

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl. <sup>a</sup> : B 41 M

4 1 9 1 2 9

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN MATERIAL LAMINAR  
UTIL EN UN SISTEMA DE DUPLICACION SENSIBLE A LA PRESION.

-----

*Solicitante:* SANKO CHEMICAL COMPANY LTD., entidad japonesa, residente en No.88, 3-chome Tooricho, Kurume.shi, Fukuoka-ken, Japón, y KANZAKI PAPER MANUFACTURING COMPANY LTD., entidad japonesa, residente en 9-8, 4-chome, Ginza, Chuo-ku, Tokyo, Japón.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una lámina sensibilizada de utilidad en un sistema de duplicación sensible a la presión y, particularmente, para producir una lámina sensibilizada que tiene

5. un revestimiento que comprende un acceptor, que es capaz de



419129  
forma color cuando se pone en contacto con un compuesto cromogénico incoloro.

5. En general, el sistema de duplicación sensible a la presión, utiliza una reacción formadora de color entre un compuesto incoloro, donador de electrones y de un ácido sólido aceptador de electrones.

10. Hasta ahora se conocen diversos tipos de láminas de grabación sensibles a la presión. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos No. 2.730.456 expone un tipo de calcomanía de láminas de grabación sensibles a la presión en el que una lámina superior o lámina de recubrimiento se reviste con una capa que contiene microcápsulas en las que va envuelto un compuesto incoloro donador de electrones (llamado a continuación "compuesto colorígeno") disuelto en un disolvente aceitoso, y una capa subyacente se sensibiliza con una capa de revestimiento que contiene un ácido sólido aceptador de electrones (llamado a continuación "aceptor"). El compuesto colorígeno se transfiere a la lámina subyacente cuando se rompen la microcápsulas y forma una imagen coloreada visible en la lámina subyacente. Si se desean copias múltiples, se inserta una lámina intermedia que lleva las microcápsulas y al otro lado el aceptor entre la lámina superior y la lámina subyacente.

25. La patente de los Estados Unidos No. 2.730.457 expone igualmente una lámina de grabación en la que tanto las cápsulas como el aceptor van recubiertos por el mismo lado, por lo que se llama "lámina copiadora autónoma".

30. Además, la patente alemana No. 1.275.550 expone una lámina de grabación sensible a la presión en la que un componente formador de la grabación, soluble en un disolvente



líquido, va sobre la superficie y/o el interior de un soporte y dicho disolvente está aislado de al menos uno de dichos componentes formadores de la grabación por cápsulas que se rompen por la presión.

5. Ejemplos de los compuestos colorígenos incluyen el tipo Leuco de compuestos cromogénicos tales como la Lactona Violeta Cristal, Azul de Leucometileno de Benzoilo, la Lactona Verde Malaquita, la Lactona Rodamina B, y los derivados del fluorano y los espiropiranos.
10. Entre los aceptores conocidos se incluyen la arcilla ácida, la arcilla activada, la attapulgita, el caolín y otros ácidos sólidos inorgánicos, pero tienen las desventajas de que una imagen en color revelada se decolora por la acción de la humedad y de la luz del sol. También se utiliza una lámina sensible recubierta con ácido sólido orgánico como las resinas fenólicas. No obstante esta lámina se amarillea a la luz del sol y la imagen en color desarrollada disminuye en intensidad o incluso desaparece por algún tiempo por la acción del calor o de la humedad.
15. Como otros ejemplos del ácido sólido orgánico, se proponen los ácidos carboxílicos aromáticos (patente de los Estados Unidos Nos. 3.322.557 y 3.488.207) y las sales de metal polivalente del ácido carboxílico aromático (DT-OS 2.152.765). Se han descrito, por ejemplo, el ácido benzoico, el ácido o-nitrobenzoico, el ácido o-clorobenzoico, el ácido 4-metil-3-nitrobenzoico, el ácido p-isopropilbenzoico, el ácido p-terc.-butilbenzoico, el ácido salicílico, el ácido 5-terc.-butilsalicílico, el ácido 3-cicloexilsalicílico, el ácido 3-metil-5-isoamilsalicílico, el ácido 3,5-dinitrosalicílico, el ácido 1-naftoico, el ácido 1-hidroxi-2-naftoi-
- 20.
- 25.
- 30.

419129



- co, el ácido 5,5'-metilen-disalicílico, y los demás ácidos carboxílicos aromáticos similares, y sales de metales tales como el magnesio, el calcio, el zinc, el cadmio, el aluminio, el galio, el estaño, el plomo, el cromo, el molibdeno, el manganeso, el cobalto y el níquel con los mencionados ácidos carboxílicos. Estos ácidos carboxílicos aromáticos y las sales metálicas polivalentes de los mismos son de mayor estabilidad ante la luz del sol que las resinas fenólicas. Algunos de los ácidos carboxílicos aromáticos y las sales polivalentes metálicas de los mismos tienen una propiedad de sublimación, y por lo tanto una lámina sensibilizada por un revestimiento conteniendo estos aceptores pierden la capacidad colorígena con el transcurso del tiempo, como dichos aceptores son relativamente solubles en el agua y por consiguiente se difunden dentro de la lámina por la acción de una fuerte humedad o del agua, se pierde la capacidad colorígena en la superficie de la lámina. Esta desventaja muestra una tendencia creciente a medida que desciende el peso molecular del ácido carboxílico aromático. La razón de que se haya propuesto anteriormente el ácido salicílico aunque no se haya utilizado en la práctica, reside en que tiene las desventajas que se han mencionado anteriormente así como un punto débil en su baja densidad cromática. Algunos de los ácidos carboxílicos aromáticos y las sales metálicas polivalentes de los mismos muestran una mayor estabilidad ante el calor y la humedad a medida que aumenta el peso molecular y pueden mantener propiedades colorígenas relativamente estables a temperatura y humedad normales. No obstante, los papeles de grabación sensibles a la presión, permiten ulteriores perfeccionamientos de las propiedades que se necesitan en la práctica. Es inevitable que los papeles de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- grabación sensibles a la presión, permiten ulteriores perfeccionamientos de las propiedades que se necesitan en la práctica. Es inevitable que los papeles de grabación se almacenen y se manejen en condiciones de elevada humedad o de agua fijadas directamente a la lámina. Por ejemplo, ocurre con frecuencia
5. que el agua de lluvia o el agua que salpica de un vaso llegue a la lámina. En algunos casos, cuando se imprime una letra o figura por el procedimiento offset en la lámina superior o en la subyacente de los papeles de registro, sensibles a la presión, la solución del distribuidor de tinta que está en el
10. caucho pasa a una superficie de la lámina recubierta con acceptor. En estas circunstancias, si una sustancia de ácido orgánico tiene insuficiente resistencia ante la humedad elevada o el agua, la lámina sensibilizada ve reducida notablemente su capacidad colorígena o, en caso de que la lámina sensibilizada se ponga en contacto con una lámina que lleve el
15. compuesto colorígeno encapsulado, la sustancia de ácido orgánico se pone en contacto con el compuesto colorígeno por medio de la humedad o del agua como vehículo y por consiguiente surge un color indeseable que se denomina "Tizne".
- 20.

En consecuencia, una capa de revestimiento que tenga el acceptor debe tener una resistencia a la fuerte humedad o al agua suficiente para mantener la estabilidad, la capacidad colorígena y desarrollar una imagen en color e impedir el

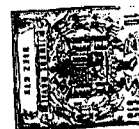
25. "Tizne".

Por otra parte, una composición de revestimiento que contiene ácidos carboxílicos aromáticos y las sales metálicas polivalentes de los mismos debido a que son inestables ante el calor en general, necesitan una cuidadosa atención

30. durante el almacenamiento o el procedimiento de recubrimiento.



- En particular, en el procedimiento de recubrimiento, la composición de recubrimiento está sujeta a cortes mecánicos y va acompañada por un aumento de la temperatura. Por consiguiente, cuando es insuficiente una estabilidad mecánica y técnica, la composición de recubrimiento no puede formar una capa uniforme en la superficie de una lámina de base y, en el peor de los casos es inevitable suspender el trabajo de recubrimiento. Si el trabajo de recubrimiento se efectúa con un aparato de recubrimiento montado en una máquina de papel, el proceso se simplifica notablemente y por lo tanto tiene ventajas desde el punto de vista económico. En este caso, dado que la composición de recubrimiento se recubre sobre la lámina base precalentada con un secador, se hacen más severos los requisitos de estabilidad técnica y mecánica.
5. Un objeto de la presente invención, por consiguiente, es el de proporcionar una lámina sensibilizada para un sistema de duplicación sensible a la presión que tenga una excelente resistencia al calor, a la luz y, particularmente a la humedad elevada o al agua y capaz de mantener su capacidad colorígena de forma estable.
10. Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar una composición de revestimiento de acceptor que tenga excelente estabilidad mecánica y técnica.
15. Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar un proceso para la preparación de una lámina sensibilizada de la forma más efectiva.
20. Los demás objetos y ventajas de esta solicitud aparecerán por la descripción detallada que sigue.
25. Los anteriores y otros objetos de esta invención se consiguen en una lámina sensibilizada, para ser utilizada en
- 30.

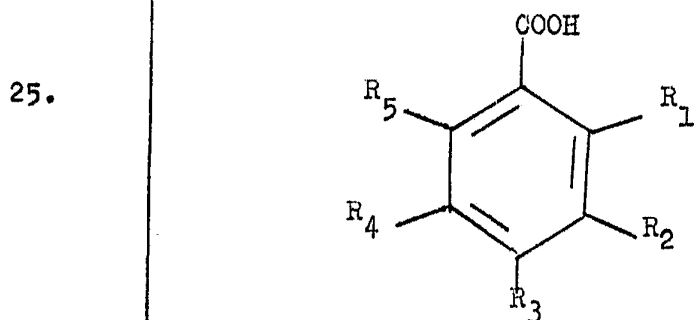


5. un sistema de duplicación, sensible a la presión, con un revestimiento que comprende un aceptor, siendo el aceptor una mezcla particulada de (a) una sustancia ácida orgánica seleccionada del grupo formado por los ácidos carboxílicos aromáticos y las sales metálicas polivalentes de los mismos y (b) un compuesto orgánico de elevado peso molecular.

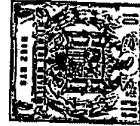
10. La mezcla de la sustancia del ácido orgánico y el compuesto orgánico de elevado peso molecular, puede pulverizarse en polvos finos y uniformes de varias micras de tamaño de partícula por medios mecánicos, por medio de molino de bolas. De este modo se obtiene una capa de revestimiento que tiene los polvos finos dispersados homogéneamente sobre la misma.

15. Las sustancias de ácido orgánico que se utilizan en la invención, se selecciona del grupo formado por los ácidos carboxílicos aromáticos y las sales metálicas polivalentes de los mismos. Estos compuestos se ilustran por los ejemplos no-limitativos que se dan a continuación, pero evidentemente debe quedar entendido que también pueden utilizarse los demás ácidos carboxílicos aromáticos y las sales metálicas polivalentes de los mismos, capaces de formar un color cuando se ponen en contacto con un compuesto colorígeno.
- 20.

La fórmula I representa un ácido carboxílico aromático que puede utilizarse



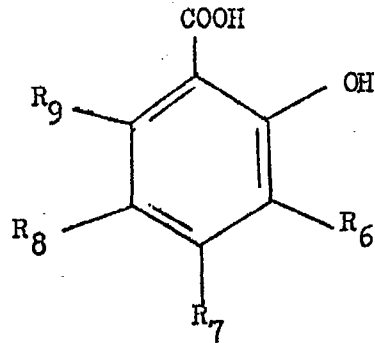
30. en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  representan cada uno el hidrógeno-



5. no, un halógeno o un grupo hidroxilo, amino, carboxilo, carbamoilo, carbamoilo N-sustituido, alquilo, cicloalquilo, alcoxi-  
lo, arilo, ariloxi, alralquilo, o alquilarilo y cualquier par  
adyacente a  $R_1$  y  $R_5$ , junto con los átomos de carbono a los que  
van unidos, pueden completar un anillo. Los compuestos de la  
fórmula I en los que  $R_1$  o  $R_5$  es un grupo hidróxilo son especial-  
mente importantes en las realizaciones de la invención como  
se mencionará con más detalle posteriormente.

10. Entre los ejemplos de los ácidos carboxílicos aromá-  
ticos de la fórmula I en los que  $R_1$  y  $R_5$  no son un grupo hidro-  
xilo se incluyen el ácido benzoico, el ácido o-toluico, el  
ácido m-toluico, el ácido p-toluico, el ácido p-terc.-butilben-  
zoico, el ácido o-clorobenzoico, el ácido m-clorobenzoico, el  
ácido p-clorobenzoico, el ácido diclorobenzoico, el ácido tri-  
15. clorobenzoico, el ácido tetraclorobenzoico, el ácido ftálico,  
el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido 2-carboxi-  
fenol, el ácido p-oxibenzoico, el ácido parametoxibenzoico,  
el ácido p-butoxibenzoico, el ácido p-octoxibenzoico, el ácido  
gálico, el ácido antranílico, la monoamida del ácido ftálico,  
20. la monoañilida del ácido ftálico, el ácido 3-terc.-butil-4-hi-  
droxibenzoico, el ácido 3-ciclohexil-4-hidroxibenzoico, el  
ácido 3-fenil-4-hidroxibenzoico, el ácido 3-( $\alpha$ -metilbencil)-4-  
hidroxibenzoico, el ácido 3,5-dimetil-4-hidroxibenzoico, el áci-  
do trimelítico, el ácido piromelítico, el ácido  $\beta$ -naftoico,  
25. el ácido  $\alpha$ -naftoico, el ácido tetracloroftálico y el 2,2-dicar-  
boxifenilo.

Los ácidos carboxílicos aromáticos de la fórmula I  
en la que  $R_1$  o  $R_5$  es un grupo hidroxilo se definen por la  
fórmula II,



(II)

5.

en la que  $R_6$  a  $R_9$  son como se definen en  $R_1$  a  $R_5$  en la fórmula I.

10.

Ejemplos de tales ácidos carboxílicos incluyen el ácido salicílico, el ácido o-cresotínico, el ácido p-cresotínico, el ácido 3-etilsalicílico, el ácido 4-etilsalicílico, el ácido 3-isopropilsalicílico, el ácido 4-isopropilsalicílico, el ácido 5-isopropilsalicílico, el ácido 3-terc.-butilsalicílico, el ácido 5-terc.-butilsalicílico, el ácido 3-ciclohexilsalicílico, el ácido 5-ciclohexilsalicílico, el ácido 3-fenilsalicílico, el ácido 5-fenilsalicílico, el ácido 3-bencilsalicílico, el ácido 5-terc.-octilsalicílico, el ácido 3-( $\alpha$ -metilbencil)salicílico, el ácido 5-( $\alpha$ -metilbencil)-salicílico, el ácido 5-nonil-salicílico, el ácido 5-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)salicílico, el ácido 5-clorosalicílico, el ácido 5-butoxisalicílico, y el ácido 5-octoxi salicílico.

15.

20.

Los compuestos de la fórmula II, en los que  $R_6$  y  $R_8$  son un halógeno, un alquilo, un cicloalquilo, un arilo, un aralquilo, o un alquilarilo pueden derivarse fácilmente a

25.

escala comercial de los fenoles, los alquilfenoles, los arilfenoles o los fenoles halogenados. Entre los ejemplos de tales ácidos carboxílicos halogenados se incluyen: el ácido 3,5-diclorosalicílico, el ácido 3-cloro-5-terc.-butil salicílico, el ácido 3-cloro-5-terc.-amilsalicílico, el ácido 3-cloro-5-terc.-octilsalicílico, el ácido 3-cloro-5-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)sali-

30.



- cílico, el ácido 3,5 dimetilsalicílico, el ácido 3-metil-5-terc.-butilsalicílico, el ácido 3-metil-5-ciclohexilsalicílico, el ácido 3-metil-5-terc.-octilsalicílico, el 3-metil-5-( $\alpha$ -metilbencil)salicílico, el ácido 3-metil-5-nonilsalicílico, el ácido 3-metil-5-( $\alpha, \alpha$ -demetilbencil)salicílico, el ácido 3,5-diisopropilsalicílico, el ácido 3,5-di-sec.-butilsalicílico, el ácido terc.-butil-5-clorosalicílico, el ácido 3-terc.-butil-5-metilsalicílico, el ácido 3-terc.-butil-5-etilsalicílico, el ácido 3,5-diterc.-butilsalicílico, el ácido 3-terc.-butil-5-ciclohexilsalicílico, el ácido 3-terc.-butil-5-fenilsalicílico, el ácido 3-terc.-butil-5-(4'-terc.-butilfenil)salicílico, el ácido 3-terc.-amil-5-clorosalicílico, el ácido 3-terc.-amil-5-metilsalicílico, el ácido 3-terc.-amil-5-etilsalicílico, el ácido 3,5-di-terc.-amilsalicílico, el ácido 3-terc.-amil-5-ciclohexilsalicílico, el ácido 3-terc.-amil-5-fenilsalicílico, el ácido 3-terc.-amil-5-(4'-terc.-amilfenil)salicílico, el ácido 3-ciclohexil-5-cloro salicílico, el ácido 3-ciclohexil-5 metilsalicílico, el ácido 3-ciclohexil-5 etilsalicílico, el ácido 3,5-diciclohexil salicílico, el ácido 3-ciclohexil-5-fenilsalicílico, el ácido 3-ciclohexil-5-(4'-ciclohexilfenil)salicílico, el ácido 3-fenil-5-clorosalicílico, el ácido 3-fenil-5-isopropil salicílico, el ácido 3-fenil-5-terc.-butil salicílico, el ácido 3-fenil-5-terc.-amil salicílico, el ácido 3-fenil-5-ciclohexil salicílico, el ácido 3-fenil-5-bencil salicílico, el ácido 3-fenil-5-terc.-octil salicílico, el ácido 3-fenil-5-( $\alpha$ -metilbencil)salicílico, el ácido 3-fenil-5-nonil salicílico, el ácido 3-fenil-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicílico, el ácido 3-bencil-5-clorosalicílico, el ácido 3-metil-5-clorosalicílico, el ácido 3-bencil-5-metilsalicílico, el ácido 3-bencil-5-etilsalicílico, el ácido 3-bencil-5-ciclohe-



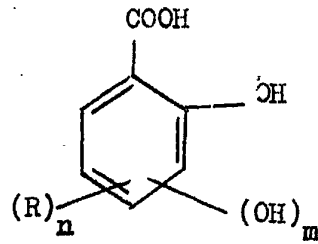
5. xilsalicílico, el ácido 3-bencil-5-fenilsalicílico, el ácido 3,5-dibencil salicílico, el ácido 3-bencil-5-terc.-octilsalicílico, el ácido 3-bencil-5-nonilsalicílico, el ácido 3-bencil-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicílico, el ácido 3-terc.-octil-5-clorosalicílico, el ácido 3-terc.-octil-5-metilsalicílico, el ácido 3-terc.-octil-5-etil salicílico, el ácido 3-terc.-octil-5-ciclohexilsalicílico, el ácido 3-terc.-octil-5-fenilsalicílico, el ácido 3,5-di-terc.-octil salicílico, el ácido 3-( $\alpha$ -metilbencil)-5-clorosalicílico, el ácido 3-( $\alpha$ -metilbencil)-5-metil salicílico, el ácido 3-( $\alpha$ -metilbencil)-5-etil-salicílico, el 3-( $\alpha$ -metilbencil)-5-cilohexil salicílico, el ácido 3-( $\alpha$ -metilbencil)-5-fenilsalicílico, el ácido 3,5-di-( $\alpha$ -metilbencil)salicílico, el ácido 3-( $\alpha$ -metilbencil)-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicílico, el ácido 3-( $\alpha$ -metilbencil)-5-4'-( $\alpha$ -metilbencil)fenil salicílico, el ácido 3-nonil-5-cloro salicílico, el ácido 3-nonil-5-cloro salicílico, el ácido 3-nonil-5-metil salicílico, el ácido 3-nonil-5-etil salicílico, el ácido 3-nonil-5-fenilsalicílico, el ácido 3,5-dinonil salicílico, el ácido 3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-5-clorosalicílico, el ácido 3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-5-metilsalicílico, el ácido 3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-5-etilsalicílico, el ácido 3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-5-t-amilsalicílico, el ácido 3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-5-ciclohexilsalicílico, el ácido 3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-5-fenil salicílico, el ácido 3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-5-( $\alpha$ -metilbencil)salicílico, el ácido 3,5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicílico, el ácido 3-(4'-terc.-butilfenil)-5-terc.-butilsalicílico, el ácido 3-(4'-ciclohexilfenil)-5-ciclohexilsalicílico y el ácido 3-4'-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)fenil-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicílico.

30. Los ácidos carboxílicos aromáticos de la fórmula II



- en la que  $R_7$  o  $R_9$  es un alquilo, cicloarilo o un fenilo pueden derivarse de, por ejemplo, el metacresol, el metapropilfenol, el metafenilfenol, el 2,3-xilenol, el 2,5-xilenol, el 3,4-xilenol, y el 3,5-xilenol. Entre los ejemplos de estos ácidos carboxílicos se incluyen el ácido 3,4-dimetil salicílico, el ácido 4,5-dimetil salicílico, el ácido 4,6-dimetil salicílico, el ácido 4-metil-5-isopropil salicílico, el ácido 4-metil-5-sec-butilsalicílico, el ácido 4-metil-5-terc.-butil salicílico, el ácido 4-metil-5-terc.-amil salicílico, el ácido 4-metil-5-ciclohexil salicílico, el ácido 4-metil-5-bencil salicílico, el ácido 4-metil-5-terc.-octilsalicílico, el ácido 4-metil-5-( $\alpha$ -metilbencil)salicílico, el ácido 4-metil-5-nonil salicílico, el ácido 4-metil-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicílico, el ácido 3,6 dimetil salicílico, el ácido 3-terc.-butil-6-metil salicílico, el ácido 3-terc.-amil-6-metil salicílico, el ácido 3-ciclohexil-6-metil salicílico, el ácido 3-terc.-octil-6-metil salicílico, el ácido 3-( $\alpha$ -metilbencil)-6-metil salicílico, el ácido 3,6-diisopropil salicílico, el ácido 3-terc.-butil-6-isopropil salicílico, el ácido 3-terc.-octil-6-isopropil salicílico, el ácido 3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-6-isopropil salicílico, el ácido 3-terc.-butil-6-fenil salicílico, el ácido 3-terc.-amil-6-fenil salicílico, el ácido 3-ciclohexil-6-fenilsalicílico, el ácido 3-terc.-octil-6-fenil salicílico, el ácido 3-( $\alpha$ -metilbencil)-6-fenil salicílico, o el ácido 3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-6-fenil salicílico.

La fórmula III presenta los ácidos carboxílicos aromáticos de la fórmula II en los que al menos uno de  $R_6$  a  $R_9$  es un grupo hidroxilo



(III)

- 5.
- en la que R es un grupo alquilo, cicloalquilo o aralquilo. Entre los ejemplos de estos ácidos carboxílicos se incluyen el:
10. ácido 3-hidroxisalicílico, el ácido 3-hidroxi-5-terc.-butilsalicílico, el ácido 3-hidroxi-5-terc.-amilsalicílico, el ácido 3-hidroxi-5-ciclohexilsalicílico, el ácido 3-hidroxi-5-terc.-octilsalicílico, el ácido 3-hidroxi-5-( $\alpha$ -metilbencil)salicílico, el ácido 3-hidroxi-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicílico, el ácido 3-hidroxi-4,6-diciclohexil salicílico, el ácido 4-hidroxi salicílico, el ácido 4-hidroxi-5-terc.-butilsalicílico,
15. el ácido 4-hidroxi-5-terc.-amil salicílico, el ácido 4-hidroxi-ciclohexil salicílico, el ácido 4-hidroxi-5-terc.-octil salicílico, el ácido 4-hidroxi-5-( $\alpha$ -metilbencil)salicílico, el ácido 4-hidroxi-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicílico, el ácido 3,5 diisopropil-6-hidroxi salicílico, el ácido 3,5-di-terc.-butil-6-hidroxi salicílico, el ácido 3,5-di-terc.-amil-6-hidroxi salicílico, el ácido 3,5-di-ciclohexil-6-hidroxi salicílico, el ácido 3,5-di-( $\alpha$ -metilbencil)-6-hidroxi salicílico, el ácido 3,5-di-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-6-hidroxi salicílico, el ácido 5-hidroxi salicílico, el ácido 4-terc.-butil-5-hidroxi salicílico, el ácido 4-terc.-amil-5-hidroxi salicílico, el ácido 4-ciclohexil-5-hidroxi salicílico, el ácido 4-( $\alpha$ -metilbencil)-5-hidroxi salicílico, el ácido 3,6-diisopropil-5-hidroxisalicílico, el ácido 3,6-diciclohexil-5-hidroxi salicílico, o el ácido 3,6-di-( $\alpha$ -metilbencil)-5-hidroxi salicílico.
- 20.
- 25.
- 30.

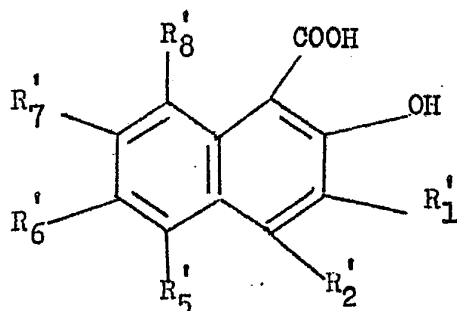
419129

- 14 -



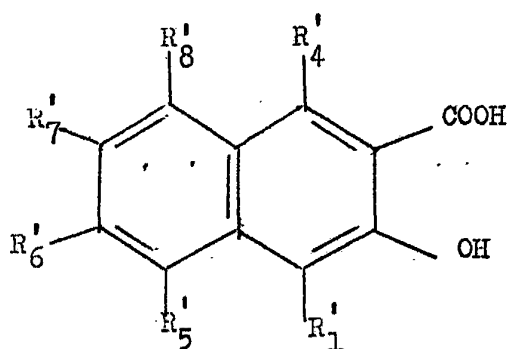
En caso de que cualquier par adyacente de  $R_6$  a  $R_9$  formen un anillo junto a los átomos de carbono a los que van unidos, se trata de derivados del naftaleno. Se representan por las fórmulas IV, V y VI.

5.



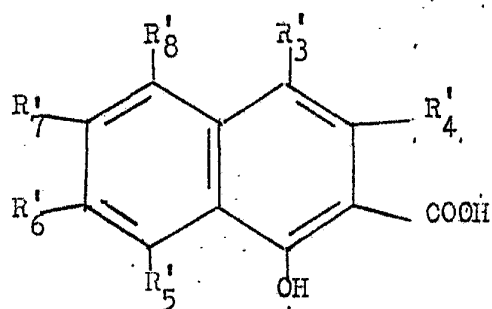
(IV)

10.



(V)

15.



(VI)

20.

25.

en las que  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_3'$ ,  $R_4'$ ,  $R_5'$ ,  $R_6'$ ,  $R_7'$  y  $R_8'$  son cada uno hidrógeno, un halógeno o un grupo hidroxilo, alquilo, cicloalquilo o aralquilo, como ejemplos de estos derivados del naftaleno, se indican el 1-hidroxi-2-carboxinaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-4-isopropilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-4-ciclohexilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-4-bencilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-4-( $\alpha$ -metilbencil)naftaleno, el 1-hidroxi-2-

30.



- carboxi-7-isopropilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-7-terc.-butilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-7-terc.-amilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-7-ciclohexilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-7-terc.-octilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-7-( $\alpha$ -metilbencil)naftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-7-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)naftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-4,7-diisopropilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-4,7-di-terc.-butilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-4,7-di-terc.-amilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-4,7-diciclohexilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-4,7-dibencilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-4,7-di-terc.-octilnaftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-4,7-di(metilbencil)naftaleno, el 1-hidroxi-2-carboxi-4,7-di-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)naftaleno, el 1-carboxi-2-hidroxi-naftaleno, el 1-carboxi-2-hidroxi-3,6,8-tri-terc.-butil naftaleno, el 2-hidroxi-3-carboxinaftaleno, el 2-hidroxi-3-carboxi-6,8-di-terc.-butilnaftaleno, el 2-hidroxi-3-carboxi-6,8-di-terc.-amil naftaleno, el 2-hidroxi-3-carboxi-6,8-diciclohexilnaftaleno, el 2-hidroxi-3-carboxi-6,8-di-terc.-octil naftaleno, el 2-hidroxi-3-carboxi-6,8-di( $\alpha$ -metilbencil)naftaleno, el 2-hidroxi-3-carboxi-6,8-di( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)naftaleno.
20. Los ácidos carboxílicos aromáticos derivados de, por ejemplo, el bisfenol A, el 4,4'-dihidroxiciclohexilidenbifenil, el 4,4'-dihidroxi metilenbifenil y el 2,2'-dihidroxi-difenilóxido se consideran condensados del ácido salicílico. Ejemplos de estos ácidos carboxílicos incluyen el ácido 5-(4'-hidroxibencil)salicílico, el ácido 5-(3'-carboxi-4'-hidroxibencil)salicílico (el ácido metileno bis-salicílico), el ácido 3-terc.-butil-5-(3',5',-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)salicílico, el ácido 3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-5-(3,5'-di-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-4'-hidroxibencil)salicílico, el ácido 3-terc.-butil-
30. 5-( $\alpha, \alpha$ -dimetil-3',5',-di-terc.-butil-4'-hidroxibencil)salicí-

419129

- 16 -



- lico, el ácido 5-( $\alpha, \alpha$ -dimetil-3'-carboxi-4'-hidroxibencil) salicílico, el ácido 5-( $\alpha, \alpha$ -dimetil-4'-hidroxibencil) salicílico, el ácido 3-(2'-hidroxifenoxi) salicílico, el ácido 3-(2'-hidroxi-3'-carboxifenoxi) salicílico, el ácido 3-(2'-hidroxi-3'-carboxi-5'-terc.-butilfenoxi)-5-terc.-butilsalicílico, el
5. ácido 3-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc.-butilfenoxi)-5-terc.-butil salicílico, el ácido 3-(2'-hidroxi-3',carboxi-5'-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil) fenoxi)-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil) salicílico, el ácido 3-(2'-hidroxi-3',5'-di( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil) fenoxi)-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil) salicílico, o el ácido 3-(2'-hidroxi-3',5'-dici-  
10. clohexilfenoxi)-5-ciclohexil salicílico.

- Además se enumera un gran número de ácidos carboxílicos aromáticos de fórmula II, que son difíciles de expresar en la nomenclatura química. Por ejemplo, se indican los productos de copolimerización del formaldehído con el ácido salicílico o los ácidos salicílicos de núcleo sustituido y los fenoles, el ácido salicílico y los aductos del ácido salicílico de núcleo sustituido del polímero propileno o del polímero isobutileno, el ácido salicílico o los aductos del ácido salicílico de núcleo sustituido de los productos de policondensación del bencilcloruro, el ácido salicílico o los aductos del ácido salicílico de núcleo sustituido de los polímeros de estireno, el ácido salicílico o los aductos del ácido salicílico de los polímeros del  $\alpha$ -metilestireno, el ácido salicílico o los condensados del ácido salicílico de núcleo sustituidos de los aldehidos o acetileno, el ácido salicílico o el condensado del ácido salicílico de núcleo sustituido de las cetonas y el ácido salicílico o aductos del ácido salicílico de núcleo sustituido de los compuestos que tienen un enlace insaturado.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los términos "ácidos carboxílicos aromáticos" y "sales polivalentes metálicas de los mismos" que se utilizan tanto
- 30.



aquí como en las cláusulas, incluyen también los condensados y polimerizados mencionados anteriormente y las sales metálicas polivalentes de los mismos.

5. Todos los ácidos carboxílicos aromáticos mencionados pueden formar sales con metales polivalentes.

10. Los metales polivalentes que guardan relación con los aceptores de la presente invención representan todos los metales formadores de sales aparte del litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y el francio. Entre los metales polivalentes útiles se incluyen el magnesio, el aluminio, el calcio, el escandio, el titanio, el vanadio, el cromo, el manganeso, el hierro, el cobalto, el níquel, el cobre, el zinc, el galio, el germanio, el estroncio, el itrio, el zirconio, el niobio, el molibdeno, la plata, el cadmio, el indio, el estaño, el antimonio, el bario, el tungsteno, el mercurio, el plomo y el bismuto. Además, los metales más adecuados para el uso práctico son el magnesio, el aluminio, el calcio, el titanio, el manganeso, el zinc y el estaño.

20. Entre los ácidos carboxílicos aromáticos y las sales polivalentes de los mismos anteriormente citadas, se prefieren desde el punto de vista de su capacidad colorígena los compuestos que tengan al menos un grupo hidroxilo en el anillo del benceno, particularmente un grupo hidroxilo en la posición orto en relación con el grupo carboxilo. En cuanto a los aspectos de resistencia al calor y a la humedad y a la compatibilidad con un compuesto orgánico de elevado peso molecular, se recomienda un ácido carboxílico aromático y la sal metálica polivalente del mismo, con un peso molecular superior, es decir, que tenga 10 ó más, preferentemente 17 o más átomos de carbono en total, Particularmente, los compuestos de las fórmulas

25.

30.



- II, III, IV, V, y VI en los que la posición 3 del grupo carbónico se sustituye por isopropilo, butilo secundario, terc.-butilo, terc.-amilo, ciclohexilo, fenilo, fenilo sustituido, bencilo,  $\alpha$ -metilbencilo,  $\alpha, \alpha$ -dimetilbencilo, terc.-octilo, nonilo y teniendo el otro grupo 3 o más átomos de carbono muestran excelentes propiedades colorígenas, estabilidad ante el agua y compatibilidad ante un compuesto orgánico de elevado peso molecular. Los más preferidos son los compuestos de las fórmulas II, V, VI y VII que lleven al menos un anillo de carbono de 5 miembros o un anillo de carbono de 6 miembros como sustituyentes y que tengan 17 o más átomos de carbono en total.

- Las sales metálicas polivalentes del ácido carboxílico aromático se obtienen por reacción de los ácidos carboxílicos aromáticos con los óxidos, hidróxidos, carbonatos y silicatos de los metales polivalentes, aunque convenientemente se obtienen por una doble descomposición de una sal de metal alcalino del ácido carboxílico aromático y una sal de metal polivalente soluble en agua. En este caso, el ácido carboxílico aromático y la sal metálica polivalente soluble en agua pueden utilizarse separadamente o bien en mezcla de 2 ó más.

- Las sales metálicas polivalentes del ácido carboxílico aromático se suelen obtener en forma de polvos cristalinos, polvos finos amorfos o líquidos viscosos.

- Un compuesto orgánico de elevado peso molecular utilizado en la invención debe mostrar una propiedad no-fluidificante a la temperatura normal, y preferentemente se selecciona entre los que tengan un peso molecular de aproximadamente 400 o más. A continuación damos ejemplos de compuestos orgánicos de elevado peso molecular útiles: polibutadieno, copolímeros del butadieno tales como el copolímero butadieno-isopreno y



- copolímeros del butadieno-estireno, polímeros del ciclopentadieno, copolímeros del ciclopentadieno, poliestireno, copolímeros del estireno, polímeros del  $\alpha$ -metilestireno, copolímeros del  $\alpha$ -metilestireno, cloruro de polivinilo, copolímeros del cloruro de vinilo, copolímeros del cloruro de vinilideno,
5. policloropreno (Neopreno), polímeros del éster acrílico, copolímeros del éster acrílico, copolímeros del ácido acrílico, polímeros del éster metacrílico, copolímeros del éster metacrílico, copolímeros del ácido metacrílico, polímeros de acetato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo, tales como
10. el copolímero del acetato de vinil-etileno, copolímeros del acrilonitrilo, copolímeros de acrilamida, copolímeros del alcohol alílico, productos de la condensación del cloruro de bencilo, productos de la copolicondensación del cloruro de bencilo, condensados del meta-xileno-formaldehido, condensados del difenil-formaldehido, productos de la copolicondensación del difenil-meta-xileno-formaldehido, condensados del fenol-formaldehido, condensados del fenol-formaldehido sustituidos, condensados del fenol-meta-xileno-formaldehido, los otros
15. productos de la condensación copolimérica del fenol, los otros copolímeros fenol-sustituidos, resinas de poliéster, resinas de melamina, resinas de policarbonato, resinas de butiral, nitrocelulosa, etilcelulosa, shellac, gilsonita, dammar.
20. Polímeros de estireno, copolímeros de estireno, polímeros de  $\alpha$ -metiestireno, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno y productos de la condensación de polimerización del fenol-formaldehido
25. sustituido son los preferidos. Estos compuestos de alto peso molecular tienen buena compatibilidad con diversos tipos de la sustancia de ácido orgánico y, por consiguiente, se pulverizan fácilmente en polvos finos y mantiene buenas propiedades
- 30.



colorígenas.

- Es conveniente que los citados compuestos orgánicos de elevado peso molecular se seleccionen entre los compuestos que tengan compatibilidad con la sustancia de ácido orgánico que se debe incorporar a los mismos. El término de "incompatibilidad" que aquí se utiliza, significa la propiedades de que dos o más sustancias químicas se disuelvan entre sí, e igualmente en el caso de que la solución ocurra en una de ellas, porque la otra es cristalina.
- 5.
10. En muchos casos, la compatibilidad de una sustancia química puede explicarse en relación con la polaridad de la sustancia. Teniendo en cuenta este punto de vista, se determinará una combinación adecuada de la sustancia de ácido orgánico y del compuesto de elevado peso molecular de la presente invención. Hablando en general, la polaridad de la sustancia química se entiende cualitativamente a la luz del equilibrio entre un inorganófilo y un organófilo. Un ácido carboxílico aromático aumenta generalmente en el organófilo y desciende en polaridad a medida que se hace mayor el número de átomos de carbono. En el caso de los ácidos carboxílicos aromáticos que tengan el mismo número de átomos de carbono a medida que se introducen en la molécula radicales polares tales como el hidroxilo, carboxilo, nitro, ciano, halógeno, la polaridad se hace mayor. La polaridad puede también variar según el tipo de radicales y la posición de éstos en la molécula. Los tipos de metales polivalentes influyen en la incompatibilidad que podría explicarse en relación con la polaridad. Por ejemplo, muchos de los metales polivalentes que tienden a formar sales metálicas polivalentes con un elevado inorganófilo o elevada polaridad son metales con peso atómico relativamente reducido tales
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

419129



5. como el magnesio, el aluminio, el calcio, y el titanio. Por el contrario, el zinc y el estano tienden a formar sales metálicas polivalentes con inorganófilos bajos o baja polaridad. Por otra parte, en el caso de compuestos orgánicos de alto peso molecular, cuando, por ejemplo, se introducen polietileno y polipropileno, que se consideran los de más baja polaridad con doble enlace o sustituidos por halógeno, anillo de benceno o radicales hidroxilo, carboxilo, éster, cetona, nitro, ciano y amida, la polaridad aumenta según el tipo y el número de los sustituyentes.
10. Como las sustancias que tienen polaridad similar son compatibles o miscibles entre sí, se obtiene una mezcla homogénea pulverizada que comprende una sustancia de ácido orgánico y un compuesto orgánico de elevado peso molecular seleccionando el compuesto orgánico de elevado peso molecular que tenga una polaridad similar a la del ácido carboxílico aromático y la sal metálica polivalente.
15. Un compuesto orgánico de elevado peso molecular compatible con un ácido orgánico de polaridad relativamente alta se selecciona entre los que tengan una alta polaridad y lleven radicales polares en la molécula. No obstante, si en la molécula existen en gran número radicales tales como  $-C\equiv N$ ,  $-CO-$ ,  $-N=$ ,  $-SO_2-$ ,  $-S-$ ,  $-PO=$ ,  $-P=$ ,  $-CS-$  y  $-O-$  obstruyen la reacción colorígena con un compuesto colorígeno y por consiguiente es conveniente limitar la introducción de tales radicales al
20. mínimo irreductible de una demanda. El halógeno y un radical fenilo no presentan ningún obstáculo a la reacción del color. Particularmente, los radicales hidroxilo y carboxilo no presentan ningún obstáculo a la reacción del color y elevan la
25. polaridad ante la presencia de un pequeño número de radicales.
- 30.



Aunque la proporción de incorporación del compuesto orgánico de elevado peso molecular a la sustancia ácida orgánica, no es particularmente limitada, cuando la cantidad del primer compuesto es demasiado pequeña, no puede alcanzarse la tan deseada resistencia ante el calor, la luz y, particularmente, un alto grado de humedad o el agua. Es conveniente incorporar el compuesto orgánico de elevado peso molecular en la cantidad de 5 partes en peso seco o más, preferentemente 15 a 300 partes en peso sobre 100 partes en peso seco de la sustancia ácida orgánica.

Hay muchos métodos para obtener una mezcla pulverizada que esté compuesta por la sustancia ácida orgánica y el compuesto orgánico de elevado peso molecular. Por ejemplo, el método más simple y preferible incluye las fases de mezclar y fundir el compuesto orgánico de elevado peso molecular y la sustancia ácida orgánica mientras se calienta, solidificando el producto resultante por enfriamiento y a continuación pulverizándolo. Otro método incluye los pasos de disolver la sustancia ácida orgánica y el compuesto de elevado peso molecular en un disolvente orgánico de los mismos y mezclarlos, evaporando el producto resultante hasta que seque y a continuación pulverizarlo. La pulverización puede efectuarse en sistema seco o en sistema húmedo con un medio tal como el agua. En este caso puede permitirse que coexistan agentes superficiales y polvos finos de alta dureza tales como el anhídrido silícico y el caolín, para mejorar la eficiencia de la pulverización.

Como compuesto orgánico de elevado peso molecular utilizado en los métodos mencionados se prefiere uno que tenga una temperatura de transición del estado vítreo relativa-



5. mente alta (una temperatura de transición de segundo orden) y un peso molecular relativamente bajo. En general se dice que un compuesto orgánico de elevado peso molecular con un gran número de estructuras en anillo en la molécula muestra una elevada temperatura de transición de segundo orden. Son indicados, por ejemplo, el poliestireno, los copolímeros del estireno- $\alpha$ -metilestireno, los polímeros del  $\alpha$ -metilestireno, los copolímeros del ciclopentadieno, los polímeros de hidrocarburos cíclicos insaturados alifáticos, los productos de la policondensación del difenil-cloruro de bencilo, el producto de la policondensación del metaxileno-formaldehído, los productos de la copoli-condensación del metaxileno-difenil-formaldehído, los productos de la copolicondensación del metaxileno difenil-formaldehído, los productos de la copoli-condensación del metaxileno-alquil-fenol-formaldehído, los productos de la copolicondensación del metaxileno-óxido de difenilo-formaldehído, los productos de la copoli-condensación del difenil-alquil-fenol, los productos de la poli-condensación del fenol-formaldehído sustituido, los productos de la copoli-condensación del fenol-óxido de difenilo-formaldehído sustituido, los polímeros del éster metacrílico, los copolímeros del acrilonitrilo-estireno, la nitrocelulosa, la celulosa de etilo, las resinas de poliéster y las resinas de policarbonato, con un peso molecular de aproximadamente de 600 a 5.000.
- 10.
- 15.
- 20.
25. En alternativa, se obtiene una mezcla particulada en forma dispersada en agua licuando las sustancias de ácido orgánico y el compuesto de elevado peso molecular por calentamiento o adición de un disolvente orgánico, dispersando en agua el dispersante y enfriándolo o, si es necesario, retirando el
30. disolvente orgánico.



- Otro método en alternativa incluye las fases de mezclar la sustancia ácida orgánica y un iniciador y regulador de la polimerización con un monómero de vinilo capaz de disolver la sustancia ácida orgánica, tal como el estireno, el  $\alpha$ -metil-
5. estireno, el etilacrilato y el metilmetacrilato, y efectuar una suspensión o polimerización en emulsión en agua con el fin de obtener una mezcla particulada formada por la sustancia ácida orgánica y el compuesto orgánico de elevado peso molecular.
10. Por otra parte, otro método en alternativa para obtener la mezcla particulada incluyen las fases de añadir un metal alcalino o sal de amonio del ácido carboxílico aromático en una emulsión de compuestos orgánicos de elevado peso molecular, por ejemplo, emulsión de poliestireno y emulsión
15. de copolímero de estireno-butadieno, añadiendo además un ácido o una solución acuosa de sales metálicas polivalentes y efectuando una descomposición ácida o doble descomposición. En este caso, puede acudirse al calentamiento para facilitar la difusión del ácido carboxílico aromático o sal metálica po-
20. livalente del mismo en las partículas del compuesto orgánico de elevado peso molecular emulsionado. De este modo se obtiene una mezcla finamente pulverizada en forma de emulsión o dispersión en agua.
25. En muchos casos, según la invención, la sustancia de ácido orgánico y el compuesto orgánico de elevado peso molecular se disuelven totalmente entre sí y forman una fase homogénea, pero aún cuando existan porciones parcialmente no disueltas en la fase homogénea, este hecho no altera en absoluto los objetos de la invención. Los polvos finos obtenidos se
30. controlan hasta un tamaño de partícula normalmente inferior a



419129

a varias micras, preferentemente alrededor de 0,5  $\mu$ .

- En algunos de los métodos para preparar la mezcla particulada que comprende la sustancia ácida orgánica y el compuesto orgánico de elevado peso molecular, a la mezcla
5. particulada se le puede además incorporar al menos un material inorgánico insoluble en agua, en forma de partícula, tales como los óxidos, hidróxidos y carbonatos de un metal y otros pigmentos minerales, y un material orgánico en forma de polvo como por ejemplo, almidón en polvo, celulosas en polvo y pigmentos orgánicos. Por ejemplo, al incorporar a la sustancia ácida orgánica el compuesto orgánico de elevado peso molecular bajo calentamiento, se puede incorporar a la mezcla un material
  10. inorgánico insoluble en agua, en forma de partículas, tales como arcilla, caolín, arcilla activada, óxido de zinc, carbonato cálcico e hidróxido de aluminio, solidificándose por enfriamiento y pulverizándose. De esta forma se obtiene un sustrato particulado en el que la mezcla de la sustancia de ácido orgánico y el compuesto orgánico de elevado peso molecular se absorbe alrededor del polvo inorgánico. La incorporación adicional de los polvos inorgánicos u orgánicos amplía el efecto
  15. del sustrato particulado y mejora la fluidez de una composición para revestimiento. Particularmente, la incorporación de los polvos inorgánicos, como se indica más adelante, mejora las propiedades colorígenas de la sustancia ácida orgánica así
  20. como la resistencia de una lámina sensibilizada ante la luz del sol. La cantidad de incorporación de los polvos inorgánicos u orgánicos no está particularmente limitada con tal que no se pierda la naturaleza de la sustancia del ácido orgánico. Generalmente se prefiere incorporar los polvos orgánicos y/o
  25. inorgánicos en una cantidad menor de 2.000 partes en peso seco
  - 30.



en relación con 100 partes en peso seco de la sustancia de ácido orgánico.

5. Con el fin de mejorar la compatibilidad entre el ácido orgánico y el compuesto orgánico de elevado peso molecular, así como las propiedades colorígenas, se prefiere incorporar al sustrato particulado ácido carboxílico alifático y/o una sal metálica polivalente del mismo.

- Entre los ejemplos del ácido carboxílico alifático se incluye un ácido monocarboxílico saturado representado por la fórmula  $C_n H_{2n} + 1 COOH$  en la que n es un número entero, por ejemplo, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico o un ácido graso sintético derivado petroquímicamente, un ácido mono-carboxílico insaturado o cíclico representado por la fórmula  $C_n H_{2n} - m COOH$  en la que n es un número entero y m es 1,3,5,7 o 9, por ejemplo, ácido acrílico, ácido crotonico, ácido oleico, ácido eláidico, ácido erúxico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido fenilacético o ácido naftilacético, un ácido mono-oxigraso, como por ejemplo el ácido láctico, el ácido ricinólico o ácido oxiesteárico, un ácido graso halogenado tal como un ácido  $\alpha$ -dicloropalmítico y  $\alpha, \alpha$ -dicloroesteárico, un poli-ácido graso, como por ejemplo, el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido subérico, el ácido aceláico, el ácido sebácico, el ácido maléico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido mesacónico, el ácido glutacónico, el ácido málico y el ácido cítrico, y los productos halogenados de los mismos, el ácido fenoxi-acético, un ácido fenoxiacético con núcleo sustituido, los copolímeros del ácido maléico, un po-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



419129

límero de ácido graso insaturado o un copolímero de ácido graso insaturado o un copolímero de ácido carboxílico insaturado y rosina.

5. Para los mismos fines anteriormente citados, puede también utilizarse una sal metálica de los ácidos carboxílicos alifáticos anteriores. Estos compuestos incluyen sales de todos los metales que pueden formar las sales con los ácidos grasos arriba citados. Los ácidos carboxílicos alifáticos y las sales metálicas de los mismos puede utilizarse preferentemente a una cantidad inferior a unas 100 partes en peso seco en relación con 100 partes en peso seco de la sustancia de ácido orgánico y del compuesto orgánico de elevado peso molecular en total.

15. Una composición de revestimiento según la invención se obtiene dispersando la mezcla particulada que comprende la sustancia del ácido orgánico y el compuesto orgánico de elevado peso molecular, si es necesario con un aglutinante en agua o un disolvente orgánico apropiado que no disuelva fácilmente la sustancia de ácido orgánico y el compuesto de elevado peso molecular. Este disolvente orgánico puede ser el metanol, el etanol, el isopropanol, el glicol etileno y el glicol propileno, y puede utilizarse en mezclas con agua. Ejemplos del aglutinante son el almidón, la caseína, la gelatina, la goma arábiga, el alcohol polivinílico, la poliacríalmida, el copolímero de la acrilamida acrilamida-metilol, el copolímero de la acrilamida-acrilonitrilo, el copolímero del éster metiloacrilamida-acrílico, el copolímero del éster acrílico ácido-acrílico, la celulosa de metilo, las resinas de melamina, las resinas de urea, el poliacrilato sódico, la celulosa de carboximetilo, 20. la celulosa de carboxietilo, la goma natural, la goma sintéti-



- ca, el éster del ácido poliacrílico, el éster del ácido poli-  
metacrílico, el acetato de polivinilo, el copolímero de etil-  
leno acetato de vinilo, el polipropileno, el poliestireno, el  
poliisobutileno, el copolímero del cloruro de vinilo-acetato
5. de vinilo, la celulosa de metilo, la celulosa de etilo, la ni-  
trocelulosa, el acetato de celulosa, las resinas fenólicas,  
las resinas butirales, las resinas de petróleo y las resinas  
alquídicas.
- Los aglutinantes, particularmente los aglutinantes
10. solubles en agua, pueden añadirse con agentes de enlace quími-  
co para formar aglutinantes solubles en agua por la reacción.
- Si se desea una solución acuosa de revestimiento, se  
utiliza un aglutinante insoluble en agua en estado de suspensión  
o emulsión en agua.
15. Se prefiere particularmente una emulsión de polímero  
modificado por carboxilo porque es bastante estable en los re-  
vestimientos y muestran suficientes propiedades adhesivas en  
pequeñas cantidades. Ejemplos de tales emulsiones son las emul-  
sión de copolímero del butadieno-estireno carboxilatado, la
20. emulsión de metilmetacrilato-butadieno carboxilatado, y la  
emulsión de copolímero ácido crotónico-acetato de vinilo. En  
muchos casos los aglutinantes se emplean en mezclas de dos o  
más, y por lo general se utiliza una combinación adecuada de  
aglutinantes insolubles en agua y aglutinantes solubles en agua.
25. La composición de revestimiento de la invención pue-  
de contener óxidos insolubles en agua, hidróxidos y carbonatos  
de un metal polivalente y/u otros pigmentos minerales. Parti-  
cularmente los compuestos metálicos tales como los óxidos,  
los hidróxidos y los carbonatos de un metal polivalente mues-  
tran excelentes propiedades colorígenas junto con los ácidos
- 30.

419129



- carboxílicos aromáticos. Por consiguiente, es muy conveniente que estos compuestos metálicos se utilicen en combinación con algunos de los ácidos carboxílicos aromáticos que se consideran inconvenientes en la práctica por la reacción inactiva al color y la baja densidad de color. Entre los compuestos metálicos adecuados están los óxidos, los hidróxidos y los carbonatos de metales tales como el magnesio, el calcio, el bario, el zinc, el titanio, el aluminio, el níquel, el cobalto, el manganeso, el hierro, el estaño, el cromo y el paladio, y por ejemplo el óxido de magnesio, el óxido de calcio, el óxido de bario, el óxido de zinc, el óxido de aluminio, el óxido de estaño, el hidróxido de magnesio, el hidróxido de calcio, el hidróxido de zinc, el hidróxido de aluminio, el hidróxido de estaño, el carbonato de magnesio, el carbonato de calcio, y el carbonato de zinc, que son los que se prefieren particularmente.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los mencionados compuestos metálicos inorgánicos, que pertenecen a la clase denominada generalmente "pigmentos minerales". Tienen por sí mismos muy poca capacidad colorífera, pero, no obstante muestran una especial capacidad colorífera cuando están combinados con los ácidos carboxílicos aromáticos. Por consiguiente, a estos compuestos metálicos especificados se les denomina aquí especialmente "compuestos metálicos inorgánicos" y se distinguen de los pigmentos minerales convencionales. Entre los pigmentos minerales distintos de los compuestos metálicos inorgánicos que pueden utilizarse están la arcilla activada, la arcilla ácida, el silicato de aluminio, el silicato de zinc, el silicato de estaño, un hidrosilicato de aluminio coloidal, la zeolita, la bentonita, el caolín y el talco. Se denominan simplemente "pigmentos minerales".
- 20.
- 25.
- 30.



- La composición de revestimiento puede incluir los citados compuestos metálicos inorgánicos y pigmentos minerales, en una cantidad de 1 a 10.000, preferentemente de 5 a 1.000 partes en peso seco en relación con 100 partes en peso seco del ácido carboxílico aromático y/o la sal metálica polivalente del mismo. Debe entenderse que la composición de revestimiento puede contener todo o parte del compuesto metálico inorgánico y el pigmento mineral incorporado al sustrato particulado que comprende la sustancia de ácido orgánico y la sustancia orgánica de elevado peso molecular, tal como anteriormente se han citado.
- 5.
- 10.

- Las composiciones de revestimiento deseadas para unos tipos de papeles autónomos de copia contienen además cápsulas finas que envuelven dentro de las mismas el compuesto colorígeno.
- 15.

- La composición de revestimiento se aplica a la superficie de un soporte por los medios convencionales de revestimiento, por ejemplo, una cuchilla neumática, rodillos, paletas y una prensa de encolado o bien se imprime en el soporte con la prensa de imprimir, por ejemplo, un método tipográfico y flexográfico. Si una composición de revestimiento es del tipo de disolvente orgánico, se prefiere el método de impresión, y la composición de revestimiento puede tener además un plastificante, como por ejemplo el fosfato de tributilo, el ftalato de dibutilo, el ftalato de dioctilo, el adipato de butilo y el aceite de ricino.
- 20.
- 25.

- Como soporte puede utilizarse un soporte de fibras naturales, un papel de fibras sintéticas y una película de polímeros sintéticos, aunque generalmente se utiliza el papel de fibras naturales. El soporte, si es necesario, puede
- 30.



tener una capa aislante de una sustancia de elevado peso molecular, natural o sintética.

5. La lámina sensibilizada según la invención tiene las ventajas que se enumeran a continuación. La sustancia del ácido orgánico, debido a que es protegida de la acción del calor, la luz y, particularmente la elevada humedad o el agua por el compuesto orgánico de elevado peso molecular, puede mantener una capacidad colorígena estable durante mucho tiempo e impedir totalmente el "tizne". En consecuencia, una sustancia de ácido orgánico con un peso molecular relativamente bajo, tal como el ácido salicílico y sus sales metálicas polivalentes que no era apropiada para uso práctico, puede utilizarse ahora.

10. La composición de revestimiento, debido a sus estabilidad térmica y mecánica, puede conservarse en estado de perfección y puede además realizarse con facilidad el trabajo de revestimiento. Además, puede ser aplicada sobre el soporte por un aparato de revestimiento montado en la máquina de papel de forma que las láminas de grabación sensibles a la presión se obtienen de forma muy económica.

20. La mezcla particulada que comprende la sustancia de ácido orgánico y el compuesto orgánico de elevado peso molecular puede pulverizarse en polvos finos con un tamaño de partícula que puede ser de varias micras por medios mecánicos, por ejemplo por molino de bolas. Por consiguiente, se puede formar una capa de revestimiento en la que los polvos finos están dispersados de manera homogénea, de modo que se obtienen imágenes claras sin que se corran los colores.

30. La composición de revestimiento se suele aplicar



en una cantidad superior a  $2 \text{ g/m}^2$  y el límite superior queda limitado simplemente por razones económicas.

La invención se ilustra por los ejemplos no-limitativos que siguen. Las cantidades de formulación se dan en partes en peso seco a menos que se indique de otro modo.

5.

EJEMPLO 1 -

- Se calentaron a  $180^\circ\text{C}$  100 partes de una resina de exileno termoplástica modificada con una temperatura de reblandecimiento de  $110^\circ\text{C}$  (vendida por la Compañía Mitsubishi Gas Chemistry Co., Japón, con el nombre de Nikanol S-100), se le añadieron 90 partes de 3,5-di( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencil)salicilato de zinc mientras se agitaba y se disolvió. Se obtuvo una masa enfriando y solidificando la mezcla. La masa se trituró en basto y a continuación se pulverizó con 200 partes de caolín y 30 partes de un anhídrido silícico en polvo (vendido por la Compañía Shionogi Pharmaceutical Co., Japón, con el nombre de Carplex No. 80) en un molino de bolas durante 15 horas. De esta forma se obtuvo una mezcla particulada con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 3 micras. El contenido total del molino de bolas junto a 40 partes de un almidón soluble y 100 partes de látex de copolimerización de estireno-butadieno (sólidos, 50%), se añadieron a 600 partes de agua y se agitó a fondo. De este modo se obtuvo una composición de revestimiento.
- Se obtuvo una lámina sensibilizada aplicando la composición de revestimiento a la superficie de un rollo de papel continuado de un peso de  $50 \text{ g/m}^2$  en una cantidad de  $10 \text{ g/m}^2$  en peso seco, utilizando una máquina piloto de papel (vendida por la Mitsubishi Kakoki Co., Japón, con el nombre de Máquina de Papel Rissar) dotada de un revestidor similar a
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



un revestimiento comercial en gran escala.

5. La composición de revestimiento se aplicó a la superficie de un papel en rollo precalentado y se recirculó durante el trabajo de revestimiento. Como resultado, la composición de revestimiento quedó sometida a corte mecánico y al mismo tiempo tomó una temperatura de 70°C como máximo, pero mantuvo una notable fluidez y estabilidad sin aumentar la viscosidad.

EJEMPLO 2-1 a 2-14

10. Se incorporaron y se fundieron 100 partes de un copolímero de  $\alpha$ -metilestireno-estireno, con peso molecular de aproximadamente 1.500, obtenido por polimerización de 60% en peso de  $\alpha$ -metilestireno y 40% en peso de estireno en presencia de ácido tioglicólico, con 200 partes de cada una de las sustancias de ácido orgánico, que se dan a continuación, a temperaturas de 150 a 190°C, para formar una fase líquida homogénea. Enfriando la fase líquida se obtuvo una masa fácilmente triturable.

	<u>EJEMPLO No.</u>	<u>SUSTANCIAS DE ACIDO ORGANICO</u>
20.	2-1	ácido 3,5-di-( $\alpha$ -metilbencil)salicílico
	2-2	3-fenil-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicilato de zinc.
	2-3	3-fenil-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicilato de aluminio.
	2-4	3-ciclohexil-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicilato de zinc.
25.	2-5	La sal de zinc del ácido 3-ciclohexil-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicílico. 70 % en peso y su sal de aluminio 30 % en peso.
	2-6	3,5-di-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicilato de zinc.
30.	2-7	La sal de zinc del ácido 3,5-di-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicílico.



EJEMPLO No.

SUBSTANCIAS DE ACIDO ORGANICO

- 70 % en peso y su sal de aluminio 30 % en peso.
- 5.           2-8           3-( $\alpha$ -metilbencil)-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicilato de zinc.
- 2-9           La sal de zinc del ácido 3-( $\alpha$ -metilbencil)-5-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicílico con 70 % en peso y su sal de aluminio 30 % en peso.
- 2-10          3,5-di-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)salicilato de zinc.
- 2-11          3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-5-fenil salicilato de zinc.
- 10.           2-12          3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-5-fenil salicilato de aluminio.
- 2-13          La sal de zinc del ácido 3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-5-fenil salicílico con el 70 % en peso y su sal de aluminio 30 % en peso.
- 2-14          3,5-diciclohexil salicilato de zinc.
- 15.                       200 partes de cada masa así obtenida se trituraron hasta un tamaño medio de partícula de aproximadamente 200 micras, se le incorporó una parte de un condensado de naftalenosulfonato formaldehído-sodio (vendido por la Compañía Kao Atlas Co., Japón, como Demol-N), 600 partes de agua y 20 partes de un almidón soluble y a continuación se pasó por un molino triturador de arena. Finalmente, se añadieron 40 partes de un látex de copolimerización de estireno-butadieno (sólidos, 50 %), para obtener diversas composiciones de revestimiento.
- 20.                       Se obtuvieron láminas sensibilizadas aplicando cada una de las composiciones de revestimiento sobre un soporte en cantidad de 7 g/m<sup>2</sup> en peso seco de la misma manera que en el ejemplo 1. Todas las composiciones de revestimiento mostraron una diferente estabilidad térmica y mecánica durante el trabajo de revestimiento.
- 25.                       Se obtuvieron láminas sensibilizadas aplicando cada una de las composiciones de revestimiento sobre un soporte en cantidad de 7 g/m<sup>2</sup> en peso seco de la misma manera que en el ejemplo 1. Todas las composiciones de revestimiento mostraron una diferente estabilidad térmica y mecánica durante el trabajo de revestimiento.
- 30.                       Se obtuvieron láminas sensibilizadas aplicando cada una de las composiciones de revestimiento sobre un soporte en cantidad de 7 g/m<sup>2</sup> en peso seco de la misma manera que en el ejemplo 1. Todas las composiciones de revestimiento mostraron una diferente estabilidad térmica y mecánica durante el trabajo de revestimiento.



EJEMPLOS 3-1 a 3-14

5. 200 partes de cada una de las masas obtenidas en el ejemplo 2 se trituraron hasta un tamaño medio de partícula de aproximadamente 200 micras, se le incorporaron 200 partes de caolín, 50 partes de óxido de zinc, 600 partes de agua, 40 partes de un almidón soluble y 1 parte de Demol-N (cfr. ejemplo 2), y a continuación se pulverizaron en un molino triturador de arena. Por último se añadieron a la masa 100 partes de látex de copolimerización de estireno-butadieno carboxilato (sólidos, 50 %) para obtener las diversas composiciones de revestimiento.
- 10.

15. Se obtuvieron láminas sensibilizadas aplicando cada una de las composiciones de revestimiento en un soporte en cantidades de  $10 \text{ g/m}^2$  en peso seco de la misma forma que en el ejemplo 1. Todas las composiciones de revestimiento mostraron la misma estabilidad térmica y mecánica del ejemplo 1.

EJEMPLO 4

20. Se obtuvo una composición de revestimiento siguiendo el mismo método del ejemplo 1, excepto que se añadieron además 5 partes de estearato de zinc al incorporar 100 partes de Nikanol S-100 y 90 partes de 3,5-di( $\alpha, \alpha'$ -dimetilbencil)salicilato de zinc.

Se obtuvo una lámina sensibilizada con las composiciones de revestimiento de la misma forma que en el ejemplo 1.

25. EJEMPLO 5

30. Se calentaron 100 partes de un polímero de  $\alpha$ -metil-estireno con un peso molecular de aproximadamente 1.100 hasta unos  $180^\circ\text{C}$ , junto con 10 partes de estearato de zinc y 60 partes de 3-7-4'-( $\alpha, \alpha'$ -dimetilbencil)fenil-5-( $\alpha, \alpha'$ -dimetilbencil)salicilato de zinc, fundiéndose y mezclándose. El pro-



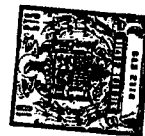
- ducto resultante se enfrió, se solidificó y se trituró en basto. Todos los productos triturados recibieron 40 partes de un silicato de zinc en polvo, 20 partes de poliacrilamida (grado de polimerización de aproximadamente 1000) y 500 partes de agua, pulverizándose en un molino de bolas de porcelana durante aproximadamente 20 horas. Finalmente, se añadieron 50 partes de un látex de polimerización de estireno-butadieno, para formar una composición de revestimiento.

- Se obtuvo una lámina sensibilizada con la composición de revestimiento siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo 1. La composición de revestimiento mostró una buena estabilidad mecánica y térmica durante el trabajo de revestimiento.

#### EJEMPLOS 6-1 a 6-14

- 100 partes de un producto de policondensación del p-fenilfenol-formaldehído del tipo novelak (peso molecular, aproximadamente 800) se incorporaron y se fundieron con 50 partes de cada una de las sustancias de ácido orgánico indicadas a continuación a temperaturas de 100 a 200°C. Se obtuvo una masa por refrigeración y solidificación del líquido resultante.

<u>EJEMPLO No.</u>	<u>SUSTANCIAS DE ACIDO ORGANICO</u>
6-1	Acido salicílico
6-2	Salicilato de zinc.
6-3	Acido 3-hidroxi-5-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencil)salicílico
25. 6-4	3-hidroxi-5-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencil)salicilato de zinc.
6-5	3-fenil-5-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencil)salicilato de zinc
6-6	3,5-di-( $\alpha$ -metilbencil)salicilato de zinc.
6-7	3,5-di-terc.-butil salicilato de zinc.
30. 6-8	4-octoxibenzoato de zinc.

EJEMPLO No.SUSTANCIAS DE ACIDO ORGANICO

5. 6-9 3-fenil salicilato de zinc.  
 6-10 Acido 4-terc.-butilbenzoico  
 6-11 5-(3'-carboxi-4'-hidroxibencil)salicilato de zinc.  
 6-12 Acido 5-(3'-carboxi-4'-hidroxibencil)salicílico  
 6-13 3,5-di-terc.-butil salicilato de magnesio  
 6-14 1-carboxi-2,3-dihidroxi-6-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil naftaleno 50 % en peso y 1-carboxi-2,3-dihidroxi-7-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)naftaleno 50 % en peso.

10.

Cada una de las masas se trituroó en polvo, con un tamaño de partícula de aproximadamente 200 micras. A 200 partes de cada una de las sustancias en polvo se les incorporaron 50 partes de óxido de zinc, 600 partes de agua y 40 partes de un almidón soluble pulverizándose en un molino de pulverización de arena. Por último, se añadieron 100 partes de un látex de copolímero etileno-butadieno carboxilato (sólido, 50 %) para formar una composición de revestimiento. Se obtuvo una lámina sensibilizada aplicando la composición de revestimiento en un soporte de la misma forma que en el ejemplo 1. Cada una de las composiciones de revestimiento mostró la misma estabilidad mecánica y térmica que las del ejemplo 1.

15.

20.

EJEMPLO 7

25. 100 partes de poliestireno con un peso molecular de aproximadamente 1.000, 50 partes de 3-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-5-ciclohexil salicilato de aluminio y 300 partes de caolín de calentaron a una temperatura de 180°C, se fundieron y se incorporaron. Se obtuvo una masa enfriando y solidificando el producto resultante. La masa se trituroó en basto y a continuación se le incorporaron 520 partes de una solución acuosa conteniendo
- 30.



20 partes de alcohol polivinílico y se pulverizó en un molino de bolas durante 20 horas. Por último se añadieron 20 partes de un látex de un copolímero de estireno-butadieno (sólido, 50 %) para formar una composición de revestimiento.

5. Se obtuvo una lámina de la composición de revestimiento con el mismo procedimiento del ejemplo 1. La composición del revestimiento mostró las mismas cualidades mecánicas y térmicas que en el ejemplo 1.

#### EJEMPLO 8

10. 100 partes de un polímero de  $\alpha$ -metilestireno con un peso molecular de aproximadamente 1.000, 50 partes de ácido 3-ciclohexil-5-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)salicílico, 3 partes de ácido esteárico y 30 partes de óxido de zinc se calentaron a 170°C, se fundieron y se incorporaron. El producto resultante se enfrió y solidificó hasta formar una masa. La masa así obtenida
15. se trituró en basto, se le añadieron 500 partes de una solución acuosa conteniendo 20 partes de almidón y a continuación se pulverizó en un molino de bolas durante 10 horas. Por último, se añadieron 50 partes de un látex de copolímero de estireno-butadieno (sólidos, 50 %) para formar una composición de revestimiento.

20. Se obtuvo una lámina sensibilizada de la composición de revestimiento con el mismo procedimiento que en el ejemplo 1. La composición de revestimiento mostró la misma estabilidad
25. térmica y mecánica del ejemplo 1.

#### EJEMPLO 9

30. Se unieron 100 partes de poliestireno con un peso molecular de aproximadamente 2.000 obtenido por una polimerización en tetracloruro de carbono y 100 partes de 3,5-di-( $\alpha$ -metilbencil) salicilato de aluminio fundiéndose a unos 150°C



5. y a continuación se enfrió y se solidificó. La masa así obtenida se trituró en gránulos con un tamaño de partículas de media inferior a unas 1.000 micras, se le añadieron 400 partes de caolín y 100 partes de óxido de zinc y se pulverizó en un molino de bolas durante 10 horas. Todos los productos molidos se dispersaron en una solución formada por 200 partes de agua, 800 partes de etanol y 100 partes de etilcelulosa formando una composición de tinta.

10. Se obtuvo una lámina sensibilizada imprimiendo la composición de tinta en un soporte de  $50 \text{ g/m}^2$  de peso, en una cantidad de  $7 \text{ g/m}^2$  en seco utilizando la máquina de imprimir habitual.

#### EJEMPLO 10

15. Se disolvieron 100 partes de un copolímero de alíalcohol de estireno (relación de peso del monómero 90:10, de un peso molecular de aproximadamente 3.000) y 200 partes de 3,5-di-( $\alpha$ -metilbencil)salicilato de zinc en 200 partes de acetona. A continuación se evaporó la acetona para obtener una masa.

20. La masa se trituró en basto hasta obtener un tamaño de partículas de aproximadamente 200 micras, y se incorporó a 200 partes de los productos triturados 1 parte de Demol-N (cfr. ejemplo 2), 600 partes de agua y 20 partes de un almidón soluble, pulverizándose en una trituradora (vendida como Attritor por la Mitsui Miike Seisakusho, Japón), finalmente se añadieron

25. 40 partes de un copolímero de estireno-butadieno para formar una composición de revestimiento.

Se obtuvo una lámina sensibilizada utilizando la composición de revestimiento de la misma forma que en el ejemplo 1.

EJEMPLO 11

5. 100 partes de un copolímero de estireno-alilalcohol (relación de peso del monómero 85:15, con un peso molecular de aproximadamente 1.500) y 300 partes de 3,5-di-( $\alpha$ -metilbencil)salicilato de zinc en 300 partes de acetona. La solución obtenida se añadió así poco a poco a una dispersión formada por 2.500 partes de agua, 30 partes de Demol-N y 500 partes de caolín mientras se agitaba, con lo que se obtuvo una dispersión de un sustrato particulado formado por copolímeros del estireno-alilalcohol y 3,5-di-( $\alpha$ -metilbencil)salicilato de zinc. Se obtuvo una lámina sensibilizada aplicando la dispersión sobre un soporte de 50 g/m<sup>2</sup> en peso, y una cantidad de 7 g/m<sup>2</sup> en peso seco.

EJEMPLO 12

15. A 200 partes de una emulsión de poliestireno (sólidos, 50 %) se añadieron 100 partes de una solución acuosa al 30 % de 3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil) salicilato de sodio, se calentó hasta una temperatura de 80°C y se le añadieron poco a poco 500 partes de una solución acuosa al 40 % de cloruro estannoso mientras se agitaba. A continuación se prosiguió la agitación durante aproximadamente 1 hora manteniendo al mismo tiempo la temperatura de la solución a 90°C. Las partículas de poliestireno emulsionado obtenidas contienen 3-( $\alpha, \alpha$ -dimetilbencil)-5-salicilato de estaño. A continuación, se añadieron a la citada emulsión 150 partes de caolín, 100 partes de agua y 30 partes de un almidón soluble mientras se agitaba vigorosamente, con lo que se obtuvo una composición de revestimiento.

20. Se obtuvo una lámina sensibilizada utilizando la composición de revestimiento en el mismo procedimiento que en el ejemplo 1.
- 25.
- 30.

419129

- 41 -



EJEMPLOS 13-1 a 13-9

Se incorporaron y se fundieron 100 partes de 3,5-di-( $\alpha$ -metilbencil)salicilato de zinc con 50 partes de cada uno de los compuestos orgánicos de elevado peso molecular que se indican a continuación. El producto resultante se enfrió y se solidificó, obteniéndose de este modo una masa.

5.

EJEMPLO No.      COMPUESTOS ORGANICOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR

	13-1	Copolímero de estireno- $\alpha$ -metilestireno (relación de peso del monómero 60:40, peso molecular 5.000).
10.	13-2	Poliestireno (peso molecular 1.500)
	13-3	Copolímero de estireno-acrilonitrilo (relación de peso del monómero 80:20, peso molecular 2.000).
	13-4	Copolímero de acetato de vinilo-cloruro de vinilo (relación del peso del monómero 85:15, peso molecular 5.000).
15.	13-5	Copolímero de estireno-metilmetacrilato (relación de peso del monómero 80:20, peso molecular 2.000).
	13-6	Producto de policondensación del difenil-formaldehído (peso molecular 2.000).
	13-7	Shellac
20.	13-8	Poliestireno (peso molecular 1.500) 70 % en peso y producto de la policondensación del paraocetilfenolformaldehído (peso molecular 800) 30 % en peso.
	13-9	Producto de policondensación del parafenilfenol-formaldehído (peso molecular 700) 60 % en peso, producto de la policondensación del etilenglicolácido isoftálico (peso molecular 1.800) 40 % en peso.

25.

Cada una de las citadas masas se trituró en basto.

30.

150 partes de cada uno de los productos triturados recibieron 75 partes de caolín, 35 partes de arcilla activada, 450 partes de agua y 30 partes de un almidón soluble, pulverizándose en un molino triturador de arena. Por último, se añadieron 75 partes de un látex de copolímero de estireno-butadieno (sólido,



50 %) para formar una composición de revestimiento. Se obtuvo una lámina sensibilizada con la composición de revestimiento siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo 1. La composición de revestimiento nos trae las mismas características de estabilidad mecánica y térmica, como en el ejemplo 1.

Para comparación de los ejemplos citados se preparó separadamente una solución acuosa en sustancia de ácido orgánico conteniendo la composición que se indica a continuación.

CONTROL 1

10.	<u>COMPOSICION</u>	<u>PARTES EN PESO</u>
	Acido salicílico	100
	Demol-N (cfr. ejemplo 2)	1
	Alcohol de polivinilo	5

CONTROL 2

15.	<u>COMPOSICION</u>	<u>PARTES EN PESO</u>
	Acido salicílico	100
	Oxido de zinc	300
	Demol-N	4
	Alcohol polivinílico	20

20. CONTROL 3

	<u>COMPOSICION</u>	<u>PARTES EN PESO</u>
	3-fenilsalicilato de zinc	100
	Demol-N	1
25.	Látex de copolímero de estireno-butadieno (sólidos, 50%)	16

CONTROL 4

30.	<u>COMPOSICION</u>	<u>PARTES EN PESO</u>
	3,5-di-terc.-butil salicilato de zinc	100
	Arcilla activa	300
	Demol-N	4



419129

CONTROL 4

COMPOSICION

PARTES EN PESO

	Almidón	9
5.	Látex de copolímero de estireno-butadieno (sólidos, 50 %)	56

Se obtuvo una lámina sensibilizada aplicando cada una de las citadas dispersiones sobre un soporte de 50 g/m<sup>2</sup> en peso con una cantidad de 7 ó 10 g/m<sup>2</sup> en peso seco siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo 1.

10. Para confirmar los efectos de las láminas sensibilizadas de la invención, se preparó una lámina superior recubierta con microcápsulas envolviendo un colorígeno dentro de las mismas. Las microcápsulas pueden prepararse, por ejemplo, según la patente de los Estados Unidos No.2.800.457. A continuación damos una realización de la preparación.

15. 30 partes de una gelatina tratada con ácido se añadieron a 470 partes de agua y se disolvieron a 60°C. 3 partes de lactona violeta cristal se disolvieron en 100 partes de isopropilnaftaleno se calentaron a 60°C y se añadieron a la solución acuosa de gelatina arriba obtenida, siendo entonces emulsionadas y dispersadas con agitación formando unas gotitas de aceite con un tamaño medio de partículas de 4 a 5 micras.

20. A continuación se añadieron 300 partes de una solución acuosa al 10 % de goma arábiga, acto seguido se añadieron otras 200 partes de agua y a continuación se ajustó el pH de la dispersión a la gama de 4 a 4,5 añadiendo ácido acético. La dispersión se enfrió a 10°C para permitir que se gelificara una película coacervada, y se añadieron 10 partes de formaldehído. Después de reposo durante 10 horas, se formó una dispersión en cápsulas.

25. Se obtuvo una lámina superior aplicando la disper-

30.



sión en un papel de soporte de  $50 \text{ g/m}^2$  de peso en una cantidad de  $5 \text{ g/m}^2$  en peso seco.

5. Los efectos de las láminas sensibilizadas de la invención se confirmaron de la manera que sigue. Una lámina sensibilizada sometida al tratamiento arriba indicado, y otra lámina no sometida se colocaron respectivamente bajo una lámina superior que llevaba el producto colorígeno encapsulado, de forma que la superficie recubierta estuviese en contacto con las microcápsulas, se aplicó una presión por medio de una máquina de escribir. Se observaron las estabilidades en cuanto a la capacidad colorígena ante el calor, la luz y la humedad por las diferencias en intensidad de la imagen, en color que aparecía entre las láminas tratadas y las no tratadas.

10. a) Se permitió que una lámina sensibilizada permaneciera en un ambiente con un 90% de humedad relativa y una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  durante 10 horas.

15. b) Se permitió que una lámina sensibilizada permaneciera en un ambiente de  $100^\circ\text{C}$  de temperatura durante 5 horas.

20. c) Se puso una lámina sensibilizada a la luz directa del sol durante 3 horas.

25. Aparte de las pruebas mencionadas, se puso una lámina sensibilizada en íntimo contacto con una lámina superior de forma que la superficie revestida y las microcápsulas se miraran entre sí. Después de sumergida en agua se secó la serie de láminas y se separaron. En caso de que una lámina sensibilizada tenga poca resistencia al agua, la superficie revestida de la lámina superior forma un color y por consiguiente surge allí el "tizne".

30. Los resultados de las pruebas mencionadas se dan en la Tabla 1.

419129

- 45 -



Para confirmar la estabilidad de una imagen en color ya revelada ante la acción de la luz, el calor, la humedad y el agua, se realizaron las pruebas siguientes. La lámina superior se colocó sobre la lámina sensibilizada de forma que la superficie revestida y las microcápsulas se miraran entre sí, y se aplicó una presión de marcado por medio de una máquina de escribir. Después de dejar estar durante 24 horas, se sometió la lámina sensibilizada al tratamiento siguiente y se observó el descenso en densidad en la imagen a color.

5.

10.

a) Se dejó estar una lámina sensibilizada en ambiente de un 90% de humedad relativa y 50°C de temperatura durante 10 horas.

b) Se dejó estar la lámina sensibilizada en ambiente en ambiente de 100°C de temperatura durante 5 horas.

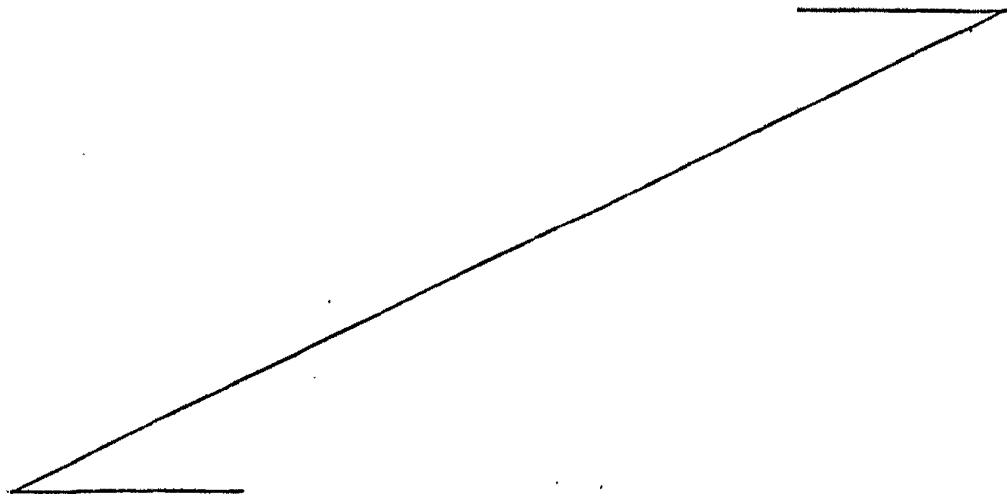
15.

c) Se expuso una lámina sensibilizada directamente al sol durante 3 horas.

d) Se sumergió una lámina sensibilizada en agua y se secó a la temperatura normal.

20.

Los resultados de las pruebas mencionadas se dan en la Tabla 1.



419129



T A B L A I

Ejemplo No.	Estabilidad de la capacidad de formación de color.			
	Resistencia a la humedad	Resistencia térmica	Resistencia a la luz	Resistencia al agua
1	B	A	A	A
2-1	B	A	A	A
-2	B	A	A	A
-3	B	A	B	A
-4	B	A	A	A
-5	B	A	B	A
-6	B	A	A	A
-7	B	A	B	A
-8	B	A	A	A
-9	B	A	D	A
-10	B	A	A	A
-11	B	A	A	A
-12	B	A	B	A
-13	B	A	B	A
-14	B	A	A	A
3-1	A	A	A	A
-2	A	A	A	A
-3	A	A	B	A
-4	A	A	A	A
-5	A	A	B	A
-6	A	A	A	A
-7	A	A	B	A
-8	A	A	A	A

419129



Ejemplo No.	Estabilidad de la imagen desarrollada de color.				Intensidad de color de la imagen.
	Resistencia a la humedad	Resistencia térmica	Resistencia a la luz	Resistencia al agua	
1	B	A	B	B	A
2-1	B	A	B	B	C
-2	B	A	B	B	A
-3	B	A	B	B	B
-4	B	A	B	B	A
-5	B	A	B	B	B
-6	B	A	B	B	A
-7	B	A	B	B	B
-8	B	A	B	B	A
-9	B	A	B	B	B
-10	B	A	B	B	A
-11	B	A	B	B	A
-12	B	A	B	B	B
-13	B	A	B	B	B
-14	B	A	B	B	A
3-1	A	A	B	B	B
-2	A	A	B	B	A
-3	A	A	B	B	B
-4	A	A	B	B	A
-5	A	A	B	B	B
-6	A	A	B	B	A
-7	A	A	B	B	B
-8	A	A	B	B	A

479 129



-40 bis  
segun-

Ejemplo No.	Estabilidad de la capacidad de formación de color.			
	Resistencia a la humedad	Resistencia térmica	Resistencia a la luz	Resistencia al agua
-9	A	A	B	A
-10	A	A	A	A
-11	A	A	A	A
-12	A	A	B	A
-13	A	A	B	A
-14	A	A	A	A
4	B	A	B	A
5	B	A	B	A
6-1	B	A	A	A
-2	A	A	A	A
-3	B	A	A	A
-4	A	A	A	A
-5	A	A	A	A
-6	A	A	A	A
-7	A	A	A	A
-8	A	A	A	A
-9	A	A	A	A
-10	B	A	A	A
-11	A	A	A	A
-12	B	A	A	A
-13	A	A	A	A
-14	B	A	A	A
7	B	A	B	A

419129

-46 bis  
tercer-

Ejemplo No.	Estabilidad de la imagen desarrollada de color.				Intensidad de color de la imagen.
	Resistencia a la humedad	Resistencia térmica	Resistencia a la luz	Resistencia al agua	
-9	A	A	B	B	B
-10	A	A	B	B	A
-11	A	A	B	B	A
-12	A	A	B	B	B
-13	A	A	B	B	B
-14	A	A	B	B	A
4	A	A	B	A	A
5	A	A	B	A	A
6-1	B	A	B	A	B
-2	B	A	B	A	A
-3	B	A	B	A	B
-4	B	A	B	A	A
-5	B	A	B	A	A
-6	B	A	B	A	A
-7	B	A	B	A	A
-8	B	A	B	A	A
-9	B	A	B	A	A
-10	B	A	B	A	B
-11	B	A	B	A	A
-12	B	A	B	A	B
-13	B	A	B	A	A
-14	B	A	B	A	B
7	A	A	B	A	B

-419129



-46 bis  
cuart-

Ejemplo No.	Estabilidad de la capacidad de formación de color.			
	Resistencia a la humedad.	Resistencia térmica	Resistencia a la luz	Resistencia a agua
8	B	A	A	A
9	B	A	A	A
10	B	A	B	B
11	B	A	A	A
12	B	A	A	B
13-1	B	A	A	A
-2	A	A	B	A
-3	A	A	B	A
-4	B	B	B	A
-5	B	A	A	A
-6	B	A	A	A
-7	A	A	B	A
-8	B	A	A	A
-9	B	A	A	A
Control 1	C	B	B	D
" 2	C	A	B	D
" 3	C	A	B	D
" 4	C	A	B	B

419129



-- 40018  
quint-

Ejemplo No.	Estabilidad de la imagen desarrollada de color.				Intensidad de color de la imagen.
	Resistencia a la humedad	Resistencia térmica	Resistencia a la luz	Resistencia al agua	
8	A	A	A	A	B
9	B	A	B	A	B
10	B	A	B	A	A
11	B	A	B	A	A
12	B	A	A	B	B
13-1	B	A	B	B	A
-2	A	A	B	A	A
-3	A	A	B	A	A
-4	B	B	B	A	B
-5	B	A	A	B	A
-6	B	A	B	A	A
-7	A	A	B	A	A
-8	B	A	B	B	A
-9	B	A	A	B	A
Control 1	C	B	B	D	C
" 2	C	A	B	D	B
" 3	C	A	B	D	A
" 4	C	A	C	B	A

419129



Nota:

Estabilidad de la capacidad de formación de color

5. A: mantuvo su capacidad original de formación de color  
B: escasamente deteriorada  
C: notablemente deteriorada  
D: totalmente deteriorada

(no pudieron formarse imágenes de color)

Estabilidad de la imagen desarrollada de color

10. A: no cambió en absoluto el color  
B: escasamente difuminada  
C: notablemente difuminada  
D: difuminada o decolorada

Intensidad de color de la imagen

15. A: alta  
B: media  
C: extremadamente baja

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Japón, con fecha 27 de septiembre de 1972, bajo el número 97430/1972;
25. acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN MATERIAL LARMINAR UTIL EN UN SISTEMA DE
30. DUPLICACION SENSIBLE A LA PRESION; caracterizándose por lo si-



guiente:

5. 1.- Procedimiento para la producción de un material laminar útil en un sistema de duplicación sensible a la presión, caracterizado porque comprende aplicar sobre una lámina soporte una suspensión de una mezcla particulada, en un medio líquido, que comprende (a) al menos una sustancia orgánica acídica seleccionada del grupo formado por los ácidos carboxílicos aromáticos y las sales metálicas polivalentes del mismo y (b) al menos un compuesto orgánico de elevado peso molecular y secar a continuación la suspensión con evaporación del citado medio líquido.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha suspensión contiene además al menos un material inorgánico insoluble en agua, en forma de partículas, seleccionado del grupo formado por los compuestos metálicos inorgánicos y los pigmentos minerales.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho material inorgánico insoluble en agua se incorpora parcial o totalmente en dicha mezcla particulada.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho material inorgánico insoluble en agua se incorpora en una relación en peso de 1 a 10.000 partes, con preferencia 5 a 1000 partes, por 100 partes de dicha sustancia orgánica acídica.
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho material inorgánico insoluble en agua se incorpora a la mezcla particulada en una relación en peso no superior a 2000 partes por 100 partes de dicha sustancia orgánica acídica.
- 30.





5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla particulada se obtiene mezclando y fundiendo la sustancia orgánica acídica y el compuesto orgánico de elevado peso molecular mientras se calienta, solidificando el producto resultante por enfriamiento, y pulverizándolo a continuación.
10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicha sustancia orgánica acídica y dicho compuesto orgánico de elevado peso molecular se mezclan y se funden con un material inorgánico insoluble en agua en forma de partículas, mientras se calienta.
15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la citada mezcla particulada se obtiene disolviendo la sustancia orgánica acídica y el compuesto orgánico de elevado peso molecular en un disolvente orgánico y mezclando a continuación los mismos, evaporando el resultante hasta secarlo y pulverizándolo a continuación.
20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicha sustancia orgánica acídica y el compuesto orgánico de elevado peso molecular se disuelven en el disolvente orgánico con un material inorgánico insoluble en agua en forma de partículas.
25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla particulada se obtiene licuando la sustancia orgánica acídica y el compuesto orgánico de elevado peso molecular por calentamiento o adición de un disolvente orgánico, dispersando en agua el producto resultante, y enfriándolo o, si es necesario, retirando el disolvente orgánico de dicho compuesto, obteniéndose una mezcla particulada en forma dispersada en agua.
- 30.



419129

- 50 -



5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla particulada se obtiene mezclando la sustancia orgánica acídica, un iniciador y regulador de la polimerización con un monómero de vinilo capaz de disolver la sustancia orgánica acídica y efectuar una polimerización en suspensión o emulsión en agua.
10. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla particulada se obtiene añadiendo una sal metálica alcalina o sal de amonio del ácido carboxílico aromático a una emulsión de compuestos orgánicos de elevado peso molecular, añadiendo además un ácido o una solución acuosa de las sales metálicas del mismo, efectuando una descomposición o una doble descomposición del ácido, obteniéndose con ello una mezcla particulada en forma emulsionada en agua.
15. 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque dicha sustancia orgánica acídica tiene 10 o más átomos de carbono en su estructura química.
20. 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque dicha sustancia orgánica acídica tiene al menos uno de los anillos de carbono de 5 y 6 miembros como sustituyentes y tiene 17 o más átomos de carbono en su estructura química.
25. 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque dicha sustancia orgánica acídica tiene al menos un grupo hidroxilo sustituido en el átomo de carbono del anillo aromático.
30. 16.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque dicha sustancia orgánica acídica tiene un grupo hidroxilo en posición orto en relación con el grupo carboxilo del anillo aromático.



- 17.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque dicho compuesto orgánico de elevado peso molecular tiene compatibilidad con la citada sustancia orgánica acídica.
5. 18.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12 y 17, caracterizado porque dicho compuesto orgánico de elevado peso molecular posee características de no fluidez a temperatura normal y un peso molecular de aproximadamente 400 en adelante.
10. 19.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque la cantidad de dicho compuesto orgánico de elevado peso molecular se encuentra dentro de la gama de más de 5 partes en peso en relación con 100 partes en peso de dicha sustancia orgánica acídica.
15. 20.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la cantidad de dicho compuesto orgánico de elevado peso molecular se encuentra dentro de la gama de 15 a 300 partes en peso en relación con 100 partes en peso de dicha sustancia orgánica acídica.
20. 21.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dichos compuestos metálicos inorgánicos son uno o varios elegidos entre los óxidos, hidróxidos y carbonatos de un metal seleccionado del grupo consistente en cinc, aluminio, calcio, magnesio, titanio, níquel, cobalto, manganeso, estaño, cromo y vanadio.
25. 22.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dichos pigmentos minerales se seleccionan del grupo formado por arcilla activada, arcilla ácida, caolín, talco, bentonita, silicato de aluminio, silicato de cinc, sulfato de bario y gel de sílice.
- 30.



419129

419129<sup>25</sup>

- 23.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora además un material orgánico en polvo a la mezcla particulada que comprende la sustancia orgánica acídica y el compuesto de elevado peso molecular.
- 5. 24.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos un ácido carboxílico alifático y sus sales metálicas polivalentes se incorpora en la mezcla particulada que comprende la sustancia orgánica acídica y el compuesto de elevado peso molecular.
- 10. 25.- Procedimiento para la producción de un material laminar útil en su sistema de duplicación sensible a la prensa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.  
Esta Memoria consta de 52 hojas escritas a máquina por una sola cara.
- 15.

Madrid, 25 ENE. 1974

SANKO CHEMICAL COMPANY LTD., y  
KANZAKI PAPER MANUFACTURING COMPANY LTD.-

J. BUNEZ ACELJ Y MUDET  
P.p. Firmados L. Gesta Foradades  
*[Handwritten signature]*

