

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	473.236	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION	11-9-78	

**PATENTE DE INVENCION**  
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 832.698	12-9-77	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B41L	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR UN SISTEMA DE REGISTRO SENSIBLE A LA PRESION"

71 SOLICITANTE (S)	43-21-4435 A SP
MONSANTO COMPANY	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
James C. Wygant

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE	(P.- 69.722)
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

FUNDAMENTO DE LA INVENCIONCampo de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para preparar sistemas de copiado sensibles a la presión, v.gr., del tipo en el cual un formador de color sustancialmente incoloro (colorante) mantenido dentro de microcápsulas, se hace reaccionar, por ruptura de las microcápsulas por medio de una presión aplicada, con un material de reacción para formar marcas coloreadas distintivas. Más particularmente, el procedimiento de la presente invención recoge el empleo de disolventes para colorantes, mejorados, útiles en sistemas de copiado sensibles a la presión.

Descripción de la técnica anterior

En un sistema de copiado sensible a la presión, convencional, las microcápsulas son llevadas sobre una superficie de una lámina de transferencia, denominada como lámina RP (revestida en la parte posterior) y el material correaccionante se lleva sobre una superficie de una lámina de grabado, denominada como lámina RF (revestida en la parte frontal). En otra modalidad, las microcápsulas y el material correaccionante son llevados sobre la misma superficie de una sola lámina. En sistemas para marcar una pluralidad de copias, se proporcionan láminas RFP intermedias (revestidas en la parte frontal y en la parte posterior). Las láminas se hacen usualmente de papel.

La mayor parte de las láminas RP conocidas llevan un revestimiento de microcápsulas, que puede estar separado o en unidades capsulares, es decir, grupos de cápsulas. Cada microcápsula comprende una pared de material coloidal hidrófilo tal como gelatina, que contiene un material cromógeno sustancialmente incoloro (formador de color) de propie

1    dades químicas de reacción básica que, durante su uso, se  
pone en contacto con y es coloreado por un material correac  
cionante.

5           El material correaccionante es típicamente un com  
puesto ácido finamente dividido que es también sustancial-  
mente incoloro en su forma natural. Los materiales correac-  
cionantes comúnmente utilizados incluyen polímeros orgáni-  
cos y arcillas inorgánicas que se aplican a la lámina RF en  
un material de aglutinante de revestimiento de papel adecua  
do, tal como almidón, caseína, polímero o látex.

10           Las marcas coloreadas distintivas tienen lugar so  
bre la lámina RF después de la ruptura de las microcápsulas  
a través de su presión localizada por escritura, mecanogra-  
fiado o impresión sobre la superficie frontal no revestida  
de una lámina RP que se coloca con su superficie posterior  
revestida en contacto con la superficie frontal revestida  
de una lámina RF.

15           El formador de color sustancialmente incoloro pro  
duce color sólo bajo funciones ácidas, es decir, por contac  
to con el correaccionante ácido de la lámina RF. El forma-  
dor de color se disuelve siempre en un disolvente y, en mu-  
chos casos, se diluye con queroseno o similares. Es por lo  
tanto importante que la solución formadora de color posea  
las propiedades físicas y químicas requeridas.

20           Las propiedades generalmente deseables de las so-  
luciones de formador de color son que sea fácilmente encap-  
sulada por técnicas convencionales; que tenga buena duración  
de almacenamiento en la forma encapsulada; y que sea estable  
a temperaturas moderadamente elevadas. Es también importan-  
te que la marca producida como resultado de la reacción en-  
tre el formador de color y el correaccionante se desarrolle

25  
30

1. rápidamente, sea resistente al opacamiento y sea resistente a la exudación o escamación como resultado de la acción capilar u otros fenómenos de superficie.

5 El disolvente para el colorante (disolvente para el formador de color) funciona para proporcionar un vehículo para el formador de color y un medio para la reacción entre el formador de color y el material correaccionante ácido. El disolvente debe ser capaz de mantener al formador de color en disolución dentro de la microcápsula, de llevar el  
10 formador de color a la superficie sensibilizada de la lámina RF cuando la microcápsula se rompe, y de favorecer o por lo menos no inhibir el desarrollo de color con el correaccionante. Además, ya que es posible la ruptura inadvertida de la microcápsula por manejo descuidado, el disolvente debe no ser perjudicial para la piel, la ropa o el ambiente.  
15

El disolvente es un factor importante para determinar el funcionamiento del sistema de copiado sensible a la presión en términos de estabilidad de las hojas o láminas al calor y al tiempo de almacenamiento, al régimen de desarrollo de color, al grado de desarrollo de color, y la durabilidad de la imagen. Ciertos disolventes para colorantes de la técnica anterior han exhibido una velocidad de impresión e intensidad de color adecuadas sobre las láminas de RF revestidas con resina fenólica ampliamente utilizadas. En algunos casos, sin embargo, los colores objetables en el sistema de copiado han sido atribuidos al disolvente de colorante mismo. Tales colores disminuyen obviamente la aceptación comercial de dichos sistemas de copiado aunque la eficiencia del disolvente para el colorante sea por lo demás superior.  
20  
25  
30

1 Aunque se da naturalmente cuidado considerable al  
hecho de evitar que los disolventes para colorantes tengan  
propiedades de olor marginal o perjudicial, existen muchas  
razones por las cuales el procedimiento de selección no es  
5 ni ordenado, ni predecible, ni científico. Por ejemplo, las  
características de olor inherentes de un hidrocarburo aromá-  
tico dado designado como un disolvente primario para el co-  
lorante puede ser o bien mejorado o empeorado dependiendo  
del tipo y cantidad de diluyente empleado con el mismo.

10 Un hidrocarburo aromático dado puede tener un  
olor considerado aceptable por las normas de percepción pro-  
medio y puede causar aún incomodidad en un cuarto de venti-  
lación pobre que contenga cantidades masivas de papel sensi-  
ble a la presión que utilizan el mismo hidrocarburo que el  
15 disolvente para el colorante. De tal manera, los efectos  
del olor se hacen acumulativos, especialmente en áreas en  
las cuales estos sistemas de papel se almacenan en expedien-  
tes permanentes. Aun el uso de los enmascaradores de olor  
se ha encontrado en algunos casos como una medida de correc-  
20 ción ineficaz.

Se conocen en la técnica muchos hidrocarburos aro-  
máticos no halogenados como disolventes para colorantes pa-  
ra sistemas copiadores sensibles a la presión. Entre éstos  
se encuentran los diaril-alcanos, triaril-dialcanos, bifeni-  
25 los alcoholados, terfenilos alcoholados, terfenilos parcial-  
mente hidrogenados, alcoholnaftalenos, bencilnaftalenos y  
ésteres bencilarílicos. Es evidente de la técnica anterior,  
sin embargo, que las líneas de guía para la clasificación  
de olores de los hidrocarburos aromáticos anteriormente men-  
30 cionados, no están bien establecidas ni son ampliamente apli-

1 cables.

La patente de E.U.A. nº 4.003.589, que fue expedida el 18 de enero de 1977, describe ciertos alcoholnaftalenos que se dice que son útiles como disolventes para colorantes. Para definir los niveles de alcoholación para obtener funcionamiento óptimo, la solicitante establece que el olor será indeseable si el número total de átomos de carbono en los grupos alcoholo sustituidos es menor que 4.

En la patente de E.U.A. nº 3.836.383, que fue expedida el 17 de septiembre de 1974, se describen ciertos difenilalcanos útiles como disolventes para colorantes. La solicitante establece que los hidrocarburos aromáticos usuales no satisfacen los requerimientos de olor establecidos para un disolvente para colorante adecuado. Cada uno de los compuestos de difenilalcano ilustrados en la patente de E.U.A. 3.836.383, independientemente del tipo o posición del sustituyente alcoholo en los anillos, se decía que no tenía el olor desagradable asociado con los difenilos policlorados de la técnica anterior.

La patente de E.U.A. nº 3.996.405, que fue expedida el 7 de diciembre de 1976, describe ciertos etildifenilmetanos útiles como disolventes para colorantes. El grupo etilo en el primer anillo de benceno según establecen los solicitantes va a ser atacable en la posición orto, meta o para con igual eficiencia. De tal manera no se observó ninguna ventaja reconocible a través de la colocación del isómero selectivo.

La patente de E.U.A. nº 3.627.581 que fue expedida el 14 de diciembre de 1971, describe isopropilbifenilo como disolvente para colorantes. El grupo isopropilo, de

30 :  
06098

1 conformidad con la solicitante, puede unirse al anillo de  
benceno en las posiciones orto, meta o para. Se observó sin  
embargo cierta preferencia en el funcionamiento, para los  
isómeros meta y para contra el isómero orto del isopropil-  
5 bifenilo. No se estableció ninguna distinción, ni la solici-  
tante dio atención a las características de olor de las va-  
riaciones isómeras del isopropilbifenilo.

Así pues, aunque se han identificado recientemente  
10 ciertas clases de hidrocarburos aromáticos como de fun-  
cionamiento notable como disolventes para colorantes en sis-  
temas de copiado sensibles a la presión, existe aún una fal-  
ta de entendimiento de las rutas hacia la mejora del olor.  
La elevación de la calidad en la intensidad de la presión y  
la resistencia al opacamiento se ilustran en la patente de  
15 E.U.A. 3.996.405 anteriormente mencionada, en donde se dice  
que el etildifenilmetano es superior al isopropilbifenilo,  
este último descrito en la patente de E.U.A. 3.627.581. Las  
mejoras en el olor en difenilmetanos alcoholados tales como  
etildifenilmetano constituirían un paso adelante en la téc-  
20 nica de los disolventes para colorantes.

Es un objeto de la presente invención, por lo tan-  
to proporcionar ciertos difenilmetanos alcoholados que se  
ha encontrado que exhiben características de olor sorpren-  
dentemente superiores junto con eficiencia de impresión  
25 esencialmente equivalente al etildifenilmetano. Se harán  
evidentes objetos adicionales de esta invención de la si-  
guiente descripción y ejemplos.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

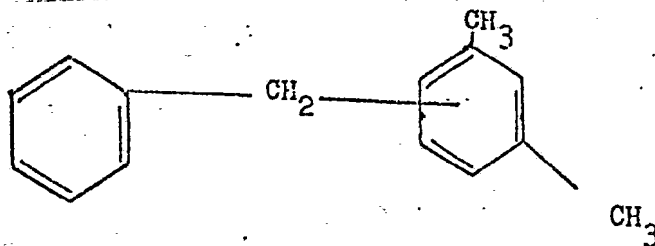
Por razones que no se comprenden completamente,  
30 se ha encontrado que ciertas composiciones monobenciladas,

1 dibenciladas y, opcionalmente, polibenciladas de ciertos  
isómeros de xileno, son disolventes colorantes superiores,  
caracterizados por olor sorprendentemente bajo en compara-  
5 ción con moléculas aromáticas similares. Se encuentra que  
solamente las composiciones de meta-, para- y meta-para-xi-  
leno benciladas exhiben las propiedades de bajo olor. Por  
razones inexplicables, las composiciones de orto-xileno ben-  
cilado no exhiben las características de olor beneficiosas.

10 Los disolventes para colorantes de bajo olor de  
esta invención que son útiles en sistemas de copiado sensi-  
bles a la presión, comprenden una composición seleccionada  
del grupo que consiste de:

(a) (i) por lo menos aproximadamente 70% en peso de:

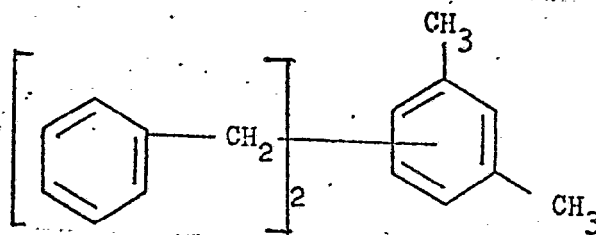
15



20

(ii) de aproximadamente 10 a aproximadamente 25% en  
peso de:

25



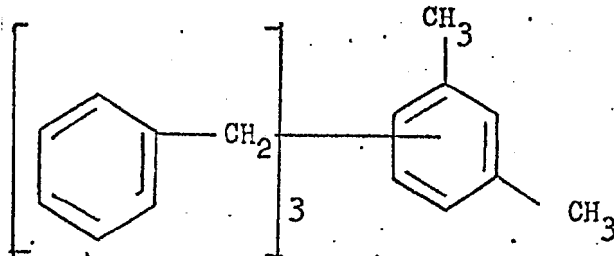
30

06098

1

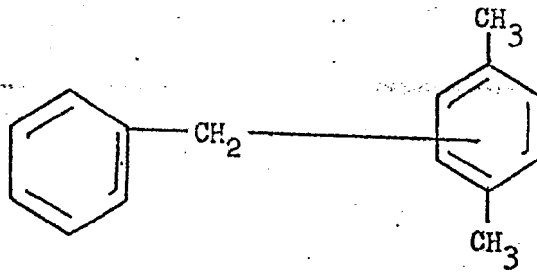
(iii) de 0 a aproximadamente 6% en peso de:

5



(b) (i) por lo menos aproximadamente 65% en peso de:

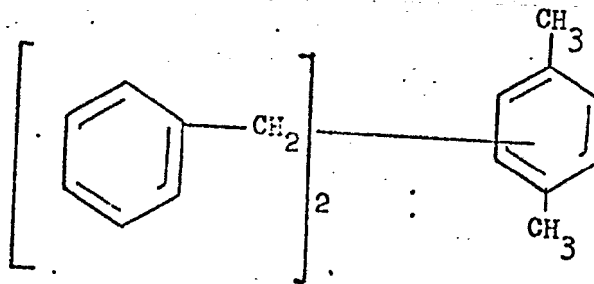
10



15

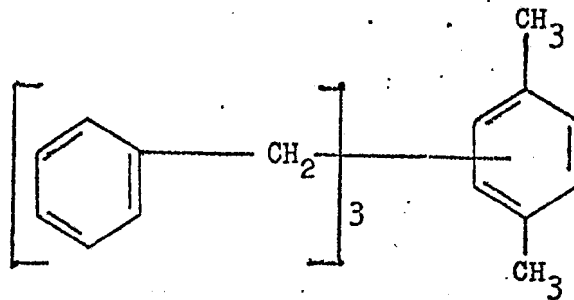
(ii) de aproximadamente 15 a aproximadamente 30% en peso de:

20



(iii) de 0 a aproximadamente 8% en peso de:

25



30

06098

1 y (c) mezclas isómeras o físicas de (a) y (b).

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

5 Los sistemas de copiado sensibles a la presión que utilizan los disolventes para colorantes mejorados de la presente invención, pueden prepararse de conformidad con los procedimientos convencionales, bien conocidos. En la bibliografía se encuentran métodos para preparar la lámina RP y la lámina RF y tales métodos no constituyen parte de la presente invención. El revestimiento del material correacionante, ya sea una arcilla inorgánica o del tipo de polímero orgánico, se conduce de conformidad con tales procedimientos establecidos. Similarmente la formación y la aplicación de las microcápsulas sobre la lámina RP se describe totalmente en la bibliografía. Los disolventes de esta invención pueden sustituir a los disolventes para colorantes convencionales con el fin de producir sistemas de copiado sensibles a la presión, mejorados, de conformidad con tales procedimientos convencionales.

10

15

20 Los disolventes de la presente invención se utilizan preferiblemente en combinación con uno o más de varios formadores de color convencionales de forma normalmente incolora. Una de dicha clase de formadores de color comprende compuestos orgánicos de doble enlace, aromáticos, incoloros, que se convierten a una forma conjugada altamente polarizada y coloreada cuando se hacen reaccionar con un material sensibilizador ácido sobre la lámina RF. Una clase particularmente preferida de formadores de color incluye compuestos del tipo de ftalida tales como lactona cristal violeta (CVL) que es la 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida y lactona verde de malaquita que es la 3,3-

25

30

1 -bis(p-dimetilaminofenil)ftalida. Otros formadores de color  
derivados de ftalida incluyen 3,3-bis(p-m-dipropilaminofe-  
nil)ftalida, 3,3-bis-(p-metilaminofenil)ftalida, 3-(fenil)-  
-3-indol-3-il)ftalidas tales como 3-(p-dimetilaminofenil)-  
5 -3-(1,2-dimetilindol-3-il)ftalida, 3,3-bis(fenilindol-3-  
-il)ftalidas tales como 3,3-bis-(1,2-dimetilindol-3-il)fta-  
lida, 3-(fenil)-3-(ftalidas con compuesto heterocíclico) ta-  
les como 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1-metilpirr-2-il-6-dime-  
tilaminoftalida, ftalidas indol- y carbazol-sustituidas ta-  
10 les como 3,3-bis(1,2-dimetilindol-3-il)-5-dimetilaminoftali-  
da y 3,3-bis(9-etilcarbazol-3-il)-5-dimetilaminoftalida, e  
indolftalidas sustituidas tales como 3-(1,2-dimetilindol-  
-3-il)-3-(2-metilindol-3-il)ftalida.

Otros formadores de color también útiles en la  
15 práctica de esta invención incluyen piromelitidas indol-sus-  
tituidas tales como 3,5-bis(p-dimetilaminofenil)-3,5-bis-  
(1,2-dimetilindol-3-il)piromelitida, 3,7-bis(p-dietilamino-  
fenil)-3,7-bis(1,2-dimetilindol-3-il)piromelitida, 3,3,7,7-  
-tetraquis-(1,2-dimetilindol-3-il)piromelitida y 3,3,5,5-  
20 -tetraquis-(1,2-dimetilindol-3-il)piromelitida; y leucaura-  
minas y leucaraminas sustituidas tales como p-xilil-leucau-  
ramina y fenil-leucauramina. Se incluyen también ortohidro-  
xibenzoacetofenona, 2,4-bis(p-(p-dimetilaminofenilazo)ani-  
lino)-6-hidroxi-simtrazina, N,3,3-trimetilindolinobenzo-  
25 piropiranos, y N,3,3-trimetilindolino- $\beta$ -naftoespiropira-  
nos.

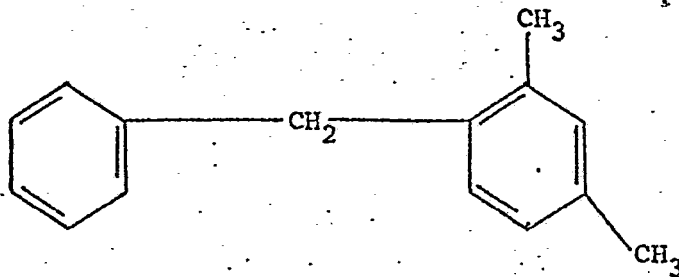
Puede emplearse un agente de coloración auxiliar  
con los formadores de color anteriores para proveer resis-  
tencia al opacamiento cuando el opacamiento es un problema.  
30 Muchos compuestos de ftalida tales como la lactona cristal

1 - violeta por ejemplo, están caracterizados por un desarro-  
llo rápido de color con una tendencia normal a hacerse  
opacos durante el curso del tiempo. Un agente colorante  
auxiliar adecuado es azul de benzoil-leuco-metileno que  
5 se oxida cuando se libera sobre el papel para formar len-  
tamente un color azul permanente. La combinación de un  
formador de color de ftalida y dicho agente de coloración  
auxiliar oxidable, incoloro, proporciona una composición  
que tiene tanto desarrollo rápido de color como resisten-  
10 cia al opacamiento.

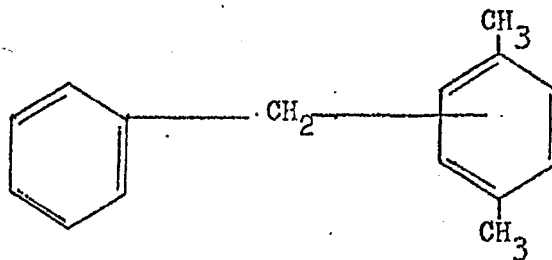
Los disolventes de bajo color para colorantes  
de esta invención son composiciones que contienen xilenos  
monobencilados, dibencilados y, opcionalmente, tribencila-  
15 dos, que tienen configuraciones isómeras definidas. Se ha  
encontrado que solamente las mezclas de meta-xileno benci-  
lado, mezclas de para-xileno bencilado y mezclas de meta-  
para-xileno exhiben olor adecuadamente bajo para ser di-  
solventes superiores para colorantes, útiles en los siste-  
mas de papel de copiado sensibles a la presión. Las compo-  
20 siciones similares de orto-xileno bencilados no exhibieron  
olor adecuadamente bajo.

El meta-xileno monobencilado está representado  
por la estructura:

25

30  
06098

1 El para-xileno monobencilado está representado por la estructura:



10 Los disolventes de esta invención que son líquidos a temperatura ambiente, deben usarse solos o en combinación con diluyentes. Los disolventes que son sólidos o semisólidos a temperatura ambiente deben ser usados necesariamente en combinación con otro material, de aquí en adelante denominado como diluyente, con el fin de proporcionar una mezcla que tenga el grado requerido de liquidez para ser usado en los sistemas de papel de registro sensibles a la presión. Para los fines de esta invención, el término "diluyente" incluye materiales tanto inertes como sustancialmente inertes que son de poco uso prácticos solos como disolventes para colorantes, ya sea debido a que tienen un poder de solvatación deficiente para el cromógeno o debido que actúan de alguna forma para inhibir el desarrollo de color, así como materiales algo más activos tales como compuestos orgánicos aromáticos que pueden ser útiles por sí mismos como disolventes para colorantes.

15

20

25

Puede utilizarse cualquier tipo de diluyente en combinación con los disolventes de esta invención. Por ejemplo, puede mezclarse un disolvente con 0 a aproximadamente 3 partes de un diluyente por cada parte del disolvente, en donde el diluyente es un aceite mineral o vegetal,

1 - tal como queroseno, aceite parafínico, alcoholes minera-  
les, aceite de ricino, aceite de pata de vaca, aceite de  
esperma, aceite de manteca de cerdo, aceite de oliva, acei-  
te de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de coco,  
5 o aceite de colza, o un compuesto arílico orgánico tal co-  
mo nafta aromático, alcoholbenceno de  $C_1 - C_{12}$ , bencil-bife-  
nilo, o alcohol-aril-indano de  $C_{1-6}$ . Las mezclas monoalco-  
hilibencénicas biodegradables, a menudo denominadas "alco-  
hilatos", son particularmente útiles como diluyentes con  
10 disolventes para colorantes de esta invención. Tales alcoh-  
hilatos se encuentran comercialmente disponibles como in-  
termediarios para la fabricación de detergentes líquidos y  
sólidos, aniónicos. Es típica una mezcla de mono- $C_{10}$  a  
 $C_{15}$ -alcoholbenceno.

15 Los diluyentes a que se hizo referencia anterior-  
mente, funcionan para alterar las propiedades físicas del  
disolvente tales como la viscosidad o la presión de vapor  
según pueda ser deseado, para consideraciones de manejo o  
tratamiento. Los diluyentes pueden también servir para re-  
20 ducir el costo total del disolvente en el sistema, y para  
mejorar en algunos casos el funcionamiento del disolvente,  
particularmente con respecto a la velocidad del desarrollo  
de color o la resistencia al opacamiento.

25 Los disolventes pueden también contener ciertos  
aditivos destinados específicamente a alterar o controlar  
las propiedades finales del fluido, por ejemplo agentes de  
control de viscosidad, agentes de control de presión de va-  
por, depresores del punto de congelación, agentes enmasca-  
radores de olor, antioxidantes, colorantes coloreados, y  
30 similares.

1                    En una modalidad preferida, de la presente inven-  
ción, el material cromógeno (formador de color) se disuel-  
ve en un disolvente seleccionado para formar un líquido  
5                    marcador que es reactivo con el material correaccionante  
sólido, ácido. El material ácido puede ser cualquier com-  
puesto dentro de la definición de un ácido de Lewis, es de-  
cir, un receptor de electrones haciendo referencia al cro-  
mógeno, que favorece la polarización del cromógeno a una  
10                    forma coloreada. El material ácido sólido sirve además co-  
mo un adsorbente del fluido marcador para recibir la ima-  
gen transferida. Los materiales ácidos comúnmente usados  
incluyen arcillas ácidas y materiales polímeros orgánicos,  
ácidos, tales como polímeros fenólicos, polímeros de fenol  
acetileno, resinas de ácido maleico-colofonia, copolímeros  
15                    de estireno-anhidro maleico parcial o totalmente hidroliza-  
dos y copolímeros de estireno-anhídrido maleico, carboxipo-  
limetileno y éter metílico de vinilo total o parcialmente  
hidrolizado, copolímero de anhídrido maleico y mezclas de  
los mismos. Se logran resultados superiores en la presente  
20                    con los materiales ácidos del tipo fenólico, es decir, una  
lámina RF de resina fenólica.

                  Los disolventes para colorantes de esta inven-  
ción, con o sin la presencia de diluyente, y en mezcla con  
el material cromógeno (formador de color), son usualmente  
25                    microencapsulados de conformidad con procedimientos bien  
conocidos y ampliamente descritos en la técnica. Las micro-  
cápsulas están típicamente revestidas sobre una superficie  
de lámina RP y el material correaccionante ácido (receptor  
de electrones) es llevado sobre una superficie de la lámi-  
na RF.

1 Aunque la microencapsulación es el medio más fa-  
miliar para aislar el disolvente para colorantes de uno o  
ambos reactivos productores de color en el sistema, debe  
comprenderse que en la técnica se conocen medios alterna-  
5 tivos. Por lo tanto, el disolvente para colorantes puede  
ser asociado con los correaccionantes cromógenos y ácidos  
del sistema, ya sea por estar en estrecha proximidad con  
ambos reactivos o por tener uno de los correaccionantes di-  
suelto en el mismo y estar en estrecha proximidad con el  
10 otro.

Así pues, los materiales de partida en cápsula y  
la fabricación de la cápsula no son críticos para esta in-  
vención. Las microcápsulas adecuadas pueden prepararse de  
conformidad con los procedimientos enseñados de la patente  
15 de E.U.A. nº 2.800.457 (23 de julio de 1957) y la patente  
de E.U.A. nº 3.041.289 (26 de julio de 1962). Otros méto-  
dos para aislar las gotas marcadoras son también aplica-  
bles aquí, tales como el atrapamiento de las gotas en una  
película de emulsión secada.

20 Los procedimientos adecuados para hacer láminas  
de registro revestidas con cápsulas se enseñan en la paten-  
te de E.U.A. nº 2.711.357 (21 de julio de 1955); patente  
de E.U.A. nº 2.712.507 (5 de julio de 1955) y patente de  
E.U.A. nº 2.730.456 (10 de enero de 1956).

25 Se describen ejemplos de resinas de fenol-aldehí-  
do que pueden ser usadas como materiales receptores de elec-  
trones para desarrollar el color del material cromógeno,  
en la patente de E.U.A. nº 3.672.935. Otras resinas fenóli-  
cas útiles se describen en la patente de E.U.A. nº  
30 3.663.256.

1 Aun otras resinas de fenol-aldehído útiles, son  
sales de metal solubles en aceite de resinas de fenol de  
novolaca de fenolaldehído, por ejemplo, la sal de zinc de  
la resina de para-octilfenol-formaldehído descrita en la  
5 patente de E.U.A. nº 3.732.120.

Las composiciones de disolventes para colorantes  
de esta invención pueden prepararse mediante bencilación  
de meta-xileno, para-xileno o meta-para-xileno mismos, se-  
gún puede ser el caso, con un catalizador de cloruro de  
10 aluminio-micrometano. La bencilación se logra comúnmente  
empleando cloruro de bencilo como reactivo.

Los varios ejemplos siguientes ilustran la prepa-  
ración de composiciones de xileno benciladas que tienen  
configuraciones isómeras predeterminadas. Todas las partes  
15 y porcentajes están en peso a menos que se especifique  
otra cosa.

#### EJEMPLO 1

En un matraz de tres litros se cargaron 1.274  
gramos (12 moles) de meta-xileno de una pureza mínima de  
20 98,5%; 4,8 g (0,3 moles) de cloruro de aluminio; 4,24 mil-  
litros de nitrometano; y después gradualmente 506,4 g (4  
moles) de cloruro de bencilo. Los contenidos del reactor  
se calentaron después a aproximadamente 70°C durante 90 mi-  
nutos, con agitación. Los contenidos del reactor se lava-  
ron con 500 mililitros de hidróxido de sodio al 5% t 500  
25 mililitros de agua. La mezcla se separó después a través  
de una columna de Vigreux de 25,4 cm para separar el exce-  
so de xileno. El análisis cromatográfico en gas del resi-  
duo reveló una composición de meta-xileno bencilada que te-  
nía la siguiente constitución:  
30

- 1                   80,9% de meta-xileno monobencilado  
                  17,6% de meta-xileno dibencilado  
                  1,5% de meta-xileno tribencilado

5                   Esta composición de meta-xileno bencilado exhibió un punto de ebullición inicial de 180°C a un vacío de 730 mm de Hg y un índice de refracción a 25°C, de 1,5742.

#### EJEMPLO 2

10                   En un matraz de tres litros se cargaron 1.274 gramos (12 moles) de para-xileno de una pureza mínima de 98,5%; 4,8 gramos (0,3 moles) de cloruro de aluminio; 4,24 ml de nitrometano; y después, gradualmente, 506,4 gramos (4 moles) de cloruro de bencilo. Siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo 1 anterior, se obtuvo una composición de para-xileno bencilada que tenía el siguiente análisis cromatográfico:

- 15                   73,9% de para-xileno monobencilado  
                  22,6% de para-xileno dibencilado  
                  3,5% de para-xileno tribencilado

20                   Esta composición de para-xileno bencilado exhibió un punto de ebullición inicial de 179°C a un vacío de 730 mm de Hg y un índice de refracción a 25°C, de 1,5788.

#### EJEMPLO 3

25                   En un matraz de tres litros se cargaron 1.274 gramos (12 moles) de orto-xileno de una pureza mínima de 98,5%; 4,8 gramos (0,3 moles) de cloruro de aluminio; 4,24 ml de nitrometano; y después gradualmente 506,4 gramos (4 moles) de cloruro de bencilo.

30                   De nuevo, siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se obtuvo una composición de orto-xileno bencilado que tenía el siguiente análisis cromatográfico:

- 1                   73,8% de orto-xileno monobencilado  
                  23,4% de orto-xileno dibencilado  
                  2,8% de orto-xileno tribencilado

5                   Esta composición de orto-xileno bencilado exhibió un punto de ebullición inicial de 185°C a un vacío de 730 mm de Hg y un índice de refracción a 25°C de 1,5797.

#### EJEMPLO 4

10                   El xileno mixto usado en este ejemplo es un xileno comercial típico y contiene aproximadamente 20% de cada uno de orto y para-xilenos, aproximadamente 40% de meta-xileno y aproximadamente 20% de etilbenceno.

15                   A una suspensión de 7 gramos de cloruro de aluminio en 2.012,4 gramos de xileno comercial mixto, se le agregaron gradualmente 890 gramos de cloruro de bencilo, siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. Se obtuvo un producto de xileno isómero bencilado, mixto que tenía la siguiente composición cromatográfica:

- 20                   83% de xilenos-mixtos monobencilados  
                  16% de xilenos-mixtos dibencilados  
                  1% aproximadamente de xilenos-mixtos tribencilados

                  El producto exhibió un punto de ebullición inicial de 135°C a un vacío de 758 mm de Hg y un índice de refracción a 25°C, de 1,5740.

25

#### EJEMPLO 5

                  Usando el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, se empleó un material de partida de meta-para-xileno en lugar del meta-xileno puro. La alimentación del meta-para-xileno contenía aproximadamente 68% del isómero meta; aproximadamente 28% del isómero para; 1% o menos del isóme

30

1 ro orto; el resto siendo etilbenceno. El producto de meta-  
-para-xileno bencilado de la reacción exhibió un punto de  
ebullición inicial de 178°C a un vacío de 730 mm de Hg. Su  
índice de refracción a 25°C fue de 1,5773. La relación nomi-  
5 nal de los componentes mono- a dibencilado en el producto  
de reacción fue de 75:25.

Las características de olor se determinaron para  
cada una de las composiciones de xileno bencilado respecti-  
vas, preparadas en los ejemplos 1 a 5 anteriores. Como un  
10 fluido de referencia o testigo, se empleó una composición  
de difenilmetano de la técnica anterior, conocida. Específi-  
camente, el fluido testigo fue una mezcla de etilbenceno  
bencilado del tipo descrito en la patente de E.U.A. n°  
3.996.405. Su índice de refracción a 25°C fue de 1,5745. La  
15 constitución química del fluido testigo utilizado en la pre-  
sente fue:

74% de etilbenceno monobencilado

22% de etilbenceno dibencilado

4% de etilbenceno tribencilado

20 Se hicieron comparaciones cualitativas de olor de  
conformidad con el siguiente procedimiento. Se aplicaron  
cantidades liberales de cada fluido a piezas separadas de  
papel bond tamaño carta ordinario. Las muestras de papel im-  
pregnadas con el fluido fueron después arrugadas y coloca-  
25 das individualmente dentro de jarras de vidrio cerradas.  
Después de dejar estabilizar la emisión de olor de las mues-  
tras dentro de las jarras cerradas, cada jarra se abrió se-  
cuencialmente para permitir la comparación de olor de los  
contenidos por un panel de evaluación de olor de tres perso-  
30 nas. Cada composición solvente para colorantes se evaluó co

1 mo "pura" y también como una mezcla 3:1 con un diluyente  
del tipo de queroseno. No se percibió diferencia significa-  
2 tiva en el olor entre una muestra pura y una muestra dilui-  
3 da de una composición dada. Los resultados cualitativos se  
4 presentan en la tabla I siguiente en donde el fluido de re-  
5 ferencia o testigo fue la composición de etilbenceno benci-  
6 lada, anteriormente mencionada, del tipo descrito en la pa-  
7 tente de E.U.A. n.º 3.996.405.

10

TABLA I  
COMPARACION DE OLOR

<u>DISOLVENTE PARA COLORANTE</u>	<u>COMPOSICION DE DISOL VENTE PARA COLORANTE</u>	<u>OLOR COMPARADO CON EL DISOLVENTE TESTIGO</u>
Testigo	Mezcla de etilbence- no bencilado	-
Ejemplo 1	Mezcla de meta-xileno bencilado	Sustancialmente mejor
Ejemplo 2	Mezcla de para-xile- no bencilado	Sustancialmente mejor
Ejemplo 3	Mezcla de orto-xile- no bencilado	No es mejor
Ejemplo 4	Mezcla de orto-meta- -para-xileno bencila- do mixto	No es mejor
Ejemplo 5	Mezcla de meta-para- -xileno bencilado	Sustancialmente mejor

25

Los resultados en la tabla I anterior demuestran  
claramente un olor sorprendentemente benéfico asociado so-  
lamente con las composiciones del isómero para- y el isóme-  
ro meta-para pero no el isómero orto, del xileno bencilado.

Para asegurar que las composiciones de disolven-  
tes para colorantes de bajo olor de esta invención no fue-

1 ran deficientes en otras características de funcionamiento  
esenciales, el régimen y la extensión del desarrollo de co-  
lor de estos disolventes de bajo olor se comparó con la com-  
posición testigo de etilbenceno bencilada.

5 El procedimiento de laboratorio empleado aquí con-  
sistió en preparar un fluido marcador que comprende una so-  
lución de un cromógeno (formador de color) en el disolvente  
o la composición de disolvente que va a probarse, aplicando  
10 el fluido a papel RF, revestido con un material correaccio-  
nante de resina fenólica, y medir la velocidad de impresión  
y la intensidad de color.

En el procedimiento de prueba, el fluido marcador  
se preparó añadiendo suficiente formador de color de lacto-  
na cristal violeta al disolvente para el colorante, para lo  
15 lograr una concentración de 1,5% en peso del formador de co-  
lor. Esto fue seguido por agitación y calentamiento a 100°C-  
-120°C si es necesario, para lograr la disolución. La disc-  
lución se enfrió después a temperatura ambiente, se sembró  
con unos cuantos cristales del formador de color, y se dejó  
20 reposar durante varios días con sacudimiento ocasional para  
asegurar que la disolución no se sobresaturara.

La disolución de disolvente/formador de color se  
saturó posteriormente a un secante. El secante se untó des-  
pués 7 veces con una goma de lápiz. El material sobre la go-  
25 ma del lápiz, aproximadamente un microlitro de la solución  
de disolvente/formador de color, se transfirió a una lámina  
RF de resina fenólica y se midió la intensidad de color.

Se empleó un densitómetro de reflexión de lectura  
digital de Macbeth, utilizando filtros para color, para me-  
30 dir la densidad óptica. Las mediciones de densidad óptica

1 obtenidas del densitómetro de reflexión se observaron visualmente y se registraron sobre un registrador de Sanborn que registra en una gráfica la densidad óptica frente al tiempo.

5 La velocidad de impresión se define aquí como el tiempo (en segundos) desde la aplicación de la disolución de disolvente/formador de color hasta que se alcanza una densidad óptica de 40 sobre la hoja o lámina RF. Se ha encontrado difícil distinguir visualmente el cambio de color por encima de un valor de 40.

10 La intensidad de color para cada una de las muestras probadas se derivó del registro en un tiempo transcurrido, definido. Las lecturas mayores significan color más oscuro.

15 Los resultados de las pruebas que evalúan los disolventes para colorantes de bajo olor de esta invención en comparación con el disolvente testigo de etilbenceno bencilado, se presentan en la tabla II que sigue. Los materiales específicos presentados en la tabla II son para fines de ilustración únicamente y la presente invención no debe ser limitada a los mismos.

25

TABLA IIHOJA RF DE RESINA FENOLICA

Ejemplo n.º	Composición de disolvente para colorante	Velocidad de impresión (segundos)	Intensidad de color		
			a los 15 segundos	a los 30 segundos	a los 60 segundos
Testigo	100% de etilbenceno bencilado	5	70	72	74
1	100% de meta-xileno bencilado	6	64	68	70
2	100% de para-xileno bencilado	7	64	70	72
5	100% de meta-para-xileno bencilado	5	66	70	72

1                    Los resultados de la velocidad de impresión en la  
tabla II anterior ilustran el funcionamiento comparable ob-  
tenido con los disolventes de bajo olor dentro del alcance  
de esta invención. La velocidad de impresión para los disol-  
5                    ventos de bajo olor fue adecuadamente rápida y la intensi-  
dad de color fue deseablemente alta. Un valor de intensidad  
de color estabilizado deseable para este procedimiento de  
laboratorio, es 50. Haciendo referencia a las composiciones  
de disolvente para colorante descritas en la tabla II ante-  
10                    rior, la recitación del colorante de lactona cristal viole-  
ta (cromógeno) dentro de las composiciones, se omitió de  
los números de porcentaje únicamente por conveniencia de ex-  
presión. No se empleó diluyente.

15                    Aunque una modalidad preferida de esta invención  
comprende un sistema de dos hojas o láminas en donde el ma-  
terial receptor de ácido es llevado por una lámina y un  
fluido marcador que comprende un cromógeno y el disolvente  
es llevado por una segunda lámina, siendo liberado el flui-  
do marcador sobre el material ácido por la aplicación de  
20                    presión, la invención no está limitada a tales sistemas so-  
los. El único requerimiento esencial para un sistema de re-  
gistro sensible a la presión es que el cromógeno y el mate-  
rial sensibilizador ácido se mantengan en una condición se-  
parada o no reactiva hasta que se aplique presión al siste-  
25                    ma y que por aplicación de presión, el cromógeno y el mate-  
rial ácido son llevados a contacto reactivo. De tal manera,  
es posible tener el cromógeno y el material ácido presentes  
en un estado seco y no reactivo sobre un vehículo común y  
tener el disolvente solo llevado sobre una lámina separada,  
30                    después de lo cual la aplicación de presión liberará el di-

1 solvente a la mezcla de cromógeno-material ácido y favorece  
rá la reacción localizada y el desarrollo de color. Obvia-  
mente, pueden idearse muchas otras disposiciones, configura-  
ciones y relaciones del disolvente y los materiales formado  
5 res de marca con respecto a su encapsulación y posición so-  
bre la lámina o bandas de soporte, y tales disposiciones  
quedan dentro del alcance de la presente invención. Por  
ejemplo, es posible revestir un solo papel o miembro de so-  
porte con todos los componentes de este sistema para formar  
10 una sola unidad autocontenida que puede ser marcada por el  
movimiento de un estilógrafo u otros medios que impartan  
presión sobre la superficie del papel. Tales papeles son  
particularmente útiles en instrumentos de registro sin tinte.

15 Un disolvente para colorantes, de bajo olor, preferido de la presente invención, es una composición de meta-xileno bencilado que comprende aproximadamente 75 a aproximadamente 85% del componente monobencilado, aproximadamente 15 a aproximadamente 22% del componente dibencilado; y de 0  
20 a aproximadamente 5% del componente tribencilado. Se prefiere todavía más una composición de meta-xileno bencilado que contiene aproximadamente 80% del componente monobencilado; aproximadamente 18% del componente dibencilado; y aproximadamente 2% del componente tribencilado.

25 La composición de meta-para-xileno bencilado del ejemplo 5 es ilustrativa de una mezcla isomérica de meta-xileno bencilado y para-xileno bencilado. Se logra olor comparablemente bajo con mezclas físicas del producto del ejemplo 1 y del ejemplo 2.

30  
06098

Muchas variaciones y combinaciones en la aplica-

1 ción de estos reactivos y disolventes para colorantes para  
preparar sistemas de papel de registro sensibles a la pre-  
sión serán evidentes y estarán dentro del conocimiento de  
los expertos en la técnica y dependerán de factores tales  
5 como el tipo de material cromógeno seleccionado, la natura-  
leza del revestimiento que se va a aplicar y el método de  
aplicación del mismo. También se considera importante el nú-  
mero de sustratos de soporte empleados y la aplicación pre-  
tendida del sistema. Consecuentemente, la presente inven-  
10 ción no está limitada por los detalles específicos presenta-  
dos en las descripciones y ejemplos precedentes.

15

20

25

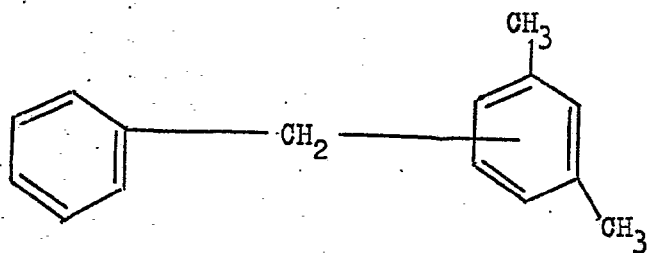
06098

REIVINDICACIONES

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

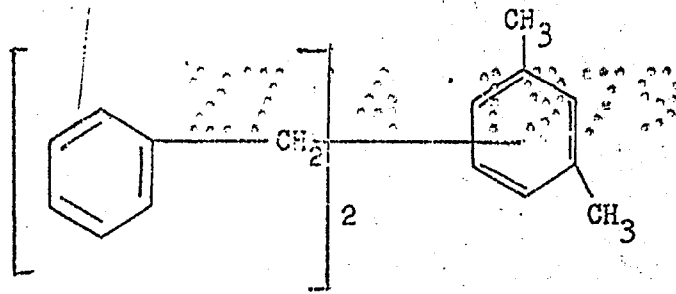
1ª.- Un procedimiento mejorado para preparar un sistema de registro sensible a la presión, que comprende soportar sobre material en lámina unos componentes formadores de marca dispuestos en yuxtaposición contigua, pero en estado no reactivo, comprendiendo dichos componentes un material cromógeno, un disolvente para dicho material cromógeno y un material receptor de electrones del tipo de ácido de Lewis y reactivo con dicho material cromógeno para producir una marca cuando se ponen en contacto reactivo, consistiendo la mejora en emplear como dicho disolvente un material que comprende una composición seleccionada del grupo que consta de:

(i) (a) por lo menos aproximadamente 70% en peso de:



(b) de aproximadamente 10 a aproximadamente 25% en peso de:

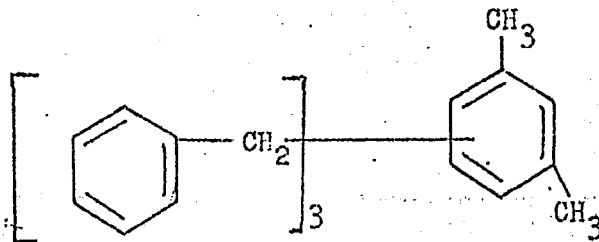
1



5

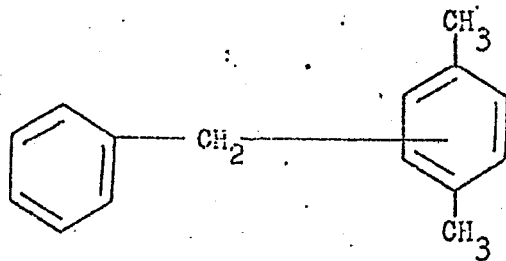
(c) de 0 a aproximadamente 6% en peso de:

10



(ii) (a) por lo menos aproximadamente 65% en peso de:

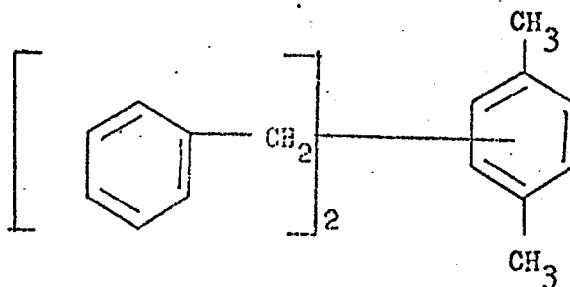
15



20

(b) de aproximadamente 15 a aproximadamente 30% en peso de:

25

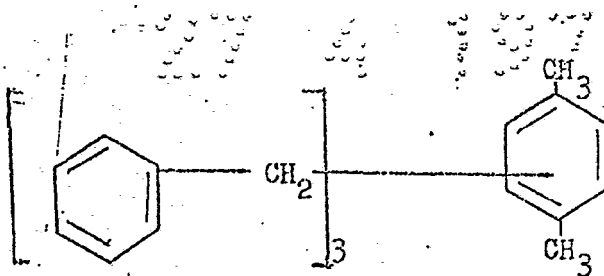


30

24049

1 (c) de 0 a aproximadamente 8% en peso de:

5



y (iii) mezclas isómeras o físicas de (i) y (ii)

10

2<sup>a</sup>.— Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado además porque el material receptor de electrones del tipo de ácido de Lewis se selecciona del grupo que consiste de arcilla ácida y polímeros orgánicos ácidos.

15

3<sup>a</sup>.— Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado además porque el material cromógeno se disuelve en el disolvente antes de poner dicho material cromógeno y el material receptor de electrones en contacto reactivo.

20

4<sup>a</sup>.— Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado además porque los componentes formadores de marca y el disolvente se disponen sobre una sola lámina de papel de soporte.

25

5<sup>a</sup>.— Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado además porque el material cromógeno comprende un compuesto de ftalida.

30

6<sup>a</sup>.— Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado además porque el material receptor de electrones del tipo de ácido de Lewis es un polímero fenólico.

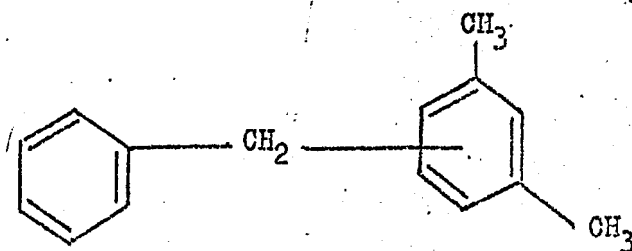
24049

7<sup>a</sup>.— Un procedimiento de conformidad con la rei-

1

vindicación 1ª, caracterizado además porque la composición de disolvente comprende: (a) de aproximadamente 75 a aproximadamente 85% en peso de:

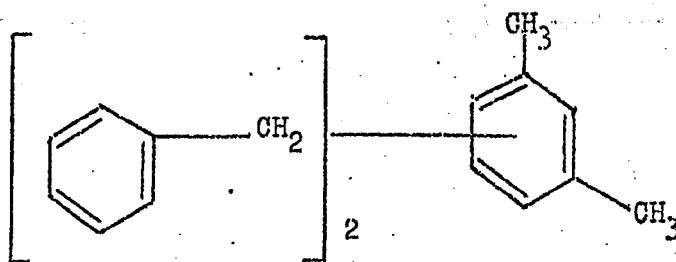
5



10

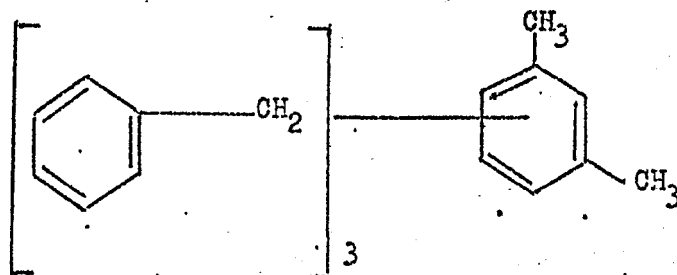
(b) de aproximadamente 15 a aproximadamente 22% en peso de:

15



(c) de 0 a aproximadamente 5% en peso de:

20



25

8ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 7ª, caracterizado además porque la composición de disolvente contiene un diluyente que es una mezcla de mono-C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub>-alcoholbencenos.

30

9ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho material

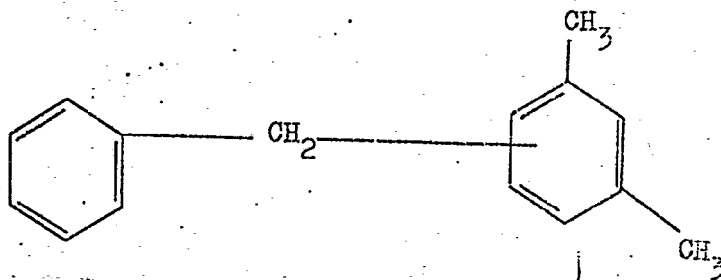
1 en lámina de soporte comprende: (a) una primera lámina de so-  
porte que tiene dispuesto sobre la misma un revestimiento de  
un fluido marcador liberable a presión, que comprende el di-  
solvente y el material cromógeno disuelto en el mismo, sien-  
5 do dicho material cromógeno incoloro o sustancialmente inco-  
loro, y siendo reactivo con un material del tipo de ácido de  
Lewis para producir una marca coloreada; y (b) una segunda  
lámina de soporte que tiene dispuesto sobre la misma un re-  
vestimiento que comprende el material receptor de electro-  
10 nes del tipo de ácido de Lewis dispuesto en yuxtaposición  
contigua con el revestimiento sobre dicha primera lámina de  
soporte.

10<sup>a</sup>.- Un procedimiento de conformidad con la rei-  
vindicación 9<sup>a</sup>, caracterizado además porque el material cro-  
15 mógeno comprende un compuesto de ftalida.

11<sup>a</sup>.- Un procedimiento de conformidad con la rei-  
vindicación 9<sup>a</sup>, caracterizado además porque el material re-  
ceptor de electrones del tipo de ácido de Lewis es un polí-  
mero fenólico.

20 12<sup>a</sup>.- Un procedimiento de conformidad con la rei-  
vindicación 9<sup>a</sup>, caracterizado además porque la composición  
de disolvente comprende (a) de aproximadamente 75 a aproxi-  
madamente 85% en peso de:

25

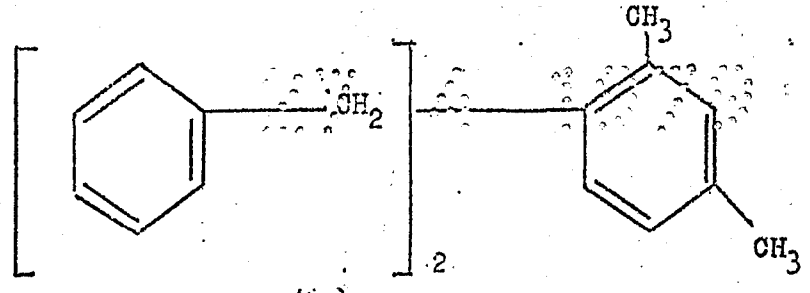


30

(b) de aproximadamente 15 a aproximadamente 22% en peso de:

24049

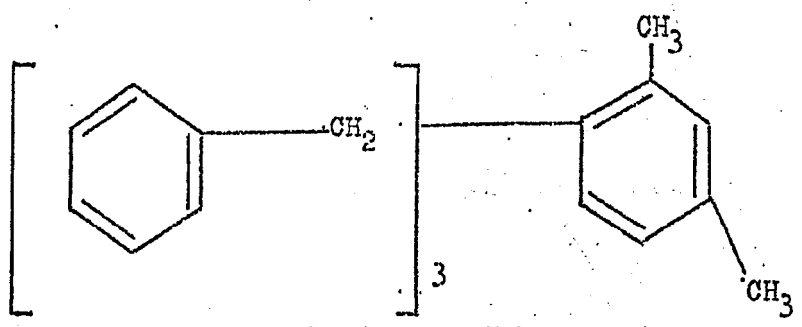
1



5

(c) de 0 a aproximadamente 5% en peso de:

10



15

13ª.- Un procedimiento mejorado para preparar un sistema de registro sensible a la presión.

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

20

Esta Memoria consta de TREINTA Y DOS hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27. ABR. 1979

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder,

Handwritten signature of Alberto de Elizaburu.

25

30

24049

VAL