

420760



F.E. 20-9-75

Int. Cl. <sup>2</sup> : G03C

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de In-  
vención que, por veinte años se solicita para España, a favor de  
la firma FUJI PHOTO FILM CO., LTD., de nacionalidad jurídica ja-  
ponesa, domiciliada en Kanagawa (Japón), Nº 210, Nakanuma, Mina-  
mi Ashiga-Shi. - - - - -

p o r

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DESENSIBILIZA-  
DORAS"

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la -  
obtención de composiciones desensibilizadoras y más precisamente  
a aquellas composiciones desensibilizadoras que reducen la fun-  
ción de un revelador para colorear un formador de color sustan-  
cialmente incoloro o hace que el revelador pierda su habilidad -  
para causar la formación de color.

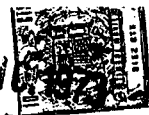
10 Se conocen varios métodos para formar una imagen de color -  
revelada utilizando la reacción de un formador de color, que es  
un compuesto orgánico sustancialmente incoloro y un revelador.  
Por ejemplo, se ha utilizado tal reacción de color en materiales  
registradores, como se describen en las patentes de EE.UU. núms.



2.515.470; 2.505.489; 2.548.366 y 2.550.471, etc.; materiales re-  
 gistradores como se describen en las patentes de EE.UU. núms. -  
 2.712.507; 2.730.456: 2.730.457 y 3.293.060, Etc.; materiales re-  
 gistradores como se describen en la solicitud de patente de EE.UU  
 5 serie núm. 40.732, presentada el 26 de mayo de 1970, patente bri-  
 tánica núm. 825.354, etc. y otros materiales registradores para  
 impresión al alcohol, impresión de cliché, sistemas vendedores -  
 automáticos de billetes, sistemas de toma de impresiones dactila-  
 res, sistemas para escribir cartas, etc.

10 En estos materiales registradores, la reacción de color re-  
 sulta del contacto del formador de color y del revelador, y es -  
 deseable que se impida la reacción de color en las áreas que no  
 necesiten contener ninguna imagen de color revelada, tanto desde  
 el punto de vista del uso de estos materiales, como desde un pun-  
 15 to de vista económico. Por lo tanto, se ha utilizado para este  
 propósito un desensibilizador. Por ejemplo, los siguientes ante-  
 cedentes de la técnica anterior describen el uso de desensibili-  
 zadores: patente de EE.UU. núm. 2.777.780 (alquilaminas primarias  
 de alto peso molecular, como dodecilamina; sales cuaternarias de  
 20 amonio, tal como cloruro de dodeciltrimetilamonio; acetatos de -  
 alquilamina o arilamina); publicación de patente japonesa núm. -  
 29.546/71 (aminas terciarias derivadas de una reacción química -  
 de una monoalquilamina, aralquilamina o etanolamina y óxido de -  
 etileno); publicación de patente japonesa núm. 3.569/71 (produc-  
 25 tos de precondensación de resinas de urea); etc. (alquilaminas -  
 secundarias, tal como didodecilamina; alquilaminas terciarias, -  
 tal como trietilamina; arilaminas primarias, tal como anilina; -  
 aralquilaminas, tal como bencilamina; compuestos polihidroxilo -  
 tal como polietileno glicol y glicerina).

30 Algunos desensibilizadores no procuran una suficiente fun--



ción desensibilizadora, aún cuando se use una gran cantidad del mismo, y otros desensibilizadores no procuran una suficiente función de desensibilización a no ser que se use una gran cantidad de los mismos. En particular, estos defectos tienden a notarse considerablemente en una extensión todavía mayor con la mejora -  
5 de los formadores de color y reveladores.

Por ejemplo, los formadores de color conteniendo un núcleo de fluorano, son especialmente difíciles de desensibilizar en -  
comparación con lactona violeta cristal, etc. Además, estos de -  
10 sensibilizadores son casi ineficaces para reveladores, tales como resinas de fenol o sales metálicas de ácidos carboxílicos aromáticos. Por lo tanto, existen límites para las pocas propiedades ventajosas de estos reveladores, es decir, la imagen de color revelada, obtenida usando estos reveladores, no desaparece -  
15 en presencia de agua. Otro defecto de los desensibilizadores convencionales, es que las zonas no desensibilizadas de un revelador se colorean gradualmente con el transcurso del tiempo (es decir, que ocurre niebla) cuando se pone en contacto un formador de color con el revelador desensibilizado usando un sistema de -  
20 encapsulación.

Además, los desensibilizadores convencionales tienden a amarillear en contacto con un revelador, o puesto que estos desensibilizadores son usados en grandes cantidades, la velocidad secadora es lenta y es difícil incrementar la velocidad de revestimiento (impresión).  
25

Un objeto del presente invento, es procurar una composición desensibilizadora teniendo un fuerte efecto desensibilizador.

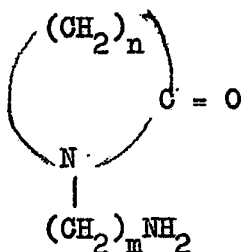
Otro objeto del presente invento es procurar una composición desensibilizadora, que tiene excelente revestibilidad y puede -  
30 usarse para materiales acuosos y oleosos.



Todavía otro objeto del presente invento es procurar una composición desensibilizadora, que no afecta adversamente al formador de color o al revelador o a un sistema conteniendo, tanto un formador de color, como un revelador de color.

5 Los inventores, después de varios estudios, han encontrado que pueden alcanzarse los objetos arriba citados y otros más, — usando por lo menos un N-(aminoalquil)-lactamo de la siguiente fórmula, o uno de sus derivados, como componente desensibilizador:

10



15

en que n es de 2 a 11, m es de 2 a 16 y el grupo de metileno puede ser sustituido por un grupo alquilo (tal como un grupo metilo o un grupo etilo) o un grupo arilo (tal como un grupo fenilo).

20

El desensibilizador del invento es una sustancia o compuesto capaz de impedir la reacción de formadores de color y reveladores de color, que estén revestidos sobre el mismo soporte o sobre soportes diferentes. Más precisamente, el desensibilizador es una sustancia o compuesto capaz de desactivar la propiedad de formación de color de reveladores de color, sobre los que se haya revestido una capa del mismo.

25

Son compuestos conocidos, que pueden usarse en el presente invento, los compuestos de N-(aminoalquil)-lactamo, que se describen, por ejemplo, en la publicación de patente japonesa núm. — 36.039/72. Pueden prepararse, por ejemplo, hidrogenando los correspondientes lactamos cianoetilados.

30

Son ejemplos representativos de estos compuestos de N-(aminoalquil)-lactamo, por ejemplo, como sigue: N-(3-aminopropil)-



$\beta$ -propiolactamo, N-(3-aminopropil)- $\gamma$ -butirolactamo, N-(2-metil-  
 3-aminopropil)- $\gamma$ -butirolactamo, N-(3-aminopropil)-( $\beta$ -metil)- $\gamma$ -  
 butirolactamo, N-(6-aminohexil)- $\gamma$ -butirolactamo, N-(4-aminobutil)  
 - $\gamma$ -butirolactamo, N-(3-aminopropil)- $\delta$ -valerolactamo, N-(2-aminoe  
 5 til)- $\xi$ -caprolactamo, N-(3-aminopropil)- $\xi$ -caprolactamo, N-(6-ami  
 nohexil)- $\xi$ -caprolactamo, N-(3-aminopropil)-7-caprilolactamo, -  
 N-(3-amino-propil)- $\hbar$ -laurilolactamo, etc.

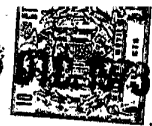
Los derivados de N-(aminoalquil)-lactamo, son productos de  
 reacción de compuestos de N-(aminoalquil)-lactamo con sustancias  
 10 capaces de reaccionar con el mismo, por ejemplo, compuestos con-  
 teniendo un grupo de oxirano, ácidos grasos o fenoles. Ejemplos  
 típicos de estas sustancias, capaces de reaccionar con compuestos  
 de N-(aminoalquil)-lactamo, son, por ejemplo, como sigue: com-  
 puestos conteniendo grupo (s) de oxirano en la molécula, por -  
 15 ejemplo, alquilglicidiléteres, tales como propilglicidiléter, -  
 butilglicidiléter, etc.; alilglicidiléteres, tales como "Epikote  
 828, Epikote 834, Epilote 1.001" (nombre de comercio, producido  
 por Shell International Chemical Corp. que son productos de reac-  
 ción de bisfenol A y epiclorohidrine. Epikote 828: un peso mole-  
 20 cular de 380, un equivalente epoxi de 184-194 y un punto de fu-  
 sión de 8-12°C; Epikote 834: un peso molecular de 470, un equi-  
 valente epoxi de 230-270 y un punto de fusión de 20-28°C; y Epi-  
 kote 1.001: un peso molecular de 900, un equivalente epoxi de -  
 400-500 y un punto de fusión de 64-76°C), etc.; glicidiléteres;  
 25 óxidos de alquileo, tales como óxido de octileno, óxido de esti-  
 reno, óxido de propileno, óxido de etileno, etc.; epóxidos ciclo-  
 lífatícos, tales como vinilciclohexenodióxido, 3,4-epoxi-6-metil-  
 ciclohexano, 3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato, etc.; gra-  
 sas epoxidizadas y aceites y ácidos grasos tales como ácido oléi-  
 30 co epoxilizado, ácido linoléico epoxilizado y ácido linolénico -



epoxilizado, gliceruros epoxidizados, obtenidos por la acción de un perácido sobre un gliceruro de ácido graso insaturado, tal como gliceruro de ácido oléico epoxidizado, etc. y semejantes.

Otros ejemplos típicos de estas sustancias son como sigue:

- 5           Acidos carboxílicos alifáticos, teniendo alrededor de 2 a -  
20 átomos de carbonn, preferentemente de 6 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, ácidos alifáticos saturados, tales como ácido -  
acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caprónico, ácido caprílico, ácido undecílico, ácido láurico, ácido tridecílico, -  
10       ácido mirfístico, ácido palmítico, ácido heptadecílico, ácido esteárico, etc.; ácidos alifáticos insaturados, tales como ácido -  
acrílico, ácido crotónico, ácido undecilénico, ácido oléico, ácido sórbico, ácido linoléico, ácido linolénico, ácido propiólico, etc. ácidos isoalquil alifáticos, tal como ácido 2-etilhexanóico,  
15       etc.; ácidos hidroxí alifáticos, tales como, ácido láctico, ácido glicólico, ácido ricinoléico, ácido hidroxí-esteárico, etc.;  
fenoles, por ejemplo, fenol, fenoles sustituidos, por ejemplo, -  
conteniendo sustituyentes, tales como alquilo, teniendo de 1 a -  
18 átomos de carbono, ciclohexilo, feniló hidroxido halógeno, carboxilo, nitro y sulfo, (tales como cresol, xilenol, etilfenol, -  
20       propilfenol, butilfenol, nonilfenol, dodecilfenol, clorofenol, -  
ciclohexilfenol, fenilfenol, trimetilfenol, tetrametilfenol, 1-naftol, 2-naftol, etc.), fenoles polihídricos (tales como resorcina, catechol, pirogalol, hidroquinona, cloroglucinol, dihidroximetilbenceno, naftalenodiol, etc.), ácidos carboxílicos de fenol (tales como ácidos hidroxibenzóicos, ácidos resorcílicos, -  
25       ácidos gálico, etc.), ácidos fenol sulfónicos (tales como ácido o-fenolsulfónico o ácido m-fenol sulfónico), nitrofenoles (tales como o-nitrofenol y m-nitrofenol) y fenoles tales como, bifenol, bicresol, dibencilbifenol, metilenobifenol, bisfenol A, Etc.  
30



Además pueden describirse como perteneciendo a estas sustancias, acrilonitrilo, tiourea, etc.

5 Los derivados de compuestos de N-(aminoalquil)-lactamo pueden prepararse fácilmente mezclando los compuestos de N-(aminoalquil)-lactamo y las sustancias reactivas arriba descritas, y si fuera necesario, calentando las mezclas resultantes, por ejemplo, a temperaturas de 5 a 120 °C, preferentemente 20 a 50°C. En esta preparación, ambos reactivos pueden usarse en cantidades equivalentes a uno de ellos puede estar en exceso.

10 Los compuestos del presente invento son eficaces en pequeñas cantidades para desensibilización, en comparación con desensibilizadores convencionales, Por ejemplo, los presentes compuestos muestran un suficiente efecto de desensibilización en una cantidad de 1/2 (de peso) de los desensibilizadores convencionales.

15 Naturalmente, si se usan el o los compuestos en una cantidad de más de 1/2 de aquella cantidad, generalmente empleada para los desensibilizadores convencionales, se alcanzará un más fuerte efecto de desensibilización, y el valor de peso de "1/2" se determina meramente desde el punto de vista de las ventajas económicas. Por otra parte, si el compuesto del presente invento se usa en una cantidad menor de 1/2 (importe de peso) de los desensibilizadores convencionales, su efecto disminuye con el descenso de la cantidad usada, pero debe hacerse observar que el compuesto del presente invento todavía expone un excelente efecto por encima de la misma cantidad de un desensibilizador convencional. En esta base, resulta aparente que la cantidad usada de los compuestos del presente invento no está específicamente limitada. Generalmente, la cantidad usada es de 0,5 a 10 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de 1 a 5 g/m<sup>2</sup>.

30 En la composición desensibilizadora del presente invento es



suficiente que por lo menos uno de los arriba descritos compuestos de N-(aminoalquil)-lactamo, o sus derivados, estén contenidos en la misma como componente desensibilizador, y los otros componentes pueden ser cualesquiera de los componentes empleados convencionalmente, según se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº. 2.777.780. Los otros componentes, que están contenidos en composiciones convencionales desensibilizadoras, son como sigue: la composición puede contener compuestos de alto peso molecular naturales o sintéticos, (por ejemplo, resinas de cetana, resinas de poliamida, resinas de ácido maléico, resinas de ácido fumárico, resinas de fenol, resinas epoxi, resinas alquídicas, resinas de melamina, resinas de urea, resinas acrílicas, nitrocelulosa, resinas de butiral, metil celulosa, acetato butirato de celulosa, caseína, gelatina, polivinil alcohol, etc.). En muchos casos, estos materiales de alto peso molecular se usan como aglutinante, pero su propósito no está necesariamente limitado a ello. La composición también puede contener pigmentos (por ejemplo, óxido de titánio, óxido de zinc, sulfato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de bario, hidróxido de magnesio, talco, etc.) para mejorar la propiedad impresora, blancura y poder de ocultación; glicoles, (por ejemplo, etileno glicol, dietileno glicol, glicerina, polietileno glicol, polipropileno glicol, etc.); disolventes (por ejemplo, alcoholes, etc.); grasas y aceites (por ejemplo, parafina, cera del Japón, etc.) - para mejorar la resistencia a la abrasión; aceites secantes (por ejemplo, aceite de linaza, aceite de tung, aceite de soja, etc.) aceites semi-secantes (por ejemplo, aceite de semilla de algodón, aceite de colza, aceite de salvado de arroz, etc.) y en algunos casos aditivos convencionalmente conocidos, tales como almidón o semejantes agentes preventivos de puesta fuera de contac



to, otros desensibilizadores, etc. como se describen en los capítulos 23 a 24 de E.A. Apps. "Printing Ink Technology" publicada por Leonard Hill Ltd. Londres (1961). Los aglutinantes son -  
5 usados 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 5 a 40% de peso y agentes para evitar la puesta fuera de contacto en una cantidad de 0,5 a 5% de peso. La composición del presente invento puede usarse en cualquier forma, tal  
10 como una solución acuosa, una solución en un disolvente orgánico (por ejemplo, una solución de alcohol), una dispersión acuosa, una pasta o un sólido. Una concentración adecuada varía desde - 5% a 80%, preferentemente 20% a 40% de peso.

Debe observarse que la función de la composición del presente  
15 invento, como se describe arriba, no es adversamente afectada de ninguna manera debido a la clase, cantidad o forma de los otros componentes contenidos en la misma, es decir, la función y el - efecto del presente invento se obtienen sin tener en cuenta los otros aditivos usados.

20 Así, la composición desensibilizadora del presente invento puede fácilmente ser preparada por los expertos en la técnica y puede aplicarse a un revelador, empleando varios métodos, tales como impresión en relieve o impresión de fotograbado, pulverización, escritura manual con lápiz o en la forma de un borrador o  
25 semejante.

Los reveladores de color, a los que es aplicable la composición desensibilizadora del invento, son materiales electrón-aceptivos o ácidos sólidos donantes de protones. Estos reveladores de color son muy conocidos en la técnica. Son ejemplos específicos  
30 ilustrativos, minerales de arcilla, tales como arcilla ácida,



arcilla activa, atapulgita, etc.; ácidos orgánicos, tal como ácido tánico, ácido gálico, propil galato, etc.; polímeros ácidos, tales como resinas de fenol-formaldehído, resinas de condensación de fenol-acetileno, condensados entre un ácido carboxílico orgánico, teniendo por lo menos un grupo hidroxil y formaldehído, 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. núm. 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. serie nº. 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 se aplica 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 en 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 formadores de película. Los aglutinantes pueden ser clasificados en tres grupos, es decir, (1) un aglutinante soluble en agua o hidrófilo, por ejemplo, un compuesto natural tal como son las proteínas (por ejemplo, gelatina, goma arábiga, albúmina



coloide, caseina), 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, poliacrilamida; (2) un aglutinante dispersable en agua, por ejemplo, látex tal como látex copolímero de estireno-butadieno, látex de 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 una solución o dispersión en un 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 reaccionan con los reveladores para formar un color, son compuestos orgánicos - sustancialmente incoloros, que son donantes de electrones y son, por ejemplo, compuestos del tipo de triarilmetano, compuestos del tipo de difenilmetano, compuestos del tipo de xanteno, compuestos del tipo de tiacina, compuestos del tipo de espiropirano, etc. por ejemplo, como se describe en las patentes de EE.UU. núms. - 3.551.181, 3.514.310, 3.506.471, 3.501.331, 3.617.335, 3.514.311, etc.

Los ejemplos de estos compuestos son los siguientes:

Compuestos del tipo de triarilmetano;

3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilamino-ftaluro o lactona violeta cristal (a la 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-metil-indol-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-dimetila-

420760

1303



minoftaluro, 3,3-bis-(9-etilcarbazol-3-il)-5-dimetil-aminoftaluro, 3,3-bis-(2-fenilindol-3-il)-5-dimetilaminooftaluro, 3-p-dimetilaminofenil-3-(1-metilpirrol-2-il)-6-dimetil-aminoftaluro, etc.

Compuestos del tipo de difenilmetano:

5 4,4'-bis-dimetilaminobenzhidrilo benciléter, N-halofenil-leucoauramina, N-2,4,5-triclorofenil-leucoauramina, etc.

Compuestos del tipo xanteno:

10 Rodamina-B-anilinolactamo, rodamina-(p-nitroanilino)-lactamo, rodamina-B-(p-cloroanilino)lactamo, 7-dimetilamino-2-metoxifluorano, 7-dietilamino-2-metoxifluorano, 7-dietilamino-3-metoxifluorano, 7-dietilamino-3-clorofluorano, 7-dietilamina-3-cloro-2-metilfluorano, 7-dietilamino-2,3-dimetilfluorano, 7-dietilamino-(3-acetilmetilamino)fluorano, 7-dietilamino-(3-metilamino)fluorano, 3,7-dietilamino-fluorano, 7-dietilamino-3-(dibencilamino)-fluorano, 7-dietilamino-3-(metilbencilamino)-fluorano, 7-dietilamino-3-(cloroetilmetilamino)fluorano, 7-dietilamino-3-(dietilamino)fluorano, etc.

Compuestos del tipo tiacina:

20 Azul de benzoil-leucometileno, azul de p-nitrobencil-leucometileno, etc.

Compuestos del tipo espiropirano:

25 3-metil-spiro-dinaftopirano, 3-étil-spiro-dinaftopirano, 3,3'-dicloro-spiro-dinaftopirano, 3-bencil-spiro-dinaftopirano, 3-metil-nafto-(3-metoxi-benzo)-espiropirano, 3-propil-spiro-dibenzopirano, etc;

30 El formador de color es revestido sobre un soporte disolviendo el formador de color en un aceite sintético o natural, tal como difenilo clorado, perfeniloclorado, difenilo alquilizado, terfenilo alquilizado, parafina clorada, naftaleno clorado, naftaleno alquilizado, queroseno, parafina, aceite de nafteno o semejante



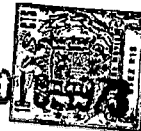
te y aplicando la solución resultante al soporte, junto con un aglutinante, o encapsulando una solución formadora de color de acuerdo con el método descrito, por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 2.800.457. La solución formadora de color, si se desea, puede ser aplicada sólo a zonas seleccionadas del soporte que deba revestirse, lo que constituye otra ejecución. El formador de color y el revelador pueden usarse de cualquier manera para papeles registradores sensibles a la presión, papeles copiadore s sensibles al calor y semejantes.

El presente invento se explicará ahora con mayor detalle en los siguientes ejemplos y las excelentes ventajas del presente invento aparecerán en los mismos automáticamente.

Las hojas reveladoras, hojas formadoras de color y la tinta desensibilizadora usada en los siguientes ejemplos para confirmar los efectos de los desensibilizadores del presente invento, se prepararon como sigue. A no ser que se indique de otro modo, todas las partes y tantos por ciento son de peso.

Preparación de una hoja reveladora A.

Después de haberse dispersado 100 partes de tierra blanca tratada con ácido sulfúrico, en 280 partes de agua, conteniendo 10 partes de una solución al 20% de hidróxido sódico, empleando un homogeneizador, se añadieron a ello 10 partes de una solución acuosa al 10% de una sal de sodio de copolímero de metilvinil éter-anhídrido maléico (nombre de comercio: GANTREZ-AN-119 fabricado por la General Aniline and Film Corporation, proporción molar 1:1; viscosidad intrínseca 0,1 a 0,5) y 37 partes de látex de estireno-butadieno (nombre de comercio: Dow Latex, fabricado por la Dow Chemical Company, proporción molar estireno 53% a butadieno 47%, peso molar alrededor de 10.000-20.000), el sistema fue aplicado a un papel de base (peso: 50 g/m<sup>2</sup>) usan-



do revestimiento de cuchilla de aire, y se secó para formar una hoja reveladora, siendo el contenido de los sólidos revestidos de 10 g/m<sup>2</sup>.

Preparación de la hoja reveladora B.

5           170 partes de para-fenilfenol, 70 partes de solución acuosa al 37% de formaldehído y 50 partes de agua se condensaron a 160° C en presencia de ácido clorhídrico concentrado (37%) (catalizador) y después se enfrió para formar un polvo de resina de fenol.

10           A 50 partes del polvo de resina de fenol, se añadieron 10 partes de polivinil alcohol (nombre de comercio: PVA-205, producido por la Kurare Co., grado de polimerización 500, grado de saponificación 88%) y 500 partes de agua, y la mezcla resultante fue molida en un molino de bolas durante 10 horas para obtener una solución revestidora (solución revestidora B).

15           La así preparada solución revestidora, fue aplicada a un papel de base (peso. 50 g/m<sup>2</sup>) y se secó para obtener una hoja reveladora (hoja reveladora B), siendo el contenido de sólidos de 2 g/m<sup>2</sup>.

20           Preparación de la hoja reveladora C.

4 partes de hidróxido sódico fueron disueltas en 200 partes de agua, y 25 partes de ácido 3,5-di-terciario-butil-salicílico fueron disueltas en ello con agitación.

25           Continuando la agitación, se añadió a ello una solución de 7 partes de cloruro de zinc en 100 partes de agua, gradualmente. Se añadieron a ello además 50 partes de una solución acuosa al 10% de polivinil alcohol (nombre de comercio: PVA-205, producido por la Kurare Co) y la mezcla resultante fue molida en un molino de bolas durante 10 horas para preparar una solución revestidora (solución revestidora C).

30



La así preparada solución revestidora fue aplicada a un pa-  
pel de base (peso: 50 g/m<sup>2</sup>) y se secó para formar una hoja reve-  
ladora (hoja reveladora C) siendo el contenido de sólidos reve-  
stidos de 2 g/m<sup>2</sup>.

5                    Preparación de la hoja reveladora D.

35 partes de la arriba citada solución revestidora B, 50 -  
partes de la arriba citada solución revestidora C y 15 partes -  
de arcilla de pirofilita, se molieron en un molino de bolas du-  
rante 10 horas para preparar una solución revestidora. La solu-  
ción resultante fue aplicada a un papel de base (peso: 40 g/m<sup>2</sup>)  
y se secó para formar una hoja reveladora (hoja reveladora D) -  
siendo el contenido de sólidos revestidos de 2 g/m<sup>2</sup>.

Preparación de una hoja formadora de color A.

15                    10 partes de una gelatina tratada al ácido, teniendo un -  
punto isoeléctrico de 8.0, y 10 partes de goma arábiga se disol-  
vieron en 60 partes de agua a 40°C, y se añadió a ello 0,2 par-  
tes de sulfonato de dodecibenceno de sodio, como emulgante, y  
después se emulsionaron en ello 50 partes de un aceite formador  
de color.

20                    El aceite formador de color fue preparado disolviendo, en  
un aceite, consistente en 4 partes de diisopropilfenilo y 1 par-  
te de queroseno, 2,5% de lactona violeta cristal y 2,0% de peso  
de azul de benzoil leucometileno..

25                    Cuando las gotas emulsionadas llegaron a tener 8  $\mu$  de pro-  
medio, se añadieron a la emulsión 100 partes de agua a 40°C pa-  
ra controlar la emulgación.

30                    Continuando con la agitación, se añadieron además 210 partes  
de agua a 30°C y después se añadió ácido clorhídrico al 20%, pa-  
ra ajustar el pH del sistema a 4,4. Continuando con la agita-  
ción, la solución fue enfriada a 8°C y después se añadieron, a -



ello 1,5 partes de glutaraldehído al 20%.

Después se vertieron sucesivamente en la solución resultante, 30 partes de una solución acuosa al 10% de carboximetil almidón (grado de eterificación; 0,3), se añadió hidróxido sódico -  
5 al 25% a gotas para ajustar su valor pH a 8,5 y después la temperatura de la solución fue elevada a 30°C para formar por ello microcápsulas teniendo paredes endurecidas.

En la solución resultante se dispersaron 10 partes de copos de celulosa y la dispersión resultante fue aplicada sobre -  
10 una hoja de papel (peso: 40 g/m<sup>2</sup>) para obtener una hoja formadora de color (hoja formadora de color A) siendo el contenido de sólidos revestidos de 6 g/m<sup>2</sup>.

Preparación de la hoja formadora de color B.

En un aceite, consistente en una parte de diisopropilnaftaleno, 1 parte de diisopropil-bifenilo y 2 partes de 1-(dimetilfenil)-1-feniletano, se disolvió 1% de peso de lactona violeta cristal, 4% de peso de 3-dietilamino-7-dietilaminofluorano, 4% de peso de 3-dietilamino-7-fenilaminofluorano, 3% de peso de -  
15 3-dietilamino-7,8-benzofluorano, 0,5% de peso de 3,6-bis-metoxifluorano y 2% de peso de azul de benzoil-leucometileno, para  
20 preparar un aceite formador de color. Usando 50 partes del -  
aceite resultante, se preparó una hoja formadora de color (hoja formadora de color B) de acuerdo con el procedimiento usado para preparar la hoja formadora de color A.

60 partes de un desensibilizador, como se muestra en la -  
25 tabla siguiente y como un aglutinante, 30 partes de resina de ácido maléico modificado de rosina (nombre de comercio: Hitalac X24M, producido por Hitachi Chemical Industries Co, un producto de reacción de rosina con anhídrido maléico, seguido de esterificación con un gliceruro) se calentaron y fundieron para  
30

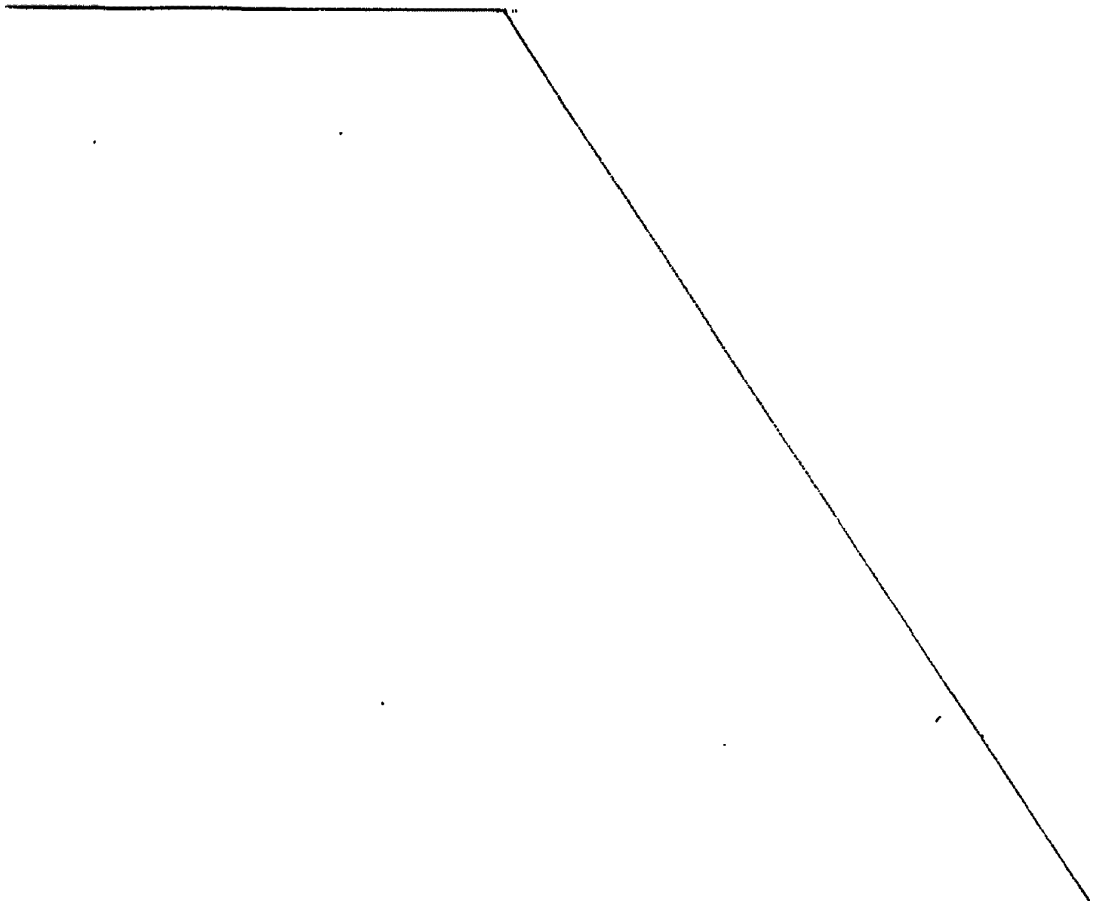
13 DIC. 1979

formar un barniz. 10 partes de dióxido de titanio se añadieron al barniz resultante y se amasaron en un molino de 3 rodillos - y después se añadieron a ello 2 partes de polietileno glicol - (peso molecular medio 400) para preparar una tinta.

5 La tinta resultante fue aplicada a cada una de las arriba mencionadas hojas reveladoras en una cantidad de 2 g/m<sup>2</sup> y se imprimió como se describirá más abajo.

Método de ensayo.

10 Sobre cada una de las hojas reveladoras se imprimió el desensibilizador, que había sido preparado como se ha descrito - arriba, y la parte desensibilizada fue puesta cara a cara con - la hoja formadora de color, después de lo cual se ejecutó la - operación colorante bajo presión localizada de 600 kg/cm<sup>2</sup>. El efecto de desensibilización fue evaluado por el valor de densi-  
15 dad de reflexión visible (Vis. D) obtenido midiendo la densidad de la hoja con un microdensitómetro después de haberse dejado - reposar durante un día completo.





Efecto de desensibilización (Vis.D)

Ejem plo núm.	Desensibilizador	Hoja A de formador de color				Hoja B forma dora de color
		Hoja reve lado ra A	Hoja reve lado ra B	Hoja reve lado ra C	Hoja reve lado ra D	Hoja A reveladora
5	1 N-(3-aminopropil)- γ-butirolactamo	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06
	2 N-(3-aminopropil)- (β-metil)-γ- buti- rolactamo	0.04	0.04	0.05	0.03	0.04
10	3 N-(2-aminoetil)- Σ-caprolactamo	0.04	0.03	0.04	0.045	0.05
	4 N-(6-aminohexil)- Σ-caprolactamo	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04
15	5 Producto de reacción de N-(3-aminopropil) -β- propiolactamo y Etilenoóxido (1:3 pro porción equivalen - te)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
20	6 Producto de reacción de N-(3-aminopropil) -(β-metil)-γ-buti- rolactamo y Epikote - 828 (nombre de comer cio por Shell Inter- national Chemical - Corp.) (3:1 proporción de - peso)	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
25	7 Producto de reacción de N-(4-aminobutil) -γ- butirolactamo y ácido oléico (5:1 - proporción de peso)	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06
30	8 Producto de reacción de N-(3-aminopropil) -δ-valerolactamo y - Bisfenol A (6:1 pro- porción equivalente)	0.06	0.07	0.06	0.06	0.07



Efecto de desensibilización (Vis.D)

Ejemplo Compara tivo.	No.	Desensibilizador	Hoja de formador de color A				Hoja B
			Hoja re velado- ra A	Hoja re velado- ra B	Hoja re velado- ra C	Hoja re velado- ra D	forma- dora de color  Hoja re velado- ra A
5	1	Ninguno	1.08	1.05	0.94	1.04	1.05
	2	$C_{12}H_{25}NH_2$	0.35	0.40	0.45	0.35	0.40
	3	$C_{18}H_{35}N \begin{cases} (CH_2-CH_2O)_xH \\ (CH_2-CH_2O)_yH \end{cases}$ $(x + y = 10)$	0.05	0.10	0.15	0.12	0.11
10	4	Producto de precon- densación de resina de urea-formaldehi- do (*)	0.24	0.42	0.39	0.36	0.45
	5	$(C_2H_5)_3N$	0.33	0.40	0.42	0.39	0.42
	6	$HO(CH_2-CH_2O)_xH$  $(x = 10)$	0.28	0.35	0.37	0.36	0.34

(\*) Producto de reacción obtenido de una mezcla de 1 parte de peso de urea y 1.75 partes de peso de formaldehido al 30% ajustado a pH de 7 usando NaOH seguido de calen-  
tamiento a 70°C durante 1 hora.

Las ventajas de los compuestos del presente invento resultan  
evidentes de los resultados contenidos en la tabla precedente.  
En esta tabla, los valores numéricos muestran el efecto de desen-  
sibilización, es decir, que cuanto menor sea el valor, tanto ma-  
yor sea el efecto y un valor de 0,05 o menos, significa completa  
desensibilización.

Las composiciones del presente invento desensibilizan alrede-  
dor de 50-100 más eficazmente que una composición no conteniendo  
ningún desensibilizador (ejemplo comparativo 1) y alrededor de -  
2-10 veces más eficazmente que un desensibilizador convencional  
(ejemplos comparativos 2-6).

De los desensibilizadores convencionales, el compuesto del



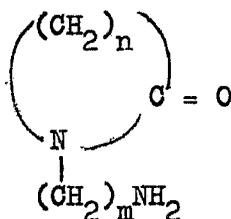
ejemplo comparativo 3 es más eficaz que los otros compuestos, pero su efecto de desensibilización varía dependiendo de la clase de formador de color usado. Por el contrario, los desensibilizadores del presente invento son eficaces para desensibilización en todo caso, y además, el efecto de desensibilización siempre es grande sin tener en cuenta las clases de formador de color usadas. Por lo tanto, los presentes desensibilizadores son extremadamente ventajosos.

Aunque el invento ha sido descrito en detalle y con referencia a sus ejecuciones específicas, resultará evidente, para alguien experto en la técnica, que pueden introducirse varios cambios y modificaciones sin apartarse de la idea y del alcance del mismo.

N O T A

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 la obtención de composiciones desensibilizadoras para desensibilizar un revelador contra coloración de un formador de color sustancialmente incoloro en materiales registradores, caracterizado porque se hace reaccionar el revelador con una composición que contiene por lo menos un N-(aminoalquil)-lactamo de la siguiente fórmula general



en que n es de 2 a 11, m es de 2 a 6 y cada grupo de metileno -

*me*



puede ser sustituido con un grupo alquilo o un grupo arilo, o un derivado de dicho N-(aminoalquil)-lactamo.

2ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque dicho N-(aminoalquil)-lactamo es N-(3-aminopropil)- $\beta$ -propiolactamo, N-(3-aminopropil)- $\gamma$ -butirolactamo, N-(2-metil-3-aminopropil)- $\gamma$ -butirolactamo, N-(3-aminopropil)-( $\beta$ -metil)- $\gamma$ -butirolactamo, N-(6-aminohexil)- $\gamma$ -butirolactamo, N-(4-aminobutil)- $\gamma$ -butirolactamo, N-(3-aminopropil)- $\delta$ -valerolactamo, N-(2-aminoetil)- $\epsilon$ -caprolactamo, N-(3-aminopropil)- $\epsilon$ -caprolactamo, N-(6-aminohexil)- $\epsilon$ -caprolactamo, N-(3-aminopropil)-7-caprilolactamo,  $\delta$ -N-(3-aminopropil)- $\lambda$ -laurilolactamo.

3ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en la composición desensibilizadora dicho derivado de N-(aminoalquil)-lactamo es un producto de reacción de dicho compuesto de N-(aminoalquil)-lactamo con una sustancia capaz de reaccionar con la misma.

4ª. Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque dicha sustancia, capaz de reaccionar con el citado N-(aminoalquil)-lactamo es un compuesto conteniendo grupo (s) de oxirano en la molécula, un ácido graso, un compuesto de fenol, acrilonitrilo o tiourea.

5ª. Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque dicho compuesto conteniendo oxirano es un alquilglicidiléter, un alilglicidiléter; un glicidiléter; un alquilenóxido; un epóxido cicloalifático; una grasa epoxidizada, un aceite epoxidizado o un ácido graso epoxidizado.

6ª. Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque dicho alquilglicidiléter es propilglicidiléter o butilglicidiléter, en que dicho óxido de alquileo es óxido de octileno, óxido de estireno, óxido de propileno u óxido de etileno y -

ME



en que dicho epóxido cicloalifático es ciclohexenodióxido de vi  
nilo, 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo, ó 3,4-epoxi-6-metilci-  
clohexanocarboxilato.

5 7ª. Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracteriza-  
do porque dicho ácido graso es un ácido graso saturado, un ácido  
graso insaturado, un ácido graso de isoalquilo o un ácido graso  
hidroxi.

10 8ª. Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracteriza-  
do porque dicho ácido graso saturado es ácido acético, ácido pro-  
piónico, ácido butírico, ácido caprónico, ácido caprílico, ácido  
undecílico, ácido láubico, ácido tridecílico, ácido mirístico, -  
ácido palmítico, ácido heptadecílico o ácido esteárico; en que -  
dicho ácido graso insaturado es ácido acrílico, ácido crotónico ,  
ácido undecilénico, ácido oléico, ácido sórbico, ácido linoléico,  
15 ácido linolénico, o ácido propiólico; en que dicho ácido graso -  
de isoalquilo es ácido 2-etilhexanóico y en que dicho ácido graso  
hidroxi es ácido láctico, ácido glicólico, ácido ricinoléico o -  
ácido hidroxi-esteárico.

20 9ª. Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracteriza-  
do porque dicho compuesto de fenol es fenol, un fenol sustituido,  
un fenol polihídrico, un ácido fenol carboxílico, un ácido fenol  
sulfónico, un nitrofenol o un bifenol.

25 10ª. Procedimiento según la reivindicación 9ª, caracteriza-  
do porque dicho fenol sustituido es cresol, xilenol, etilfenol,  
propilfenol, butilfenol, nonilfenol, dodecilfenol, clorofenol, -  
ciclohexilfenol, fenilfenol, trimetilfenol, tetrametilfenol o -  
naftol; porque dicho fenol polihídrico es resorcina, catechol,  
pirogalol, hidroquinona, cloroglucinol, dihidroxi-metilbenceno  
o naftalenodiol; porque dicho ácido fenol carboxílico es ácido  
hidroxi-benzóico, ácido resorcílico o ácido gálico; y porque dicho

*ME*



bifenol es bifenol, bicresol, dibencilfenol, metilenobifenol o bisfenol A.

11<sup>a</sup>. Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la composición desensibilizadora contiene una o varios compuestos de alto peso molecular naturales o sintéticos; un pigmento; un disolvente; una grasa; un aceite; un aceite secante o un aceite semi-secante.

12<sup>a</sup>. Procedimiento según la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizado porque dicho compuesto de alto peso molecular, natural o sintético, es resina de cetona, resina de poliamida, resina de ácido maléico, una resina de ácido fumérico, una resina de fenol, una resina epoxi, una resina alquídica, una resina de melamina, una resina de urea, una resina acrílica, una resina de nitrocelulosa, una resina de metil celulosa, una resina de acetato de butirato de celulosa, una resina de butiral, caseina, polivinil alcohol o gelatina; porque dicho pigmento es dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de bario, hidróxido de magnesio o talco; porque dicho disolvente es un glicol o un alcohol; porque dichas grasas, dichos aceites, aceites secantes y aceites semi-secantes son parafina, cera del japon, aceite de linaza, aceite de tung, aceite de soja, aceite de semilla de algodónero, aceite de colza o aceite de salvado de arroz.

13<sup>a</sup>. Procedimiento según la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizado porque la composición desensibilizadora contiene un inhibidor desprendedor y/o un desensibilizador diferente.

14<sup>a</sup>. Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado por la combinación de la composición desensibilizadora con un revelador electrón aceptante.

15<sup>a</sup>. Procedimiento según la reivindicación 14<sup>a</sup>, caracteriza

ME

420760

130



do porque dicho revelador electrón aceptante es un mineral de arcilla, un ácido orgánico, un polímero ácido, una sal de metal de un ácido carboxílico aromático o su mezcla.

5 16ª. Procedimiento según la reivindicación 15ª, caracterizado porque dicho revelador electrón aceptante es tierra blanca, atapulgita, ácido tánico, ácido gálico, propil galato, una resina de fenol-formaldehído, una resina de condensación de fenol-acetileno, salicilato de zinc, salicilato de estaño, 2-hidroxinaftoato de zinc, 3,5-di-terciario-butil-salicilato  
10 de zinc o una de sus mezclas.

17ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la composición desensibilizadora se combina con un compuesto orgánico formador de color, sustancialmente incoloro, electrón donante.

15 18ª. Procedimiento según la reivindicación 17ª, caracterizado porque dicho compuesto orgánico formador de color es un compuesto de triarilmetano, un compuesto de difenilmetano, un compuesto de xanteno, un compuesto de tiacina o un compuesto de espiropirano.

20 19ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por la combinación de la composición desensibilizadora con un revelador electrón aceptante y un compuesto orgánico formador de color, electrón donante, sustancialmente incoloro.

25 20ª. 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, -----

por

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DESENSIBILIZADORAS".

30 Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Des -

*ME*

420760

criptica que consta de veinticinco hoja foliadas y escritas a maquina por una sola cara.

Madrid, 13 DIC. 1973

P.A.,

PEDRO FELIU MARI  
P. P.

13 DIC 1973



copy