

408172



Int. Cl.<sup>2</sup>: B41M

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

p o r

" MEJORAS EN LA OBTENCION DE HOJAS REGISTRADORAS "

5 El invento se refiere a una hoja registradora comprendiendo  
un soporte, teniendo sobre el mismo una capa reveladora de color,  
capaz de reaccionar con un formador de color para formar una imá  
gen de color, cuya capa reveladora de color comprende (1) un polí  
mero ácido y (2) un ácido carboxílico orgánico o una de sus sales  
de metal.

El presente invento se refiere a una hoja registradora. Más  
particularmente se relaciona con una hoja registradora, en que se  
usa un revelador de color mejorado.

10 Son bien conocidas hojas registradoras, en que se usa una

408172



reacción coloreada entre dos tipos de compuestos, abajo descritos, para producir un producto coloreado, es decir, reacción entre:

(1) un compuesto orgánico casi incoloro (mencionado a continuación como un formador de color), es decir, lactona verde malaquita, azul de benzoilleucometileno, lactona violeta cristal, lactamo rodamina B, 3-dialquilamino-7-dialquilamino-fluorano y 3-metil-2,2'-spiro-bi(benzo [f] cromeno) y (2) un compuesto adsortivo o reactivo (men-  
5 cionado a continuación como un revelador de color) capaz de revelar color cuando se pone en contacto con el formador de color.

10 Existen como hojas registradoras utilizando este fenómeno, los papeles copiadore sensibles a la presión, (por ejemplo, véanse las patentes de EE.UU. números 2.505.470; 2.505.489; 2.550.471; 2.548.366; 2.712.507; 2.730.456; 2.730.457; 3.418.250, etc.) pape-  
15 les registradores sensibles al calor (por ejemplo, véase la publi- cación de patente japonesa nº 4.160/68, patente de EE.UU. 2.939.009, etc.) y semejantes. En adición, es conocido un método impresor, en que una cinta conteniendo un formador de color se suministra a una hoja revestida con revelador de color, por medio de un punzón o me-  
20 dío semejante para obtener por ello imágenes coloreadas (véase pa- tente alemana OLS nº 1.939.624, etc.).

En muchos casos, la reacción de color arriba descrita, requie-  
re presión con una pluma o máquina de escribir, calor o semejan-  
tes condiciones físicas.

25 Un papel copiator, sensible a la presión, es la ejecución más representativa de una hoja registradora. Un papel copiator sensible a la presión puede ser preparado disolviendo un formador de color en parafina clorada, difenilo clorado o disolventes análogos, dis-  
persando la solución en un aglutinante o encapsulándola en micro-  
cápsulas y después aplicándola a un soporte, tal como papel, plás-  
30 tico, papel revestido de resina, etc.

408172



Un papel registrador sensible al calor puede ser preparado aplicando un formador de color a un soporte, junto con una acetanilida o semejante material fusible al calor. En este caso, el material fusible al calor, es uno que se fundirá por calor para disolver el formador de color.

Un revelador de color, se disuelve o dispersa usualmente en agua o en un disolvente orgánico, junto con un aglutinante y se reviste o impregna sobre un soporte. El revelador de color también puede ser revestido o impregnado inmediatamente antes de registrar de una manera similar a una tinta.

En general, el formador de color y el revelador de color pueden aplicarse a la misma cara o a caras opuestas de un soporte o a diferentes soportes.

Como ejemplos de tales reveladores de color, generalmente se usan arcillas, tales como arcillas ácidas, arcillas activas, atapulgita, ceolita, bentonita, etc.; ácidos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido tánico, compuestos de fenol, etc.; resinas de fenol o semejantes polímeros ácidos, etc. Las resinas de fenol son reveladores de color bastante recientes, (publicación de patente japonesa nº 20.144/67) aunque se han sugerido muchas mejoras de las mismas (patente de EE.UU. 3.516.845; 3.540.911; patente británica nº 1.065.587).

Una resina de fenol es excelente, porque cuando se hace reaccionar con un formador de color, se forman imágenes coloreadas, estables contra el agua. Sin embargo, las resinas de fenol no tienen una suficiente habilidad reveladora de color, y la resistencia a la luz de las imágenes de color reveladas es débil. Por ejemplo, las imágenes coloreadas, obtenidas de una resina de fenol y lactona violeta cristal, empalidecen fácilmente cuando se dejan en una habitación o exponen a luz solar y, además, la superficie

408172



de la resina de fenol, que no ha participado en la formación de color, se vuelve amarilla.

5 Otros polímeros ácidos, por ejemplo, resinas de ácido maléi  
co-rosina o copolímeros parcial o completamente hidrolizados de  
estireno-anhídrido maléico y semejantes, son también esencialmen-  
te demasiado bajos en la habilidad reveladora de color para ser  
usados prácticamente.

Un objeto primario del invento es mejorar la habilidad reve-  
ladora de color de polímeros ácidos.

10 Otro objeto del invento es impedir el amarilleo del polímero  
ácido, que no ha participado en la reacción formadora de color.

Otro objeto del invento es procurar un polímero ácido capaz  
de formar imágenes coloreadas de excelente resistencia a la luz.

Todavía otro objeto del invento es procurar un revelador de  
color teniendo las ventajas arriba descritas.

15 Todavía otro objeto del invento es procurar una hoja regis-  
tradora teniendo las ventajas arriba descritas.

Los objetos arriba mencionados del presente invento se alcan-  
zan usando un revelador de color conteniendo, como constituyentes  
necesarios un polímero ácido y un ácido carboxílico orgánico o  
20 una de sus sales de metal.

La hoja registradora del presente invento puede comprender  
un soporte y una capa, revestida sobre el mismo, conteniendo un  
polímero ácido y un ácido carboxílico orgánico o una de sus sales  
de metal. Por lo tanto, puede emplearse cualquier forma de estruc-  
25 tura de hoja registradora, conocida en la técnica. Por ejemplo,  
el revelador de color y el formador de color pueden disponerse so-  
bre la misma cara o sobre caras opuestas de un soporte o sobre  
las superficies de diferentes soportes. En adición, también es po-  
sible almacenar el revelador en forma de una tinta y cuando se ne-  
cesite se reviste o imprime la misma sobre un soporte.  
30

408172



Los ácidos carboxílicos orgánicos, usados en el invento, incluyen compuestos orgánicos teniendo por lo menos un grupo carboxilo e incluyen ácidos carboxílicos alifáticos y ácidos carboxílicos aromáticos. Más preferidos de tales ácidos son aquellos, que tienen un máximo de tres grupos de carboxilo y desde alrededor de 5 hasta 20 átomos de carbono.

Como resultado de la investigación de ácidos carboxílicos orgánicos en combinación con polímeros ácidos, se ha encontrado por los inventores que todos los compuestos dentro de la clase arriba citada, son excelentes en habilidad reveladora de color, resistencia al empaldecimiento, resistencia al amarilleo y semejantes.

Sin embargo, se prefieren especialmente ácidos carboxílicos aromáticos, ya que procuran excelentes efectos y, en particular, ácidos carboxílicos aromáticos, teniendo por lo menos un grupo hidroxilo se prefieren con aquellos teniendo desde uno a tres grupos hidroxilo, siendo los más preferidos. Naturalmente que cualquier ácido carboxílico orgánico exhibe un efecto mejorado, si se le compara con el uso, de un polímero ácido solo, y ácidos carboxílicos alifáticos o sus sales de metal, en particular, los ácidos monobásicos y sus ácidos bibásicos son excelentes desde el punto de vista de la calidad de la película. Los ácidos monobásicos, sin embargo, son los más preferidos. El ácido carboxílico aromático es preferentemente de la serie de benceno, especialmente derivados de ácido salicílico, que preferentemente tienen por lo menos un grupo alquilo, teniendo más de 3 átomos de carbono, o por lo menos un grupo arilo o un grupo ciclohexilo o se sustituye con una combinación de tales grupos.

La misma preferencia básica arriba descrita, se aplica a las sales de metal de ácidos carboxílicos orgánicos, es decir, a las

408172



sales de metal de ácidos carboxílicos aromáticos, que se prefieren especialmente desde el punto de vista de habilidad reveladora de color, resistencia a la luz de las imágenes de color reveladas y resistencia al amarilleo.

- 5            Como ejemplos específicos de ácidos carboxílicos, usados en el presente invento, pueden citarse, ácido fórmico, ácido acético, ácido caprónico, ácido heptanónico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido n-undecilénico, ácido láurico, ácido n-dodecilénico, ácido miristilénico, ácido n-pentadecilénico,
- 10           ácido margárico, ácido esteárico, ácido n-nonadecilénico, ácido araquídico, ácido heneicosanónico, ácido behénico, ácido n-tricosanónico, ácido lignocérico, ácido n-pentacosanónico, ácido cerótico, ácido n-heptacosanónico, ácido montánico, ácido n-nonacosanónico, ácido melísico, ácido n-hentriacontanónico, ácido n-dotriacontanónico,
- 15           ácido n-tetratriacontanónico, ácido ceroplástico, ácido n-hextriacontanónico, ácido n-octatriacontanónico, ácido n-hexatetracontanónico, ácido oléico, ácido linolénico, ácido linoléico, ácido estearílico, ácido alfa-cloroláurico, ácido alfa-cloroesteárico, ácido alfa-bromomirístico, ácido 1,8-octanodicarboxílico, ácido
- 20           1,12-dodecanodicarboxílico, ácido 2,4-decanodienónico, ácido 2-hidroxí-2,4-dimetilpentanónico, ácido o-tolúico, ácido m-tolúico, ácido p-tolúico, ácido benzóico, ácido o-clorobenzóico, ácido m-clorobenzóico, ácido p-clorobenzóico, ácido o-bromobenzóico, ácido p-nitrobanzóico, ácido salicílico, ácido o-clorosalicílico,
- 25           ácido m-hidroxisalicílico, ácido p-hidroxisalicílico, ácido anísico, ácido gálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido difénico, ácido fenilacético, ácido alfa-fenil-n-valeriánico, ácido p-isopropilbenzóico, ácido 2,4-cresotínico, ácido 5-metilsalicílico,
- 30           ácido 5-terciario-butilsalicílico, ácido 3,5-di-secundario-butilsalicílico, ácido 3-metil-5-terciario-butilsalicílico, ácido

408172

13



3,5-di-terciario-butilsalicílico, ácido 5-isoamilsalicílico, ácido 3-fenilsalicílico, ácido 5-ciclohexilsalicílico y semejantes.

5 Los metales, que forman una sal de metal con los ácidos carboxílicos orgánicos, incluyen sodio, litio, potasio, magnesio, calcio, zinc, cadmio, aluminio, estaño, plomo, cromo, manganeso, cobalto, níquel y semejantes. No hay ningún aspecto crítico predominante para la selección del metal exacto usado, es decir, que son útiles sustancialmente todas las sales de metal.

10 Debe hacerse notar específicamente que, si se desea, pueden usarse en el presente invento mezclas de varios ácidos carboxílicos orgánicos, de sus sales de metal y polímeros ácidos. Por ejemplo, para ciertas aplicaciones puede desearse utilizar dos o más ácidos carboxílicos orgánicos con dos o más tipos de sales de metal para obtener un cierto efecto. Por otra parte, puede desearse usar una mezcla de diferentes tipos de polímeros ácidos. Todas estas ejecuciones están incluidas dentro del presente invento.

15 El procedimiento para producir la hoja registradora del invento no está particularmente limitada, en tanto que el polímero ácido y la capa conteniendo ácido carboxílico orgánico y su sal de metal estén presentes sobre un soporte o sobre una capa, prevista sobre un soporte (a continuación se hace referencia a ambos como a un "soporte") según se ha descrito anteriormente.

20 El término de polímero ácido en este invento incluye todos los polímeros teniendo una propiedad ácida, es decir, un polímero que puede desarrollar o emitir un protón H, siendo polímeros preferidos los polímeros ácidos reactivos, tales como polímeros fenólicos.

25 Son ejemplos típicos de tales polímeros fenólicos, polímeros de fenol-aldehído y polímeros de fenol-acetileno. En el presente

30

40817213



invento se prefieren principalmente polímeros fenólicos y polí-  
meros de ácido salicílico-formaldehído, teniendo preferentemen-  
te ambos polímeros un grado de polimerización desde 2 hasta al-  
rededor de 15. Son ejemplos de otros polímeros ácidos, especial-  
mente útiles en el presente invento, las resinas de ácido máli-  
co-rosina, copolímero de estireno parcial o completamente hidro-  
lizado-anhídrido maléico, copolímeros de etileno, parcial o com-  
pletamente hidrolizado-anhídrido maléico y copolímeros de  
vinilmetileter, parcial o completamente hidrolizado-anhídrido  
maléico. Estos polímeros son inferiores a los polímeros de fenol  
y a los polímeros de ácido salicílico-formaldehído, sin embargo.

Tanto los polímeros ácidos sólidos como líquidos, natural-  
mente pueden usarse en el presente invento.

Algunas ejecuciones de procedimiento para la producción  
de tal hoja se ilustran más abajo:

(1) Se disuelve un aglutinante en agua y, después de añ-  
adir a la misma un polímero ácido, y por lo menos un ácido carbo-  
xílico orgánico o una de sus sales de metal, la mezcla se some-  
te a molturación en molino de bolas. Si fuera necesario, se añ-  
de a ello más aglutinante.

La resultante solución de revestimiento es aplicada al so-  
porte.

(2) El polímero ácido, un aglutinante y el ácido carboxí-  
lico orgánico o su sal de metal, se dispersan o disuelven en  
un disolvente orgánico, tal como etanol, metanol, acetona, metil  
etil cetona, benceno, etc. Cuando el polímero ácido, el agluti-  
nante y el ácido carboxílico orgánico o su sal de metal no se  
disuelven, pero se dispersan, se prefiere someter la dispersión  
a la acción de un molino de bolas, o a pulverizar previamente  
los componente sólidos a menos de 10 micras de tamaño. La solu-

408172



1975

ción revestidora, así obtenida, es aplicada a un soporte tal como papel, sucedáneo de papel, una película, etc.

5 (3) Un aglutinante se disuelve en agua y se añade polímero ácido al mismo, después de lo cual se ajusta el tamaño de grano al valor deseado por acción de molino de bolas y se aplica a un soporte la solución revestidora. Se disuelven por lo menos uno o varios ácidos carboxílicos orgánicos y/o sales de metal de los mismos, en un disolvente orgánico, tal como metanol, etanol, acetona, benceno, etc. y se aplican a la capa revestida arriba descrita.

10

La cantidad de componentes, tales como el polímero ácido y aglutinante usado en la producción de la hoja registradora del invento, están de acuerdo con las cantidades normalizadas, que se usan en la técnica anterior y pueden determinarse con facilidad por los expertos en la técnica. La cantidad del ácido carboxílico orgánico o de su sal metálica es más de alrededor de 0,05 partes de peso, preferentemente alrededor de 0,1 a 2 partes de peso por una parte de peso de polímero ácido. Puesto que su límite superior se decide solo por factores económicos, los efectos del presente invento obviamente no se pierden fuera del alcance arriba definido.

15

20

El aglutinante usado no está particularmente limitado en tanto que sea utilizable en una hoja registradora. Son ejemplos específicos, materiales sintéticos, tales como látex de estireno-butadieno, polivinil alcohol, copolímero de anhídrido maléico-estireno, etc., y materiales naturales tales como caseína, goma arábiga, gelatina, etc. Su cantidad usada es usualmente más de alrededor de 0,05 partes de peso, preferentemente desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 0,2 partes de peso, por una parte de peso del polímero ácido. La clase del aglutinante y su cantidad añadida no

25

30

408172



tienen ninguna influencia especial sobre los efectos del invento.

Además, en la capa revestida arriba descrita, puede incorporarse un revelador de color normalizado, tal como una arcilla ácida (producida en el Japón y teniendo propiedades semejantes a la atapulgita) una arcilla activa, etc. con el fin de incrementar la habilidad reveladora de color y/o pigmentos inorgánicos con el fin de incrementar la propiedad adsortiva de la capa. La arcilla, o pigmento inorgánico, se añaden para incrementar la propiedad adsortiva de la capa de revelador de color.

10 Cuando la cantidad de tal sustancia es aumentada, se incrementa la propiedad adsortiva.

Otros aditivos, tales como agentes humectadores o agentes de formadores normales en esta técnica también pueden añadirse de una manera conocida en la técnica.

15 La cantidad del revelador de color arriba descrito, revestido es más de alrededor de 0,1 g., preferentemente alrededor de 0,3 hasta alrededor de 3 g por 1 m<sup>2</sup> de área revestida. Esta cantidad es el total de contenido sólido de polímero ácido en la composición revestidora. Naturalmente, los efectos de la misma no se pierden cuando se revisten en una mayor cantidad. En el arriba citado procedimiento (3) de producción en que se reviste el ácido carboxílico orgánico o su sal de metal, se prefiere una cantidad de solución mayor que 0,1 g/m<sup>2</sup> (basado en el ácido presente), preferentemente alrededor de 0,3 hasta alrededor de 1 g/m<sup>2</sup>.

25 El polímero ácido, usado como un componente del revelador de color del invento, puede ser alguno de aquellos polímeros descritos en la bibliografía anteriormente citada, como polímeros de fenol-aldehído, polímeros de fenol-acetileno, polímeros de ácido maléico-rosina, polímeros de estireno parcial o totalmente hidrolizado, anhídrido maléico, copolímeros de etileno-anhídrido maléi

30

408172



co, etc.

Como resultará claro de los siguientes ejemplos, la hoja registradora del invento tiene un número de méritos. Estos se enumeran más abajo.

5 (1) Mejora en la habilidad reveladora de color

La habilidad reveladora de color de la hoja registradora del invento, se mejora tanto, que puede reducirse y todavía procurar la misma densidad de color revelado, la cantidad del revelador de color o la cantidad de formador de color sobre una hoja formadora de color. Esto es que se consigue una reducción en el coste de producción de la hoja registradora.

(2) Mejora en la resistencia a la luz de la imagen de color revelada.

El grado de empaldecimiento de la imagen de color revelada es extremadamente pequeño, cuando se irradia con luz solar o se deja en una habitación. Por lo tanto, aún cuando se usa en combinación con un formador de color usual, comprendiendo una mezcla de lactona violeta cristal y azul de benzoilleucometileno, el color cambia muy poco, puesto que lactona violeta cristal es marcadamente difícil de empaldecer, de modo que se mejora notablemente el valor comercial de la hoja.

(3) Mejora en la resistencia al amarilleo.

El mayor defecto de la resina de fenol, es que es fácilmente amarilleada cuando se irradia con luz solar o se deja en una habitación, y ésto se suprime ampliamente.

(4) Mejora en la resistencia de superficie y en la calidad de la película.

Usando un ácido carboxílico orgánico o una de sus sales metálicas la cantidad de un aglutinante necesaria para obtener la misma resistencia de superficie de película, puede reducirse y, ade-

408172



más, la calidad de la película es más alta, es decir, que es lisa y resistente a la abrasión y a la posibilidad de impresión, etc. se mejoran marcadamente. Como resultado, se mejora ulteriormente su valor comercial.

5           En el presente invento varias condiciones distintas a las arriba citadas, es decir aditivos al revelador de color, clase de formador de color, clase de disolvente y semejantes, pueden seleccionarse con facilidad de acuerdo con la experiencia de la técnica.

10           La hoja registradora del invento, ahora se describirá en detalle con referencia a varios ejemplos; los efectos en los ejemplos fueron confirmados usando la combinación de un papel superior y de un papel inferior, el papel superior, preparándose por la producción de microcápsulas conteniendo un formador de color, como se describirá más abajo y aplicándoles a un soporte y preparándose  
15 el papel inferior por aplicación del revelador de color, de acuerdo con el invento, a un soporte. A continuación "partes" son todas de peso.

          Pueden prepararse microcápsulas conteniendo formador de color por una variedad de procedimientos conocidos, pero aquí las micro-  
20 cápsulas fueron preparadas de acuerdo con la memoria de la patente de EE.UU.2.800.457:

          10 partes de gelatina de piel de cerdo elaborada con ácido y 10 partes de goma arábiga se disuelven en 400 partes de agua a 40° C, se añaden a ello 0,2 partes de aceite rojo de Turquía como  
25 un emulgante, y se dispersan en ello y emulsionan 40 partes de un aceite formador de color, preparándose dicho aceite formador de color disolviendo 2% de peso de lactona violeta cristal ó 3-N,N-dietilamino-6,8-dimetil-fluorano en un aceite comprendiendo 4 partes de difenilo clorado y 1 parte de aceite de lámpara.

30           Cuando las gotitas de aceite alcanzan un tamaño medio de 5

408 172<sup>13</sup>



micras, se interrumpe la emulsificación. Se añade a este sistema  
agua a 40° C para hacer un total de 900 partes y se continúa la  
agitación. Subsiguientemente, el pH de la solución se ajusta a  
4,0-4,2 por la adición de 10% de ácido acético para causar coacer  
5 vación. Continuando la agitación durante otros 20 minutos, la solu  
ción se enfría entonces con agua de hielo para causar la gelación  
de la película de coacervado, depositada alrededor de las gotitas  
de aceite. Cuando la temperatura de la solución alcanza 20° C, 7  
partes de formaldehído al 37% se añaden y, a 10° C se añade a  
10 ello hidróxido sódico al 15%. Subsiguientemente, la solución se  
calienta durante 20 minutos con agitación para elevar la tempera  
tura de la solución a 50° C.

Después de ajustar la temperatura a 30° C, las microcápsulas,  
así obtenidas, son aplicadas a un papel de 40 g/m<sup>2</sup> en una cantidad  
15 de 6 g/m<sup>2</sup> (componentes sólidos) y se secan.

La hoja revestida de microcápsulas conteniendo otros formado  
res de color, también puede ser preparada de la misma manera arri  
ba descrita.

#### EJEMPLO 1

20 170 partes de p-fenilfenol, 70 partes de una solución acuo  
sa al 37% de formaldehído, 10 ml de ácido clorhídrico concentrado  
(37%) y 50 partes de agua fueron cargadas en un reactor para la  
producción de resina, y la reacción fue efectuada a 140° C duran  
te 10 horas. Después de enfriar, se obtuvo polvo de resina de fe  
25 nol, de resinas de fenol teniendo un grado de polimerización de  
2-6.

50 partes de resina de fenol, obtenidas por el procedimien  
to arriba descrito, 10 partes de la sal sódica de copolímero de  
estireno-anhídrido maléico, 500 ml de agua y 20 partes de un áci  
30 do carboxílico orgánico o una de sus sales de metal, como se mues

408172



tra en la tabla I, se cargaron en un molino de bolas y se sometie-  
 ron a molturación de bolas durante 10 horas para preparar una solu-  
 ción revestidora. La resultante solución revestidora fue aplicada  
 a un papel de 50 g/m<sup>2</sup> en una cantidad de 3 g/m<sup>2</sup> (componentes sólidos)  
 5 y se secó para preparar una hoja registradora (papel inferior)  
 del invento.

Para comparación, 70 partes de la arriba descrita resina de  
 fenol, 10 partes de la sal de sodio del copolímero de estireno-an-  
 hídrido maléico y 500 ml de agua, se sometieron a molturación de  
 10 bolas durante 10 horas para preparar una solución revestidora, que  
 entonces fue aplicada a papel de 50 g/m<sup>2</sup> en una cantidad de 3 g/m<sup>2</sup>  
 (componentes sólidos) y después se secó para preparar una hoja re-  
 gistradora comparativa.

Respecto a las resultantes dos hojas registradoras, se reali-  
 15 zaron los siguientes ensayos de comparación (1), (2) y (3).

(1) Un papel revestido con microcápsulas conteniendo lactona  
 violeta cristal, se superpuso sobre cada una de las hojas registra-  
 doras, y se aplicó a ello una carga de 600 kg/cm<sup>2</sup> para revelar  
 color. Después de colocar las hojas reveladas durante una hora en  
 20 la oscuridad, se midió la curva de absorción espectral de las imá-  
 genes entre las longitudes de onda de 400 a 700 mμ. La densidad  
 al máximo de absorción (a una longitud de onda de 610 mμ) se consi-  
 deró como densidad fresca.

La curva espectral de absorción de la imagen de color revelada  
 25 entonces fue medida después de irradiar las hojas con luz solar  
 durante 2 horas y se determinó la densidad al máximo de absorción  
 ( con una longitud de onda de 610 mμ ). El valor de resistencia a  
 la luz fue determinado de acuerdo con la siguiente fórmula:

30 Valor de la resis- =  $\frac{\text{Densidad al máximo de absorción después}}{\text{de irradiación con luz}} \times 100$   
 tencia a la luz (%)  $\frac{\text{Densidad fresca al máximo de absorción}}$

408172



La curva de absorción espectral fue medida por medio de un espectrofo-  
tómetro de Beckman del tipo DB fabricado por Tokyo Shibaura Electric  
Co., Ltd.

(2) Un papel revestido con microcápsulas conteniendo 3-N,N-dietilamino-  
5 6,8-dimetilfluorano, preparado como se ha descrito anteriormente, se super-  
puso a cada una de las hojas registradoras y se aplicó a ello una carga  
de 600 kg/cm<sup>2</sup> para revelar color. Después de almacenar las hojas reveladas  
durante una hora en la oscuridad, se midió la curva de absorción espec-  
tral de las imágenes entre las longitudes de onda de 400 a 700 mμ. La den-  
10 sidad al máximo de absorción (a una longitud de onda de 525 mμ) se consi-  
deró como la densidad fresca. La curva de absorción espectral de las imá-  
genes de color reveladas fue medida después de irradiar las hojas con luz  
solar durante 2 horas y se determinó la densidad al máximo de absorción  
( a una longitud de onda de 525 mμ ).

(3) Después de dejar cada una de las hojas registradoras (éstas no se  
pusieron en contacto con la hoja de cápsula) durante un mes en una habita-  
ción, se midió la blancura de su superficie por medio de un medidor de  
blancura de Hunter. Un valor más alto demuestra que es más difícil al ama-  
rilleo de la hoja.

20 Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

No.	Clase	Acido orgá- nico carbo- xílico o su sal de metal	Lactona violeta cristal		3-N,N-dietil- amino-6,8-di- metil-fluorano		Propie- dad de amari- lleo
			Habili- dad reve- ladora de color*	Resisten- cia a la luz (%)	Habili- dad re- veladora de color	Resisten- cia a la luz (%)	
25	1. Compara- ción	-----	0,820	48,3	0,661	48,6	44,5
	2. Presente invento	Acido ca- prílico	0,853	54,4	0,702	55,0	48,4
	3. "	Oleato sódico	0,856	55,6	0,707	56,2	49,8
	4. "	Estearato de zinc	0,860	58,3	0,736	59,3	51,6
	5. "	Salicilato de zinc	0,910	66,7	0,803	67,5	55,3
	6. "	Salicilato de estaño	0,912	60,5	0,805	60,9	49,2
	7. "	Salicilato de aluminio	0,894	61,4	0,710	61,8	52,4
30	8. "	Acido 5-metil- salicílico	0,871	60,1	0,784	60,7	50,7

408172



\* habilidad de convertir el formador de color en un tinte de color.

EJEMPLO 2

5 194 partes de p-terciario-butilfenol, 65 partes de solución acuosa al 35% de formaldehído, 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (37%) una parte de ácido oxálico y 50 partes de agua se cargaron en un reactor para la producción de resina y se realizó la polimerización a 160° C durante 12 horas. Después de enfriar se obtuvo un polvo de resina de fenol.

10 50 partes de la resina de fenol arriba descrita, 20 partes de goma arábiga, 500 ml de agua y 30 partes del ácido carboxílico orgánico o de una de sus sales de metal, según se ilustra en la tabla 2, se cargaron en un molino de bolas y se sometieron a la molturación de bolas durante 15 horas para preparar una solución revestidora. La resultante solución revestidora fue aplicada a un papel de 50 g/m<sup>2</sup> en una cantidad de 3 g/m<sup>2</sup> (componentes sólidos) y después se secaron para preparar una hoja registradora según el presente invento.

15 20 Para comparación, 70 partes de la arriba descrita resina de fenol, 20 partes de goma arábiga y 500 ml de agua se sometieron a molturación de bolas durante 15 horas, para preparar una solución revestidora, que después fue aplicada a 50 g/m<sup>2</sup> de papel en una cantidad de 3 g/m<sup>2</sup> (componentes sólidos) y después se secó para preparar una hoja registradora comparativa.

25 Cada una de las hojas resultantes fue comparada entre sí de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 2.

30

Tabla 2

408172 13 172




No.	Clase	Acido orgánico carbónico o su sal de metal	Lactona violeta cristal		3-N,N-dietil-amino-6,8-dimetil-fluorano		Propiedad de amarilleo
			Habilidad reveladora de color	Resistencia a la luz (%)	Habilidad reveladora de color	Resistencia a la luz (%)	
5	9. Comparación	-----	0,714	30,5	0,570	31,3	63,3
	10. Presente invento	Acido laurico	0,741	36,4	0,616	38,1	67,1
	11. "	Acido dodecano-1,12-dicarboxílico	0,732	37,6	0,603	38,8	66,6
10	12. "	Acido o-cloro-salicílico	0,825	59,7	0,700	60,3	67,0
	13. "	Zinc o-cloro-salicilato	0,846	61,1	0,713	62,5	68,8
	14. "	Estearato de zinc	0,753	39,9	0,614	40,4	67,5
	15. "	Acido benzoico	0,774	40,2	0,622	41,2	65,2
15	16. "	Acido p-cloro-benzóico	0,797	41,3	0,635	42,4	65,0

EJEMPLO 3

170 partes de p-fenilfenol, 70 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído, 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (37%) y 50 partes de agua se cargaron en un reactor para la producción de resina y se efectuó la polimerización a 160° C durante 10 horas. Después de enfriar se obtuvo un polvo de resina de fenol.

50 partes de la arriba descrita resina de fenol, 10 partes de polivinil alcohol 205 (fabricado por Kurashiki Rayon Co., Ltd.) y 500 partes de agua fueron cargadas en un molino de bolas y sometidas a molturación de bolas durante 10 horas para obtener por ello una solución revestidora A.

4 partes de hidróxido sódico se disolvieron en 200 partes de agua y se añadieron a ello agitando 25 partes de ácido 3,5-di-terciario-butilsalicílico. Continuando la agitación, se añadió gradualmente a ello una solución preparada disolviendo 7 partes de cloruro de zinc en 100 partes de agua. A esto se añadieron 50 partes de polivinil alcohol 205 al 10% (fabri-

408172 13  72

cado por Kurashiki Rayon Co., Ltd.) y la solución resultante fué sometida a molturación de bolas durante 10 horas para obtener por ello la solución revestidora B.

60 partes de solución revestidora A y 40 partes de solución revestidora B se mezclaron y aplicaron a un papel de 50 g/m<sup>2</sup> en una cantidad de 2 g/m<sup>2</sup> (componentes sólidos) y después se secaron para obtener una hoja registradora I del invento.

60 partes de solución revestidora<sup>A</sup> y 80 partes de solución revestidora B se mezclaron y aplicaron a un papel de 50 g/m<sup>2</sup> en una cantidad de 2 g/m<sup>2</sup> (componentes sólidos) y después se secaron para preparar una hoja registradora II según el invento.

Por otra parte, para fines de comparación, la solución revestidora A fue aplicada a un papel de 50 g/m<sup>2</sup> en una cantidad de 2 g/m<sup>2</sup> (componentes sólidos) y después se secó para preparar una hoja registradora comparativa.

Cada una de las hojas registradoras resultantes fué comparada entre sí de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 3.

Tabla 3

No.	Clase	Acido orgánico carboxílico o su sal de metal	Lactona violeta cristal		3-N,N-dietil-amino-6,8-dimetil-fluorano		Propiedad de amarilleo
			Propiedad revestidora de color	Resistencia a la luz (%)	Habilidad revestidora de color	Resistencia a la luz (%)	
17.	Comparación	-----	0,811	47,9	0,657	47,5	44,5
18.	Presente invento I	Sal de zinc de ácido 3,5-di-terciario-butilsalicílico	0,925	65,5	0,816	66,7	54,2
19.	Presente invento II	"	0,942	73,7	0,823	71,3	58,7

EJEMPLO 4

128,5 partes de p-clorofenol, 70 partes de una solución acuosa al 37%

408172



5 de formaldehído, 5 ml de ácido clorhídrico concentrado (37%), 2 partes de anhídrido oxálico y 50 partes de agua, se cargaron en un reactor para la producción de resina y se efectuó la polimerización a 150<sup>o</sup> C durante 10 horas. Después de enfriar se obtuvo un polvo de resina de fenol.

10 50 partes de la resina de fenol arriba descrita, 10 partes de polivinil alcohol 205 (fabricado por Kurashiki Rayon Co.,Ltd.) y 500 partes de agua se cargaron en un molino de bolas y se sometieron a molturación de bolas durante 10 horas, para obtener una solución revestidora C.

15 4 partes de hidróxido sódico, se disolvieron en 200 partes de agua, y con agitación, se disolvieron en ello 21,8 partes de ácido 3-ciclohexilsalicílico. Continuando la agitación, se añadió gradualmente a ello una solución preparada disolviendo 7 partes de cloruro de zinc en 100 partes de agua. A esto se añadieron 50 partes de polivinil alcohol 205 al 10% (fabricado por Kurashiki Rayon Co., Ltd.) y la solución resultante fue sometida a molturación de bolas durante 10 horas para obtener la solución revestidora D.

20 60 partes de solución revestidora C y 40 partes de solución revestidora D se mezclaron y aplicaron a un papel de 50 g/m<sup>2</sup> en una cantidad de 2 g/m<sup>2</sup> (componentes sólidos) y después se secó para obtener la hoja revestidora III según el invento.

25 60 partes de solución revestidora C y 80 partes de solución revestidora D fueron mezcladas y aplicadas a un papel de 50 g/m<sup>2</sup> en una cantidad de 2 g/m<sup>2</sup> (componentes sólidos) y se secó para obtener la hoja registradora IV según el invento.

30 Para comparación se aplicó la solución revestidora C a un papel de 50 g/m<sup>2</sup> en una cantidad de 2 g/m<sup>2</sup> (componentes sólidos) para preparar una hoja registradora comparativa.

408172



Cada una de las hojas resultantes, fue comparada entre sí de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 4.

Tabla 4

5	No.	Clase	Acido orgánico carbónico o su sal de metal	Lactona violeta cristal		3-N,N-dietil-amino-6,8-dimetil-fluorano		Propiedad de amarilleo
				Habilidad reveladora de color	Resistencia a la luz (%)	Habilidad reveladora de color	Resistencia a la luz (%)	
	20.	Comparación	-----	0,811	47,9	0,657	47,5	44,5
10	21.	Presente invento III	Zinc 3-ciclohexil salicilato	0,925	65,6	0,816	66,7	54,2
	22.	" IV	"	0,942	73,7	0,823	71,3	58,7

EJEMPLO 5

4 partes de hidróxido sódico se disolvieron en 200 partes de agua y se añadieron a ello agitando, 19,4 partes de ácido 5-terciario-butilsalicílico. Continuando la agitación, se añadieron gradualmente a ello una solución preparada disolviendo 7 partes de cloruro de zinc en 100 partes de agua. El precipitado blanco formado, fue separado por filtración y lavado varias veces con agua. Después de secar se obtuvo un polvo blanco de zinc 5-terciario-butilsalicilato.

20 partes de copolímero parcialmente hidrolizado de etileno-anhídrido maléico, 5 partes de etilcelulosa y 5 partes del polvo blanco arriba descrito se añadieron a 200 ml de etil alcohol y se sometieron a molienda de bolas durante 15 horas. La solución revestidora resultante fue aplicada a un papel de 50 g/m<sup>2</sup> en una cantidad de 2 g/m<sup>2</sup> (componentes sólidos) y después se secaron para preparar la hoja registradora V según el invento.

20 partes de copolímero de etileno parcialmente hidrolizado-anhídrido maléico, 6 partes de etil celulosa y 10 partes del polvo blanco arriba descrito se añadieron a 360 ml de etil alcohol y se sometieron a moltu

408172



1972

ración de bolas durante 15 horas. La resultante solución revestidora fue aplicada a un papel de 50 g/m<sup>2</sup> en una cantidad de 2 g/m<sup>2</sup> (componentes sólidos) y después se secaron para preparar la hoja registradora VI del invento.

5 Para comparación, 20 partes de copolímero de etileno parcialmente hidrolizado-anhídrido maléico y 4 partes de etil celulosa, se añadieron a 240 ml de etanol y se sometieron a molturación de bolas durante 15 horas. La resultante solución revestidora fue aplicada a papel de 50 g/m<sup>2</sup> en una cantidad de 2 g/m<sup>2</sup> (componentes sólidos) para preparar una hoja registra-  
10 dora comparativa.

Cada una de las resultantes hojas registradoras, fue comparada entre sí de la misma manera que en el ejemplo 1.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla V.

Tabla 5

15	No.	Clase	Acido orgánico carbónico o su sal de metal	Lactona violeta cristal		3-N,N-dietil-amino-6,8-dimetil-fluorano		Propiedad de amarilleo
				Habilidad reveladora de color	Resistencia a la luz (%)	Habilidad reveladora de color	Resistencia a la luz (%)	
	24.	Comparación	-----	0,410	32,3	0,337	27,2	75,3
20	25.	Presente invento V	Acido 5-terciario-butilsalicílico	0,750	61,6	0,665	58,1	75,9
	26.	" VI	"	0,826	67,5	0,724	63,3	76,1

Como resulta aparente de las tablas 1-5, el revelador de color  
25 y la hoja registradora del presente invento, son excelentes en habilidad reveladora de color, resistencia a la luz de las imágenes de color reveladas y en la resistencia al amarilleo.

Mientras que el invento ha sido descrito en detalles y con referencia a sus ejecuciones específicas, resultará aparente para un experto en  
30 la materia que pueden introducirse varios cambios y modificaciones, sin

408172



apartarse de su idea y alcance.

N O T A

5 **EN RESUMEN:** la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

10 1ª.- Mejoras en la obtención de hojas registradoras comprendiendo un sopote, teniendo <sup>sobre</sup> el mismo una capa reveladora de color, capaz de reaccionar con un formador de color para formar una imagen de color, caracterizadas porque la capa de revelador de color comprende (1) un polímero ácido y (2) ácido carboxílico orgánico o una sal de metal del mismo.

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque la hoja registradora comprende además un aglutinante.

15 3ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque el ácido es un ácido carboxílico alifático.

4ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque el ácido es un ácido carboxílico aromático.

20 5ª.- Mejoras según la reivindicación 4ª, caracterizadas porque el ácido tiene desde alrededor de 5 hasta alrededor de 20 átomos de carbono.

6ª.- Mejoras según la reivindicación 4ª, caracterizadas porque el ácido comprende el anillo de benceno.

7ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque el ácido tiene de 1 a 3 grupos de carboxilo.

25 8ª.- Mejoras según la reivindicación 4ª, caracterizadas porque el ácido tiene de 1 a 3 grupos carboxilo y de 1 a 3 grupos hidroxilo.

30 9ª.- Mejoras según la reivindicación 4ª, caracterizadas porque el ácido es sustituido con uno o más miembros del grupo consistente en un grupo alquilo, teniendo más de tres átomos de carbono, un grupo arilo o un grupo ciclohexilo.

408172



10<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizadas por que el polímero ácido es un polímero fenólico.

5 11<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizadas por que el polímero fenólico está seleccionado del grupo consistente en polímero de aldehído de fenol y polímero de acetileno de fenol.

12<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizadas por que los polímeros tienen un grado de polimerización desde alrededor de 2 hasta alrededor de 15.

10 13<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizadas por que el polímero ácido es un polímero de formaldehído de ácido salic  
cílico.

15 14<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizadas por que desde alrededor de 0,05 hasta alrededor de 2 partes de peso del ácido carboxílico orgánico o de su sal de metal están presentes por 1 parte de peso del polímero ácido.

15<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 14<sup>a</sup>, caracterizadas por que más de alrededor de 0,05 partes de peso del aglutinante están presentes por 1 parte de peso del polímero ácido.

20 16<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 15<sup>a</sup>, caracterizadas por que la capa es revestida sobre el soporte en una cantidad mayor de alrededor de 0,1 g por 1 m<sup>2</sup> de área revestida, basada en contenido de polímero ácido.

25 17<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizadas por que la hoja registradora comprende además un aglutinante de resina orgánica, en que el ácido <sup>de ácido</sup> carboxílico o su sal de metal comprende un ácido carboxílico aromático teniendo desde alrededor de 5 hasta alrededor de 20 átomos de carbono y conteniendo hasta tres grupos carboxilo, donde el polímero ácido es un polímero fenólico o un copolímero de ácido salicílico-formaldehído, teniendo un grado de polimerización desde alrededor de 2 hasta alrededor de 15, y por-

30

408172,3



que el ácido o su sal de metal están presentes en una cantidad desde  
 de alrededor de 0,1 hasta alrededor de 2 partes de peso, por parte  
 de peso del polímero ácido, estando presente el aglutinante en una  
 cantidad desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 0,2 partes de pe-  
 5 so, por parte de peso del polímero ácido; y la capa es revestida en  
 una cantidad desde alrededor de 0,3 hasta alrededor de 3 g por m<sup>2</sup>  
 de área revestida, basada en el polímero ácido.

18ª.- Mejoras según las reivindicaciones precedentes, caracte-  
 rizadas porque se hace reaccionar un formador de color y un revela-  
 10 dor de color comprendiendo un polímero ácido y porque el revelador  
 de color y el formador de color se hacen reaccionar en la presencia  
 de un ácido carboxílico orgánico o su sal de metal.

19ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de  
 recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se so-  
 15 licita registrar para España, - - - - -

p o r

" MEJORAS EN LA OBTENCION DE HOJAS REGISTRADORAS "

20 Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descrip-  
 tiva que consta de veinticuatro hojas foliadas y escritas a máqui-  
 na por una sola cara.

Madrid,

13 NOV. 1972

P.A.,

FEDRO VILLALBA MANA  
P.A.

