



418.319

DEL CL: G07D, G03C

MEMORIA DESCRIPTIVA

=====

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Inven-
ción que, por veinte años se solicita para España, a favor de la
firma FUJI PHOTO FILM CO., LTD., de nacionalidad jurídica japonesa,
domiciliada en Kanagawa (Japón), Nº 210, Nakanuma, Minami Ashiga-Shi-

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UNA HOJA DESENSIBILIZADA REVELADORA
DE COLOR "

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para obte-
ner una hoja desensibilizada reveladora de color y más particular-
mente se refiere a una composición desensibilizadora, que reduce
o rebaja la función de un revelador de color capaz de cambiar un
5 formador de color incoloro a una forma coloreada.

Es conocido desde hace tiempo el formar imágenes coloreadas uti-
lizando la reacción de contacto entre un formador de color, que es
un compuesto orgánico casi incoloro, y un revelador de color. Por
ejemplo, tal reacción formadora de color es utilizada para el grupo
10 de materiales registradores, ilustrados en las patentes de EE.UU.



números 2.505.470; 2.505.489, 2.548.366, 2.550.471, etc.; un grupo de materiales registradores, ilustrados en las patentes de EE.UU. números 2.712.507, 2.730.456, 2.730.457, 3.293.060, etc.; el grupo de materiales registradores ilustrados en la solicitud de patente de EE.UU. nº 40.732 presentada el 26 de mayo de 1970, y patente británica nº 825.354, etc. y para materiales registradores para el uso en impresión de alcohol, impresión de cliché, sistemas automáticos de venta de billetes, sistemas de toma de huellas dactilares, sistemas para escribir cartas, etc.

En estos materiales registradores, puesto que ocurre una reacción formadora de color, cuando se ponen en contacto entre sí un formador de color y un revelador de color, es deseable por algún método el evitar la reacción formadora de color en las áreas, donde son innecesarias imágenes coloreadas desde el punto de vista de función y ventajas económicas.

Hasta ahora se habían usado desensibilizadores para este propósito. Por ejemplo, se conoce la patente de EE.UU. nº 2.777.780 (aminas primarias de alto peso molecular, como dodecilamina; sales cuaternarias de amonio, tales como cloruro de dodeciltrimetilamnio; alquil-acetatos o aril-amina-acetatos), publicación de patente japonesa nº 29.546/71 (monoalquilaminas, aralquilaminas o aminas terciarias, en que grupos de óxido de etileno están conectados químicamente a etanol amina) publicación de patente japonesa número 35.697/71 (prepolímero de resina de urea) y otros (aminas secundarias, tales como didodecilamina; alquilaminas terciarias, tales como trietilamina; arilaminas primarias, tales como anilina; aralquilaminas, tales como bencilamina; compuestos polihidroxi, tales como polietileno glicol y glicerina).

Sin embargo, estos desensibilizadores tienen la desventaja de que su acción desensibilizadora es insuficiente o, si es suficien-



te, no puede obtenerse un efecto práctico a no ser que se usen en una gran cantidad. Por lo tanto, algunos desensibilizadores no son suficientemente eficaces para impedir la coloración en las áreas de sensibilizadas, aún cuando se usen en gran cantidad, mientras que
5 otros desensibilizadores permitirán un fenómeno similar, a no ser que se usen en gran cantidad. En particular, estos inconvenientes tienden a resultar más serios con las mejoras en el formador de color y en el revelador de color.

Por ejemplo, formadores de color teniendo un núcleo de fluora
10 no, son particularmente difíciles de desensibilizar en comparación con lactona violeta cristal o semejantes. Además, los arriba descritos desensibilizadores no muestran ninguna acción desensibilizadora sobre reveladores de color tales como resinas de fenol y sales metálicas de ácidos carboxílicos aromáticos. Por lo tanto, las propieda
15 des ventajosas de estos reveladores de color (por ejemplo, imágenes de color obtenidas usando estos reveladores de color, no son borradas con agua) están efectivamente limitadas. Otro inconveniente de los desensibilizadores convencionales es que, cuando una solución formadora de color, encerrada en una película de pared, es puesta
20 en contacto con un revelador de color desensibilizado, las áreas no desensibilizadas del revelador de color, resultan coloreadas con el transcurso del tiempo (la formación de la así llamada "niebla de desensibilización").

Además, los desensibilizadores convencionales amarillearán sobre el revelador de color, o donde se usen en gran cantidad, la velo
25 cidad de desecación es tan lenta que es difícil incrementar la velocidad de revestimiento (o de impresión).

Por lo tanto, es un objeto primario del presente invento procurar una composición desensibilizadora teniendo una fuerte acción de-
30 sensibilizadora.

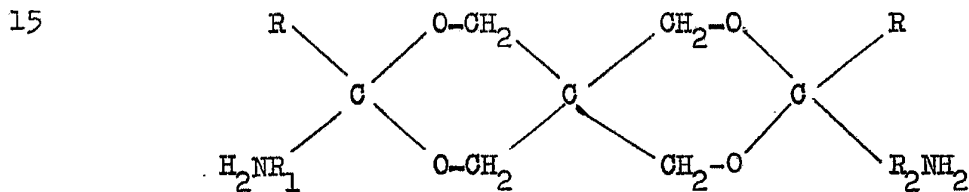


Otro objeto del presente invento es procurar una composición desensibilizadora teniendo excelentes propiedades revestidoras y capaz de usarse sin tener en cuenta de si la solución revestidora es acuosa u oleosa.

5 Otro objeto del presente invento es procurar una composición desensibilizadora, que causa menos niebla de desensibilización.

Todavía otro objeto del presente invento es procurar una composición desensibilizadora, que no ejerza ninguna influencia perjudicial sobre el formador de color, el revelador de color y el sistema conteniendo estos materiales.

10 Como resultado de extensas investigaciones los inventores han encontrado que los objetos del presente invento pueden alcanzarse usando como componente desensibilizador por lo menos una diamina de spiro-acetal, representada por la siguiente fórmula general:



en que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y R₁ y R₂ representan cada uno un residuo de alquileo de cadena recta o ramificada o su producto de reacción con un compuesto teniendo por lo menos un anillo de oxirano.

20 Las diaminas de spiro-acetal son compuestos conocidos y pueden sintetizarse fácilmente de acuerdo con los procedimientos descritos, por ejemplo, en la patente alemana nº 1.092.029, patente de EE.UU. nº 2.996.517, etc.

25 La característica importante de los desensibilizadores, representados por la arriba citada fórmula general, consiste en que poseen una estructura de spiro-acetal, y grupos amino. Por lo tanto, los sustituyentes R, R₁ y R₂ no están limitados de ningún modo. Son ejemplos ilustrativos de estos sustituyentes, como grupos alquilo

30



3129

para R, aquellos teniendo de 1 a 20 átomos de carbono (particularmente de 1 a 5, especialmente de 1 a 2) tales como metilo, etilo, propilo o semejantes. Los residuos de alquileo de cadena recta o ramificada, representados por R_1 y R_2 son aquellos teniendo de 1 a 20 (particularmente de 1 a 6) átomos de carbono, desde el punto de vista de conveniencia.

Aquí se usará para abreviar el término de spiro-acetal diamina proponiéndose cubrir las spiro acetal diaminas de la fórmula general arriba citada, así como el producto de reacción de la spiro acetal diamina de la fórmula general arriba citada con un compuesto teniendo por lo menos un anillo de oxirano.

Son ejemplos específicos de spiro-acetaldiaminas, 3,9-bis(aminometil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano, 3,9-bis(2-aminoetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano, 3,9-di-etil-3,9-bis(2-aminoetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano, 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano, 3,9-bis(4-aminobutil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano, 3,9-bis(5-aminopentil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano, o 3,9-bis(1,1-dimetil-4-aminobutil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano y semejantes.

Se ha mencionado arriba que los compuestos del presente invento incluyen, tanto los compuestos de spiro acetal-diamina en sí, como los productos de reacción de los mismos con un compuesto teniendo por lo menos un anillo de oxirano. Respecto a los compuestos de spiroacetal en sí, muestran un efecto desensibilizador cuando se usan en una cantidad inferior en comparación con compuestos desensibilizadores convencionales. Como base de comparación, los compuestos del invento presentan suficiente efecto desensibilizador en una cantidad de por lo menos 1/3 (de peso) de aquella cantidad requerida para los desensibilizadores convencionales. Naturalmente que los compuestos desensibilizadores del presente invento pueden usar-



se en mayores cantidades. Por ejemplo, si se usan a un nivel mayor que $1/3$ de la cantidad convencionalmente usada para compuestos desensibilizadores conocidos, los compuestos del invento procuran efecto desensibilizador. El antes mencionado valor de $1/3$ de la cantidad usada para compuestos desensibilizadores convencionales, se basa solamente en consideraciones económicas. Por otra parte, cuando el compuesto del presente invento es usado en una cantidad menor de $1/3$ de la empleada para desensibilizadores convencionales, su efecto es reducido proporcionalmente a la disminución de la cantidad, pero todavía pueden conseguirse efectos más excelentes en tal caso, en comparación con la misma cantidad de desensibilizadores conocidos, tales como los desensibilizadores convencionales descritos en la patente de EE.UU. nº 2.777.780. Generalmente, el compuesto del presente invento es aplicado en una cantidad desde alrededor de $0,5$ a 10 g/m^2 , preferentemente de 1 a 5 g/m^2 encontrándose que el efecto desensibilizador del compuesto de spiroacetal diamina, en sí, puede mejorarse todavía más y la niebla de desensibilización puede suprimirse haciendo reaccionar la diamina de spiroacetal por un compuesto teniendo por lo menos un grupo oxirano en su molécula.

Quando se desee pueden usarse mezclas del compuesto de spiroacetal diamina en sí y del producto de reacción del compuesto de spiroacetal con el compuesto, teniendo por lo menos un anillo de oxirano.

Para ilustrar los compuestos teniendo por lo menos un grupo oxirano en la molécula, pueden citarse alquil glicidil éteres, tales como propil glicidil éter, butil glicidil éter, etc.; alil glicidil éteres, tales como, "Epikote 828, 834, ó 1.001" (nombre comercial, fabricado por Shell International Chemical Co.), etc.; óxidos de alquileo, tales como óxido de octileno, óxido de esti



5 reno, óxido de etileno, óxido de propileno, polibutadieno epoxidizado, etc.; epoxidos alicíclicos, tales como, vinyl-ciclohexeno dióxido, 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil, 3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato, etc.; ácidos grasos de aceite vegetal epoxidizados, tal como ácido oléico epoxidizado, ácido linoléico epoxidizado y ácido linolénico epoxidizado, glicerinas epoxidizadas por la acción de un perácido o un gliceruro de ácido grasos insaturado, tal como gliceruro de ácido oléico epoxidizado, etc.; y semejantes.

10 La reacción entre la spiroacetal diamina y el compuesto conteniendo el grupo oxirano, puede efectuarse mezclando ambos componentes, por ejemplo en una proporción molar de 1:1, y calentando la mezcla a una temperatura más alta que el punto de fusión del componente de spiroacetal diamina, por ejemplo, de 30 a 150° C, preferentemente de 100 a 130° C. Sin embargo, en esta reacción no es necesario hacer reaccionar el grupo oxirano y el grupo amino, en 15 cantidades equivalentes, y la reacción puede efectuarse uno u otro de los reactivos en exceso y el producto también puede ser empleado en este invento, por ejemplo, puesto que el compuesto de spiroacetal diamina en sí, es un desensibilizador, pudiéndose presentar 20 un exceso de este compuesto en la mezcla de producto de reacción. El producto de reacción obtenido de la spiroacetal diamina y del compuesto teniendo por lo menos un anillo de oxirano, tiene preferentemente un peso molecular de 200 a 3.000. La reacción puede conducirse, tanto en presencia, como en ausencia de un disolvente. Puesto 25 que ambos reactivos son líquidos, la reacción prosigue, tanto en presencia, como en ausencia de un disolvente. Si se usa un disolvente, se prefieren los disolventes orgánicos teniendo un punto de ebullición de 70 a 120° C. Cuando el disolvente tiene un punto de ebullición de menos de 80° C, es peligroso desde un punto de vista 30 práctico, que el disolvente tenga un punto de ebullición más al



to de 120° C, resultando la evaporación y la separación del disolvente extremadamente difícil.

Son ejemplos típicos de disolventes adecuados, metanol, etanol, benceno, tolueno, xileno, etc.

5 Todo lo que se refiere para la composición desensibilizadora del presente invento, es que la composición contenga por lo menos una de las arriba descritas diaminas de spiroacetal, como componente desensibilizador. Los otros componentes de la composición no están limitados en absoluto. Los otros componentes aquí utilizados,
10 incluyen aquellos que son incorporados en las composiciones desensibilizadores convencionales. La composición puede contener compuestos naturales o sintéticos de alto peso molecular (por ejemplo, resinas de cetona, resinas de poliamina, resinas de ácido maleico, resinas de ácido fumárico, resinas de fenol, resinas epoxi,
15 resinas alquídicas, resinas de melamina, resinas de urea, resinas acrílicas, nitrocelulosa, resinas de butiral, metil celulosa, butirato de celulosa de acetato, caseina, gelatina, polivinil alcohol, etc.). En muchos casos, estos materiales de alto peso molecular son empleados como aglutinante, pero su propósito no debe estar limitado necesariamente a ello. La composición también puede contener pigmentos (por ejemplo, óxido de titanio, óxido de zinc, sulfato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de bario, hidróxido de magnesio, talco, etc.) para mejorar la propiedad de impresión, blancura y poder de ocultación; glicoles (por
20 ejemplo, etileno glicol, dietileno glicol, glicerina, polietileno glicol, polipropileno glicol, etc.); disolventes (por ejemplo, alcoholes, etc.); grasas y aceites (por ejemplo, parafina, cera japonesa, etc.) para mejorar la resistencia a la fricción; aceites secantes (por ejemplo, aceite de linaza, aceite de tung, aceite de soja, etc.); aceites semi-secantes (por ejemplo, aceite de semilla de
25
30



algodonero, aceite de semilla de nabo, aceite de corteza de arroz, etc.) y en algunos casos, aditivos convencionalmente conocidos tales como almidón o semejantes agentes, que evitan la descomposición, otros desintetizadores, etc.), como se describen en los capítulos 5 23 a 24 de E.A. Apps, "Printing Ink Technology" publicada por Leonard Hill Ltd. (Londres) (1961). Los aglutinantes se usan generalmente en una cantidad de 5 a 30% de peso, pigmentos en una cantidad de 5 a 50% de peso, glicoles, disolventes, grasas y aceites, aceites secantes, aceites semi-secantes cada uno en una cantidad de 10 5 a 40% de peso con el total de los glicoles, disolventes, grasas y aceites, aceites secantes y aceites semi-secantes en una cantidad de 5 a 40% de peso y agentes preventivos de descomposición, en una cantidad de 0,5 a 5% de peso. La composición del presente invento puede ser usada en varias formas, tales como solución acuosa, solución 15 de disolvente orgánico (por ejemplo solución de alcoholes), dispersión acuosa, pasta, un sólido y semejantes y revistiéndose en la cantidad aquí descrita anteriormente. Deberá hacerse notar que la acción de la composición de este invento no se disipa, sin tener en cuenta la clase y cantidad de los otros componentes incorporados en la misma, o la forma de la composición empleada. 20

La composición desensibilizadora, que puede prepararse fácilmente por los expertos en la materia, según se ha descrito arriba, se aplica sobre una capa reveladora de color por impresión, tal como impresión en relieve, impresión de grabado, o semejantes, rociado o escritura manual, por ejemplo, como un sólido en forma de un 25 lápiz.

Los reveladores de color, a los que es aplicable la composición desensibilizadora del invento, son materiales electrón-ceptivos o ácidos sólidos donantes de protones. Estos reveladores de color son bien conocidos en la técnica. Ejemplos específicos ilustrati- 30



vos son los minerales de arcilla, tales como arcilla ácida, arcilla activa, atapulgita, etc.; ácidos orgánicos, tales como ácido tánico, ácido gálico, propil galato, etc.; polímeros ácidos, tales como resinas de fenol-formaldehido, resinas de condensación de fenol-acetileno, condensados entre un ácido carboxílico orgánico, teniendo por lo menos un grupo hidroxilo y formaldehido, etc.; sales metálicas de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como salicilato de zinc, salicilato de estaño, 2-hidroxinaftoato de zinc, 3,5-di-terciario-butilsalicilato de zinc, etc. y sus mezclas. Estos reveladores de color están descritos en las patentes de EE.UU. números 2.711.375; 2.712.507; 2.730.456; 2.777.780; 2.800.457; 3.293.060; 3.427.180; 3.455.721; 3.466.185; 3.516.845; 3.634.121 y 3.672.935, solicitudes de patentes de EE.UU. series números: 184.608, presentada el 28 de septiembre de 1971; 183.647, presentada el 24 de septiembre de 1971; 192.593, presentada el 26 de octubre de 1971 y 192.594, presentada el 26 de octubre de 1971 y semejantes.

El revelador de color es aplicado a un soporte, tal como papel, papeles laminados con película plástica, etc. junto con un aglutinante, tal como látex de estireno-butadieno en una cantidad de 1 a 90, preferentemente 5 a 80 partes de peso por 100 partes de peso de la composición reveladora de color, calculado sobre una base de sólidos.

La composición reveladora de color puede contener un aglutinante, tal como látex, polivinil alcohol, copolímero de anhídrido maléico-estireno, almidón y goma arábiga. Debe entenderse, que pueden usarse en el invento todos los aglutinantes bien conocidos, como materiales formadores de películas. Los aglutinantes pueden ser clasificados en tres grupos, a saber: (1) un aglutinante soluble en agua o hidrófilo, por ejemplo, un compuesto natural, tal como las proteínas (por ejemplo, gelatina, goma arábiga, albúmina coloi



de, caseína), celulosas (por ejemplo, carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa) sacarosas (por ejemplo, agar, alginato sódico, almidón, carboximetil almidón), y un compuesto sintético, tal como polivinil alcohol, poli-N-vinilpirrolidona, poliacrilato, p₁iacrilamida;

5 (2) un aglutinante dispersible en agua, por ejemplo, látex, tal como látex copolímero de estireno-butadieno, látex copolímero de estireno-anhídrido maléico; y (3) un aglutinante soluble en disolvente orgánico, tal como nitrocelulosa, etilcelulosa o poliéster. Estos aglutinantes pueden ser usados en la forma de solución o dispersión en un

10 disolvente en el invento, y el aglutinante puede ser variado, dependiendo del tipo del disolvente para el revelador de color.

Por otra parte, los formadores de color, que generan un color mediante la reacción con el revelador de color, son sustancialmente compuestos orgánicos incoloros electrón-donantes o protón-aceptantes.

15 Son formadores de color ilustrativos, compuestos de triarilmetano, compuestos de difenilmetano, compuestos de xanteno, compuestos de tiacina, compuestos de spiropirano, etc. Los ejemplos específicos de compuestos de triarilmetano, incluyen 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetil-aminoftaluro, es decir, lactona violeta cristal (a

20 que se hará referencia a continuación como "CVL"), 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-ftaluro, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il)ftaluro, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(2-fenilindol-3-il)ftaluro, 3,3-bis-(1,2-dimetilindol-3-il)-5-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis(1,2-dimetilindol-3-il)-6-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis(9-etilcarbazol-3-il)-5-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis-(2-fenilindol-3-il)-5-dimetilaminoftaluro, 3-p-dimetilaminofenil-3-(1-metilpirrol-2-il)-6-dimetilaminoftaluro y semejantes. Los ejemplos específicos de compuestos di

25 fenilmetano incluyen 4,4'-bis-dimetilaminobenzihidrinbencil éter, N-halofenil-leuco auramina, N-2,4,5-triclorofenil leuco auramina y

30 semejantes. Los ejemplos específicos de los compuestos de xanteno



incluyen rodamina-B-anilinolactamo, rodamina-(p-nitroanilino)lac-
tamo, rodamina B-(p-cloroanilino)lactamo, 7-dimetilamino-2-metoxi
fluorano, 7-dietilamino-2-metoxifluorano, 7-dietilamino-3-metoxi
fluorano, 7-dietilamino-3-clorofluorano, 7-dietilamino-3-cloro-2-
5 metilfluorano, 7-dietilamino-2,3-dimetilfluorano, 7-dietilamino-
(3-acetilmetilamino)-fluorano, 7-dietilamino-(3-metilamino)fluora
no, 3,7-dietilaminofluorano, 7-dietilamino-3-(dibencilamino)fluor
ano, 7-dietilamino-3-(metilbencilamino)fluorano, 7-dietilamino-3-
(cloroetilmetilamino)fluorano, 7-dietilamino-3-(dietilamino)-fluor
10 rano, y semejantes. Los ejemplos específicos de los compuestos de
fiacina incluyen azul de leucometileno de benzoilo, azul de leuco
metileno de p-nitrobenzoilo y semejantes. Los ejemplos específicos
de los compuestos spiro incluyen 3-metil-spiro-dinaftopirano,
3-etil-spiro-dinaftopirano, 3,3'-diclorospiro-dinaftopirano, 3-ben
15 cilspiro-dinaftopirano, 3-metil-nafto-(3-metoxi-benzo)-spiropi
rano, 3-propil-spiro dibenzopirano y semejantes.

Los formadores de color son aplicados a un soporte, junto con
un aglutinante, disolviendo los formadores de color en un aceite
sintético o natural, tal como difenilo clorado, terfenilo clorado,
20 difenilo alquilizado, terfenilo alquilizado, parafina clorada,
naftaleno clorado, naftaleno alquilizado, queroseno, parafina y
aceite de nafteno, o encapsulando de acuerdo con el procedimiento
descrito en la patente de EE.UU. 2.800.457 y semejantes, si se de-
sea junto con aditivos, tales como partículas de almidón. En adi-
25 ción, como otra ejecución, la solución de formador de color puede
ser revestida solamente sobre ciertas áreas específicas.

Como se ha descrito anteriormente, el formador de color y el
revelador de color pueden usarse en cualquier forma adecuada para
su empleo, por ejemplo, en un papel registrador sensible a la pre-
30 sión, un papel registrador sensible al calor o semejantes.



El presente invento ahora se describirá con mayor detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitadores, que sirven para demostrar los excelentes efectos del presente invento. A no ser que se indique de otro modo, todas las partes y tantos por ciento son de peso.

Adicionalmente, la hoja reveladora de color, la hoja formadora de color y la tinta desensibilizadora, usadas en los ejemplos, para demostrar los ejemplos de los desensibilizadores del invento, se produjeron como sigue.

10 Preparación de la hoja reveladora de color A:

100 partes de arcilla ácida, elaborada con ácido sulfúrico, se dispersaron en 280 partes de agua, conteniendo 10 partes de hidróxido sódico al 20%, usando un homogeneizador. Después se añadieron a ello 10 partes de una solución acuosa al 10% de sal sódica de copolímero de metil vinil éter-anhídrido maléico (proporción molar 1:1, viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,1 a 0,5) y 37 partes de látex de estireno butadieno (53% moles de estireno/47% moles de butadieno; peso molar de alrededor de 10.000 - 20.000) y se aplicaron a papel de 50 g/m² en una cantidad de 10 g/m² en una base de sólidos, usando revestimiento de cuchilla de aire, seguido de desecación. Así se obtuvo una hoja (A) de revelador de color.

Preparación de la hoja reveladora de color B:

170 partes de p-fenilfenol, 70 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído y 50 partes de agua, se condensaron a 160°C en presencia de ácido clorhídrico concentrado al 36% de peso, como un catalizador. Después de enfriar, se obtuvo un polvo de resina de fenol (grado de polimerización de alrededor de 2 a 10). A 50 partes del polvo de resina de fenol, se añadieron 10 partes de polivinil alcohol (grado de polimerización, alrededor de 500; grado de saponificación, alrededor de 88%) y 500 partes de agua. La mezcla resul-



tante fue entonces molida en molino de bolas durante 10 horas para obtener una solución revestidora (solución revestidora B).

La solución revestidora B fue aplicada a un papel de 50 g/m^2 en una cantidad de 2 g/m^2 sobre una base de sólidos, seguido de desecación. Así se obtuvo la hoja reveladora de color B.

Preparación de la hoja reveladora de color C:

4 partes de hidróxido de sodio se disolvieron en 200 partes de agua y se añadieron agitando 25 partes de ácido 3,5-di-terciario-butilsalicílico.

Además, se añadieron a ello agitando una solución preparada disolviendo 7 partes de cloruro de zinc en 100 partes de agua, gradualmente. A esto se añadieron 50 partes de una solución acuosa al 10% de polivinil alcohol (como se ha descrito arriba), y la mezcla resultante fue molida en molino de bolas durante 10 horas para obtener la solución revestidora C.

La solución revestidora C fué aplicada a un papel de 50 g/m^2 en una cantidad de 2 g/m^2 sobre una base de sólidos y se secó. Así se obtuvo la hoja reveladora de color C.

Preparación de la hoja reveladora de color D:

Una mezcla de 35 partes de la arriba descrita solución revestidora B, 50 partes de la arriba descrita solución revestidora C y 15 partes de arcilla de agalmatolita se molieron en molino de bolas durante 10 horas. La solución revestidora así obtenida, fué aplicada a un papel de 50 g/m^2 en una cantidad de 2 g/m^2 sobre una base de sólidos, y se secó. Así se obtuvo la hoja reveladora de color D.

Preparación de la hoja formadora de color A:

10 partes de gelatina elaborada con ácido, teniendo un punto isoeléctrico de 8,0 y 10 partes de goma arábiga se disolvieron en 60 partes de agua a 40° C , y 0,2 partes de dodecilsulfonato de sodio, se añadieron a ello como un emulgante. Después se emulsio



naron en ello 50 partes de un aceite formador de color.

El aceite formador de color arriba usado, fue preparado disolviendo 2,5% de peso de lactona violeta cristal (CVL) y 2,0% de peso de azul de leucometileno de benzoilo en un aceite comprendiendo 4 partes de diisopropilbifenilo y 1 parte de queroseno.

Cuando el tamaño medio de las gotitas de aceite emulsionadas llegó a 8 micras, se añadieron 100 partes de agua a 40° C.

Mientras se continuaba la agitación, se añadieron además 210 partes de agua a 30° C y el pH del sistema fue ajustado a 4,4 por la adición de una solución al 20% de ácido clorhídrico. Mientras se continuaba todavía la agitación, la solución fue enfriada a 8° C y después se añadieron a ello 1,5 partes de glutaraldehído al 20%.

Subsiguientemente, se vertieron en ello 30 partes de una solución al 10% de carboximetil almidón (grado de eterificación 0,3) y el pH del sistema fue ajustado a 8,5 añadiendo a gotas una solución al 25% de hidróxido sódico. Después de ello, la temperatura del líquido se aumentó a 30° C para obtener microcápsulas teniendo paredes de cápsula endurecidas.

10 partes de copo de celulosa (100 μ de longitud por 20 μ de diámetro como promedio) se dispersaron en ello y la mezcla resultante fue aplicada a un papel de 4 g/m² en una cantidad de 6 g/m² como sólidos. Así se obtuvo la hoja formadora de color A.

Preparación de la hoja formadora de color B:

1% de peso de CVL, 4% de peso de 3-dietilamino-7-dietilamino fluorano, 4% de peso de 3-dietilamino-7-fenilaminofluorano, 3% de peso de 3-dietilamino-7,8-benzofluorano, 0,5% de peso de 3,6-bismetoxifluorano y 2% de peso de azul de leucometileno de benzoilo se disolvieron en un aceite comprendiendo 1 parte de diisopropilnaftaleno, 1 parte de diisopropilbifenilo y 2 partes de 1-(dimetilfenil)-1-feniletano, para preparar un aceite formador de color.



De una manera análoga a la preparación de la hoja formadora de color A, se obtuvo la hoja formadora de color B, usando 50 partes del arriba descrito aceite formador de color.

Preparación de la composición desensibilizadora:

5 10 partes de óxido de titanio fueron amasadas usando un molino de tres rodillos en barniz en que se habían disuelto 60 partes del desensibilizador, citado en la tabla siguiente y, como un aglutinante, 30 partes de resina de ácido maléico modificada con rosina, con calor a 130° C durante un periodo de 30 minutos. Entonces se añadieron a ello 2 partes de polietileno glicol (peso molecular medio:400) 10 para obtener una composición de tinta desensibilizadora. La resultante composición de tinta fue impresa en cada caso sobre las hojas reveladoras de color, arriba descritas en una cantidad de 2 g/m².

Método de ensayo:

15 El así preparado desensibilizador se imprimió sobre la hoja reveladora de color individual y se obtuvo formación de color aplicando una carga de 600 kg/cm² y enfrentando entre sí las áreas desensibilizadas y la hoja formadora de color. Después de 24 horas, la densidad fue medida usando un microdensitómetro para obtener densidad visual de reflexión (Vis. D). El efecto desensibilizador fue 20 calculado en término de la Vis. D.

Ejemplo	Desensibilizador	<u>Efecto desensibilizador (Vis.D)</u>					
		<u>Hoja formadora de color A</u>				<u>Hoja formadora de color B</u>	
		<u>Hoja revela dora de color A</u>	<u>Hoja revela dora de color B</u>	<u>Hoja revela dora de color C</u>	<u>Hoja revela dora de color D</u>	<u>Hoja revela dora de color A</u>	
25	1	3,9-bis(amino metil)-2,4,8, 10-tetraoxa- spiro [5,5]- undecano	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
30	2	3,9-bis(2-amino etil)-2,4,8,10- tetraoxaspiro [5,5] undecano	0,015	0,02	0,02	0,02	0,02



	3	3,9-dietil- 3,9-bis-(2- aminoetil)- 2,4,8,10-te traoxaspiro [5,5] -un decano	0,01	0,02	0,015	0,01	0,02
5	4	3,9-bis(4- aminobutil)- 2,4,8,10- tetraoxaspiro [5,5] undecano	0,01	0,02	0,015	0,01	0,01
	5	3,9-bis(5-ami nopentil)- 2,4,8,10-te- traoxaspiro- [5,5] undecano	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
10	6	3,9-bis(1,1- dimetil-4-ami nobutil)-2,4, 8,10-tetra- oxaspiro [5,5] undecano	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
	7	mezcla de 1:1 de 3,9-bis(2- aminoetil)- 2,4,8,10-te- traoxaspiro [5,5] undecano y	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
15							
	20	$C_{18}H_{35}-N \begin{cases} (CH_2CH_2O)_x H \\ (CH_2CH_2O)_y H \end{cases}$ <p>(x + y = 10)</p>					
	8	mezcla de 1:1 de 3,9-bis(amino metil)-2,4,8,10- tetraoxaspiro [5,5] undecano y	0,015	0,02	0,02	0,015	0,02
	25	$\begin{matrix} H(OCH_2CH_2)_a N & \diagdown & & \diagup & N(CH_2CH_2O)_c H \\ & & (CH_2)_3 & & \\ H(OCH_2CH_2)_b N & \diagup & & \diagdown & N(CH_2CH_2O)_d H \end{matrix}$ <p>(a+b+c+d = 30)</p>					
	9	productos de reac ción entre 3,9-bis (aminometil)-2,4,8, 10-oxaspiro [5,5] undecano y propil glicidil éter (propor ción equivalente -5:2)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
30							



	10	producto de reacción del ejemplo 9 (proporción equivalente 1:1)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
5	11	producto de reacción entre 3,9-bis(4-aminobutil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5] undecano y óxido de etileno (proporción equivalente 3:1)	0,01	0,015	0,01	0,01	0,01
10	12	producto de reacción del ejemplo 11 (proporción equivalente 1:5)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
15	13	producto de reacción entre 3,9-bis(1,1-dimetil-4-aminobutil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano y 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexilmetilo (proporción equivalente 2:1)	0,01	0,015	0,01	0,01	0,01
20	14	producto de reacción entre 3,9-bis(2-aminoetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5] undecano y un producto de condensación de epiclorohidrina y difenilolpropano* (proporción de peso 3:1)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
		Ejemplo 1 Sin elaboración con sensibilizador	1,08	1,05	0,94	1,04	1,05
25		Ejemplo 2 $C_{12}H_{25}NH_2$	0,35	0,40	0,45	0,35	0,40
30		Ejemplo 3 $C_{18}H_{35}-N \begin{cases} (CH_2-CH_2O)_x H \\ (CH_2-CH_2O)_y H \end{cases}$ (x + y = 10)	0,05	0,10	0,15	0,12	0,11



	Ejem- plo compa rativo 4	Prepolímero de resina de urea- formaldehido	0,24	0,42	0,39	0,36	0,45
5	Ejem- plo compa rativo 5	$(C_2H_5)_3N$	0,33	0,40	0,42	0,39	0,42
	Ejem- plo compa rativo 6	$HO(CH_2.CH_2O)_{10}H$	0,28	0,35	0,37	0,36	0,34
10	* un equivalente epoxi de 182-194, una viscosidad de 110-150 poises a 25° C, un peso específico de 1,167 a 20° C, un peso molecular de alrededor de 355, un contenido epoxi de 0,51-0,55 grupos epoxi por 100 g del producto de condensación y un contenido hidroxí de 0,06 grupos hidroxí por 100 g del producto de condensación.						
15	La utilidad de los compuestos del presente invento resulta evidente en la tabla arriba citada. En efecto, los valores numéricos en la tabla demuestran el efecto desensibilizador. Cuanto menor sea el valor numérico, tanto mayor será el efecto desensibilizador. Una diferencia de no menos de 0,5 muestra un marcado efecto desensibilizador. Los compuestos del presente invento procuran un efecto desensibilizador de alrededor de 100 veces aquél de la composición libre de desensibilizador (ejemplo comparativo 1) y alrededor de 20 veces aquél de los desensibilizadores convencionales (ejemplos comparativos 2-6). De los desensibilizadores convencionales, el compuesto mos						
20	trado en el ejemplo comparativo 3, procura mejores resultados que los otros compuestos convencionales. Sin embargo, su efecto desensibilizador varía dependiendo de la clase de formador de color. En contraste, los desensibilizadores del invento muestran todos gran efecto de sensibilizador, sin considerar la clase de los formadores de color y,						
25	por lo tanto, son extremadamente deseables.						
30							

29 AGO. 

En adición, por utilización del producto de reacción de la spiroacetal diamina con un compuesto teniendo un grupo oxirano, el efecto desensibilizador fue incrementado de 1,5 a 2 veces el obtenido con la spiroacetal diamina en sí. Tampoco se formó casi ninguna niebla de desensibilización.

5

Mientras el invento ha sido descrito en detalle y con referencia a sus ejecuciones específicas resultará evidente para los expertos en la materia que pueden introducirse en el mismo varios cambios y modificaciones sin apartarse de la idea y del alcance del mismo.

N O T A

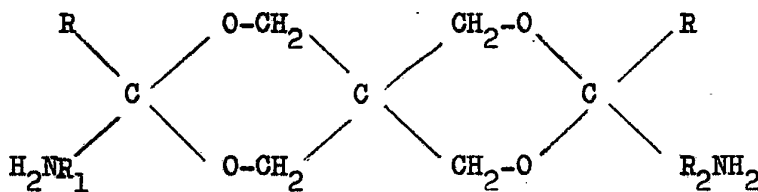
10

EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para obtener una hoja desensibilizada reveladora de color, caracterizado porque comprende la operación de revestir sobre las porciones deseadas de una hoja reveladora de color, una composición revestidora conteniendo como un desnsibilizador por lo menos uno de los siguientes compuestos: (a) un compuesto de spiroacetal diamina representado por la siguiente fórmula general:

15

20



en que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y R₁ y R₂ representar cada uno un residuo de alquileo de cadena recta o ramificada, o (b) el producto de reacción de dicho compuesto de spiroacetal diamina con un compuesto teniendo por lo menos un anillo de oxirano.

25

Ry

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por que dicho desensibilizador es el citado compuesto de spiroacetal diamina.

30

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado



porque dicho desensibilizador es el citado producto de reacción de dicho compuesto de spiroacetal diamina, con un compuesto teniendo por lo menos un anillo de oxirano.

5 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho grupo alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono y dicho residuo de alquilenos tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

10 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque dicho compuesto de spiroacetal diamina es 3,9-bis(aminometil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano, 3,9-bis(2-aminoetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano, 3,9-dietil-3,9-bis(2-aminoetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano, 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano, 3,9-bis(4-aminobutil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano, 3,9-bis(5-aminobencil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano, o 3,9-bis(1,1-dimetil-4-aminobutil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecano.

20 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, caracterizado porque dicho compuesto, teniendo por lo menos un anillo de oxirano es un alquil glicidil éter, un alil glicidil éter, un óxido de alquilenos, un epóxido alicíclico, un ácido graso de aceite vegetal epoxidizado, o un gliceruro epoxidizado.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque la proporción molar de dicha spiroacetal diamina respecto a dicho compuesto, teniendo por lo menos un anillo de oxirano, es de alrededor de 1:1.

25 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha composición desensibilizadora contiene por lo menos uno de los siguientes materiales naturales o sintéticos de alto peso molecular, un pigmento, un disolvente, un agente mejorador de fricción, un aceite secante, un aceite semi-secante y un agente preventivo de descomposición.

30

Dez



9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque en la hoja reveladora el desensibilizador está presente en una cantidad desde alrededor de 0,5 a 10 g/m² sobre dicha capa reveladora de color en las áreas de dicha capa reveladora de color conteniendo dicha capa de la citada composición desensibilizadora.

10^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la hoja reveladora comprende un soporte, teniendo sobre el mismo una capa reveladora de color y una capa, por lo menos en áreas seleccionadas de dicha hoja reveladora, de la composición desensibilizadora de la reivindicación 1^a.

11^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque en la hoja reveladora dicho revelador de color es una arcilla, un ácido orgánico, un polímero ácido, una sal metálica de un ácido carboxílico aromático o sus mezclas.

12^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para desensibilizar la coloración generada por un formador de color en contacto con un revelador de color, se aplica a una capa de dicho revelador de color la composición desensibilizadora de la reivindicación 1^a.

13^a.- Procedimiento según la reivindicación 12^a, caracterizado porque dicha composición desensibilizadora está presente en una cantidad desde alrededor de 0,5 a 10 g/m² de dicha capa reveladora de color en las áreas de dicha capa reveladora de color conteniendo la citada capa de dicha composición desensibilizadora.

14^a.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, - - - - -



p o r

" PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UNA HOJA DESENSIBILIZADA REVELADORA
DE COLOR "

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de veintitres hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 de Agosto de 1.973.

P.A.,

PEDRO FELIX MARRA

P. P.