
PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES: 60 NUMERO		61 FECHA	62 PAIS
7180/77		10 Junio 1.977	Suiza
67 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL		62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B41M; C09B		
64 TITULO DE LA INVENCION			
*PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL DE REGISTRO SENSIBLE A LA PRESION O AL CALOR"			
67 SOLICITANTE (S)			
CIBA-GEIGY AG			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE			
BASILEA (Suiza)			
68 INVENTOR (ES)			
Dr. Peter Burri			
69 TITULAR (ES)			
CIBA-GEIGY AG			
74 REPRESENTANTE			
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial			

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a un material de registro sensible a la presión o al calor, el cual contiene como cromógeno en su sistema cromogénico a lo menos un compuesto de tris-aminofenil-metano sustituido, de la fórmula general

5.



10.

en la que

R_1 y R_2 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior, bencilo o fenilo

y los anillos

15.

A, B, D y E, independientemente uno de otro, están insubstituidos o substituidos por halógeno, nitro, carboxilo, trifluorometilo, alquilo inferior, alcoxilo inferior o alcoxilo inferior-carbonilo.

20.

Alquilo inferior y alcoxilo inferior constituyen normalmente, en la definición de los radicales de los compuestos metánicos, grupos o componentes de grupos que presentan de 1 a 5, y en particular 1 a 3, átomos de carbono, como por ejemplo metilo, etilo,

25.

n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario o

amilo y respectivamente metoxilo, etoxilo o isopropoxilo. Alcoxilo inferior-carbonilo significa especialmente carbometoxilo o carboetoxilo. Halógeno significa, por ejemplo, flúor, bromo o, de preferencia, cloro.

5.

R_1 y R_2 , independientemente uno de otro, significan preferentemente alquilo inferior (en particular metilo o etilo), bencilo o fenilo.

10.

Los anillos bencénicos A, B, D y E están de preferencia insustituídos; o, en el caso de presentar sustituyentes, están sustituidos en primer término, independientemente uno de otro, por halógeno, alquilo inferior o alcoxilo inferior, por ejemplo por cloro, metilo, metoxilo o etoxilo. Por cada anillo

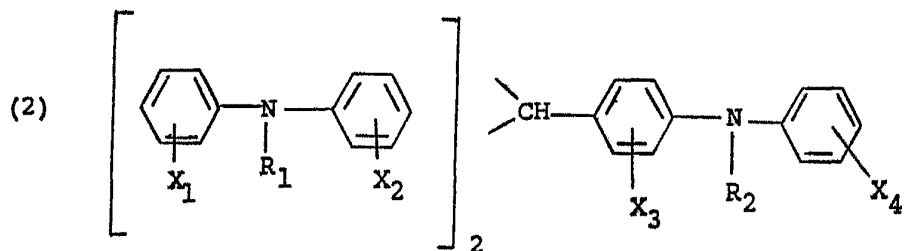
15.

bencénico pueden estar presentes con ventaja 1 ó 2 sustituyentes. Los sustituyentes de los anillos A y E se hallan de preferencia en posición para respecto al nitrógeno.

20.

Cromógenos de importancia práctica de los compuestos metánicos de la fórmula (1) corresponden a la fórmula general

25.



en la que

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes y

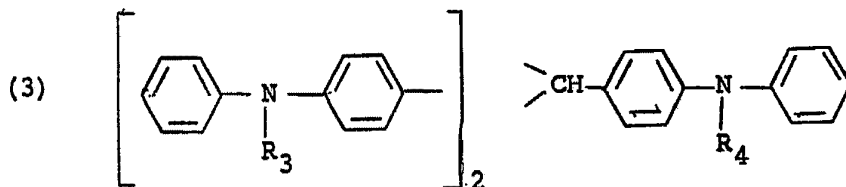
X_1 , X_2 , X_3 y X_4

significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alcoxilo inferior.

5.

Tienen interés práctico especial los compuestos metánicos sustituidos de la fórmula general

10.



en la que

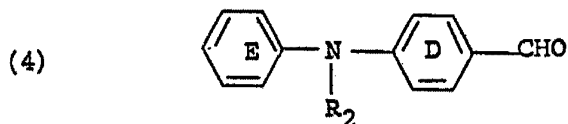
R_3 y R_4 significan, independientemente uno de otro, metilo, etilo, bencilo o fenilo.

15.

De estos compuestos de la fórmula (3) se prefieren particularmente aquellos en los que R_3 significa metilo o bencilo y R_4 significa fenilo.

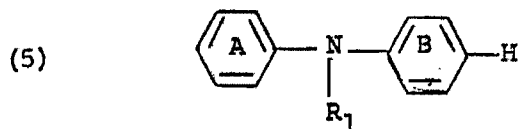
Los compuestos metánicos sustituidos de la fórmula (1) se sintetizan haciendo reaccionar 1 mol de un aldehído de la fórmula

20.



con 2 moles de un compuesto difenilamínico de la fórmula

25.



donde

A, B, D, E, R₁ y R₂

tienen el mismo significado que antes.

5. Los aldehídos de la fórmula (4) pueden obtenerse según la DT-AS 1.060.375, la patente norteamericana 2.558.285 o la información de J.Org.Chem., vol. 30, 3714-3718 (1965).

10. La condensación se realiza convenientemente en un disolvente orgánico, especialmente en hidrocarburos halogenados, como, por ejemplo, cloruro de etileno, tetracloruro de carbono o clorobencenos; éteres, como el dioxano, el éter dietílico o el tetrahidrofurano, tetrametilensulfona (sulfolano), 3-metilsulfolano o sulfóxido de dimetilo, y de preferencia 15. en presencia de un catalizador ácido o un agente de deshidratación ácido. El empleo de urea es favorable en algunos casos en el aspecto del acortamiento del tiempo de reacción y del aumento del rendimiento.

20. En calidad de agentes de condensación ácidos son aptos, por ejemplo, el ácido clorhídrico, el cloruro de zinc, el cloruro de aluminio, el ácido polifosfórico, el cloruro de tionilo, el pentóxido de fósforo, el óleum y especialmente el oxiclорuro de fósforo o el ácido sulfúrico. Este último, preferente- 25. mente al 70 a 98 %.

La reacción puede efectuarse a temperatura de 20 a 100° C, preferentemente de 40 a 100° C. La du-

ración de la reacción depende de la temperatura y se halla normalmente entre 1/2 hora y 15 horas.

- 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 (por ejemplo, amoníaco, hidróxidos alcalinos o carbonatos alcalinos), separación por filtración del precipitado formado o evaporación del disolvente insoluble en agua, lavado y secamiento del producto resultante, así como eventualmente mediante cromatografía o recristalización del producto, que en ciertos casos puede contener pequeñas cantidades de productos de policondensación.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los compuestos metánicos substituídos de las fórmulas (1) a (3) son normalmente incoloros o están débilmente coloreados. Si se ponen en contacto estos cromógenos con un revelador ácido, o sea con un aceptor de electrones, producen tonos intensos de color violado, azul y verde que tienen excelente resistencia a la luz. Por lo tanto, son también muy valiosos en mezcla con otro cromógeno o varios otros cromógenos, por ejemplo con 3,3-(bis-aminofenil)-ftalideno, 3,3-(bis-indolil)-ftalideno, 2,6-diaminofluoraneno o espiropiraneno, para producir tinciones azules, azulmarinas, grises o negras.
- 20.
- 25.

Los compuestos metánicos de las fórmulas (1) a (3) manifiestan intensidad de color y resistencia a la luz mejoradas tanto sobre la arcilla como sobre los substratos fenólicos. Son aptos sobre todo como cromógenos de revelado lento para el uso en un material de registro sensible a la presión, el cual puede ser tanto material de copia como material de registro.

Un material sensible a la presión se compone, por ejemplo, de un par de hojas a lo menos que contienen un cromógeno, a lo menos, de las fórmulas (1) a (3), 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 señal o marca de color.

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, arcillas o compuestos orgánicos de reacción ácida, como, por ejemplo, fenoles, eventualmente substituídos en el anillo, ácido salicílico, ésteres de ácido salicílico y sus sales metálicas; un material polimérico de reacción ácida, como, por ejemplo, un polimerizado fenólico, una resina de alquilfenolacetileno, una resina de ácido maleico-rosina o un polimerizado, parcial o totalmente hidrolizado, de anhídrido maleico con es-

tireno, con éter vinilmetílico o con carboxi-polimetileno. Los reveladores preferidos son la arcilla de Attapulugus, la arcilla de Siltón, los salicilatos de zinc o las resinas de fenol-formaldehído. Estos aceptores de electrones se aplican preferentemente en forma de una capa a la cara anterior de la hoja receptora.

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

10. Si se rompen las cápsulas por presión, por ejemplo valiéndose de un lápiz, y se transmite así la solución de cromógeno a una hoja contigua que esté revestida de un aceptor de electrones, se produce una mancha de color. Este color resulta del colorante que entonces se ha formado, el cual absorbe en la zona visible del espectro electromagnético.

15. Los cromógenos se encapsulan en forma de soluciones en disolventes orgánicos. Ejemplos de disolventes apropiados son de preferencia los disolventes no volátiles, como el difenilo polihalogenado (por ejemplo, triclorodifenilo o una mezcla de éste con para-

5. fina 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, aceites hidrocarburos como la parafina, derivados alquilados de difenilo, naftalina o trifenilo, terfenilos, terfenilo parcialmente hidrogenado u otros hidrocarburos aromáticos clorados o hidrogenados, condensados.

10. Las paredes capsulares pueden formarse uniformemente alrededor de las gotitas de la solución de cromógeno por fuerzas de coacervación y el material encapsulante 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
15. 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.

20. Las microcápsulas que contienen los cromógenos de la fórmula (1) pueden utilizarse para producir materiales de copia sensibles a la presión de los más diversos tipos conocidos. Los diferentes sistemas se distinguen en esencia unos de otros por la disposición de las cápsulas, por la de los reactivos de color y
25. por el material de soporte.

Se prefiere una disposición en la que el cromógeno encapsulado se halla en forma de una capa

sobre el dorso de una hoja transferidora y el aceptor de electrones se halla en forma de una capa sobre el anverso de una hoja receptora. Pero también pueden emplearse los componentes incluidos en la pasta de papel.

5.

Otra disposición consiste en que las microcápsulas portadoras del cromógeno se hallen, junto con el revelador, dentro de la misma hoja o sobre la misma hoja, en forma de una o varias capas individuales o en la pasta de papel.

10.

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, 3.427.180 y 3.516.846. Otros sistemas se exponen en las patentes británicas 1.042.596, 1.042.597, 1.042.598, 1.042.599 y 1.053.835. Las microcápsulas que contienen los cromógenos de la fórmula (1) son aptas para cualquiera de estos sistemas y asimismo para otros sistemas sensibles a la presión.

15.

20.

Las cápsulas se fijan preferentemente al soporte por medio de un adhesivo apropiado. Como el papel es el material preferido para el soporte, dichos adhesivos son principalmente agentes de revestimiento del papel, como la goma arábiga, el alcohol polivinílico, la hidroximetilcelulosa, la caseína, la metilcelulosa o la dextrina.

25.

Como papel se emplean no sólo papeles normales de fibras de celulosa, sino también papeles en los que las fibras de celulosa están reemplazadas (parcial o totalmente) por fibras de polimerizados sintéticos.

5.

Los compuestos metánicos de las fórmulas (1) a (3) pueden usarse también como cromógenos en un material de registro termorreactivo. Este contiene de ordinario un soporte a lo menos, un cromógeno, un

10.

aceptor de electrones sólido y, eventualmente, también un ligante. Los sistemas de registro termorreactivos comprenden, por ejemplo, los materiales de inscripción y de copia y los papeles de inscripción y de copia sensibles al calor. Estos sistemas se emplean, por

15.

ejemplo, para registrar informaciones, como ocurre en las calculadoras electrónicas, los teleinscriptores, los teleimpresores o los instrumentos de medición. La formación de las imágenes (producción de las marcas o señales) puede efectuarse también a mano con una pluma

20.

caliente. Otro dispositivo para la producción de marcas por medio del calor son los rayos láser.

El material de registro termorreactivo puede estar estructurado de modo que el cromógeno esté disuelto o disperso en una capa de ligante, mientras

25.

en una segunda capa se halla el revelador disuelto o disperso en el ligante. Otra posibilidad consiste en que tanto el cromógeno como el revelador estén dispersos

en una misma capa. El ligante es ablandado en lugares específicos por medio del calor y en estos puntos a los que se aplica calor el cromógeno entra en contacto con el aceptor de electrones e inmediatamente se revela el color deseado.

5.

En calidad de revelador son aptos los mismos aceptores 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,

10.

como por ejemplo el 4-tercibutil-fenol, el 4-fenilfenol, el éter 4-hidroxidifenílico, el α -nafteno, el β -nafteno, el éster metílico de ácido 4-hidroxibenzoico, la 4-hidroxiacetofenona, el 2,2'-dihidroxidifenilo, el 4,4'-

15.

-isopropilidendifenol, el 4,4'-isopropiliden-bis-(2-metilfenol), el ácido 4,4'-bis-(hidroxifenil)-valeriánico, la hidroquinona, el pirogalol, la cloroglucina, el ácido p-, m- y o-hidroxibenzoico, el ácido gálico, el ácido 1-hidroxi-2-naftoico y asimismo el ácido

20.

bórico o ácidos orgánicos, de preferencia ácidos dicarboxílicos alifáticos, como por ejemplo el ácido tartárico, el ácido oxálico, el ácido maleico, el ácido cítrico, el ácido citracónico o el ácido succínico.

25.

De preferencia se emplean para la producción del material de registro termorreactivo ligantes fusibles formadores de película. Estos ligantes son normalmente solubles en agua, mientras que el compuesto metá-

- nico y el revelador son insolubles en agua. El ligante debería ser capaz de dispersar y fijar a la temperatura del ambiente el cromógeno y el revelador. Al actuar el calor, el ligante se ablanda o funde, por lo que el cromógeno entra en contacto con el revelador y puede formar un color. Ligantes 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 carboximetilcelulosa, la poliacrilamida, la polivinilpirrolidona, la gelatina y el almidón.
- 5.
- 10.

- Cuando el cromógeno y el revelador se hallan en dos capas separadas, pueden emplearse ligantes insolubles en agua, o sea ligantes solubles en disolventes no polares o sólo débilmente polares, como el caucho natural, el caucho sintético, el caucho clorado, las resinas alquídicas, el poliestireno, los polimerizados mixtos de estireno-butadieno, los metacrilatos de polimetilo, la etilcelulosa, la nitrocelulosa y el polivinilcarbazol. Se prefiere una disposición en la que el cromógeno y el revelador estén contenidos en una misma capa en un ligante soluble en agua.
- 15.
- 20.

- Las capas termorreactivas pueden contener otros suplementos más. Para mejorar el grado de blancura, facilitar la impresión de los papeles e impedir la adherencia de la pluma caliente estas capas pueden contener, por ejemplo, talco, TiO_2 , ZnO o $CaCO_3$ o también pigmentos orgánicos, como, por ejemplo, polimeri-
- 25.

zados de urea-formaldehído. Para hacer 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 correspondientes, que induzcan la fusión simultánea del cromógeno y el revelador.

5. En las formulaciones de preparación y los ejemplos que siguen, los porcentajes se refieren, mientras no se haga constar otra cosa, al peso.

10.

FORMULACIONES PARA LA PREPARACIÓN

=====

A. Se disuelven en 150 cc de cloruro de etileno 21,1 g de N-metil-difenilamino-4-aldehído y 40,2 g de difenilamina y se enfría hasta 0° C. Bajo nitrógeno y con agitación se dejan instilar luego, a temperatura de 0 a 5° C, 33,6 g de oxiclورو fosfórico. A continuación se calienta la mezcla reaccional hasta 50° C en una hora y se la mantiene a esta temperatura por dos horas. Luego se vierte la solución de cloruro de etileno en una cantidad cinco veces mayor de agua y se neutraliza con una solución al 30 % de amoníaco. Después de dos horas de reposo, se separa la fase orgánica y se la lava una vez con agua.

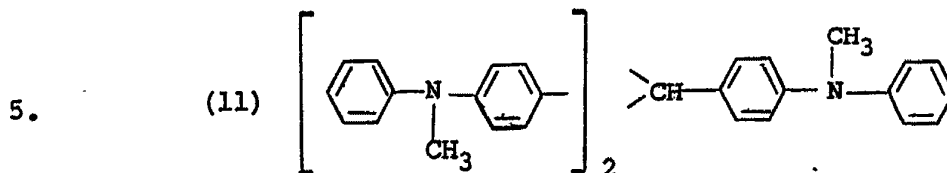
15.

20.

A continuación se deja instilar despacio la solución de cloruro de etileno en 1,5 litros de metanol, con lo cual el producto se precipita en forma

25.

cristalina. Después de separar por filtración y secar, se obtienen 27,8 g de un compuesto incoloro de la fórmula



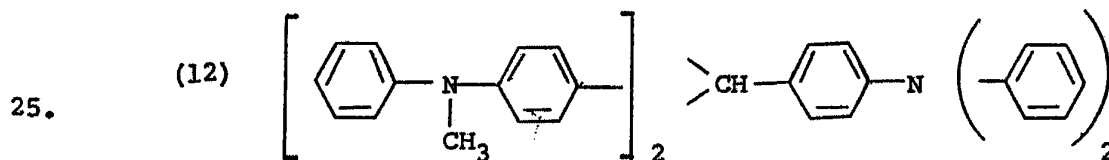
con punto de fusión de 82 a 85° C.

10. Sobre arcilla de Silton este cromógeno desarrolla despacio un color azul intenso, sólido a la luz, de λ_{\max} en 605 nm.

15. B. Se disuelven en 35 cc de sulfolano 5,5 g de trifenilamino-4-aldehído, 7,3 g de N-metildifenilamina y 0,7 g de urea. Se añaden a la solución 3,9 g de ácido sulfúrico al 98 % de modo que la temperatura no sobrepase los 40° C y luego se agita la solución reaccional a 40° C durante 2 1/2 horas, se la instila despacio en 350 cc de metanol y se la neutraliza con amoníaco al 30 %. El producto se precipita en forma cristalina y es separado por filtración, lavado con agua y secado.

20.

Se obtienen 9,7 g de un compuesto incoloro, de la fórmula



con punto de fusión de 110 a 112° C.

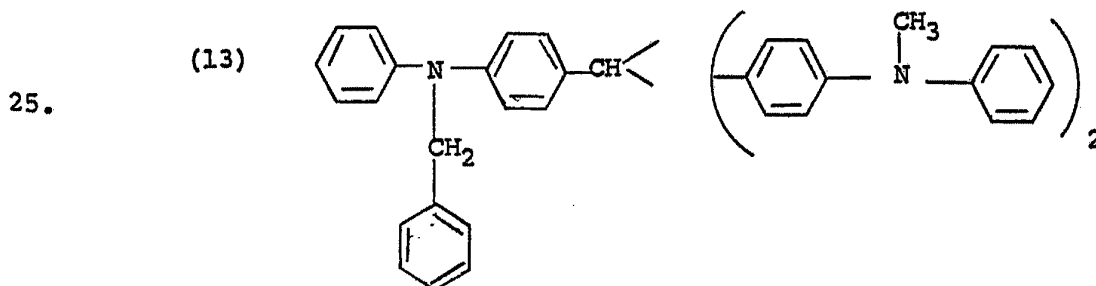
Sobre arcilla de Siltón este cromógeno desarrolla despacio un color azulverdoso intenso, sólido a la luz, de λ_{\max} en 625 nm.

5. C. Se disuelven en 30 cc de cloruro de etileno 5,8 g de N-bencil-difenilamino-4-aldehído y 7,3 g de N-metil-difenilamina. Luego se instilan, con agitación y bajo nitrógeno, 6,1 g de oxiclорuro de fósforo de manera que la temperatura se mantenga entre 15° C y 20° C.

10. Se calienta la solución hasta 65-70° C en una hora y se la mantiene a esta temperatura durante 5 horas. Después del enfriamiento se vierte la solución en 200 cc de agua y se la neutraliza con solución al 40 % de hidróxido sódico.

15. Se separa la fase de cloruro de etileno, se la trata con 50 cc de acetona y se la deja instilar en 500 cc de metanol, lo que hace que se precipite el producto. Se separa por filtración el precipitado blanco y se le seca en vacío a 40-50° C.

20. Se obtienen 7,8 g de un compuesto de la fórmula

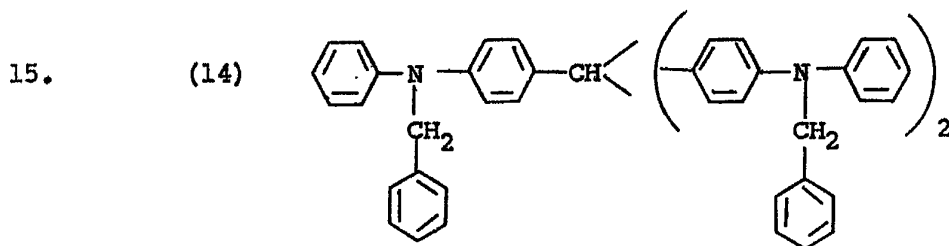


con punto de fusión de 83-86° C.

Sobre arcilla de Siltón este cromógeno desarrolla despacio un color azul intenso, de λ_{\max} en 610 nm.

5. D. Se disuelven en 35 cc de cloruro de etileno 5,8 g de N-bencil-difenilamino-4-aldehído y 10,4 g de N-bencil-difenilamina. Bajo nitrógeno y con agitación, se dejan instilar 6,1 g de oxiclورو de fósforo en la solución y luego se hace reaccionar la mezcla tal como se ha indicado en la formulación C y se aísla el producto igual que se ha descrito allí.

Se obtienen 10,4 g de un compuesto incoloro de la fórmula



con punto de fusión de 86-89° C.

20. Sobre arcilla de Siltón este cromógeno desarrolla despacio un color azul intenso, de λ_{\max} en 615 nm.

- E. Se disuelven en 4,6 cc de dimetilformamida y 10 cc de cloruro de etileno 6,4 g de 4-metoxi-N-metil-difenil-amina. Agitando y con refrigeración, se dejan instilar en la solución 6,9 g de oxiclورو de fósforo
- 25.

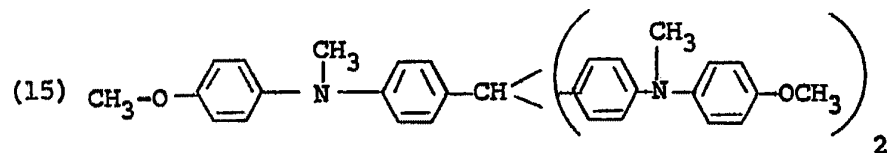
- de manera que la temperatura no supere los 20° C. A continuación se sigue agitando la mezcla reaccional a la temperatura del ambiente, durante 4 horas. Se añaden luego 3,2 cc de agua, con lo cual la temperatura sube hasta 50° C, y mientras se hace pasar nitrógeno se añade una solución de 12,8 g de 4-metoxi-N-metil-difenilamina en 10 cc de cloruro de etileno y se agita la mezcla durante 15 horas a 65° C. Para completar la condensación, se dejan instilar 3 cc de ácido clorhídrico concentrado y se agita la mezcla reaccional durante 3 horas más.
- 5.
- 10.

A continuación se vierte la mezcla en 200 cc de agua y se neutraliza con solución al 40 % de hidróxido sódico. Después se separa la fase orgánica y se evapora.

15.

Se disuelve el residuo en 50 cc de acetona y se deja instilar esta solución en 300 cc de metanol. Luego se separa el producto precipitado y se le vuelve a disolver en 200 cc de metanol. Después de filtrar y secar el precipitado a 40° C, en vacío, se obtienen 3,2 g de un compuesto incoloro, cristalino, de la fórmula

20.



con punto de fusión de 64-65° C.

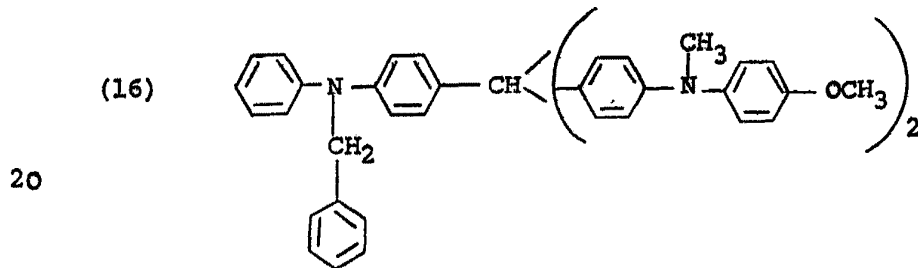
Sobre arcilla de Silton este cromógeno desarrolla despacio un color azul intenso, sólido a

la luz, con λ_{\max} en 612 nm.

5. F. Se disuelven en 4,6 cc de dimetilformamida y 15 cc de cloruro de acetilo 7,8 g de N-bencil-difenilamina. Refrigerando con agua de hielo se dejan ins-tilar en la solución 6,9 g de oxiclорuro de fósforo sin dejar que la temperatura supere los 20° C.

10. Después de 2 horas de agitación a la temperatura del ambiente, se añaden despacio 3,2 cc de agua y 3 cc de ácido clorhídrico concentrado. A conti-nuación se hace pasar nitrógeno y se añade una solución de 12,8 g de 4-metoxi-N-metil-difenilamina en 10 cc de cloruro de etileno.

15. Después de 8 1/2 horas a 65° C la conden-sación queda terminada. Actuando entonces tal como se ha descrito en la formulación E, se obtienen 4,2 g de un compuesto cristalino, incoloro, de la fórmula



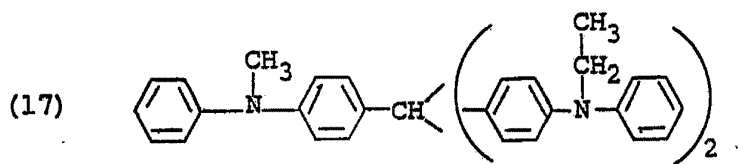
con punto de fusión de 70-72° C.

25. Sobre arcilla de Siltón este cromógeno desarrolla despacio un color azul intenso, sólido a la luz, de λ_{\max} en 600 nm.

- G. Se disuelven en 25 cc de cloruro de etileno 5,8 g de N-metil-difenilamino-4-aldehído y 8,2 g de N-etil-difenilamina. Con introducción de nitrógeno y agitación, se añaden despacio 7,7 g de oxocloruro de fósforo a la solución y se calienta la mezcla por 2 horas a 60° C.

5. Se vierte luego el producto de la reacción en 200 cc de agua, se neutraliza con solución al 40 % de hidróxido sódico y se separa la fase orgánica. Se trata con 20 cc de acetona la solución de cloruro de etileno y se la deja instilar en 300 cc de metanol, con lo cual el producto se precipita en forma cristalina. Después de separar por filtración y secar, se obtienen 7,0 g de un compuesto incoloro, de la fórmula

15.



con punto de fusión de 74-76° C.

20. Sobre arcilla de Siltón este cromógeno desarrolla despacio un color azul intenso, sólido a la luz, de λ_{\max} en 609 nm.

Ejemplo 1

Producción de un papel de copia sensible a la presión

Se emulsiona en una solución de 12 g de gelatina de piel de cerdo en 88 g de agua a 50° C una so-

- lución de 3 del compuesto metánico de la fórmula (11) en 97 g de terfenilo hidrogenado parcialmente. Se añade luego una solución de 12 g de goma arábiga en 88 g de agua a 50° C y a continuación se agregan 200 cc de agua a 50° C. La emulsión resultante se vierte en 600 g de agua de hielo y se enfría, lo que hace que actúe la co-acervación. Con la suspensión de microcápsulas así obtenida se reviste una hoja de papel y se seca. Se reviste de arcilla de Silton una segunda hoja de papel, y ésta y la primera se ponen una sobre otra con los revestimientos enfrentados.

- Al escribir a mano o a máquina sobre la primera hoja se ejerce presión y entonces se desarrolla despacio sobre la hoja revestida de arcilla una copia azul intensa que tiene excelente resistencia a la luz. También puede obtenerse una copia azulverdosa intensa y resistente a la luz si en lugar del compuesto metánico de la fórmula (11) se utilizan los cromógenos de las fórmulas (12) a (17).

20.

Ejemplo 2

Producción de un papel termorreactivo

- Se mezclan con 134 g de una dispersión acuosa que contiene 14 % de 4,4-isopropilidendifenol, 8 % de arcilla de Attapulugus y 6 % de alcohol polivinílico 6 g de una dispersión acuosa que contiene 1,57 % del compuesto metánico de la fórmula (11) y 6,7 % del alcohol polivinílico. Se aplica esta mezcla a un

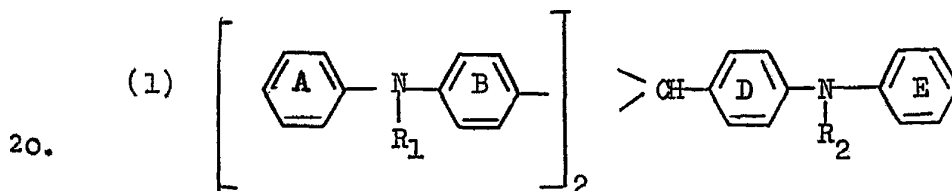
papel y se seca. Al tocar el papel con un bolígrafo caliente se obtiene un color verdiazul fuerte que tiene excelente resistencia a la luz.

5. Pueden obtenerse también colores azules o verdes intensos y sólidos a la luz con empleo de cualquiera de los otros cromógenos de las fórmulas (12) a (17).

N O T A

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

15. 1. Procedimiento para la preparación de un material de registro sensible a la presión o al calor, caracterizado por que sobre una hoja soporte a lo menos, se fija, eventualmente mediante un ligante, un sistema formado por a lo menos una capa que contiene como cromógeno a lo menos un compuesto tris-aminofenil-metánico sustituido, de la fórmula general



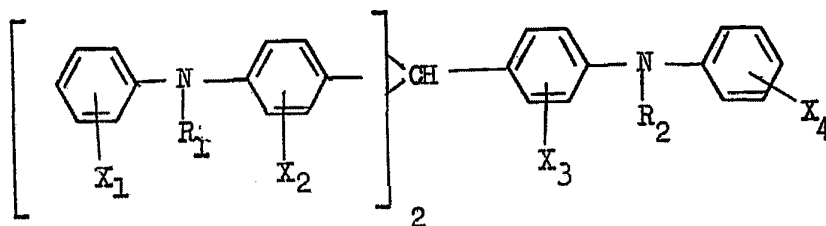
en la que

R₁ Y R₂ significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior, bencilo o fenilo

y los anillos

5. A, B, D y E están, independientemente uno de otro, insustituídos o sustituidos por halógeno, nitro, carboxilo, trifluorometilo, alquilo inferior, alcoxilo inferior o alcóxilo inferior-carbonilo,
10. y un aceptor de electrones capaz de desarrollar un color intenso en contacto con el citado cromógeno, en cuya realización preferentemente la capa de cromógeno, disuelto en un disolvente orgánico y microencapsulado, se fija sobre el reverso de una hoja transferidora y la capa de aceptor de electrones sobre el anverso de una hoja receptora que enfrenta a la primera, en la obtención de un material sensible a la presión, u, opcionalmente, se fijan ambos componentes en una o dos capas, mediante un ligante formador de película, en una sola hoja o en la misma pasta de papel en la obtención de un material sensible al calor, y, en ambos casos, se seca el sistema cromogénico formado.
- 15.
- 20.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que para su realización se selecciona como cromógeno un compuesto metánico según la fórmula general (1), con la estructura
- 25.

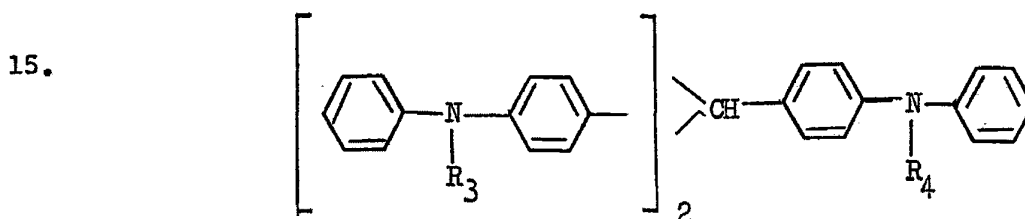


en la que

5. R_1 y R_2 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1 y

X_1 , X_2 , X_3 y X_4 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alcoxilo inferior.

10. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que más especialmente se prefiere para su realización como cromógeno un compuesto metánico con la estructura



en la que

20. R_3 y R_4 significan, independientemente uno de otro, metilo, etilo, bencilo o fenilo.

4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en su realización se elige como aceptor de electrones arcilla de Attapulguis ó arcilla de Siltón, y selectivamente en la preparación
- 25.

de un material sensible a la presión un salicilato de zinc o una resina de fenolformaldehído, y en la preparación de un material sensible al calor un compuesto fenólico, una resina fenólica o un ácido orgánico sólido.


5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado ^{porque} eventualmente el compuesto metánico está contenido en el sistema cromogénico junto con uno o varios otros cromógenos más.

10. 6. Procedimiento para la preparación de un material de registro sensible a la presión o al calor.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de Junio de 1978

JAIMÉ ISERN
p. p.



Firmado: JOSÉ F. NIETO