

IN.-



ESPAÑA

Concedida esta patente de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(16) ES

(11) NUMERO	480.510/0
(12) FECHA DE PRESENTACION	11.5.1.979

(17) A1

PATENTE DE INVENCION

(18) PRIORIDADES: (19) NUMERO	(20) FECHA	(21) PAIS
56214/78	12.5.1.978	Japón
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G07C 65/12 // G03C 7/34	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN DERIVADO DE UN ACIDO SALICILICO SUSTITUIDO.		
(71) SOLICITANTE (S)		
FUJI PHOTO FILM CO., LTD.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
No. 210, Nakanuma, Minami Achigara-Shi, Kanagawa - JAPON		
(72) INVENTOR (ES)		
Hajime Kato; Masato Satomura y Kozo Sato		
(73) TITULAR (ES)		
El mismo solicitante		
(74) REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1  
5  
10  
RESUMEN DE LA INVENCION

Un material de registro en el que se emplea como revelador del color un determinado derivado de ácido salicílico, que es el producto de reacción de un estireno dímero, un alquilestireno dímero o los derivados halogenados de éstos, cuyo material presenta mayor resistencia al agua, mantiene la estabilidad y la utilidad, no produce contaminación de color cuando se sumerge en agua y puede presentar su capacidad reveladora de color sin tratamiento especial.

15  
20  
25  
30  
ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la Invención

Esta invención se refiere a un material de registro, especialmente, a un material de registro en el que se emplea un nuevo revelador del color.

2. Descripción de la técnica anterior

Los materiales de registro que utilizan formadores de color esencialmente incoloros, que pueden desarrollar un color al ponerse en contacto con sustancias ácidas (reveladores del color) son muy conocidos. Son ejemplos específicos de estos materiales de registro, por ejemplo, el papel de copia sensible a la presión, el papel de registro sensible al calor, el papel de electrotermo-registro, etc y están descritos con detalle en las patentes estadounidenses núms. 2.712.507, 2.730.456, 2.730.457, 3.418.250, 3.432.327, 3.981.821, 3.993.831, 3.996.156, 3.996.405, 4.000.087, etc. En estos materiales de registro, se utilizan como reveladores del color minerales arcillosos como arcilla ácida, bentonita, caolín o similares; isopropenilfenol dímero; resinas novolak de fenol-formaldehído; resinas novolak procesadas con metales; ácido di-ter-butilsalicílico, etc. Como

1 formador de color, se han empleado compuestos que habitual-  
mente son esencialmente incoloros y contienen en su esquele-  
to estructuras de lactona, lactama, sultona, espiropirano,  
éster, amido o similares, que experimentan apertura del ani-  
5 llo o fisión del enlace por contacto con el revelador del co-  
lor. Son ejemplos específicos de estos formadores de color  
la lactona violeta cristal, el azul de bencil-leucometileno,  
la lactona verde malaquita, la lactama rodamina B, el 1,3,3-  
trimetil-6'-etil-8'-butoxi-indolinobenzo-espiropirano y simi-  
10 lares. Estos formadores de color pueden utilizarse en combi-  
ción, de acuerdo con la aplicación final.

15 Cuando los reveladores de color antes descritos se  
utilizan en un material de registro, este último carece de  
resistencia al agua, presenta poca estabilidad en almacena-  
miento, tiene un punto de fusión elevado y por consiguiente  
se trabaja mal, se produce contaminación de color cuando se  
sumerge en agua, se requiere un tratamiento especial para  
que el revelador del color exhiba totalmente su capacidad  
reveladora y otros inconvenientes. Por ejemplo, cuando se  
20 emplea como revelador del color un derivado de ácido sali-  
cílico como el ácido 3,5-di- $\alpha$ -metilbencilsalicílico o una  
sal metálica del mismo, es sabido que no despliega su total  
capacidad reveladora de color a no ser que se someta a un  
tratamiento de molienda con arena. Un importante objetivo  
25 en este campo es superar estos inconvenientes.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

30 En consecuencia, un objeto principal de esta invención  
es proporcionar un material de registro que presenta gran  
resistencia al agua, gran estabilidad en almacenamiento,  
buena procesabilidad, una contaminación de color notablemen-

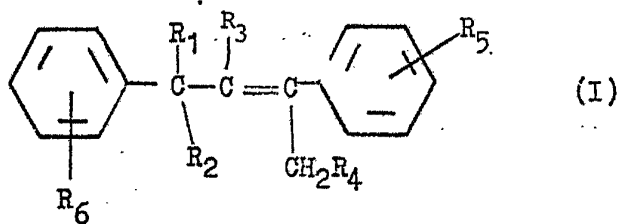
1 te menor cuando se sumerge en agua y que es capaz de exhibir  
toda su capacidad reveladora de color sin tratamientos espe-  
ciales.

5 El objeto descrito se consigue empleando como revela-  
dor del color un producto de reacción de ácido salicílico y  
un estireno dímero, un alquilestireno dímero o los derivados  
halogenados de éstos en el núcleo bencénico del ácido sali-  
cílico.

10 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

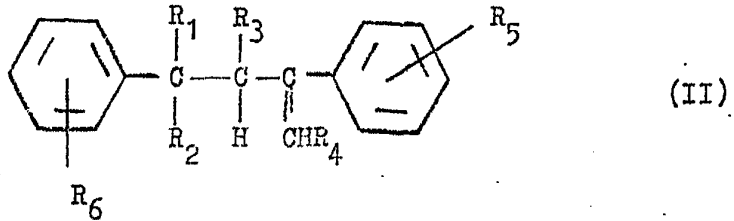
En esta invención, los alquilestirenos preferidos son  
los estirenos donde el núcleo bencénico o por lo menos una  
posición  $\alpha$  está sustituida con un grupo alquilo de 1 a 5  
átomos de carbono aproximadamente (v.g.  $\alpha$ -alquilestirenos  
como  $\alpha$ -metilestireno,  $\alpha$ -etilestireno, etc; viniltolueno y  
15 más especialmente una mezcla de orto-, meta- y para-vinil-  
toluenos; isopropeniltolueno; isopropenilclorobenceno; etil-  
estireno y más especialmente una mezcla de orto-, meta- y  
para-etilestirenos; ter-butilestirenos más especialmente  
una mezcla de orto-, meta- y para-ter-butilestirenos, etc).  
20 Los alquilestirenos antes descritos son especialmente efi-  
caces cuando se emplean en mezcla.

En esta invención, el dímero puede ser representado,  
por ejemplo, por las siguientes fórmulas (I) y (II):



30

1

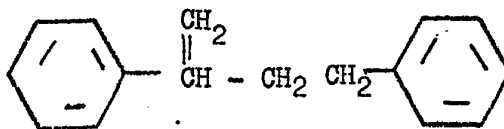
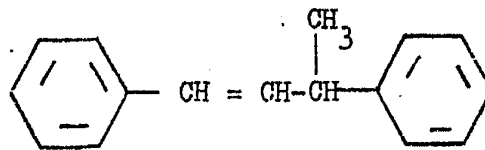


donde  $R_1$  a  $R_4$  representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y  $R_5$  y  $R_6$  representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno. El grupo alquilo puede ser de cadena lineal, ramificada o cíclica y puede contener de 1 a 5 átomos de carbono. El átomo de halógeno puede ser flúor, cloro, bromo o yodo.

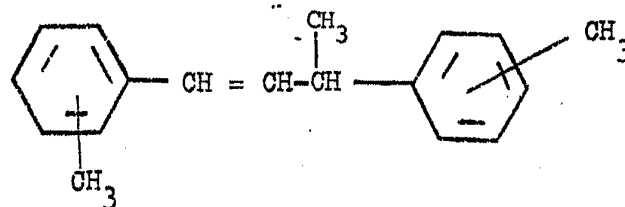
10

A continuación se ilustran ejemplos específicos de estos dímeros. Estos dímeros se incluyen con fines ilustrativos solamente y no se pretende que limiten el alcance de esta invención:

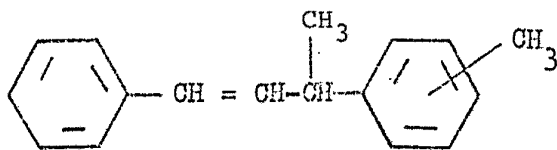
15



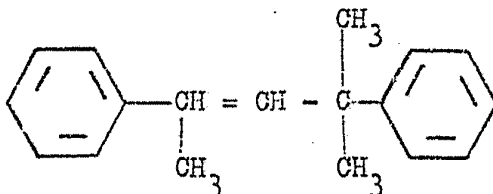
30



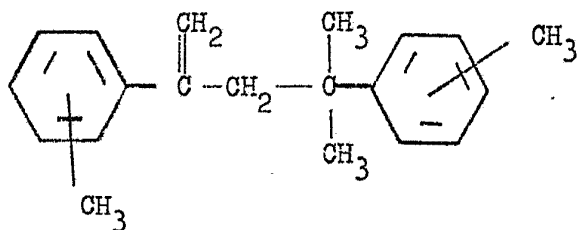
1



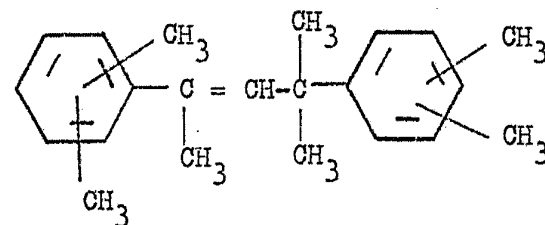
5



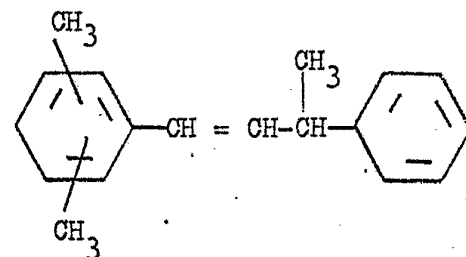
10



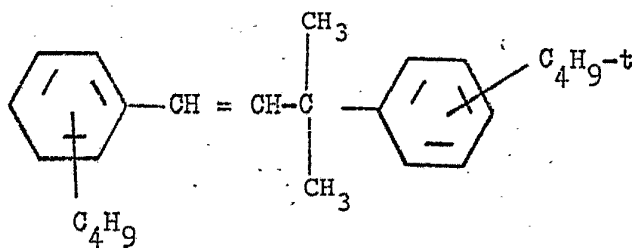
15



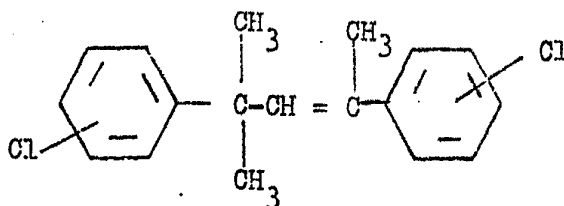
20



25

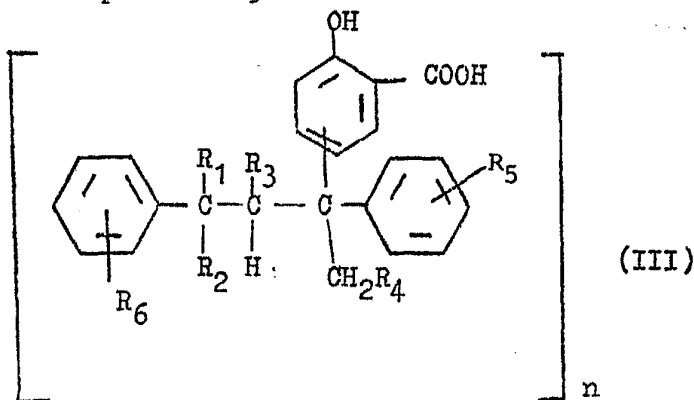


30



Estos dímeros pueden utilizarse en combinación. Algunas veces, los dímeros empleados en esta invención contienen una pequeña cantidad de dímero ciclado como impureza.

10 El ácido salicílico está sustituido con el dímero por lo menos en una de las posiciones 3 o 5. En esta invención, los ejemplos preferidos del producto de reacción de un ácido salicílico y un estireno dímero, un alquilestireno dímero o un estireno o alquilestireno dímero halogenado, pueden ser representados por la siguiente fórmula (III):



25 donde  $R_1$  a  $R_4$  representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo,  $R_5$  y  $R_6$  representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno y  $n$  es 1 o 2. Cuando  $n = 2$ , el ácido salicílico está disustituido, por ejemplo en las posiciones 3 y 5.

Los compuestos que están sustituidos en la posición 5 son de fácil manipulación y útiles.

30 Los derivados de ácido salicílico de esta invención, sustituidos con un estireno dímero o un alquilestireno dímero o un alquilestireno dímero, son mucho más eficaces cuando

1 se utilizan en forma de sal metálica. Son ejemplos específicos  
2 de metales que pueden formar las sales junto con los de-  
3 rivados de ácido salicílico los metales divalentes y triva-  
4 lentes como cinc, aluminio, estaño, bario, calcio, magnesio,  
5 níquel, cobalto, estroncio, etc. Estas sales metálicas tam-  
6 bién pueden utilizarse en combinación. Las sales metálicas  
7 preferibles son las sales blancas y la sal de cinc y es espe-  
8 cialmente preferida la sal de aluminio.

9 Como se ha indicado antes, estos compuestos pueden  
10 emplearse en combinaciones de dos de ellos o más. Por consi-  
11 guiente, la sal metálica utilizada puede contener una mezcla  
12 de derivados de ácidos salicílicos; por ejemplo, tomando el  
13 caso de la sal de cinc, puede ser un compuesto de coordina-  
14 ción en el que el ion cinc coordina con dos derivados de  
15 ácido salicílico idénticos de un primer tipo, un compuesto  
16 en el que el ion cinc coordina con dos derivados de ácido  
17 salicílico idénticos de un segundo tipo, un compuesto de  
18 coordinación en el que el ion cinc coordina con derivados de  
19 ácido salicílico diferentes y similares.

20 Los derivados de ácidos salicílicos sustituidos con  
21 los dímeros determinados aquí ilustrados presentan las si-  
22 guientes ventajas: (i) menor solubilidad en agua en compara-  
23 ción con un ácido salicílico que está sustituido con un al-  
24 quilestireno monómero; (ii) mayor solubilidad en aceite espe-  
25 cialmente en aceites aromáticos; (iii) gran solubilidad en  
26 aceites disolventes de formadores de color y una capacidad  
27 de revelado del color que fácilmente puede ser explotada al  
28 máximo; (iv) mayor velocidad de revelado; (v) mayor estabili-  
29 dad en almacenamiento debido a la dificultad de la hidrólisis  
30 producida por la humedad del aire, entre otras.

1            Para obtener un material de registro que presenta las  
ventajas antes descritas, es de importancia vital el uso de  
5            los derivados de ácidos salicílicos sustituidos con un díme-  
ro de estireno, de alquilestireno o de haloestireno. En el  
caso de un derivado de ácido salicílico sustituido con esti-  
10           reno monómero o similares, el material de registro apenas  
es adecuado para uso práctico debido a la solubilidad del  
revelador del color en agua y a su baja solubilidad en aceite.

            La preparación de los derivados de ácido salicílico de  
esta invención puede llevarse a cabo por los dos métodos si-  
15           guientes: (1) introducir en un fenol un sustituyente aralqui-  
lo, tal como estireno, alquilestireno, haloestireno dímero  
o similares y someter el producto obtenido a una reacción  
de Kolbe-Schmidt y (2) aralquilar el ácido salicílico con el  
20           dímero; entre otros métodos.

            Los dímeros de estireno utilizados en esta invención  
pueden ser dímeros saturados cíclicos o dímeros insaturados  
lineales. El dímero insaturado se sintetiza por dimerización  
de los estirenos en un disolvente no polar como benceno, to-  
25           lueno, etc, empleando como catalizador un ácido fuerte como  
ácido sulfúrico, un ácido sulfónico, ácido perclórico y si-  
milares o dimerizando los estirenos con un catalizador áci-  
do sólido, tal como arcilla activa, a una temperatura compren-  
dida entre la ambiente y 150°C. En muchos casos, pueden agre-  
30           garse agentes que controlan la reacción tales como cetonas,  
aldehidos, ésteres, alcoholes, etc.

            La reacción de adición del estireno dímero y el fenol  
puede llevarse a cabo fácilmente, en presencia o ausencia de  
un disolvente, en presencia de un catalizador ácido como  
35           ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido fosfórico y arcilla

1 activa, a una temperatura comprendida entre la ambiente y  
150°C. Además, el estireno dímero puede agregarse gota a go-  
ta para controlar la formación de subproductos disustituídos.

5 La reacción de Kolbe se lleva a cabo generalmente pro-  
duciendo la sal sódica del fenol a partir de hidróxido sódico,  
destilando azeotrópicamente el agua formada junto con  
tolueno y xileno y después introduciendo el producto de reac-  
ción en un autoclave y haciendo reaccionar a una temperatura  
de 100 a 200°C mientras se introduce ácido carbónico gaseoso  
10 a una presión de 10 a 100 kg/cm<sup>2</sup>. A pequeña escala, se utili-  
za el sencillo método de Marasse, es decir, el método que con-  
siste en hacer reaccionar el fenol con carbonato cálcico anhí-  
dro en ausencia de disolvente o en presencia del disolvente  
dimetilformamida.

15 El revelador del color de esta invención también puede  
emplearse en forma de tinta. Además, cuando los derivados de  
ácido salicílico de esta invención se utilizan en forma de  
sal metálica, el derivado puede ser primero convertido en la  
sal metálica y después aplicado; o bien puede formarse la sal  
20 metálica durante el proceso de recubrimiento-secado del deri-  
vado o bien el derivado puede transformarse en la sal metáli-  
ca poniéndolo en contacto con un metal después de haber rea-  
lizado el registro. Una realización de este último caso in-  
cluye específicamente el proceso de agregar con antelación  
25 la sal metálica de un ácido más débil que el ácido salicíli-  
co a un aceite de cápsulas o a una capa que contiene el for-  
mador de color y hacer que se produzca la formación de la sal  
por transferencia a presión.

30 Los formadores de color capaces de colorear por contacto  
con el revelador de color de esta invención son compuestos

1 que presentan absorción en la región visible después del  
contacto con los ácidos orgánicos. Son ejemplos representa-  
tivos de estos formadores de color los compuestos esencial-  
mente incoloros que contienen en su esqueleto parcial una  
5 estructura de lactona, lactama, sultona, espiropirano, éster  
o amido. Específicamente, podemos citar los compuestos de  
triarilmetano, los compuestos de difenilmetano, los compues-  
tos de xanteno, los compuestos de tiazina, los compuestos  
de espiropirano y similares. Son ejemplos típicos de estos  
10 compuestos la lactona de violeta cristal, el azul de benzoil-  
leucometileno, la lactona de verde malaquita, el azul de p-  
nitrobenzoil-leucometileno, 3,5-dialquilamino-7-dialquilami-  
nofluorano, 3-metil-2,2'-espiro-bis(benzo-f-cromeno), 3,3-  
bis(p-dimetilaminofenil)ftalida, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-  
15 (1,2-dimetilindol-3-il)ftalida, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-  
(2-metilindol-3-il)ftalida, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(2-  
fenilindol-3-il)ftalida, 3,3-bis(1,2-dimetilindol-3-il)-5-  
dimetilaminoftalida, 3,3-bis(1,2-dimetilindol-3-il)-6-dime-  
tilaminoftalida, 3,3-bis(9-etilcarbazol-3-il)-5-dimetilami-  
20 noftalida, 3,3-bis(2-fenilindol-3-il)-5-dimetilaminoftalida,  
3-p-dimetilaminofenil-3-(1-metilpirrol-2-il)-6-dimetilamino-  
ftalida, éter bencílico de 4,4'-bis-dimetilaminobenzohidri-  
na, N-halofenil-leuco-Auramina, N-2,4,5-triclorofenil-leuco-  
25 Auramina, anilinolactama de Rodamina B, (p-nitroanilino)lac-  
tama de Rodamina B, (p-cloroanilino)lactama de Rodamina B,  
3-dimetilamino-6-metoxifluorano, 3-dietilamino-7-metoxifluo-  
rano, 3-dietilamino-7-cloro-6-metilfluorano, 3-dietilamino-  
6-metil-7-anilinofluorano, 3-dietilamino-7-(acetilmetilami-  
no)fluorano, 3-dietilamino-7-(dibencilamino)fluorano, 3-di-  
30 etilamino-7-(metilbencilamino)fluorano, 3-dietilamino-7-(cl-

1 roetilmetilamino) fluorano, 3-dietilamino-7-(dietilamino) fluo-  
rano, 3-metil-espiro-dinaftopirano, 3-etil-espiro-dinaftopi-  
5 rano, 3,3'-dicloro-espiro-dinaftopirano, 3-bencil-espiro-di-  
naftopirano, 3-metil-nafto-(3-metoxibenzo)espiropirano, 3-  
propil-espiro-dibenzopirano, etc. Estos formadores de color  
pueden utilizarse en combinación.

Los disolventes adecuados para disolver estos formado-  
res de color para su encapsulación están seleccionados entre  
los que pueden disolver al formador de color a una concen-  
10 tración de 0,1 % en peso o más y, especialmente, los que  
pueden disolver a la lactona de violeta cristal a una con-  
centración de alrededor del 0,5 % en peso o más. Aquí, el  
término "concentración" significa la cantidad de uno o va-  
rios formadores de color disueltos a una temperatura de 23°C.  
15 Los disolventes que no producen la precipitación del o los  
formadores de color cuando la solución de estos últimos se  
deja en reposo durante 3 días son especialmente favorables.

Bajo ciertas circunstancias, puede haber formadores de  
color difíciles de disolver en un cierto disolvente cuando  
20 se utilizan individualmente pero que se hacen solubles en  
ese disolvente cuando se utilizan en combinación. Por con-  
siguiente, puede determinarse por prueba y error la combina-  
ción óptima de formadores de color.

Específicamente, estos disolventes son los compuestos  
25 clorados y los compuestos aromáticos. Por ejemplo, son ade-  
cuadas las parafinas cloradas (de 10 a unos 20 átomos de  
carbono y un grado de cloración que oscila aproximadamente  
entre 15 % y 60 %), alquil- o aralquil-bencenos o naftalenos  
cuyo radical alquilo contiene alrededor de 1 a 5 átomos de  
30 carbono (v.g. trifenilmetano, difeniltolilmetano, xililfenil-

1 etano, bencilxileno,  $\alpha$ -metilbenciltolueno, di-isopropilnaf-  
taleno, isobutilbifenilo, tetrahidronaftaleno, terfenilo hi-  
drogenado, di- $\alpha$ -metilbencilo, xileno, ter-butyl-difenil-  
éter, estireno hidrogenado dímero, etc).

5 A los disolventes antes descritos pueden agregarse  
disolventes auxiliares como parafinas, alquenos, éteres,  
ésteres, ácidos grasos o sus sales de cinc y similares,  
con un punto de ebullición de 80° a 250°C aproximadamente,  
en una proporción de alrededor del 50 % en peso o menos.

10 Los formadores de color disueltos en uno o más de los  
disolventes antes descritos se someten a un tratamiento de  
microencapsulación. Como ejemplos de métodos de microencapsu-  
lación podemos mencionar la coacervación descrita en las pa-  
tentes estadounidenses 2.800.457 y 2.800.458; la polimeri-  
15 zación interfacial descrita en la patente británica 990.443 y  
en la patente estadounidense 3.287.154; la separación de po-  
límeros descrita en las patentes estadounidenses 3.418.250,  
3.660.304 y 4.011.140 y en la patente japonesa publicada  
23.165/72, método basado en la polimerización de un reacti-  
20 vo que se separa de las gotitas de aceite, descrito en las  
patentes estadounidenses 3.726.804 y 3.796.669, etc.

25 Las cápsulas así obtenidas que contienen el formador  
de color se aplican sobre la misma superficie o sobre la  
superficie opuesta de un soporte que contiene la capa cu-  
bierta de revelador de color o bien las cápsulas que con-  
tienen el formador de color y el revelador de color se apli-  
can sobre soportes independientes que se disponen de manera  
que el formador de color y el revelador de color estén uno  
frente a otro, dando lugar así al material de registro.

30 Las técnicas de recubrimiento y el uso de diversos ti-

1 pos de aditivos tales como un ligante, un antioxidante, un  
inhibidor de tizrones, un agente tensoactivo, etc, aplicable  
a la obtención de capas de cápsulas son muy conocidas y es-  
tán descritas en las patentes estadounidenses 2.711.375,  
5 3.625.736, 3.836.383 y 3.846.331; patente británica núm.  
1.232.347; patentes japonesas publicadas 44.012/75, 55.112/75,  
127.718/75 y 30.615/75, etc.

10 El formador de color se utiliza en una proporción de  
0,05 g/m<sup>2</sup> a 0,5 g/m<sup>2</sup> y, en especial, es conveniente utilizar  
el formador de color en una proporción de 0,08 g/m<sup>2</sup> a 0,3 g/  
m<sup>2</sup>. Por otra parte, el revelador de color se utiliza habi-  
tualmente en una proporción de 0,1 g/m<sup>2</sup> a 3 g/m<sup>2</sup>, preferi-  
blemente de 0,2 a 1 g/m<sup>2</sup>, en el recubrimiento.

15 Además, para formar la capa de revelador de color,  
es conveniente utilizar en combinación el derivado de ácido  
salicílico antes descrito o una sal de metal polivalente del  
mismo y un compuesto metálico, preferiblemente un óxido,  
hidróxido, carbonato, acetato o fosfato de un metal poliva-  
lente como cinc, aluminio, bario, calcio, silicio o simila-  
res, y talco, arcilla, arcilla activa o similares, en una  
20 relación de mezcla entre la cantidad de derivado de ácido sa-  
licílico y la de compuesto metálico que oscila aproximadamen-  
te entre 10:1 y 10:300 en peso y preferiblemente entre 10:50  
y 10:200 aproximadamente, debido a que la capacidad de re-  
velado del color puede ser aumentada mediante este uso com-  
binado, aunque el compuesto metálico por sí solo no tiene  
ninguna capacidad de revelado del color. Estos compuestos  
se aplican sobre un soporte de papel en forma de solución  
o dispersión obtenida disolviéndolos o dispersándolos en  
25 30 un disolvente orgánico o en agua. Antes de disolver o dis-

1 pensar, estos compuestos son finamente pulverizados utilizando las técnicas de molienda habituales, en condiciones húmedas o secas.

5 Además, opcionalmente puede utilizarse un látex o un polímero soluble en agua, tal como un copolímero de estireno-butadieno modificado con grupos carboxi, un copolímero de butadieno-acrilato de butilo-estireno-ácido maleico, un copolímero de acetato de vinilo-estireno-metacrilato de metilo, un copolímero de isopreno-ácido maleico-acrilonitrilo, resina de petróleo, almidón oxidado, alcohol polivinílico, metilcelulosa o similares, en una proporción de aproximadamente 10 a 25 % en peso, calculada sobre el peso total de componentes sólidos contenidos en la capa de revelador de color. A esta solución o dispersión puede agregarse un dispersante, un estabilizante o similares. Habitualmente, la capa de revelador de color contiene alrededor de 0,2 a 12 g/m<sup>2</sup>.

15 Estas capas se aplican sobre un soporte utilizando una técnica de recubrimiento descrita en las solicitudes de patentes antes mencionadas; por ejemplo, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchillo neumático, recubrimiento a cuchilla, recubrimiento de perlas a rodillo, recubrimiento en cortina, recubrimiento por grabado o técnicas similares. Como soporte, puede emplearse papel engomado, un filme de base o similares.

20 En general, la capa de revelador de color debe presentar una superficie lisa. Por lo tanto, habitualmente se prensa una vez por calandrado o por un tratamiento similar, con objeto de alisar su superficie.

25 Esta invención será ilustrada ahora con más detalle mediante los siguientes ejemplos. En ellos, se preparó una

1 dispersión de microcápsulas por el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 de la patente estadounidense 3.956.172.

5 A la dispersión de microcápsulas se añaden granos de almidón (con un tamaño de 15 micras) y copos de celulosa en una relación de mezcla de 2:1, en cantidad correspondiente a 1,3 veces la cantidad de componentes sólidos en la dispersión. La dispersión resultante se aplica sobre un papel con un peso de 40 g, en una proporción de 0,093 g de formador de color por metro cuadrado.

10 EJEMPLO DE SINTESIS 1

Se agregan 2 g de un ácido p-toluensulfónico a 47 g (0,5 moles) de fenol y se calienta a una temperatura de 130-140°C. A la solución resultante se añaden gota a gota, a lo largo de 2 horas, 20,8 g (0,1 moles) de estireno dímero, preparado de acuerdo con la patente británica 1.530.430. Una vez terminada la adición gota a gota, se continúa agitando durante 30 minutos a la misma temperatura. Al producto de reacción se añaden 100 ml de agua e hidrógeno-carbonato sódico y después el exceso de fenol se separa por destilación por arrastre de vapor. Así se obtiene un residuo oleoso amarillo pálido que se extrae con benceno, se lava con agua y se seca. Después se separa el benceno y se obtienen 31 g del producto de adición de estireno dímero-fenol, 1,3-difenilbutil-fenol (un líquido viscoso amarillo pálido).

25 El aducto así obtenido y 100 g de carbonato potásico anhidro se introducen en un autoclave de 1 litro en el que se introduce dióxido de carbono gaseoso a una presión de 40 kg/cm<sup>2</sup>. La mezcla se sacude durante 5 horas a 180°C. Al producto obtenido se añaden a la presión atmosférica 200 ml de agua y 200 ml de benceno y se disuelve el producto me-

30

1  
5  
diante la aplicación de calor. Se retira la fase orgánica que se separa y se sacude con una solución diluída de ácido clorhídrico para convertir la sal potásica en el ácido libre. El producto se lava con agua, se seca y después se destila para separar el benceno. Así se obtienen 34 g del producto crudo ácido 1,3-difenilbutilsalicílico. Es un líquido viscoso marrón pálido y el rendimiento es del 98.%.  
10

15  
Se disuelven 17,3 g (0,05 moles) del producto crudo antes obtenido en una solución acuosa de hidróxido sódico (que contiene 2 g de NaOH) y la solución resultante se agrega a una solución preparada disolviendo 17,4 g (0,06 moles) de sulfato de cinc cristalino en 500 ml de agua y se agita durante una hora a la temperatura ambiente. Se forma un precipitado blanco que se separa por filtración, se lava con agua y se seca para obtener (1,3-difenilbutil)salicilato de cinc (formado por ácido salicílico 3- y 5-sustituído).

#### EJEMPLO DE SINTESIS 2

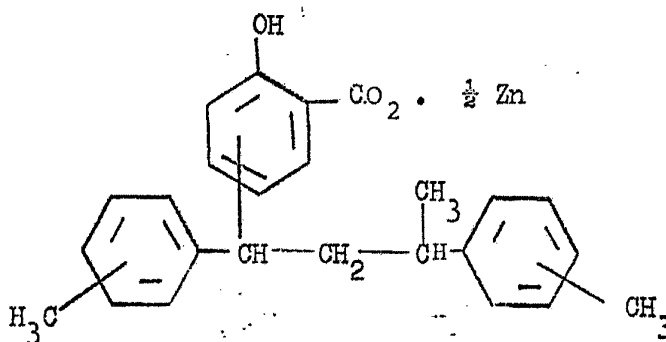
20  
25  
30  
En un autoclave se introducen 33,0 g (0,1 moles) de p-(1,3-dimetil-1,3-difenilbutil)fenol y 100 g de carbonato potásico anhídrido y después se introduce dióxido de carbono gaseoso a una presión de 40 kg/cm<sup>2</sup>. Después la mezcla se sacude a 180°C durante 5 horas. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se restablece la presión atmosférica en el autoclave y a continuación se agregan al producto de reacción, contenido en el autoclave, 200 ml de agua y 400 ml de benceno y se calienta para disolver el producto de reacción en estos disolventes. La fase orgánica separada se recoge del autoclave y se sacude con una solución diluída de ácido clorhídrico para convertir la sal potásica en el ácido libre correspondiente. Después se lava con agua, se seca

1 y se concentra para eliminar el benceno. De esta forma se  
separan agujas cristalinas blancas. Los cristales se sepa-  
ran por filtración para obtener 31,8 g de ácido 5-(1,3-dime-  
5 til-1,3-difenilbutil)salicílico (rendimiento: 85 %, p.f.  
153-155°C).

Se agregan 18,7 g (0,05 moles) del ácido así obtenido  
a una solución de 2 g de hidróxido sódico en 100 ml de agua  
y se disuelve por aplicación de calor. La solución resultan-  
te se agrega a una solución acuosa de sulfato de cinc (que  
10 contiene 17,4 g (0,06 moles) de sulfato de cinc cristalino)  
con intensa agitación. Se continúa agitando durante una ho-  
ra más a la temperatura ambiente, separándose un precipita-  
do blanco de sal de cinc que se filtra y se lava con agua.  
El producto puede obtenerse casi cuantitativamente.

15 EJEMPLO DE SINTESIS 3

Se prepara el salicilato de cinc de la siguiente es-  
tructura química por el método siguiente:

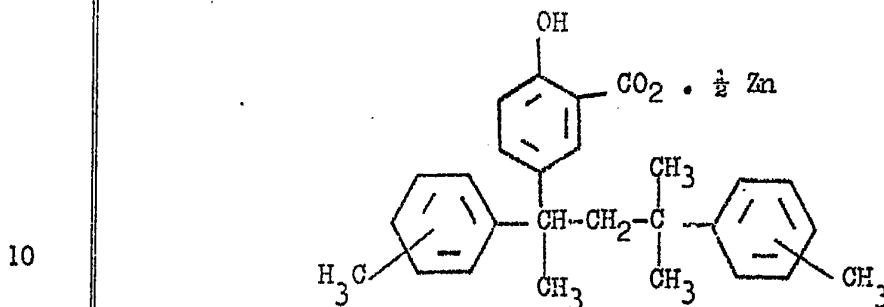


25 Se prepara (1,3-dibutil)fenol de la forma descrita  
en el Ejemplo de Síntesis 1, a excepción de que se utilizan  
23,6 g (0,1 moles) de viniltolueno dímero en lugar de esti-  
reno dímero. Además, el producto resultante se somete a una  
reacción de Kolbe en las mismas condiciones que en el Ejem-  
30 plo de Síntesis 1 y el producto de reacción se convierte en

1 la sal de cinc para obtener el (1,3-ditolilbutil)salicilato de cinc.

EJEMPLO DE SINTESIS 4

5 Se prepara como sigue el salicilato de cinc de la siguiente fórmula química:



15 Se efectúan las reacciones de adición y la reacción de Kolbe de la misma forma que en el Ejemplo de Síntesis 1, a excepción de que se emplean 26,4 g (0,1 moles) de isopropeniltolueno en lugar del estireno dímero empleado en el Ejemplo de Síntesis 1 y el producto de reacción se convierte en la sal de cinc para obtener el (1,3-dimetil-1,3-ditolilbutil)salicilato de cinc.

20 Todos estos salicilatos de cinc presentan un máximo de absorción en ultravioleta en las proximidades de 310-320 mμ, cuando se mide en etanol, y solo son ligeramente solubles en agua.

EJEMPLO 1

25 A una mezcla de 40 partes de talco, 1 parte de oligoestirenosulfonato sódico (Oligo Z, nombre comercial de Tomoegawa Paper Mfg.Co., Ltd.), 26 partes de granos de óxido de cinc con un diámetro de 1 micra, 50 partes de hidróxido de aluminio y 7,5 partes de la sal metálica obtenida en el Ejemplo de Síntesis 1 antes descrito, se agregan 150  
30 ml de agua y después se muele durante 20 minutos utilizando

1 un molino para obtener granos con un diámetro medio de unas  
4 micras. A los granos así obtenidos se agrega una solución  
acuosa al 30 % de una mezcla constituida por almidón oxida-  
do, alcohol polivinílico y látex de estireno-butadieno modifi-  
5 cado con grupos carboxi, en una relación de 3:5,5:9, en canti-  
dad correspondiente a una concentración del 15 % sobre el  
peso del componente sólido antes descrito. La dispersión re-  
sultante se aplica sobre un papel encolado con almidón (1,5 g/  
m<sup>2</sup>), en una proporción de cubrimiento de 0,43 g/m<sup>2</sup> de la sal  
10 metálica preparada en el Ejemplo de Síntesis 1.

La hoja reveladora de color así obtenida y la hoja de  
cápsulas se ponen en contacto frente a frente y se aplica  
una presión a las mismas utilizando una máquina de escribir.  
Pueden obtenerse imágenes de color muy claro de gran densi-  
15 dad. Las imágenes obtenidas tienen una estabilidad y una re-  
sistencia al agua suficientes.

Además, el compuesto de esta invención presenta una  
gran compatibilidad con las resinas cuando se utiliza en for-  
ma de mezcla con otras resinas, como las descritas en la pa-  
20 tente estadounidense 3.924.027. Además, el compuesto de esta  
invención puede producir una coloración clara sin recibir  
ningún tratamiento especial como los descritos en la solici-  
tud de patente japonesa (OPI) 102.413/75 y sin ningún trata-  
miento de maduración convencional.

25 EJEMPLO 2

Se prepara un papel recubierto de revelador de color  
de la forma descrita en el Ejemplo 1, a excepción de que se  
utiliza arcilla ácida en lugar de talco, hexametáfosfato só-  
dico en lugar de oligoestirenosulfonato sódico y además el  
30 salicilato de cinc obtenido en el Ejemplo de Síntesis 2 en

1 lugar del obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1. En este caso, la capa del compuesto obtenido en el Ejemplo de Síntesis 2 contiene 0,26 g/m<sup>2</sup> en lugar de la cantidad indicada en el Ejemplo 1. El papel recubierto de revelador de color así  
5 obtenido se somete a los mismos tratamientos que en el Ejemplo 1 y pueden producirse rápidamente imágenes estables muy claras.

#### EJEMPLO 3

10 Pueden obtenerse imágenes claras de la misma forma que en el Ejemplo 2, pero empleando una mezcla del salicilato de cinc obtenido en el Ejemplo de Síntesis 3 y el salicilato de cinc obtenido en el Ejemplo de Síntesis 4 (en una relación de mezcla de 1:1 en peso) en lugar del compuesto preparado en el Ejemplo de Síntesis 2. Además, cuando la superficie  
15 recubierta con el revelador de color y la superficie recubierta de cápsulas se ponen en contacto entre si se sumergen en agua durante 2 minutos, seguido de secado al aire, apenas se observa contaminación de color.

#### EJEMPLO 4

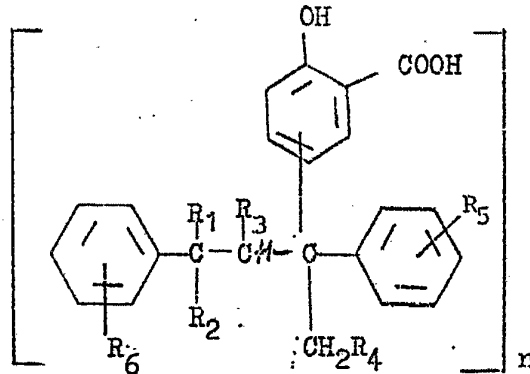
20 Se prepara un papel recubierto de revelador de color de la misma forma que en el Ejemplo 2, a excepción de que se emplea carbonato cálcico en lugar de hidróxido de aluminio y el compuesto obtenido en el Ejemplo de Síntesis 4 en lugar del compuesto del Ejemplo de Síntesis 2. También en  
25 este caso pueden obtenerse imágenes claras de gran densidad.

30 Aunque la invención ha sido descrita con detalle y haciendo referencia a realizaciones específicas de la misma, resultará evidente al experto en este campo que pueden introducirse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

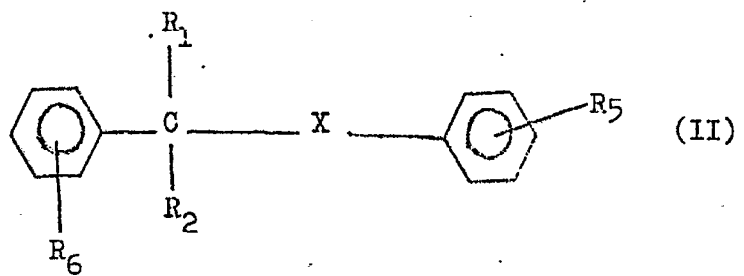
- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para la preparación de un derivado de un ácido salicílico sustituido de fórmula (I):



donde  $R_1$  a  $R_4$  representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo,  $R_5$  y  $R_6$  representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno y  $n$  es 1 o 2, cuyo procedimiento comprende:

a) - hacer reaccionar fenol con un compuesto de fórmula:



donde X es  $\begin{matrix} R_3 \\ | \\ -C=C \\ || \\ CH_2R_4 \end{matrix}$  ó  $\begin{matrix} R_3 \\ | \\ -CH-C- \\ || \\ CH-R_4 \end{matrix}$ , y  $R_1, R_2, R_3, R_4$  y  $R_5$  son los definidos anteriormente.

b) - someter el producto de la etapa anterior a reacción de Kolbe - Schmidt; y

1 c) - opcionalmente, formar una sal metálica del mismo.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el ácido salicílico está sustituido por lo menos en una de las posiciones 3 y 5.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el producto obtenido es una sal metálica.

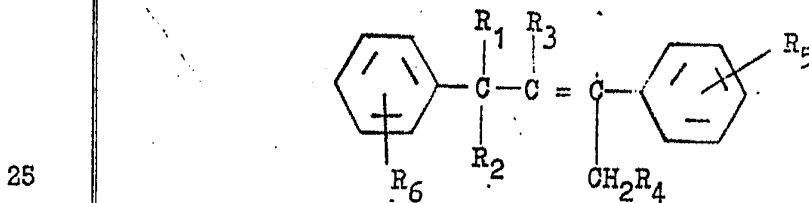
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el metal que forma la citada sal metálica es un metal divalente o trivalente.

5. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el metal que forma la citada sal metálica está seleccionado entre el grupo formado por cinc, aluminio, estaño, bario, calcio, magnesio, níquel, cobalto y estroncio.

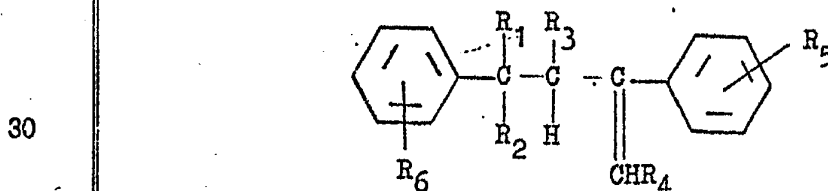
6. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el metal que forma la citada sal metálica es cinc o aluminio.

7. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde la citada sal es una sal metálica compleja.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el compuesto de fórmula II es:



9. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el compuesto de fórmula II es:



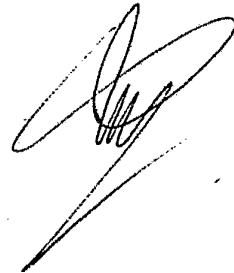
1                    10. Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-  
ta por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN DERIVA-  
DO DE UN ACIDO SALICILICO SUSTITUIDO.

5                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de veinticuatro  
páginas mecanografiadas.

Madrid, 11 de Mayo de 1.979

BERNARDO UNGRIA

p.p.



10

15

20

25

30