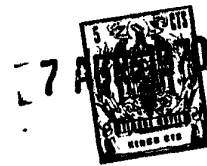


371553



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B 41</u>
SUBCLASE <u>M</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Invención que, por veinte años se solicita para España, a favor de la firma FUJI PHOTO FILM CO., LTD., de nacionalidad jurídica japonesa, domiciliada en Kanagawa (Japón), 210, Nakanuma, Minami Ashigara-Machi, Ashigara-Kamigun - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PAPEL REVESTIDO DE ARCILLA ACTIVADA PARA LA FABRICACION DE PAPEL DE COPIA SENSIBLE A LA PRESION "

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un papel revestido de arcilla activada para papel de copia sensible a la presión. Más particularmente, se refiere a un procedimiento de fabricación de papel revestido de arcilla para papel de copia sensible a la presión cuya propiedad colorante es mejorada netamente mediante la adición a - y respectivamente la mezcla con - una dispersión de arcilla de una emulsión difundible en agua de un material oleoso antihídrico que se encuentra en forma líquida a temperatura ambiente.

10

El papel de copia llamado sensible a la presión, cuyas partes so



37 1553

metidas a presión local producen un color distintivo se basa en la aplicación de una reacción formadora de color de un compuesto orgánico incoloro donador de electrones y de un material adsorbente receptor de electrones a través de medio del un disolvente de aceite no polar.

Corrientemente, el papel de copia sensible a la presión se compone de un papel de transferencia revestido de una capa de microcápsulas que contienen un compuesto orgánico incoloro donador de electrones (llamándose a continuación "formador de color" el compuesto orgánico incoloro) disuelto en un aceite, y de un papel receptor (llamado a continuación "papel revestido de arcilla") provisto de una capa (llamada a continuación "capa de arcilla") de un material adsorbente receptor de electrones y de un conveniente agente de liga. Cuando ambos papeles son superpuestos de modo que la capa donadora de electrones es puesta en contacto con la capa de arcilla y las hojas superpuestas son sometidas a presión local, escribiendo a mano o a máquina, dichas microcápsulas se rompen en las partes sometidas a presión local y el formador de color incoloro, contenido en las microcápsulas, al ser adsorbido por el material adsorbente receptor de electrones, forma un color distinto.

También se ha empleado un papel de copia sensible a la presión constituido por una hoja a la cual se aplican simultáneamente las microcápsulas que contienen el formador de color disuelto en el aceite y el material adsorbente receptor de electrones.

Este papel de copia sensible a la presión y estas microcápsulas están descritos en las Patentes estadounidenses 2,712,507 - 2,730,456 - 2,730,457 y 2,800,457.

Son formadores de color los formadores de color básicos, como la lactona violeta en cristales, la lactona verde de malaquita, el azul de benzoil-leucometileno, la beta-lactama de rodamina, el hi-

371553



droi de Michler y las leuco-auraminas. Como materiales adsorbentes re-
ceptores de electrones se citan las arcillas, como la arcilla activada,
la arcilla ácida japonesa, la zeolita, la atapulgita, la bentonita,
etc., o los compuestos sintéticos que contienen silicio.

5 Como agentes de liga de la arcilla, se citan el látex de estireno-
butadieno, látex acrílico, almidón, caseína, alcohol polivinílico, ce-
lulosa carboximetilica, goma arábica y similares.

El aumento, en estos últimos años, de la demanda de papel de co-
pia sensible a la presión ha hecho que se crearan y publicaran varios
10 nuevos procedimientos de encapsulación y formadores de color para me-
jorar el servicio del papel de copia sensible a la presión. Sin embar-
go, las publicaciones acerca de los procedimientos para mejorar el pa-
pel revestido de arcilla en capa han sido pocas. Por ejemplo, como
procedimiento de fabricación de la capa de arcilla de una excelente
15 densidad de color, que constituye el objetivo de la presente invención,
contamos solamente con el papel revestido de arcilla que contiene la
resina fenólica, soluble en aceite, objeto de la Memoria de la Paten-
te británica 1,065,587.

Un objetivo de la presente invención es el de crear un procedi-
20 miento completamente nuevo para activar el papel revestido de arcilla
para la fabricación de papel de copia sensible a la presión.

Por activación, se entiende aquí la capacidad de formación de co-
lor del papel de revestido de arcilla tal como se obtiene poniendo en
contacto con el formador de color el papel revestido de arcilla.

25 Hemos descubierto que un papel revestido de arcilla obtenido aña-
diendo a un barro de arcilla una emulsión difundible en agua de un
material oleoso antihídrico que se encuentra en forma líquida a tempe-
ratura ambiente posee una capacidad cromática superior a la del papel
revestido de arcilla al que no ha sido añadida tal emulsión, es decir
30 que se obtiene de este modo una mejora de la activación del papel re-

37 1553



vestido de arcilla.

El material oleoso antihídrico que se tiene que usar según la presente invención puede ser cualquier material siempre que no suprima esencialmente la capacidad colorante del papel revestido de arcilla.

5 Como materiales oleosos antihídricos que tienen que usarse según la presente invención, se citarán los aceites vegetales, los aceites animales, los aceites minerales, los aceites sintéticos y los disolventes orgánicos corrientes. Como aceites vegetales, se mencionan el aceite de oliva, el aceite de ricino, el aceite de semillas de algodón, el
10 aceite de limón, el aceite de maíz y otros aceites de la cáscara de frutos. Como aceites animales, se citan, por ejemplo, el aceite de pescado, el aceite de ballena, etc. Como aceites minerales, se citan disolventes obtenibles principalmente del petróleo, y precisamente distintos aceites de parafina líquida el keroseno, la nafta de petróleo,
15 etc. Como aceites sintéticos, pueden mencionarse el difenilo clorado, la parafina clorada, el diftalato de octilo, el dimetilftalato, el dietilftalato, el dibutilftalato, el dioctilftalato, el butil-bencil-ftalato, el tricresilfosfato, el trioctil-ftalato, el aceite de silicona y el aceite fluorado.

20 Como disolventes orgánicos, se citan un hidrocarburo alifático como el octano, decano, dodecano o cetano, un hidrocarburo aromático como el benceno, tolueno, xileno, amilbenceno, etilbenceno, dietilbenceno o trietilbenceno, y un hidrocarburo halogenado como el tetracloro de carbono, el cloruro de etileno, el tricloroetano, el tricloroetileno, el triclorobutano, el clorobenceno, el triclorobenceno o el clorotolueno.

El material oleoso antihídrico para usar según la invención tiene, preferiblemente, un punto de ebullición de 60° C. a 500° C., pero su punto de ebullición no es crítico. La cantidad de adición del material
30 oleoso antihídrico es preferiblemente de 1/50 a 1/2 partes en peso re-

37 1553 7 ABR



feridas a la arcilla.

Para su aplicación, el material oleoso antihídrico anteriormente mencionado que hay que emplear a los fines de la presente invención puede ser usado como aceite en emulsión acuosa. Esto puede obtenerse emulsionando el material oleoso en agua a la que, según lo requiera el caso, puede ser añadido un agente de dispersión, un emulsionante ó una solución coloidal protectora, mediante un agitador de elevada fuerza de corte, como por ejemplo un homomezclador o un aparato emulsionador ultrásónico. Estas emulsiones oleosas son añadidas a - y dispersadas en - el barro de arcilla, aplicándose luego en capa sobre un papel la dispersión resultante.

La activación del papel revestido de arcilla aumenta al aumentar la cantidad de la adición de emulsión oleosa al barro de arcilla.

El objetivo importante del papel de copia sensible a la presión de la presente invención consiste en el perfeccionamiento de la activación, pero también pueden incidentalmente conseguirse la mejora siguiente de las propiedades colorantes. Las letras en color que se forman en el papel de copia sensible a la presión actualmente en el mercado pierden intensidad de color (se ponen desvaídas con el transcurso del tiempo), o bien se produce una decoloración y una pérdida de la actividad cuando son expuestas al aire durante horas. Sin embargo, en el papel revestido de arcilla de la presente invención, tal pérdida es muy pequeña y la tinta se corre en un mínimum por la adsorción del aceite en la superficie del papel revestido de arcilla.

La presente invención está descrita detalladamente en los ejemplos siguientes, aunque dichos ejemplos no constituyen limitación alguna de la misma. Los ensayos de los ejemplos fueron realizados de la siguiente manera. Para determinar la densidad del color, se aplicó a la superficie del papel revestido de arcilla la capa de microcápsulas del papel de transferencia obtenida aplicando 6,0 g/m² de micro

371553 17



cápsulas que contenían 3,5 g/m² de solución de difenilo clorado al 2% de lactona violeta en cristales como formador de color, a un papel de un peso de 40 g/m² - se le aplicó una carga de 100 kg/cm² y se midió con un espectrofotómetro la densidad de la marca así obtenida. El
5 grado de desvaimiento amarillo fué medido con un colorímetro y un brillancímetro de Hunter.

Ejemplo 1

Se obtuvo aceite en emulsión acuosa de parafina líquida emulsio-
nando 50 partes de parafina líquida, de un peso específico de 0,855,
10 en una solución de 50 partes de agua (partes en peso, como en los
Ejemplos siguientes), 1 parte de sal sódica de caseína y 1 parte de
hidróxido potásico al 20%, mediante un emulsionador ultrasónico, has-
ta que el diámetro de cada partícula era de 0,1 - 0,5 μ . Luego, se
vertieron en un recipiente de vidrio y se dispersaron mediante un
15 agitador de hélice 350 partes de agua, 8 partes de hidróxido de sodio
y 100 partes de arcilla ácida japonesa activada. Después de 30 minu-
tos de dispersión, se le añadieron a la dispersión 30 partes de
látex de estireno-butadieno (Dowlatex 631, Marca de fábrica, produci-
do por la Dow Chemical Co.) y 50 partes de una solución acuosa al
20 10% de sal sódica de caseína como agente de liga, para obtener la com-
posición de revestimiento. En cada uno de 5 recipientes, se introdu-
jeron 10 partes de la anterior composición de revestimiento y la emul-
sión de aceite en agua de parafina líquida fué añadida a dichos reci-
pientes en 5 partes distintas, y precisamente 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 y
25 1,0 partes respectivamente, obteniéndose así una dispersión de 5 dis-
tintas densidades. Entonces, a un papel de soporte, de un peso de
40 g/m², se le aplicó la arcilla en una proporción de 8,0 g/m², para
obtener el papel revestido de arcilla para el papel sensible a la
presión. El papel revestido de arcilla así obtenido fué juntado por
30 superposición con el papel de transferencia para obtener el color,

371553



mediándose la densidad de color en la longitud de onda de absorción máxima de 600 m μ . Los valores de la Tabla siguiente fueron obtenidos como resultado. Por dicha Tabla, puede verse que la densidad del color aumenta al aumentar la cantidad de parafina líquida añadida.

5	Muestra nº	1	2	3	4	5	6
	Cantidad añadida de emulsión de parafina líquida	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	Densidad de color (absorción)	0,83	0,91	0,96	1,05	1,20	1,25

10 A continuación, se aplicó sobre la superficie del papel revestido de arcilla el medidor de desvaimiento (lámpara de mercurio de 500 W) y, con un colorímetro y brillantímetro, se midió el cambio de color de la capa de arcilla del papel revestido de arcilla, obteniéndose los valores siguientes. Se verá que, cuanto más grande es la velocidad de adición de la emulsión de parafina líquida, tanto menor es el cambio de color, debido a los rayos ultravioleta, del papel revestido

15 de arcilla.

	Muestra nº	1	2	3	4	5	6
	Cantidad añadida de emulsión de parafina líquida	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
20	Blancura	69,8	70,1	70,6	72,0	73,5	74,1

Ejemplo 2

Durante la preparación de la emulsión de aceite del Ejemplo 1, la parafina líquida fué sustituida con aceite de fluoreno (cloruro de fluoroetileno), Difloil ~~//~~ 3 (Marca de fábrica, fabricado por la

25 Osaka Kinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), obteniéndose así una emulsión de aceite en agua. Se preparó papel revestido de arcilla añadiendo 0,5 partes o 1,0 parte de emulsión de fluoro-aceite a 10 partes de las composiciones de revestimiento de arcilla del Ejemplo 1. La cantidad aplicada fué la misma que en el Ejemplo 1. A continuación, se indica la densidad del color del papel revestido de arcilla y su desvai-

30

371553



miento a la luz.

Muestra nº	1	2	3
Cantidad añadida de emulsión de hidrocarburo fluorado	0	0,5	1,0
5 Densidad de color (absorción)	0,85	1,03	1,18
Blancura	69,5	70,4	70,8

Ejemplo 3

10 Condiciones iguales a las del Ejemplo 1, excepto que la parafina líquida fué sustituida con aceite de silicona KF 96 (Marca de fábrica; fabricado por Shin-etsu Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha). Los resultados del ensayo de coloración y de exposición a la luz fueron los siguientes.

Muestra nº	1	2	3
15 Cantidad de emulsión de aceite de silicona añadida	0	0,5	1,0
Densidad de color (absorción)	0,86	1,12	1,15
Blancura	69,3	72,2	74,5

Ejemplo 4

20 La parafina líquida del Ejemplo 1 fué sustituida por difenilo clorado KC-1000 (Marca comercial; fabricado por Kanegafuchi Kagaku Kogyo Co., Ltd.), quedando invariadas todas las demás condiciones. Las propiedades del papel revestido de arcilla obtenido fueron las siguientes.

Muestra nº	1	2	3
25 Cantidad de emulsión de difenilo clorado añadida	0	0,25	0,5
Densidad de color (absorción)	0,86	1,00	1,12
Blancura	69,5	56,2	54,5

30 Ejemplo 5

371553

7 ABR.



La parafina líquida del Ejemplo 1, fué sustituida por benceno, quedando invariadas todas las demás condiciones. Las propiedades del papel revestido de arcilla fuerón las siguientes.

Muestra nº	1	2	3
5 Cantidad de emulsión de benceno añadida	0	0,5	1,0
Densidad de color (absorción)	0,88	1,05	1,11
Blancura	68,5	68,6	68,8

N O T A

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

15 1ª.- Procedimiento de obtención de papel revestido de arcilla activada para la fabricación de papel de copia sensible a la presión, caracterizado por comprender la adición a una dispersión en agua de arcilla de una emulsión en agua de un material oleoso antihídrico, que se encuentra en forma líquida a temperatura ambiente.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que dicho material oleoso antihídrico es un elemento elegido en el grupo constituido por un aceite vegetal; un aceite animal; un aceite mineral como de parafina líquida, keroseno y nafta; un aceite sintético y un disolvente orgánico.

25 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que dicho aceite sintético es un elemento elegido en el grupo constituido por el difenilo clorado, parafina clorada, diftalato de otilo, dimetilftalato, dietilftalato, dibutilftalato, dioctilftalato, butilbencilftalato, tricresilfosfato, trioctilftalado, aceite de silicona y aceite fluorado.

30 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente orgánico es un elemento elegido en el

371553



grupo constituido por un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo aromático y un hidrocarburo halogenado.

5 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado por el hecho de que dicho hidrocarburo alifático es un elemento elegido en el grupo constituido por el octano, el decano, el dodecano, y el cetano.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado por el hecho de que dicho hidrocarburo aromático es un elemento elegido en el grupo constituido por benceno, tolueno, xileno, amilbenceno, etilbenceno, dietilbenceno y trietilbenceno.

10 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado por el hecho de que dicho hidrocarburo halogenado es un elemento elegido en el grupo constituido por tetracloruro de carbono, cloruro de etileno, tricloroetano, tricloroetileno, diclorobutano, clorobenceno, triclorobenceno y clorotolueno.

15 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que dicho material oleoso antihídrico tiene punto de ebullición entre 60º C. y 500º C.

20 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la cantidad de dicho material oleoso antihídrico añadido es 1/50 a 1/2 partes en peso por cada parte de arcilla.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que dicha dispersión en agua de arcilla contiene un agente de liga.

25 11ª.- Procedimiento, caracterizado por comprender un papel de soporte que lleva aplicada una capa de arcilla que contiene un agente de liga y un material oleoso antihídrico.

12ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, -----

371553



" PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PAPEL REVESTIDO DE ARCILLA ACTIVADA
PARA LA FABRICACION DE PAPEL DE COPIA SENSIBLE A LA PRESION "

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

Madrid, 7, ABR. 1970

P.A.
FELIX MAÑA
E.P.