



407057

A1 407.057

751101

B. 41 M

51/60

P.- 52.191

CffL/OP32/32846

Int. Cl.: D21H

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

en ESPAÑA

a nombre de LAPORTE INDUSTRIES LIMITED

entidad británica

establecida en Hanover House, 14 Hanover Square,
Londres, W.1., Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN PAPEL"

(Clase Internacional D21h)

- 1 -

3.11.72

**POOR
QUALITY**

407057



La presente invención se refiere a sistemas de copia sensibles a la presión exentos de carbono, y a un papel para uso como elemento receptor de imagen en tales sistemas, y más específicamente a lo que se conoce como papel NCR. Debe entenderse que las iniciales NCR significan "no se requiere carbono" (non carbon required).

El papel NCR se caracteriza por el hecho de que puede hacerse una copia sin la interposición de una capa de papel de carbono. Básicamente, el papel NCR tiene sobre una de sus superficies una capa de colorante, usualmente en forma microencapsulada, y la presión de un instrumento de escritura, máquina de escribir u otro medio de impresión hace que este colorante, liberado si es preciso de la microencapsulación, se transfiera a una superficie de una capa adyacente de papel para formar una imagen. En la práctica, se encuentra que esta superficie adyacente requiere cierto tratamiento a fin de llegar a ser "receptora" del colorante, y el papel que sustenta la superficie receptora se denomina de aquí en adelante "elemento receptor de imagen" en el sistema de copia.

El papel NCR para uso en una oficina con objeto de obtener copias de, por ejemplo, correspondencia puede tener convenientemente una superficie superior

407057

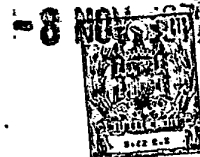


que es receptora y una superficie inferior que está provista de una capa de colorante microencapsulado o de un colorante soportado por alguna otra forma de soporte. Será evidente que en una pila tal de hojas de papel NCR no es necesario que la superficie superior de la hoja situada encima de la pila sea receptora o que la superficie inferior de la hoja del fondo deba llevar una capa de colorante.

Esta memoria descriptiva se refiere específicamente a la capa receptora, y la formación de la capa de colorante no se considerará en lo sucesivo.

Hasta ahora, se ha propuesto preparar esta capa receptora recubriendo una superficie de una hoja de papel con una capa de la arcilla attapulgita. Es ésta una arcilla que existe en estado natural en los EE.UU., pero que tiene un precio elevado, por lo que el papel recubierto resulta caro. Se ha propuesto también hasta ahora la utilización de las arcillas montmorillonitas dioctaédricas tratadas con ácido que tienen una superficie específica de al menos $180 \text{ m}^2/\text{gramo}$.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un papel para uso como elemento receptor de imagen en un sistema de copia sensible a la presión exento de carbono, que tiene una superficie que sustenta una capa receptora constituida por una o más arcillas



esméticas trioctaédricas hidrófilas.

Dentro de la clase de las arcillas de tipo esmético hay dos subclases de arcillas conocidas como esméticas dioctaédricas y trioctaédricas.

- 5 Estas subclases se caracterizan por una estructura repetida de tres capas continuas que están constituidas por dos capas de tetraedros $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ unidos como los eslabones de una cadena (los cuales tendrán con frecuencia cierto número de iones aluminio reemplazando al silicio) entre las que está intercalada una capa
- 10 de cationes en los huecos octaédricos de los átomos de oxígeno estrechamente agrupados. En las arcillas dioctaédricas, las dos terceras partes de tales huecos octaédricos están ocupadas en su mayoría por cationes tri-
- 15 valentes, predominantemente iones aluminio pero usualmente también iones férricos. No obstante, una cierta proporción de los cationes trivalentes está siempre reemplazada por cationes divalentes, por ejemplo por Ca^{2+} ó Fe^{2+} . En cambio, en las arcillas trioctaédricas, prácticamente la totalidad de dichos huecos octaédricos es-
- 20 tán ocupados por cationes. La mayor parte de estos cationes serán cationes divalentes, por ejemplo Mg^{2+} , aunque una cierta proporción de ellos serán normalmente cationes monovalentes tales como Li^+ ó H^+ .

25 Es sabido que las arcillas esméticas tie-

407057-a



nen, con relación a otros tipos de arcilla, grandes cantidades de cationes intercambiables. Preferiblemente, en la presente invención las arcillas esmécticas trioctaédricas tienen una capacidad de catión intercambiable que comprende, sobre una base molar, no más que 60% de cationes Na^+ ó Li^+ . Ejemplos de los cationes intercambiables distintos de sodio o litio que pueden ser utilizados en la presente invención son Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} .

10 Debe tenerse en cuenta que los cationes situados en los huecos octaédricos y que forman una parte integrante de la estructura no son los cationes intercambiables a los que se hace referencia en la presente solicitud. Los cationes intercambiables están solamente unidos a la estructura de una manera comparativamente floja, y están presentes en tal cantidad que pueden anular el efecto de las sustituciones no estequiométricas sobre la neutralidad eléctrica de la arcilla esméctica.

15 20 Puesto que todas las arcillas esmécticas trioctaédricas hidrófilas hinchables contienen sodio o litio que constituyen sustancialmente la totalidad del catión intercambiable, en la presente invención se prefiere utilizar una o más arcillas esmécticas trioctaédricas hidrófilas no hinchables.



Se cree que es bien conocido en la técnica que el término arcilla esméctica trioctaédrica se refiere a una clase de arcillas naturales que incluye hectorita, saponita y sauconita. Como se utiliza en esta memoria, el término arcilla esméctica trioctaédrica incluye también hectoritas sintéticas conocidas, tales como las que se conocen por el nombre de "Iaponita" (que es una marca comercial registrada). En la clase de las arcillas esmécticas existe, como se sabe, un grado particularmente alto de sustitución iónica con cationes de valencia inferior que reemplazan a los de valencia superior en la estructura de capa, lo que significa que se requiere una cantidad relativamente grande de catión en la estructura para neutralizar la arcilla. La cantidad de este catión enlazado flojamente e intercambiable presente se expresa por la "capacidad de intercambio de catión", que se mide en miliequivalentes por gramo de arcilla. Experimentalmente es fácil medir estas capacidades de intercambio de catión reemplazando la totalidad del catión intercambiable presente por iones amonio y estimando luego el amoniaco liberado de la arcilla por un álcali. Típicamente, para las arcillas esmécticas, las capacidades de intercambio de catión son superiores a 70 miliequivalentes por gramo, en comparación con los valores generalmente menores de 30 miliequivalentes en-

407057

-8



contrados para la mayoría de los otros tipos de arcillas.

5 En general, los depósitos de arcilla es-
mética trioctaédrica tienen sodio o litio como catio-
nes intercambiables predominantes.

10 La presente invención se refiere princi-
palmente al empleo de aquellas arcillas esméticas :
trioctaédricas relativamente escasas que existen en la
naturaleza, que tienen una capacidad de intercambio de
15 catión que comprende no más de 60%, sobre una base mo-
lar, de cationes sodio y litio, pero se refiere también
al empleo de arcillas esméticas trioctaédricas que,
aun cuando puedan encontrarse en la naturaleza con so-
dio o litio como cationes intercambiables dominantes,
20 han sufrido intercambio de catión de tal manera que los
cationes sodio o litio no constituyen más del 60% de
los cationes intercambiables sobre una base molar.

25 Ejemplos de esmectitas trioctaédricas que
se prefieren en la presente invención incluyen saponita,
hectorita natural y la hectorita sintética conocida co-
mo "Laponita" (una marca comercial registrada). Una es-
mectita trioctaédrica particularmente conocida es la sa-
ponita. La saponita es una esmectita trioctaédrica ex-
cepcional que se encuentra usualmente en la naturaleza
en forma de saponita de magnesio, es decir, aquella for-

3.11.72



ma en la que está presente el magnesio, en lugar del sodio o del litio, como catión intercambiable predominante. Usualmente contiene cierta proporción de otras arcillas, por ejemplo, arcillas dioctaédricas, tales como la illita, pero puede utilizarse como tal de acuerdo con la invención con tal que exista suficiente saponita presente para conseguir las ventajas de la presente invención.

Con objeto de lograr una reacción de color satisfactoria, es deseable disponer de arcilla esméctica en forma finamente dividida, por ejemplo, que tenga una superficie específica mayor de 80 metros cuadrados por gramo, y a este fin la arcilla puede tratarse con ácido. No obstante, si la arcilla esméctica es una hectorita sintética, no es aconsejable tratarla con ácido. En general, sin embargo, se prefiere utilizar una arcilla tratada con ácido, preparada convenientemente por adición de una solución ácida a la arcilla y ebullición posterior de la suspensión así formada. Se ha encontrado convenientemente la utilización de un ácido mineral, específicamente los ácidos clorhídrico o sulfúrico. La ebullición de la suspensión con la solución ácida puede continuarse durante cualquier período de tiempo deseado, aunque normalmente, la ebullición durante más de 16 horas no dará como resultado aumento alguno adicional de la superficie específica. Preferiblemente,

407057



la suspensión de arcilla en la solución ácida se hierva durante un período comprendido entre 1 y 16 horas. El tratamiento ácido puede continuarse hasta que los dos tercios de la suma de los cationes en los huecos octaédricos de la estructura trioctaédrica y los cationes intercambiables hayan sido reemplazados por el ión hidrógeno.

Después de este tratamiento ácido, en caso de la aplicación del mismo, la arcilla se decanta o se filtra deseablemente y se lava con agua con objeto de separar las sales solubles, procedentes de la descomposición de una parte de la estructura de la arcilla y la sustitución de los cationes intercambiables, las cuales pueden producir interacción con el colorante en una etapa posterior. Estas sales pueden incluir cloruro de sodio y sulfato de sodio. Si bien el lavado podría llevarse a cabo a temperaturas elevadas, es preferible realizarlo a la temperatura ambiente.

La suspensión lavada puede secarse luego, por ejemplo a una temperatura de hasta 250°C, tal como en un secador de pulverización o en un secador de película de tambor giratorio, o deshidratarse por filtración y secarse en una estufa o medio análogo. El producto secado, o la arcilla cuando no se ha tratado con ácido, se muele luego deseablemente, por ejemplo de tal manera que



el 90% sea inferior a 10 micras.

Alternativamente, la suspensión lavada o una suspensión de la arcilla que no ha sido tratada con ácido puede molerse en condiciones húmedas hasta un tamaño de partícula semejante al alcanzado con la molienda en seco.

La presente invención proporciona también un procedimiento para la preparación de un papel para uso como elemento receptor de imagen en un sistema de copia sensible a la presión y exento de carbono, que comprende recubrir una superficie de papel con una capa receptora que contiene al menos una arcilla esmética trioctaédrica hidrófila.

Se puede aplicar directamente al papel una suspensión de la arcilla, o, preferiblemente, aquella puede mezclarse con un agente aglutinante, por ejemplo almidón. Se aplica a la superficie del papel por cualquier medio conveniente, tal como por inmersión, o preferiblemente por aplicación a pincel. El papel recubierto se seca a continuación y queda dispuesto para su empleo. Es preferible utilizar una carga de no más de 8, por ejemplo de 3 - 8 gramos de sólidos totales por metro cuadrado de papel, y se ha encontrado que puede conseguirse fácilmente esto utilizando un líquido pastoso o suspensión de concentración adecuada.

La presente invención incluye también papel

407057



MCR, cuando se prepare por el procedimiento de la presente invención.

Con objeto de que pueda comprenderse más fácilmente la invención, se describirán a continuación en detalle algunas realizaciones de la misma, en los Ejemplos 1 a 3.

Ejemplo 1

Se dispersaron 1000 gramos de la arcilla saponita de magnesio en 2885 ml de ácido sulfúrico diluido que contenía 57,9 gramos por litro de H_2SO_4 . La dispersión se hirvió luego a reflujo durante 6 horas, después de lo cual se enfrió a $80^{\circ}C$ y se filtró a vacío para formar una torta de filtración de arcilla activada. Se lavó esta torta de filtración con 500 ml de agua para eliminar cualesquiera sales solubles resultantes de la activación, y se puso de nuevo en suspensión con 1000 ml de agua, secándose después hasta un 4% de humedad en un secador de película de tambor rotatorio. El producto de secado se molió en un Micronizador de aire "Cox 15" de tal modo que el 100% del polvo fuese más fino de 17,5 micras en un análisis de sedimentación.

Una suspensión de la arcilla desecada que contenía 1200 gramos de arcilla en 6 litros de agua dió una carga de 5,7 gramos por metro cuadrado sobre papel de absorbancia normal sumergido en ella.

3.11.72



La efectividad de papel recubierto como papel NCR se ensayó comparando la intensidad del color producido en comparación con la dada por una carga comparable de la arcilla denominada attapulgita, que es un material conocido como carga para papel NCR. El desarrollo de color exhibido por esta arcilla activada con ácido fue apreciablemente mejor que el de la attapulgita. Durante el almacenamiento, el color se mantuvo satisfactoriamente debido a un desarrollo adecuado de color secundario.

Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que la arcilla saponita no se sometió a tratamiento con ácido. Se encontró que el desarrollo de color exhibido por la saponita era todavía superior al de la attapulgita, aunque no tan satisfactorio como en el Ejemplo 1. El desarrollo de color secundario durante el almacenamiento, fue satisfactorio.

Ejemplo 3

Se llevó a cabo un experimento comparativo en el que se compararon las propiedades del desarrollo de color de (a) hectorita natural y Laponita que tenían Na^+ y Li^+ como cationes intercambiables predominantes, con

(b) hectorita natural y Laponita tratadas

407057



con solución de $MgCl_2$ en exceso con relación a la capacidad de intercambio de catión, de tal modo que el catión intercambiable predominante es Mg^{2+} y

5 (c) hectorita natural y Laponita tratadas con solución de $CaCl_2$ en exceso con relación a la capacidad de intercambio de catión, de tal modo que el catión intercambiable predominante es Ca^{2+} .

10 Se encontró que las propiedades de desarrollo de color tanto de la hectorita natural como de la Laponita en (b) y (c) eran comparables y en todos los casos mucho mejores que las propiedades de desarrollo de color en (a). Las propiedades de desarrollo de color secundario durante el almacenamiento, fueron satisfactorias en (b) y (c).

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 28 de Septiembre de 1971, bajo el Nº 45033/71, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

3.11.72

407057

22



REIVINDICACIONES

- 5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:
- 10 1ª.- Un procedimiento para la fabricación de un papel, para uso como elemento receptor de imagen en un sistema de copia sensible a la presión y exento de carbono, que comprende recubrir una superficie de papel con una capa receptora que comprende al menos una arcilla esmética trioctaédrica hidrófila.
- 15 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la arcilla tiene una capacidad de catión intercambiable que comprende, sobre una base molar, no más de 60% de cationes Na^+ y Li^+ .
- 20 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó la reivindicación 2ª, en el que la arcilla tiene una capacidad de catión intercambiable que comprende, sobre una base molar, al menos 40% de uno o más de entre los cationes Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} .
- 25 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera

15.2.73

- 14 -

Fig

407057



de las reivindicaciones anteriores, en el que la arcilla es una arcilla saponita.

5 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que la arcilla es una arcilla tratada con ácido.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la arcilla tiene una superficie específica mayor de 80 m² por gramo.

10 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la superficie se recubre con 3-8 gramos de arcilla por metro cuadrado.

15 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que la arcilla se pone en suspensión en un medio acuoso, la suspensión formada se aplica a la superficie de papel a recubrir, y se seca la superficie de papel.

20 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª en el que la suspensión contiene un agente aglutinante de almidón.

10ª.- Un procedimiento para la fabricación de un papel.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25

15.2.73

- 15 -

pey

407057 22



Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 FEB. 1973

P.A.

Alfonso de Sotomayor
Per F. 10/36

15.2.73
MCM

- 16 -