

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



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

11	NUMERO	470256	15	A1
22	FECHA DE PRESENTACION	27 MAYO 1978		

(Case 1-11642/43/Kos/2/3/B)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 2724295.1	28 Mayo 1.977	Alemania
P 2729739.8	1 Julio 1.977	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09D / B41M	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE INSCRIPCIONES O REGISTROS"

71 SOLICITANTE (ES)
CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)
Dr. Horst Kosche

73 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG

74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE INSCRIPCIONES
O REGISTROS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY
AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a componentes de reacción auxocrómicos, designados como aceptores o reveladores, para cromógenos ya de sí conocidos, los cuales al juntarse ambos compuestos convierten los cromógenos incoloros en colorantes intensos. El invento atañe además a materiales sensibles a la presión destinados a efectuar la reacción cromática, como por ejemplo papeles para inscripción o registro o bien hojas para sacar calcos.

Conocida es la fabricación de materiales de calco y registro sensibles a la presión, en los que un cromógeno que se halla en forma incolora y dispuesto por separado se pone en contacto, en la operación de registro, con otro componente de reacción específica, es decir, con un revelador, lo que origina una inscripción muy coloreada.

Especialmente para los materiales de calco se han impuesto hojas de papel revestidas que están provistas de capas separadas dadoras y tomadoras. La capa dadora contiene de ordinario los cromógenos, a lo sumo débilmente coloreados. Para facilitar la reacción, éstos están disueltos en substancias oleosas e incluidos en microcápsulas protectoras o en capas celulares.

Durante la operación de escritura, la solución oleosa e incolora que ha de formar el colorante es exprimida de la capa dadora y se transfiere a la hoja receptora. Ahora bien, la capa tomadora extendida sobre la hoja receptora contiene sustancias específicas que cuando son puestas en contacto con los cromógenos engendran un colorante muy coloreado, en forma de un trazado de inscripción o copia.

5. Se conoce además la incorporación de ambas sustancias reactivas en una sola capa, o también la inclusión de los componentes de reacción individuales, juntos o por separado, en materiales de soporte como, por ejemplo, el papel.

10. Cuando ambos reactivos, o sea el cromógeno incoloro y el revelador suscitador del color, se incluyen en una capa común, hay necesidad de recurrir a depositaciones y envolvimientos especiales, por ejemplo a un microencapsulamiento, para asegurarlos contra la formación prematura de colorante.

15. Se conocen varias clases de cromógenos, coloreados a lo sumo débilmente, que por reacción con un revelador forman colorantes intensos. Su estructura molecular corresponde ya en gran parte a la de los colorantes, pero carecen de la distribución de electrones y de la conjugación que generan los colorantes. Por substituyentes, cierres de anillos o aductos están impedidos para constituir la configuración del colorante y/o la formación batocrómica de la sal colorante o bien se hallan en sistemas cíclicos

20.

25.

cerrados. Actualmente se hallan en el mercado o son producibles todos los colores y matices, y tampoco faltan mezclas negras o resistentes a la luz.

5. Aunque no han escaseado intentos importantes y realizados en escala mundial para hallar otros componentes de reacción que originen colores, tales componentes están en la actualidad limitados en esencia a dos clases de materias:

- 10. - Silicatos de aluminio con retículos estratiformes y sedes reticulares activas libres, en especial montmorillonitas o atapulgonas (atapulgita), que también se hallan como productos de desintegración o de erosión de los feldspatos con estructura reticular semejante en las arcillas. Para incrementar la actividad, se someten estos minerales a una hidrólisis conservadora por medio de ácido clorhídrico o sulfúrico en la cual se desprenden los iones alcalinotérreos con ensanchamiento del retículo
- 15. estratiforme. Además, por incrustación de sales de metales pesados, formadoras de quelatos, en sedes libres de los retículos estratiformes anteriores se obtienen colores profundos y brillantes, los cuales por otro lado son resistentes al agua.
- 20.
- 25. - Compuestos orgánicos aromáticos que llevan un hidroxilo fenólico junto al sistema aromático.

Aunque con el empleo de polifenoles y otros compuestos fenólicos, como el etanino o el ácido tánico, se llega a una formación visible de colorante, la velocidad de reacción es pequeña con ellos y los colorantes formados no resultan suficientemente brillantes o resistentes para el uso técnico. En consecuencia, la elección está limitada fundamentalmente en la actualidad a compuestos del tipo del bisfenol A o bien a fenoles clorados mononucleares o polinucleares, como el p-clorofenol, el 4-(4'-clorofenil)-fenol, la 4-clororresorcina o los 2,4-diclorofenoles. Estos, a causa de su gran tendencia a la migración en las capas, se depositan de ordinario en substratos como Blanc-fix, Chinaclay, tierra de batán o tierras decolorantes, etc., y se emplean en esta forma. Para ello es indiferente que los compuestos fenólicos se utilicen en forma sólida o líquida a la temperatura del ambiente, porque solos, o también como adsorbatos en tierras o compuestos de silicio, despliegan la misma actividad.

Por la gran volatilidad de los compuestos fenólicos, su uso en los papeles estratificados está fuertemente limitado. Si bien para reducir la tendencia a la migración y la volatilidad se haya propuesto hacer reaccionar parcialmente los fenoles con formal-

dehído, para formar resoles resinosos y resitas y emplearlos en esta forma, sobre todo en combinación con pigmentos de substrato, para la formación de colorante, los defectos de que adolecen estos compuestos no han podido ser superados.

5.

Los derivados de las arcillas formadores de retículos estratiformes, como por ejemplo la montmorillonita, tienen carácter pigmentario. En consecuencia, no se consiguen capas tomadoras limpiadas sobre los papeles o las láminas transparentes si se revistan éstos con ellos. Asimismo es difícil incorporar estos pigmentos a pastas aptas para imprimir o estampar.

10.

15.

Los fenoles clorados, a causa de su gran tensión de vapor y su marcada tendencia a la sublimación, se combinan muy fácilmente, durante la fabricación y el almacenamiento, con los productos precursores de colorante dispuestos por separado. A causa de la oxidación, tanto ellos como las resinas hechas de ellos forman productos de color oscuro. Su estabilidad frente a la luz es insuficiente.

20.

25.

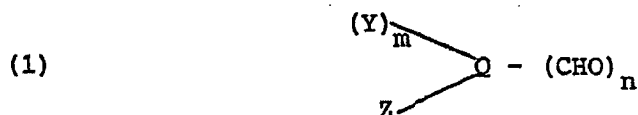
Constituía pues un progreso hallar componentes de reacción auxocrómicos que principalmente no formaran productos de oxidación de color oscuro, generaran colorantes brillantes con los cromógenos conocidos y, mediante ulteriores reacciones oportunas, se pudieran cambiar de tal manera que se adaptaran a formas de aplicación diversas. Formas de constitución especia-

les consienten la producción de material de registro termográfico que inscribe sin desprender ningún olor en absoluto.

5. Objeto del invento que aquí se expone es, pues un material de inscripción o de copia sensible a la presión, que se caracteriza por contener en su sistema de reactantes cromáticos, como revelador para los cromógenos, a lo menos un monoaldehído o polialdehído sustituido electronegativamente y/o su producto de reacción con un compuesto orgánico provisto de grupos hidroxílicos o con productos precursores de este compuesto orgánico.

10. Se prefieren los productos de reacción a los aldehídos libres. De preferencia, en el monoaldehído o polialdehído un substituyente electronegativo, a lo menos, se halla en interacción electrómera con un grupo aldehídico, a lo menos.

15. Los monoaldehídos o polialdehídos, que se utilizan, ya sea tales como son, ya sea en forma de productos de reacción con un compuesto hidroxílico, corresponden de preferencia a la fórmula



20. en la que

Q representa un radical de la fórmula R, M, M-(R)_n, R-M-(R)_n, M-R-M o M-R-M-(R)_n,

donde R designa un radical alifático saturado o insaturado, eventualmente sustituido, y M designa un radical aromático, aromático-cicloalifático, aromático-heterocíclico o heterocíclico, eventualmente sustituido, con propiedades aromáticas,

5.

Y es un sustituyente fuertemente electro-negativo,

10.

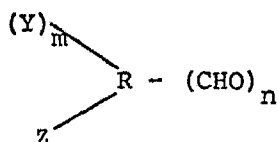
Z es hidrógeno o un grupo ácido y

m y n son cada uno un número entero por valor de 1 a 6.

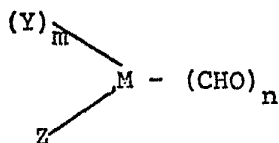
Tienen interés especial los aldehídos de las fórmulas

15.

(2)

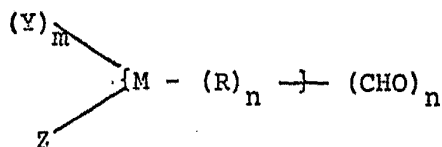


(3)



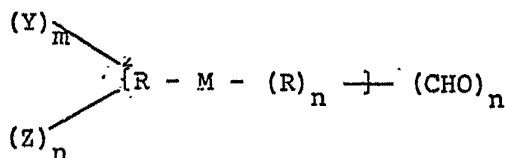
20.

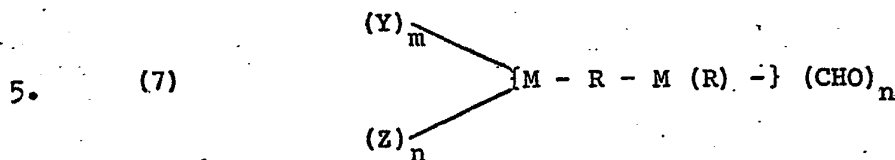
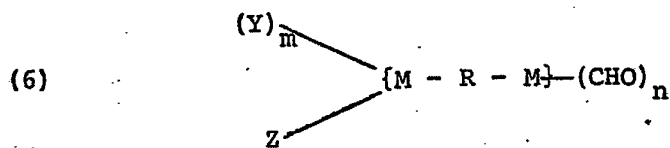
(4)



25.

(5)





en las cuales

M, R, Y, Z y n

10. tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

15. En el caso del radical M puede tratarse de un sistema de anillo mononuclear o polinuclear en el que el grupo aldehídico o los grupos aldehídicos penden directamente del sistema cíclico, el cual presenta propiedades aromáticas, o bien, por medio de Y , de R ; o, por una conjugación, se halla en interacción con un sistema cíclico conjugado, a lo menos. De preferencia M representa un radical aromático, por ejemplo fenileno.

20. Preferentemente R significa un radical alifático, saturado o insaturado, el cual puede llevar otros substituyentes que no afecten, o sólo afecten secundariamente, la actividad de Y sobre el grupo aldehídico. Si R se halla entre un sistema cíclico conjugado aromático, heterocíclico o aromático-heterocíclico con propiedades aromáticas y el grupo aldehídico, R debe presentar una conjugación ligante con

25.

- Y o entre el grupo aldehídico y M. Si R se halla entre varias M, es conveniente que R contenga una conjugación a M o, en el caso de que la acción polarizante del grupo aldehídico sea suficiente, a Y.
5. En lugar de la conjugación puede hallarse la agrupación C=O o C=S. R saturado contiene en posición α respecto al grupo aldehídico un sustituyente Y a lo menos; en el caso de R insaturado, en posición α y con conjugación al grupo aldehídico, por lo menos un sustituyente Y junto a las agrupaciones insaturadas o vecino a éstas. Para polarización más intensa del grupo aldehídico es conveniente que Y se halle varias veces en posición α y/o eventualmente β respecto a éste. Si Y se halla junto al sistema aromático o heterocíclico con propiedades aromáticas, debe disponerse Y de manera que su máxima actividad negativa se logre respecto al grupo aldehídico.
- 10.
- 15.

- Por lo menos una Y significa un sustituyente fuertemente negativo que se halla en resonancia o interacción con el grupo aldehídico, como halógeno o el grupo ciano. La agrupación ácida Z significa en particular un grupo de ácido carboxílico o sulfónico o también hidrógeno.
- 20.

- Pueden emplearse además los aldehídos poliméricos formados por polimerización y/o policondensación a partir de los aldehídos correspondientes a las fórmulas (1) a (7), si se conserva en forma libre un grupo aldehídico a lo menos o si por acción
- 25.

del calor, de electrólisis, de catalizadores o del cambio de la concentración de iones de hidrógeno son reconstituibles, por lo menos parcialmente, los monómeros a partir de éstos.

5. Para ciertas aplicaciones puede ser conveniente emplear los aldehídos en forma de sus sales, incluso aquellas cuya base es una materia polimérica, como por ejemplo las poliiminas, sales básicas de ácidos carboxílicos poliméricos, bases orgánicas cíclicas o cambiadores básicos de iones o pigmentos básicos.

10. Los aldehídos de sustitución fuertemente negativa, con interacción de los sustituyentes negativos sobre la función aldehídica, forman con el agua, los alcoholes y los ácidos, e incluso con sus compuestos poliméricos, compuestos de adición. Los hidratos son normalmente compuestos definidos. Los hidratos, la mayoría de las veces cristalinos, devuelven el agua sólo a temperatura elevada, con reconstitución de los aldehídos.
15. Son muy utilizables de acuerdo con el invento. Para la producción de los materiales que contienen el revelador es además muy válida la circunstancia de que los hidratos no son oxidados por el oxígeno atmosférico. Por otra parte, son resistentes al agua hirviente y a los ácidos diluidos. Por encima de su punto de fusión o en la destilación, se desdoblan liberando los aldehídos.
20. Para la producción de los materiales que contienen el revelador es además muy válida la circunstancia de que los hidratos no son oxidados por el oxígeno atmosférico. Por otra parte, son resistentes al agua hirviente y a los ácidos diluidos. Por encima de su punto de fusión o en la destilación, se desdoblan liberando los aldehídos.
25. Para la producción de los materiales que contienen el revelador es además muy válida la circunstancia de que los hidratos no son oxidados por el oxígeno atmosférico. Por otra parte, son resistentes al agua hirviente y a los ácidos diluidos. Por encima de su punto de fusión o en la destilación, se desdoblan liberando los aldehídos.

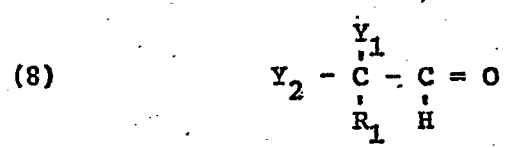
Para formas de aplicación especiales son valiosos los compuestos del cloral con el ácido sulfúrico, porque tienen a la vez reacción ácida y función de reveladores. Se pueden emplear muy ventajosamente para la reacción con los cromógenos reactivos que para generar el color necesitan reveladores eficaces en medio ácido. Actividad semejante tiene el ácido mucoclórico, así como el aldehído monocloromalónico y el aldehído dicloromalónico. La formación de hidratos va paralela con un aumento de la actividad como revelador. El substituyente electronegativo en el aldehído y el radical Y en las fórmulas (1) a (7) están constituidos preferentemente por halógeno, como bromo o, sobre todo, cloro.

5.

10.

15.

Aldehídos muy apropiados son los que corresponden a la fórmula



20.

en la que

- Y₁ significa hidrógeno o halógeno,
- Y₂ significa halógeno y
- R₁ significa halógeno, carboxilo, alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, haloalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, fenilo, bencilo o halobencilo.

25.

Los aldehídos siguientes son aptos, por ejemplo, como reveladores o como correactivos con el compuesto hidroxílico:

Tabla I

	<u>Aldehído</u>	
	Bromoacetaldehído	} o el hidrato respectivo
	Tricloroacetaldehído	
5.	Tribromopropionaldehído	
	α -clorocrotonaldehído	
	2,2,3-triclorobutiraldehído	
	α, α, β -triclorohidrocinaaldehído	
	α -cloro- α, β -dibromohidrocinaaldehído	
	Cloral polímero	
10.	Metacloral	
	2,3-dicloro-3-fenilpropionaldehído	
	2,2,3-tricloro-3-fenilpropionaldehído	
	2-cloro-2,3-dibromo-3-fenilpropionaldehído	
	2,2,3-tricloro-3-(3'-clorofenil)-propionaldehído	
15.	2,3-diclorocinaaldehído	
	1,2-dicloro-3-tiofenil-propionaldehído	
	1-carboxi-1,2-dicloroetanal-2	
	1,1,3,3-tetracloropropan-dial-1,3	
	α, α' -tetracloroxilidendialdehído	
	Tetracloroglutacondialdehído	
20.	2,4,6-triclorobenzaldehído	
	1,3,5-triclorobenzofenon-4-aldehído	
	Acido 2,3,5-triclorobenzofenon-4-aldehído-4-carboxílico	
	1,1-dicloro-1-(4'-clorofenil)-1-(fenil-4"-aldehído)-metano	
25.	2,3,4-tricloro-pentadienal-1	
	5-carboxi-2,2,3-triclorobutanal-1	

Entre los muchos aldehídos apropiados se han revelado como muy ventajosos el tricloroacetaldehído polímero con un grupo, a lo menos, de aldehído libre, el 2,2,3-dicloropentanal, el 2,3-dibromo-3-dicloropropional o, de preferencia, el tricloroacetaldehído (= cloral).

5.

Como ya se ha dicho antes, los aldehídos se utilizan preferentemente en forma de sus productos de reacción con un compuesto hidroxílico orgánico o con los productos precursores de éste. En tales productos de reacción el aldehído está ligado con el radical del componente de reacción por medio de un átomo, a lo menos, de oxígeno, con formación de semiacetales o acetales enteros, α -haloacetales, α -haloacilales, éteres o acilales.

10.

15.

Componentes de reacción de esta índole son pues los compuestos específicos que contienen grupos hidroxílicos y también los cloruros de ácido carboxílico, los ácidos α -hidroxicarboxílicos, los epóxidos, los anhídridos dicarboxílicos, los enoles, las hidroxicetonas, los hidroxialdehídos, los semiacetales, los alcoholes etéreos y estéricos y los haloalcoholes, que pueden contener otros substituyentes más. De primordial interés son los compuestos hidroxílicos orgánicos, los epóxidos, los anhídridos de ácido carboxílico y/o los anhídridos dicarboxílicos.

20.

25.

De estos compuestos se prefieren a su vez los alcoholes alifáticos, eventualmente sustituidos, los alcoholes etéreos, los alcoholes estéricos, los haloalcoholes, los semiacetales, los ácidos hidroxicarboxílicos, los hidroxialdehídos, las hidroxicetonas, los enoles, los anhídridos carboxílicos o los hidratos de carbono.

5.

Cabe destacar sobre todo los compuestos hidroxílicos orgánicos, como los azúcares monómeros o polímeros, sus éteres, ésteres o productos de halogenación, los alcoholes de azúcar, los ácidos urónicos, los aminoazúcares, los sulfhidrilazúcares, el ácido algínico, los ésteres de ácido algínico, las pectinas, la celulosa, los ésteres de celulosa, éteres de celulosa o ácido glicólico, los pentosanos o los ácidos pentosanglicólicos, los almidones, ésteres de almidón o éteres de almidón o los aminoalmidones.

10.

15.

De estos compuestos hidroxílicos se han demostrado aptos sobre todo las hexosas y los alcoholes de azúcar con 3 a 6 átomos de carbono. Específicamente merecen mención: el etilenglicol, la glicerina, la d-sorbita, la eritrita, la pentaeritrita, la xilita, la glucosa, la celulosa, el almidón y el 1,3-dicloro-2-clorometil-propanol-2.

20.

Por variación del radical alifático, cicloalifático, alifático-aromático o heterocíclico de los componentes de la reacción pueden producirse una

25.

5. multitud de reveladores diferenciados en su comportamiento físico y químico que son acomodables a las formas de aplicación deseadas. Mediante reacciones oportunas pueden obtenerse pues compuestos líquidos o sólidos con comportamiento diferente de fusión, así como reveladores pastosos, amorfos, cristalinos y asimismo céreos o plásticos, e igualmente compuestos que son agentes de plastificación para las materias sintéticas. Dado que los aldehídos y los compuestos reactivos que sirven para la reacción pueden contener otros substituyentes más, y que una limitación en cuanto a los substituyentes sólo es necesaria en el aspecto del impedimento de la reacción, resultan múltiples posibilidades de variación.
- 10.
15. Los compuestos hidroxílicos orgánicos empleados para la reacción con los aldehídos de este invento no se limitan a los compuestos monohidroxílicos, ni los aldehídos se limitan a los aldehídos monómeros. Se ha comprobado, por ejemplo, que los
20. compuestos polihidroxílicos, en particular los que en la formación de acetal con los aldehídos producen un anillo acetálico de 5 ó 6 eslabones, son reveladores muy utilizables a causa de su estabilidad. En virtud de la estructura cíclica predeterminada de
25. los acetales, los compuestos polihidroxílicos con grupos de hidroxilo dispuestos contiguamente son sumamente valiosos para la producción de los acetales ac-

tuantes como reveladores. Estos compuestos hidroxílicos se derivan, por ejemplo, del etilenglicol, de la glicerina, de la pentaeritrita y de otros poli-alcoholes conocidos en posición α - β , pero también de los ácidos polihidroxílicos. También los ácidos α -hidroxicarboxílicos, como por ejemplo el ácido

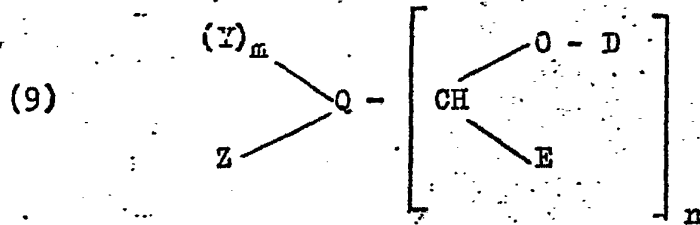
5.

láctico como sustancia modelo, forman con los aldehídos sustituidos negativamente compuestos de carácter acetálico, en el sentido de que el átomo de oxígeno del grupo aldehídico por reacción con el grupo hidroxílico situado en α sigue permaneciendo en el sistema cíclico y el hidroxilo del grupo carboxílico es incluido en la reacción.

10.

Tienen interés primordial como reveladores los productos de reacción de la fórmula

15.



en la que

20.

Q, Y, Z, m y n

tienen el mismo significado que antes, D, representa hidrógeno o un radical alifático, eventualmente sustituido, y E significa un radical alifático, ligado por medio de oxígeno a $-\text{CH}$ y eventualmente sustituido, o halógeno,

G es un radical alifático, aromático o heterocíclico o hidrógeno,
E₁ representa halógeno,
n es un número entero por valor de 1 a 5.
Y
D tiene el mismo significado que antes.

5.

10.

15.

20.

25.

En el caso del radical A se trata de un radical necesario para la completación de los aldehídos sustituidos negativamente de las fórmulas (1) a (8), junto al cual se halla una o varias veces el grupo aldehídico de acuerdo con $n = 1 - 6$; D es un radical de un compuesto hidroxílico; E es halógeno, como bromo o, de preferencia, cloro; G representa preferentemente el radical de un compuesto polihidroxílico, de un ácido hidroxílico, de un ácido α -hidroxisulfónico o de un anhídrido dicarboxílico, así como otros miembros para la completación de una molécula de cadena orgánica o de un sistema cíclico orgánico que puede llevar otros sustituyentes más.

Se han revelado como muy valiosos los reveladores que se obtienen por reacción de cloral con glicerina, eritrita, sorbita, glucosa o 1,3-dicloro-2-clorometil-propanol-2 y eventualmente por acetilación consecutiva.

Como más adelante se explica con detalle, los materiales conformes a este invento contienen como cromógenos preferentemente espiranos, compuestos tri-

fenilmetánicos, flavonas, cromanos, fluoranos, compuestos polimetánicos o ftalidas.

5. En una modalidad especial de realización de este invento los reveladores se emplean combinados con sustancias estructuralizantes, como silicatos, ácidos silícicos, celulosa, pigmentos o arcillas. Se ha revelado asimismo ventajosa una combinación de los reveladores con sales metálicas, quelatógenas, de los elementos de transición con ácidos.

10. Otro objeto más del invento que aquí se expone es un procedimiento para la producción de inscripciones valiéndose de un material de registro sensible a la presión que contiene un cromógeno y un revelador de la composición que se ha indicado.

15. Si los reveladores que han de emplearse en virtud de este invento se hallan en forma de líquidos o de compuestos fundentes por debajo de 40° C, resulta conveniente para ciertas formas de empleo incluirlos en sistemas conocidos de microcápsulas o en capas celulares o bien combinarlos con sustancias
20. estructurales. Sustancias estructurales de esta índole son las celulosas, el almidón, el ácido silícico, los silicatos, los pigmentos inertes, las tierras decolorantes, las materias de relleno para el papel y los
25. plásticos porosos. También puede ser conveniente usarlos junto con otros reveladores conocidos, como por ejemplo las arcillas.

Dado que los compuestos hidroxílicos no están sujetos a ninguna limitación en el aspecto de su tamaño molecular y de su ulterior substitución, para la formación de los reveladores pueden emplearse los más diversos compuestos monómeros, o también sus derivados polímeros. Si por ejemplo se hacen reaccionar polialcanos substituídos, provistos de grupos hidroxílicos en la cadena lateral, por ejemplo los ésteres hidroxílicos de los ácidos poli-alquilcarboxílicos polímeros o los productos de deshidrogenación de aldehídos, o ácidos carboxílicos, o alcoholes grasos como por ejemplo el alcohol hidroxiestearílico, poliglicoles provistos de grupos de hidroxilo libres, alcoholes polivinílicos, ceras o parafinas provistas de grupos de hidroxilo o alcoholes grasos procedentes de la oxosíntesis, con compuestos de las fórmulas generales (1) a (8), se obtienen masas fusibles y/o plásticas. Estas, a causa de sus propiedades para la deformación plástica en virtud de intervalos definidos de fusión y/o de reblandecimiento o de la formación de aceites o pastas, y eventualmente a causa de su capacidad de adherencia, son aptas para materiales de copia y registro sensibles a la presión, para colores de impresión o estampación o para tintas.

De otra parte, los compuestos hidroxílicos polímeros pueden utilizarse ventajosamente para la producción de reveladores resistentes a la migración, por

reacción con los aldehídos a que se refiere este invento. Tales son, por ejemplo, los poliésteres lineales parciales a base de pentaeritrita y ácido adípico con dos grupos de hidroxilo libres en la molécula, los glicéridos del ácido di-hidroxiesteárico, los alcoholes polivinílicos, los polimerizados mixtos de anhídrido maleico y éter vinílico, los poliésteres de ácido d-hidroxisuccínico y etilenglicol o hexandiol.

5.

10.

15.

Se obtienen reveladores muy perfeccionados haciendo reaccionar con hidratos de carbono los aldehídos substituídos negativamente. Comparados con los compuestos tradicionales poseen tantas de las propiedades que facilitan el uso técnico y se pueden adaptar a tan diferentes formas de aplicación deseadas, que puede decirse que se parte de una nueva clase de reveladores creada por el invento.

20.

25.

Las reacciones que han de efectuarse están ampliamente descritas en la literatura. La reacción de conversión se desenvuelve para los hidratos de carbono siempre según el mismo mecanismo reaccional, aunque ya aparecen polimórfica y estéricamente diferenciados azúcares simples, lo mismo que sus polímeros macromoleculares constituídos por monómeros iguales o mixtos. Se distinguen, por ejemplo, los azúcares simples por sistemas diferentes de anillo glicosídico, pero también por si están ligados glicosídicamente en α o β . Asimismo

- los disacáridos o azúcares polímeros tienen los mismos sistemas cíclicos; aparecen, por ejemplo, en forma de furanosas o piranosas. Los azúcares están unidos entre sí según el tipo de la trehalosa, de la celobiosa, de la turanosa, de la maltosa, de la gentobiosa, de la lactosa, de la rafinosa, de la celulosa, de los almidones, etc., y algunos tienen también una cadena molecular abierta. Pero también los productos de reacción de los aminoazúcares, de los pentosanos, los ácidos urónicos, los ácidos poliurónicos, los ácidos de azúcar y los alcoholes de azúcar, como por ejemplo la sorbita, son utilizables según este invento. Asimismo los azúcares y los ácidos urónicos de diferentes tamaños moleculares, que se designan según el número de átomos de oxígeno y que se derivan del aldehído glicérico como azúcar más sencillo o del ácido glicerinoaldehídocarboxílico como ácido urónico más sencillo son utilizables después de reacción con los aldehídos. Los azúcares están además subdivididos en aldosas, cetosas o en azúcares no reducibles en forma de solución de Fehling, alcoholes de azúcar o sus polímeros, que normalmente son asequibles a la reacción con los aldehídos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Dado que la reacción entre los hidratos de carbono y los aldehídos substituídos negativamente correspondientes a las fórmulas (1) a (8) se desarrolla entre el hidroxilo del hidrato de carbono y el grupo aldehídico con permanencia del átomo de oxígeno aldehídico en el producto de reacción correspondiente a las fórmulas (9) a (14) y también las condiciones estéricas son en gran parte semejantes, es perfectamente admisi-
- 25.

- ble trasladar la reacción entre los azúcares simples y el aldehído tricloroacético generadora del revelador y que se efectúa en la substancia modelo a toda la clase de los hidratos de carbono y sus productos de reacción parciales, si el sillar monómero de los hidratos de carbono polímeros contiene a lo menos un hidroxilo libre y estéricamente asequible para la semiacetalización o dos grupos hidroxílicos estéricamente asequibles en la molécula, junto a los cuales puede formarse un anillo totalmente acetálico de 4 a 7 eslabones, y preferentemente de 5 ó 6 eslabones. Con los monosacáridos y disacáridos, ácidos urónicos, polialcoholes similares a los azúcares, como por ejemplo la sorbita, aminoazúcares, como por ejemplo la glucosamina, y los demás compuestos de los hidratos de carbono que presentan hidroxilo suficiente, la reacción con el aldehído puede efectuarse también de varios modos. Asimismo es posible para los azúcares polímeros que forman moléculas de cadena más larga o cristálidos que la reacción incida entre dos grupos hidroxílicos cada uno de los cuales pertenece a otra cadena molecular. También, para lograr las propiedades de revelador, pueden efectuarse antes o después de la reacción otras reacciones suplementarias de sustitución, como por ejemplo la reacción con anhídridos de ácido, acetona, cloruro de acetilo, halógeno, cloruro de zinc, epóxidos (como por ejemplo el óxido de etileno),
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- haluros de alquilo o de arilo (como por ejemplo el cloruro de metilo, de etilo o de bencilo), con ácido cloroacético, fosgeno y bases, con ácidos grasos inferiores (como por ejemplo ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico), con propansultona o también con otros aldehídos que no impartan las propiedades de revelador, si los grupos hidroxílicos necesarios para la formación de los reveladores estuvieran o estén disponibles para la reacción de un aldehído sustituido negativamente. Además, el grupo hidroxílico primario de los azúcares es fácilmente asequible a la oxidación que da los ácidos urónicos.
5. 10.

Las sustancias modélicas formadas a base de sacáridos simples y aldehído tricloroacético tienen extraordinarias propiedades como reveladores y son sumamente valiosas para el uso técnico porque resultan de fabricación fácil y además económica:

15.

Tabla II

20.	α -tricloroetiliden-d-gluco-furanosa (α -glucocloroalosa)	p.f. 182° C
	β -tricloroetiliden-d-gluco-furanosa (β -glucocloroalosa)	p.f. 228° C
	α -(di-tricloroetiliden)-d-glucosa (dicloroalosa I)	p.f. 268° C
25.	Glucodicloroalosa II	p.f. 228° C
	Glucodicloroalosa III	p.f. 135° C

	β -3,5,6-trimetil-tricloroetiliden-d-glucosa (trimetilglucocloroalosa)	p.f. 109° C (120° C)
	β -3,5,6-triacetil-tricloroetiliden-d-glucosa (triacetil- β -glucocloroalosa)	p.f. 108° C
5.	3-metil-(di-tricloroetiliden-d-glucosa) (3-metil-dicloralglucosa)	p.f. 111° C
	Monoacetil-(di-tricloroetiliden)-d-glucosa (acetil-di-glucocloroalosa)	p.f. 95,5° C
	Pentaacetil- α -tricloroetiliden-d-glucosa	p.f. 174° C
10.	Pentaacetil- β -tricloroetiliden-d-glucosa	p.f. 151° C
	Acido tricloroetiliden-d-glucurónico (ácido cloralónico)	p.f. >300° C
	Tricloroetiliden-tioglucosa	
15.	β -tricloroetiliden-d-xilosa (xilocloroalosa)	p.f. 132° C
	Acido β -d-xiloclorálico	p.f. >300° C
	β -dimetil-tricloroetiliden-d-xilosa	p.f. 53° C
	β -diacetil-tricloroetiliden-d-xilosa	p.f. 142° C
20.	α -tetraacetil-tricloroetiliden-d-xilosa jarabe	
	β -(di-tricloroetiliden)-d-xilosa	p.f. 202° C
	β -dibencen-(tricloroetiliden)-d-xilosa	
	β -tricloroetiliden-arabinosa (α -arabocloroalosa)	p.f. 183° C
25.	α -tricloroetiliden-1-arabinosa (α -arabocloroalosa)	p.f. 124° C

	Acido α -tricloroetiliden-1-araburónico (ácido α -araboclorálico)	p.f. 307° C
	α -tribromoetiliden-1-arabinosa	p.f. 210° C
	Tricloroetiliden-d-levulosa	p.f. 228° C
5.	α -2-cloroetiliden-d-glucosa	p.f. 168° C
	α -2,2-dicloroetiliden-d-glucosa	p.f. 165° C

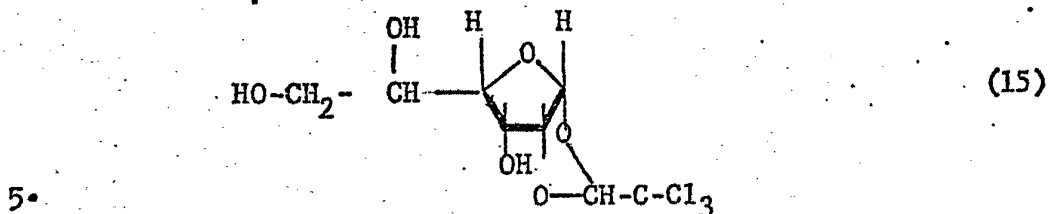
10. Las reacciones que se han reseñado antes de las sustancias modélicas son transferibles y aplicables prácticamente a todos los hidratos de carbono, aún con celulosa, almidón, ácidos poliurónicos, pentosanos, y también al ácido glicólico de celulosa, lo mismo que a los éteres y ésteres de celulosa y de almidón hechos reaccionar con mantenimiento de grupos hidroxílicos libres.

15. Así, en la DE-OS 408 821 se describen, pero sin reconocer la actividad como reveladores, compuestos de carácter etéreo entre el cloral y la celulosa desintegrada, los cuales se obtuvieron por reacción en piridina o quinolina y son solubles en piridina.

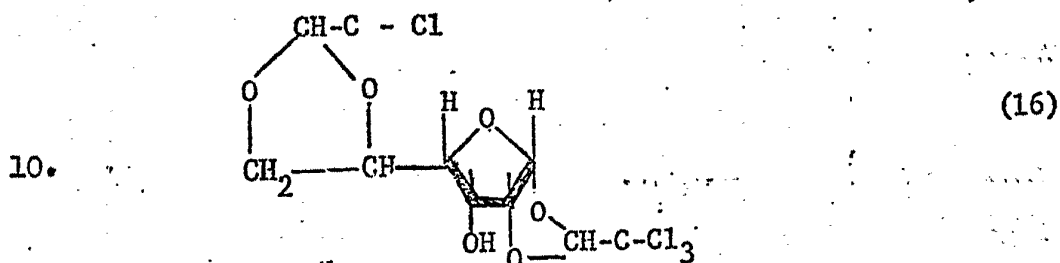
20. Los métodos de trabajo para producir y transformar ulteriormente reveladores a base de hidratos de carbono y aldehídos pueden tomarse, con empleo pertinente de los aldehídos adecuados según este invento, de la literatura.

25. A continuación se exponen las fórmulas de algunos reveladores típicos:

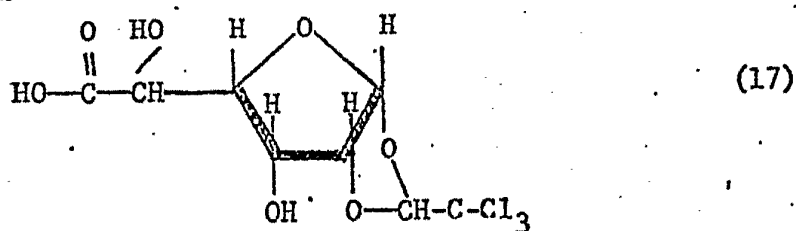
β -tricloroetiliden-d-gluco-furanosa:



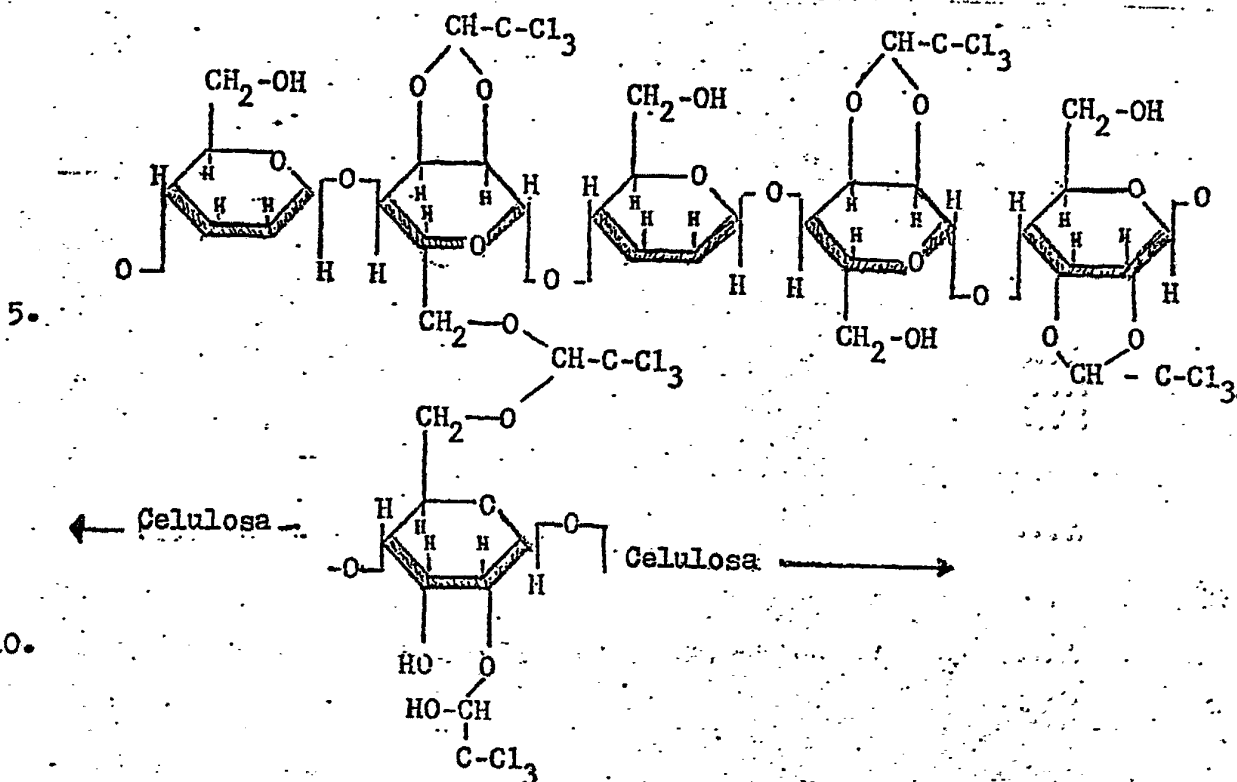
β -(di-tricloroetiliden)-d-gluco-furanosa:



15. El ácido β -d-tricloroetiliden-d-glucónico formado por oxidación con ácido nítrico ($d = 1,2$) o N_2O_5 a partir de la fórmula (15) (tipo de la furanosa):



20. Porciones de cadena de un aceptor a base de aldehído tricloroacético y celulosa:



Los productos de reacción del azúcar con los aldehídos sustituidos negativamente son capaces de ulteriores reacciones con cloruros de ácido, como el cloruro de acetilo, y sales metálicas, como por ejemplo el cloruro de zinc, o de oxidación con ácido nítrico o N_2O_5 . Así, la α -cloroalosa forma con el cloruro de zinc y el cloruro de acetilo un compuesto fundente a $145^\circ C$, y la β -cloroalosa un compuesto fundente a $106^\circ C$, que asimismo son eficaces como reveladores.

Para el uso técnico como reveladores pueden emplearse igualmente los productos mixtos α - y β -glucosídicos de la reacción de azúcares y aldehídos. También

5. estos productos mixtos suelen ser plenamente suficientes para el uso técnico, por lo que puede omitirse la separación. Pero asimismo puede ser conveniente proceder a la purificación, para beneficiarse de sus diferencias en el punto de fusión y también en el comportamiento de la solución.

10. Los reveladores empleados según este invento tienen normalmente las propiedades destacadas siguientes, que los hacen muy aptos para las estratificaciones o las embuticiones sobre materiales de soporte o en materiales de soporte:

- 15. - estabilidad frente a la oxidación por obra del oxígeno del aire,
- estabilidad frente a los ácidos diluidos, a temperaturas $>100^{\circ}$ C,
- los compuestos son estables a lo menos hasta la temperatura del punto de fusión, y en parte destilables, incluso en vacío, sin descomponerse,
- son prácticamente incoloros,
- 20. - son prácticamente inodoros a la temperatura del ambiente,
- permiten producir reveladores insolubles en agua o poco solubles en agua, por lo tanto tienen buena aptitud para masas de revestimiento acuosas de preparación sencilla,
- 25. - permiten producir reveladores solubles en los disolventes usuales, para la incorporación a

láminas, capas de barniz, capas adhesivas o capas infusibles,

- 5. - tienen estabilidad frente a la migración, a causa del tamaño molecular; por tanto, gran inercia frente a la reacción prematura,
- tienen afinidad para el almidón y la celulosa; por tanto, son combinables con la pasta de papel y para la producción de capas de revelador en la máquina papelera,
- 10. - sirven para la producción de láminas o capas autoportantes hechas de reacción con aldehídos sustituidos negativamente: ácidos glicólicos de celulosa, ácidos poliurónicos, celulosas alquílicas o benzoílicas, almidones alquílicos o benzoílicos, ésteres de celulosa, productos de alquilación de la celulosa o del almidón o de sus sales solubles cuando éstas contienen agrupaciones ácidas,
- 15. - formación espontánea, asombrosamente estable y prácticamente no palideciente, de colorante con los cromógenos,
- 20. - formación de tinciones resistentes a la humedad, que a diferencia de las hechas a base de matizadores y cromógenos no pierden el color al ser mojadas con agua.
- 25.

Los reveladores utilizables según este invento, hechos a base de hidratos de carbono y aldehídos subs-

tituidos negativamente, se acomodan a múltiples formas de empleo. Por medio de la variación de las condiciones de reacción y valiéndose de métodos de separación es posible obtener, por ejemplo a base de glucosa y aldehído tricloroacético, compuestos de diferente solubilidad y diferente comportamiento en la fusión.

5. La reacción de la glucosa con el hidrato de cloral conduce a una mezcla de α - y β -monocloralosa y dicloralosas, la cual tiene ya excelente capacidad como revelador. Esta mezcla se reblandece alrededor de los 85° C. De ella pueden aislarse por simples métodos de separación la α -d-cloralosa, de punto de fusión 182° C, y la β -d-cloralosa, de punto de fusión 228° C. Mediante reacción de 1 mol de glucosa con 2 moles de hidrato de cloral en exceso y ácido sulfúrico se obtienen dicloralglucosas. Estas presentan un punto de fusión que supera los 135° C. Como cantidad principal se obtiene por recristalización una dicloralglucosa con punto de fusión de 268° C. Si por ejemplo se hace reaccionar β -3,5,6-trimetilglucosa con cloral y ácido sulfúrico, se origina la β -3,5,6-trimetilglucocloralosa, de punto de fusión 120° C. Por reacción de β -cloralosa con anhídrido acético y piridina se obtiene una triacetil- β -glucocloralosa con punto de fusión de 108° C.

25. De éstos compuestos, la α -cloralosa es poco soluble en agua, pero en cambio se disuelve bien

5. en alcohol y en éter. Las dicloralosas son completamente insolubles en agua, mientras que los productos de acetilación y de metilación tienen muy buena solubilidad en los disolventes orgánicos, incluso en los hidrocarburos. Todos los compuestos que aquí se han reseñado son reveladores eficaces.

10. Por otra parte es posible formar capas o inclusiones que contengan juntos los cromógenos de color diferente. Para ello se producen a partir de estos últimos y los reveladores coordinados al potencial de energía respecto al desencadenamiento de la reacción partículas envueltas conjuntamente y se emplea su mezcla.

15. Para las microcápsulas producidas mediante polimerización de emulsión, que son obtenibles por ejemplo a partir de derivados de ácido acrílico, la adaptación de las cápsulas a la finalidad de empleo se realiza mediante polimerización mixta y/o variación de los derivados de ácido acrílico o metacrílico, por
20. ésteres, nitrilos, amidas o sales. Las medidas anteriores pueden usarse también para la producción de capas individuales y monocromas. Es posible emplear además otros ligantes solubles, o respectivamente precipitables como geles, lo mismo que dispersiones
25. de plásticos, para la producción de las envolturas o las capas. A las capas pueden añadirse por otra parte también colorantes, aclaradores ópticos, harina de madera, almidones, estabilizadores del pH, bactericidas y asimismo humectantes.

- Para formas de aplicación especiales, sobre todo para la inclusión en sustancias estructurales o substratos, puede ser conveniente aportar en forma monómera los aldehídos de las fórmulas (1) a (8) y los compuestos hidroxílicos y convertirlos después, por métodos conocidos, en sus homopolimerizados o polimerizados mixtos parciales y hacerlos reaccionar con compuestos portadores de grupos hidroxílicos. Estos compuestos son normalmente materias sólidas con tensión de vapor menor que la de los monómeros y con mucha menor tendencia a la migración. Además, se los puede envolver con recursos más sencillos, menos complicados que los de la fabricación de microcápsulas. Si la sustancia del substrato de formación estructural es ácido silícico polímero, después de la reacción con los compuestos reactivos se origina un colorante muy brillante. La intensidad del color y el brillo adquieren todavía más realce, y se forman colorantes resistentes al agua, si las sustancias estructurales contienen sales hechas con metales formadores de quelatos. Son muy valiosos los metales pesados que forman quelatos, como el zinc y el cobre, pero también lo son el bario, el calcio y el aluminio, lo mismo que la plata. Las sustancias estructurales no se limitan solamente a los retículos inorgánicos o a las materias amorfas. También pueden hallar empleo polímeros orgánicos, como la celulosa.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Por otra parte, es posible producir los acetales por medio de la reacción con epóxidos de los aldehídos sustituidos negativamente. Se obtienen así, de modo sumamente sencillo y con gran rendimiento, los acetales completos o éteres cíclicos, si se actúa con presión. Por otro lado, los acetales completos son asequibles también con los compuestos polímeros por medio de éteres α -halogenados, obtenibles en forma de acilales a partir de cloruros de ácido carboxílico y aldehídos, pero también por postcloruración de éteres, eventualmente polímeros. Los acetales completos se obtienen a partir de los α -halogenacetales anteriores mediante reacción con alcoholes o respectivamente con alcoholatos metálicos, con eliminación del halógeno. Sin embargo, es también un método factible para la fabricación de los reveladores de este invento la transacetalización.
- Otro método para la fabricación de reveladores, de preferencia altopolímeros, consist en hacer reaccionar haluros polimerizables de ácidos carboxílicos insaturados, como por ejemplo el cloruro de ácido acrílico, el cloruro de ácido metacrílico o el cloruro de ácido 2,3-dicloroacrílico, con aldehídos que estén sustituidos negativamente, para formar α -halogenacilales o éteres α -halogenados.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

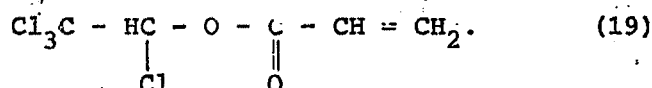
Se cambia luego el átomo de halógeno por el radical etéreo de un compuesto que contenga grupos hidroxílicos, en presencia de metal alcalino. El acilal completo que se forma se somete a continuación a la polimerización.

5.

Como ejemplo cabe aducir el cuadro formalístico siguiente:

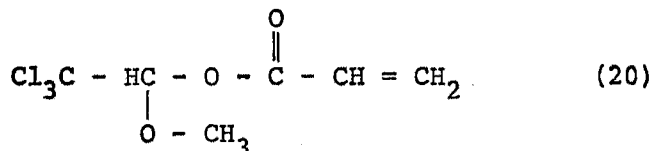
Se añade cloral a cloruro de ácido acrílico, para formar

10.



Se convierte este compuesto, por ejemplo con metilato sódico en frío, en el éter acilálico de la fórmula

15.



20.

y luego se polimeriza por el método conocido para la polimerización del ácido acrílico.

25.

Los plásticos polímeros de esta índole son aptos como reveladores para la formación de colorante.

En general se demostrado favorable para acelerar la formación de colorante la adición de sales

metálicas. Estas se emplean de preferencia junto con los reveladores. Como metales para estas sales son especialmente apropiados los de los elementos de transición ya indicados al tratar de las arcillas, así como los metales pesados; pero también resultan utilizables el bario, el magnesio o el aluminio en forma de sus sales orgánicas o inorgánicas.

En el curso de los trabajos experimentales se ha averiguado que la formación de colorante, especialmente en la reproducción de detalles finos, se desarrolla en esencia tan sólo como reacción superficial entre las partículas de revelador y los productos precursores de colorante formadores del color. En consecuencia se ha demostrado ser ventajoso, para limitar la cantidad de revelador incorporada a las capas reactivas, depositarla en capas superficiales delgadas sobre sustancias de soporte. Estas partículas, o gránulos, envueltas con material revelador desempeñan casi la misma misión que las mismas cantidades de material revelador puro. Si la formación de colorante no es del todo suficiente, las partículas envueltas con revelador pueden ser combinadas con un revelador que presente, eventualmente, otras características cromógenas. El envolvimiento se realiza, por ejemplo, precipitando el revelador, disuelto, en una suspensión del material

de soporte en la fase líquida de la cual el revelador y el soporte sean insolubles. Además, los reveladores disueltos pueden someterse con partículas sólidas de sustrato al secamiento conjunto por aspersion, lo que da

5. materias pulverulentas. También es fácil precipitar sobre pigmentos básicos reveladores con grupos ácidos. Los reveladores con grupos de aldehído libres actúan sobre la albúmina o las partículas de gelatina y forman así una capa superficial que es activa como revelador.

10. Estos reveladores tienen excelente aptitud para formar colorantes o tinciones con los cromógenos conocidos. Los cromógenos proceden de las clases de los espiranos, los colorantes trifenilmetánicos, los polimetánicos, los ftalídicos, los crománicos, los flucrá-

15. nicos y los polimínicos. Cromógenos muy apropiados son, por ejemplo, el 2-fenil-3-metil-6-dietilaminofluorano, la lactona de violeta cristal, el azul de benzoil-leucometileno, el 6-dietilamino-3-metil-2-clorofluorano, el 6-dietilamino-2-dibencilamino-4-metilfluorano y la ro-

20. damino-B-lactama.

Naturalmente, las diversas formas de aplicación exigen una conformación especial de la inclusión, el envolvimiento, la separación o la formación de capas separadas sobre los soportes o dentro de ellos. Recursos

25. de este tipo son familiares a los expertos. La elección de solubilizantes apropiados, como por ejemplo para conseguir que la reacción tenga curso más rápido o más completo en el empleo de calor, es asimismo conocida o averiguable por simple comprobación en ensayos en serie.

- Como ya se ha indicado, mediante reacción de cloral con celulosa, por ejemplo, se logra formar reveladores macromoleculares. Si para la reacción se emplea celulosa para papel en forma ya molida, se obtienen reveladores que son semejantes a las celulosas para papel en las propiedades físicas y que tienen marcada capacidad para la formación de hojas. De ellos, solos o en combinación con materias primas tradicionales para el papel, se pueden producir en la máquina papelera hojas con propiedades de revelador. Los reveladores empleados según este invento, por ejemplo almidón y derivados de celulosa con propiedades aceptoras, pueden asimismo aplicarse en la estación de postencolado de una máquina papelera a papel ya formado. También es posible doblar con un papel de soporte una cinta delgada de papel hecho de celulosas con propiedades aceptoras.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los reveladores utilizables según este invento pueden acomodarse a numerosas formas de aplicación, como materiales de calco o de registro para inscriptores de líquido, por ejemplo para billetes de avión, hojas de pedido, albaranes de entrega, etc.
- 20.

Formulaciones de preparación

A.

Se disuelven

25. 178,0 g de 1,3-dicloro-2-clorometil-propanol-2
(1 mol) en

300,0 cc de tolueno
y se añaden a la solución

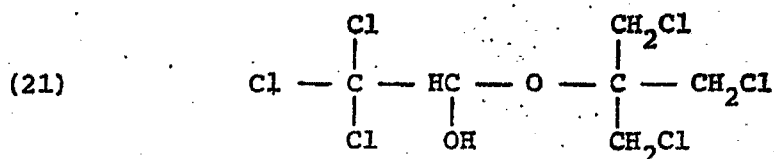
2,5 g de ácido p-toluensulfónico y
222,0 g de cloral anhidro (1,5 moles).

5. Se deja reposar la solución durante cuatro horas a la temperatura del ambiente y luego, en ebullición en reflujo y con ayuda de un separador de agua, se separa el agua que hierve azeotrópicamente con el tolueno. Pasan así en la primera hora 11,7 g (0,65 moles) del agua que se segrega; luego la segregación de agua se hace perceptiblemente más lenta. Después de 14 horas de ebullición queda segregado un total de 14,04 g (0,78 moles) de agua. Se interrumpe entonces la reacción.

15. En vacío de bomba se separan por destilación el tolueno y las porciones restantes de cloral y de 1,3-dicloro-2-clorometil-propanol-2. El residuo se recoge con cloroformo; se filtra en carbón y a continuación se expulsa el cloroformo en vacío.

20. Quedan 234 g de una masa cristalina acicular. Después de purificado por sublimación, el compuesto funde a 65° C. Este compuesto se identifica como semiacetal del cloral con triclorometilcarbinol de la fórmula

25.



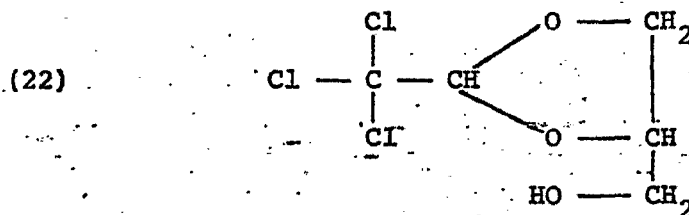
Si se pone en contacto este compuesto con una solución al 5 % de lactona de violeta cristal en cloroparafina 60, que contiene 60 % en peso de cloro, se origina una coloración azul intensa.

5.

B.

Por el método de Ross & Payne, Journal Am. Chem. Soc. 45, 2363 ff (1923) se prepara a partir de glicerina anhidra y cloral el 2-triclorometil-1,3-dioxalon-4-carbinol con rendimiento del 48 %:

10.



15.

Este líquido, muy viscoso, se purifica por destilación en vacío.

20.

El triclorometil-1,3-dioxalon-4-carbinol se extiende sobre papel de celulosa y se pone en contacto con una solución al 5 % en peso de 3,3-bis-(1'-etil-2'-metilindol-3'-il)-4,5,6,7-tetracloroftalida disuelta en cloroparafina 60 y aceite mineral de punto de ebullición >230° C. Se origina una coloración roja intensa.

C.

25.

Preparación de: gluco-di-cloralosas isómeras; β-glucocloralosa y α-cloralosa

En un recipiente de pared doble refrigera-
ble por salmuera, hecho de acero y de 2000 cc de
capacidad y que está provisto de agitador doble en
contrasentido, se mezclan entre sí de manera que no
5. se produzca ninguna separación de fases:

300 g de hidrato de cloral y

750 g de ácido sulfúrico, monohidrato (1,84),

a temperatura de 8 a 10° C. Se añaden

10. 200 g de glucosa anhidra y se agita a 10° C
durante 4 horas la masa espesa. Luego se
enfria hasta 6° C y se la deja madurar
por sí sola durante 24 horas. La masa
experimenta así un ligero cambio de co-
lor, volviéndose rojiza.

15. En un recipiente con cabezal de cuchillas giratorio
se introducen

2 kg de hielo molido y

2 kg de agua y se añade en porciones, con des-
menuzamiento, la masa ya preparada. Del

20. precipitado blanco que se deposita en el
fondo se decanta la parte principal de la
solución, se vuelve a suspender en 0,5 kg
de agua y se filtra a continuación. Se
guardan las aguas madres I.

25. El residuo del filtro se suspende en 0,5
kg de agua y se añade hidróxido sódico sólido, en pe-
queñas porciones, hasta pH de 8-9. Se separan por fil-

tracción las lavazas, se suspende el residuo dos veces en 0,5 kg de agua, se filtra y se lava con agua la torta del filtro para eximirla de clorál y de sulfato sódico. El residuo está constituido por

5. Dicloralosas isómeras. De ellas se obtienen 116 g, que sin más purificación son utilizables como revelador. Punto de fusión: 224° C después de recristalización a partir de etanol.
- 10.

Aislamiento de la β -glucocloralosa

15. Se trasladan a un matraz redondo de 5 litros las aguas madres I sulfúricas y se las hierve. A 80° C la solución se vuelve turbia y empieza la precipitación de β -glucocloralosa. Se deja enfriar despacio la solución, con lo que la β -glucocloralosa cristaliza. Rendimiento: 50 g. La fracción cristalina de punto de fusión 228° C, obtenida a partir de etanol, está constituida por β -glucocloralosa.

20. Aislamiento de la α -glucocloralosa

25. Después del aislamiento de la β -glucocloralosa se neutralizan con precaución las aguas madres hasta 5,5 y se las concentra hasta 1/4 - 1/5 del volumen original en el evaporador de vacío. Se segrega α -glucocloralosa, que está impurificada por Na_2SO_4 . Se filtra el precipitado y se le lava sobre el filtro

con pequeñas porciones de agua. La torta del filtro puede ser ya empleada como revelador. Rendimiento: 75 g, en seco.

5. Para purificar la torta del filtro se la disuelve en etanol caliente y se filtra en caliente. Se añade luego agua suficiente para que el contenido de etanol sea del 40 % aproximadamente y se enfría la solución hasta 0° C. Después de reposo prolongado cristaliza α -glucocloralosa. Punto de fusión: 182° C.

10. Sobre hojas de papel separadas se extienden respectivas suspensiones acuosas de las dicloralosas isómeras, de la β -glucocloralosa y de la α -glucocloralosa procediendo de modo que resulte un peso de materia seca de 2 g/m² aproximadamente. Si luego se salpican con una solución al 5 % en peso de lactona de violeta cristal en cloroparafina 60, que contiene 60 % en peso de cloro, se origina un color azul intenso en la zona de contacto.

15. D. Se seca a 60° C, en vacío, hasta un contenido de agua del 2 %, celulosa de abeto sulfítica que ha sido molida en una refinadora hasta una longitud de fibras que es la media para el papel fino.

20. En un matraz redondo con refrigerador de reflujo se introduce con sacudimiento frecuente en 25. 165,3 g (1 mol) de la celulosa secada y molida

cloruro de hidrógeno hasta que se han absorbido 3 g de él. Se añaden entonces 295,0 g de cloral anhidro, se remueve varias veces toda la masa pastosa y se la deja encerrada a 10° C por 6 horas. A continuación se añaden

5. 2,0 g de ácido p-toluensulfónico y se calienta en reflujo durante 2 a 3 horas, con lo que aparece un ligero cambio de color al rojo amarillento. Se enfría la mezcla y se la deja reposar a 12° C por 14 horas.

10. En un filtro de cristal se exime del cloral sobrante la masa pastosa, parecida a celulosa, se la agita en frío dos veces en 2 litros de metanol acuoso al 50 % en peso y se filtra inmediatamente. Se vierte la masa en 3 litros de agua, se la desfibra mecánicamente y al mismo tiempo se ajusta a pH 5,5-6 con lejía al 50 % de sosa cáustica.

15. El producto de la reacción se lava luego en el filtro dos veces con 500 cc cada vez de agua caliente a 40° C y se seca en el secador de vacío. Contiene alrededor de 6 % de agua. Rendimiento: 269 g.

20. El contenido de cloro se establece analíticamente en el 32,5 %, lo que corresponde a un grado de transformación de 0,8 aproximadamente.

25. Si el revelador de tipo celulósico se pone en contacto con una solución al 5 % en peso de

lactona de violeta cristal en cloroparafina de 60 % de cloro y un aceite mineral, se origina una coloración azul.

E.

5. Con el dispositivo de ensayo del Ejemplo 3 se introducen, agitando,
- 182 g de d-sorbita (1 mol) en una mezcla, enfriada hasta 8° C, de
- 368 g de cloral (2,5 moles) y
10. 970 g de ácido sulfúrico $d = 1,84$.

La mezcla, que se mantiene incolora, se mezcla intensamente a 8 - 10° C durante 6 horas y luego se deja reposar durante 24 horas a la misma temperatura. Se forma una masa pastosa difícil de remover.

15. Al final de la reacción se la introduce en 5 litros de agua de hielo, despacio y con agitación para evitar que se formen grumos. El producto pegajoso que se flocula, y que se apelmaza con facilidad,
20. es separado del agua de precipitación, fuertemente ácida.

- Se recubre con 3 litros de agua a 20° C el producto bruto de la reacción, se le desfibra y se neutraliza hasta pH 5 con hidróxido sódico. Se separan inmediatamente las lavazas y se repite la
25. operación hasta que el pH se mantiene constante en 5.

Se recubre con agua el producto de la reacción y se le deja reposar durante 10 horas. La masa se transforma entonces en agregados de cristal que son fáciles de desmenuzar. Se separa el agua por filtración y se lava varias veces con agua en el filtro de succión.

5. Secando al aire y luego en el secador, se obtienen 192 g = 64 % de tricloroetilen-sorbita (sorbocloralosa) en forma de agregados de cristal higroscópicos, que con el reposo al aire se vuelven plásticos y funden a 70° C con reblandecimiento.

10. Reprecipitando de metanol acuoso se halla un contenido de cloro del 36,5 %. La d-sorbocloralosa es poco soluble en agua y de muy buena solubilidad en los alcoholes inferiores. Si se pone en contacto d-sorbocloralosa con lactona de violeta cristal, se forma espontáneamente un colorante azul intenso y brillante.

F.

20. Para preparar di-triclorometilen-eritrita se disuelven a la temperatura del ambiente

124 g de eritrita en

450 g de ácido sulfúrico al 65 % en peso.

y se añaden

25. 360 g de hidrato de cloral.

Se agita la solución intensamente. Al cabo de poco tiempo la masa se solidifica en una masa cristalina, que se deja reposar a 35° C por tres horas.

5. En un filtro de succión de frita de vidrio se separan los cristales y se los lava con 300 cc de agua. Se vierten las aguas madres en 5 litros de agua, lo que precipita una segunda fracción. Se decanta la mayor parte de las aguas madres, se desechan éstas, se separa por filtración el precipitado y se junta 10. éste con la primera fracción.

Luego se lava cuidadosamente para quitar el ácido y se recrystaliza de etanol acuoso la dicloraleritrita. Rendimiento: 78 %.

15. Si se pone en contacto dicloraleritrita cristalina con una solución de lactona de violeta cristal, surge una coloración intensa, de un azul profundo. Esta coloración se obtiene también por fusión conjunta de dicloraleritrita con lactona de violeta cristal.

20.

Ejemplo 1

En un formador de hojas para laboratorio tal como los que son corrientes en la industria de fabricación de papel se forma una hoja de unos 35 a 40 g/m² a partir de una mezcla molida de 50 % en peso de 25. celulosa sulfítica de coníferas, 30. % en peso de celulosa sulfática de coníferas y 20 % en peso de celulosa

de fronda y con un encolado hecho de resina Staybalite y sulfato de aluminio.

5. En una preparación aparte, se produce una pasta de papel al 1,5 % que está constituida, con referencia a la materia seca, por 80 % en peso del producto de reacción, descrito en la Formulación D, de celulosa y cloral y por 20 % en peso de celulosa Kraft de fibra larga, molida. La celulosa Kraft se añade para aumentar la longitud media de las fibras. Esta
10. preparación se aplica a la hoja de soporte formada antes, todavía húmeda, procediendo de modo que se origine una capa cobertora de 10 a 15 g/m². Las hojas de ensayo así obtenidas se pueden formar también en una máquina papelera con doble caja de entrada que
15. esté provista de un tamiz redondo o de un desagüe superficial.

20. Las hojas preparadas en el formador tienen, después de ser secadas y eventualmente satinadas, un peso superficial común entre 45 y 50 g/m², para una humedad del 6 %. Son escribibles con tinta y con tinta china.

25. Si se humedece esta hoja con una solución al 5 % en peso de lactona de violeta cristal en cloroparafina de 60 % de cloro, surge una coloración azul profunda sobre la cara superior de la hoja, que es la que contiene el producto de reacción.

Se aumenta la actividad para la formación rápida del color y se mejora la calidad del papel si

5. se encola la hoja combinada, en la cara que lleva el producto de reacción, con una dispersión acuosa finamente dividida que contenga 10 % en peso de sorbocloralosa. Para ello es apta la prensa encoladora de una máquina papelerera o un dispositivo para extensión. A causa de las propiedades ligeramente higroscópicas de la sorbocloralosa, que se prepara de acuerdo con la Formulación E, es conveniente para los papeles de fibra larga reducir el contenido de agua en 1 a 2 % antes de aplicar la solución.

10. Si las celulosas que se han descrito al principio se muelen viscosamente para la formación de la primera hoja y para desagüe más rápido se añade alrededor del 13 % en peso de linter molido a la pasta de papel depositada a 70° C en el tamiz, se obtiene un papel aceptor muy transparente, al que el encolado ulterior con sorbocloralosa imparte propiedades de flexibilidad semejantes a las que se obtienen con la sorbita.

20. Ejemplo 2

disuelven en

1 kg de metanol

150 g de d-sorbocloralosa, producida de acuerdo con la Formulación E, y se añaden a esta solución

25. 25 g de ácido silícico finamente disperso y
10 g de cloruro de zinc.

Sobre 1 m² de un papel de celulosa que pesa 60 g/m² se extienden, con gran velocidad de la cinta, 15 g de la preparación anterior y se seca inmediatamente para evitar que tenga tiempo de hundirse en la pasta de papel.

5.

La capa tomadora para calcos así preparada se junta con la capa dadora de un papel para calcos corriente en el comercio que contiene, disueltos en microcápsulas, colorantes reactivos como, por ejemplo, violeta cristal y azul de benzoil-leucometileno. Después de escribir se origina una copia azul o negra bien legible.

10.

La escritura no empalidece al ser humedecida con agua. La sorbocloralosa posee además buenas propiedades ligantes sobre las superficies de papel, por lo que huelga la adición de agentes ligantes.

15.

Las capas de revelador son escribibles e imprimibles.

Ejemplo 3

20.

En un recipiente agitador se disuelven en caliente

45 g de las dicloralosas isómeras obtenidas según la Formulación C en

80 cc de piridina y

25.

120 cc de anhídrido acético

y se traslada la solución a una autoclave de vidrio.

Se calienta la solución a 110° C (temperatura del baño)

durante 24 horas y luego se la deja enfriar.

5. Se vierte la masa oleosa, de color pardo amarillo, en 3 litros de agua, se la dispersa vigorosamente y se exime de las lavazas el residuo pesado y oleoso. Después de tres lavados, se toma el aceite en cloroformo, se sacude varias veces con agua y se aclara por adición de carbón activado. Luego se evapora la solución hasta consistencia de jarabe, se la disuelve en caliente en etanol, se trata con carbón activado, se filtra y se concentra en vacío. Se precipita una masa viscosa, que sólo confusamente muestra cristales en la superficie. Después de expulsar los restos de disolvente, la masa se reblandece alrededor de los 80° C y está límpidamente fundida a 110° C. Tiene buena solubilidad en acetato de etilo, metiletilcetona y cloroformo y manifiesta excelente capacidad de adherencia a los papeles.
- 10.
- 15.

20. Procediendo como en el Ejemplo 2 con empleo de acetato de etilo o bencina de punto de ebullición 125 a 140° C como disolvente, pueden producirse capas tomadoras para fines de calco que reaccionan dando color intenso. La mono-acetil-dicloralosa isómera es igualmente apta para la incorporación a colores para offset, flexo, imprenta o huecograbado. Con ella pueden producirse
25. capas tomadoras en la impresión de reserva.

Ejemplo 4

En una solución de 12 g de gelatina de corteza de cerdo en 88 g de agua a 50° C se emulsiona

una solución de 3 g de lactona de violeta cristal en 97 g de terfenilo parcialmente hidrogenado. Se añade luego una solución de 12 g de goma arábica en 88 g de agua a 50° C y a continuación se agregan 200 cc de agua a 50° C. La emulsión resultante se vierte en 600 g de agua de hielo y se enfría, lo que hace que actúe la coacervación. Con la suspensión de microcápsulas así obtenida se reviste una hoja de papel, que luego se seca. Se reviste con un revelador una segunda hoja de papel procediendo tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 y se colocan una sobre otra, con los revestimientos contiguos, la primera hoja y el papel revestido de revelador.

Al escribir a mano o a máquina sobre la primera hoja se ejerce presión y esto hace que en la hoja revestida de revelador aparezca una copia de un azul intenso.

Se utilizan como aceptores en este ejemplo, con resultado comparable, los productos de reacción compuestos según las Formulaciones A hasta F o los aldehídos o sus hidratos conformes a la Tabla I, o también los productos de reacción según la Tabla II.

- . -

N O T A

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

1. Procedimiento para la obtención de inscripciones o registros, caracterizado porque comprende formar previamente una masa sensible a la presión, constituida por un cromógeno, un mono- o pol-aldehído substituido electronegativamente y/o su producto de reacción con un compuesto orgánicos portador de grupos hidroxílicos o preproductos de éste, en calidad de revelador, eventualmente combinado a su vez con sustancias estructurales y opcionalmente con sales metálicas formadoras de quelato de los elementos de transición y, eventualmente, con un ligante; extender a continuación sobre un substrato la masa sensible a la presión, previamente obtenida y secarse; efectuarse luego la inscripción encima de la aplicación seca con un utensilio caliente de presión o escritura y, finalmente, fijarse la inscripción por enfriamiento a la temperatura ambiente.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la citada inscripción se realiza por la acción del citado mono- o poli-aldehído, como revelador, que contiene a lo menos un substituyente electronegativo con un grupo, a lo menos, de aldehído en interacción electrómera, y que corresponde a la fórmula



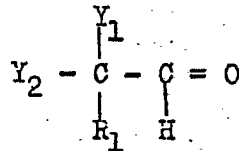
en la que

- Q representa un radical de una de las fórmulas R, M, M-(R)_n, R-M-(R)_n, M-R-M o M-R-M-(R)_n, donde R significa un radical alifático, saturado o insaturado, eventualmente sustituido y M significa un radical aromático, aromático-cicloalifático, aromático-heterocíclico o heterocíclico con propiedades aromáticas,
5. Y representa un sustituyente fuertemente electronegativo,
10. Z representa hidrógeno o un grupo ácido y m y n representan cada uno un número entero por valor de 1 a 6,

15. y en que preferentemente el sustituyente electronegativo del aldehído e Y son cada uno halógeno.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el citado aldehído revelador corresponde más especialmente a la fórmula

20.



en la que

25. Y₁ significa hidrógeno o halógeno,

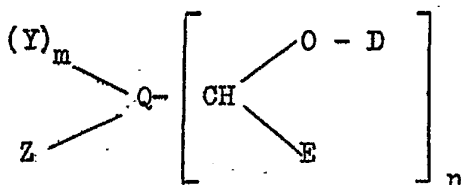
Y₂ significa halógeno y
 R₁ significa halógeno, carboxilo, alquilo con
 1 a 3 átomos de carbono, haloalquilo con 1
 a 3 átomos de carbono, fenilo, bencilo o
 halobencilo.

5.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que cuando la masa sensible a la presión contiene como revelador para el cromógeno un producto de reacción del aldehído con un compuesto orgánico de hidroxilo, un epóxido, un haluro de ácido carboxílico y/o un anhídrido dicarboxílico, este producto de reacción corresponde preferentemente a la fórmula

10.

15.



en la que:

Q, Y, Z, m y n

20.

tienen el mismo significado que en la reivindicación 2,

D significa hidrógeno o un radical alifático, eventualmente substituído, y

25.

E significa un radical alifático ligado por medio de oxígeno a -CH y eventualmente substituído o halógeno,

aunque D y E, siempre que constituyan un radical alifático, eventualmente substituído, están unidos por medio de un puente de éter

o de éstar a $-CH$, si bien S y E pueden también estar unidos entre sí directamente, y se forman por reacción de cloral con glicerina, eritrita, sorbita, glucosa o 1,3-dicloro-2-clorometil-propanol-2 y eventualmente por acetilación consecutiva.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado en que las sustancias estructurales con las que se combina el revelador en la masa sensible a la presión, antes de su aplicación al substrato, se seleccionan entre silicatos, ácidos silícicos, celulosa, pigmentos e arcillas.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en calidad de cromógeno para realizar la inscripción se seleccionan espiranos, fluoranos, compuestos trifenilmetánicos, flavonas, cromanos, compuestos polimetánicos o ftalidas como cromógenos.

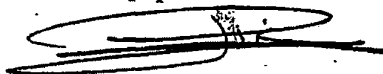
7. Procedimiento para la obtención de inscripciones o registros.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 58 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 de Mayo de 1978
p.a.

JAIME ISERN

P. P.



Firmado: JESUS PICAZO