

417858



FC. 7-7-75

Int. Cl.: B41M, C07C

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

=====

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

p o r

\* MEJORAS EN LA PREPARACION DE HOJAS REGISTRADORAS \*

=====

El presente invento se refiere a mejoras en la preparación de  
hojas registradoras, más particularmente se refiere a una hoja regis-  
tradora utilizando un revelador de color mejorado.

Se usan hojas registradoras en que tiene lugar la reacción co-  
5   loreadora de un compuesto orgánico, electrón donante sustancialmen-  
te incoloro, (designado a continuación como "formador de color"),  
por ejemplo, tal como lactona verde malaquita, azul de leucometilenc  
de benzoilo, lactona violeta cristal, 3-dialquilamino-7-dialquilami  
nofluorano y 3-metil-2,2'-spirobi(benzo [f] cromeno), con un com-  
10   puesto electrón aceptante adsortivo o reactivo, que revela color en

417858



contacto con el formador de color (designado a continuación como "revelador de color"). Como hojas registradoras, en que se usa prácticamente el fenómeno arriba señalado, se puede mencionar un papel copiator sensible a la presión (por ejemplo, véanse las patentes de EE.UU. núms. 2.505.470; 2.505.489; 2.550.471; 2.548.366; 2.712.507; 2.730.456; 2.730.457; y 3.418.250, etc. y un papel copiator sensible al calor (por ejemplo, véase publicación de patente japonesa 4.160/68, patente de EE.UU. 2.939.009, etc.). Además, un método de impresión es conocido, en que una tinta, conteniendo un formador de color, es aplicada a una hoja revestida con un revelador de color por un medio tal como un cliché para formar una imagen coloreada (véase publicación de patente alemana nº 1.939.962, etc.).

En muchos casos, la reacción coloreadora del formador de color, requiere presión de un bolígrafo o del tipo de una máquina de escribir, calor u otras condiciones físicas.

Una realización típica de tal hoja registradora, es un papel copiator sensible a la presión. El papel copiator sensible a la presión es obtenido disolviendo un formador de color en un disolvente tal como parafina clorada, alquil naftaleno, difeniletano alquilizado, difenilmetano alquilizado y difenilo alquilizado, dispersando la solución en un aglutinante o encapsulándola en microcápsulas y revistiendo la dispersión o las microcápsulas sobre un soporte, tal como papel, película plástica o papel revestido de resina.

Se obtiene un papel copiator sensible al calor revistiendo un formador de color conjuntamente con una sustancia termo-fusible, tal como acetanilida, sobre un soporte. En este caso, el término "sustancia termo-fusible" significa una sustancia, que se derrite al calentar y disuelve el formador de color. Un revelador de color puede ser revestido o impregnado como una tinta. En ge-

417858

203



neral, un formador de color y un revelador de color, se revisten cada uno sobre la misma superficie o superficies opuestas de un soporte o sobre diferentes soportes respectivamente.

5 Como reveladores de color, son adecuados en general, materiales ácidos, por ejemplo, arcillas, tales como arcilla ácida japonesa, arcilla activada, atapulgita, ceolita y bentonita, ácidos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido tánico, ácido gálico y compuestos de fenol y polímeros ácidos, tales como resinas de fenol

10 Los mismos inventores de la presente solicitud han propuesto anteriormente que un compuesto metálico de un ácido carboxílico aromático fuera eficaz como un revelador de color para una hoja registradora. Es decir, que el rendimiento de un revelador de color, se mejoraba sustancialmente usando un compuesto metálico de un ácido carboxílico aromático. Sin embargo, la capacidad reveladora de color y la fuerza de superficie de película de la capa revestida, no eran satisfactorias, dependiendo de la preparación de la solución revestidora de revelador de color, dejando así espacio para 15 posteriores mejoras.

20 De acuerdo con lo que antecede, un objeto de este invento consiste en procurar una hoja registradora teniendo capacidad mejorada reveladora de color.

Otro objeto de este invento es mejorar la posibilidad de revestimiento de una solución revestidora para la fabricación de una hoja registradora teniendo poder mejorado revelador de color.

25 Se ha observado que, cuando una solución revestidora conteniedo un compuesto metálico de un ácido carboxílico aromático, era preparada, no solo se incrementaba la viscosidad de la solución revestidora, sino también se formaban agregados del compuesto metálico, de modo que era insuficiente la capacidad reveladora de color de la capa final reveladora de color y de este modo se llegó al 30

417858



presente invento.

Es decir, los arriba citados objetos del presente invento pueden alcanzarse incorporando gelatina o derivados de gelatina en la solución revestidora de revelador de color conteniendo el compuesto metálico de ácido carboxílico aromático.

Mientras puede utilizarse el compuesto metálico de ácido carboxílico aromático como un componente revelador de color solo, porque el mismo, en sí, tiene capacidad reveladora de color, puede usarse conjuntamente con otros reveladores de color, donde se desee.

El término de "gelatina", tal como se usa en este invento, se emplea en su significado generalmente conocido describiendo la proteína derivada de colágeno, por ejemplo, gelatina tratada con cal o con ácido; el término de derivado de gelatina, se usa para describir el producto de reacción de gelatina y de un compuesto aromático o alifático teniendo grupos capaces de reaccionar con gelatina.

La acción de gelatina o de derivados de gelatina, de acuerdo con este invento, difiere, dependiendo de las propiedades físicas de la gelatina o del derivado de gelatina. Efectivamente, de acuerdo con la investigación hecha por los inventores, se ha encontrado que cuanto más baja sea la fuerza de jalea, que en general describe la propiedad de la gelatina o de sus derivados, tanto más se aumenta la capacidad reveladora de color y la viscosidad de la solución revestidora al envejecer disminuye, dando por resultado una ventaja particularmente grande para este invento. Por lo tanto, una menor fuerza de jalea de la gelatina o de los derivados de gelatina, se prefiere, y una fuerza de jalea particularmente preferida es una fuerza de jalea de menos de 150. Sin embargo, esta fuerza de jalea es solamente una ejecución y ventaja preferida, que puede obtenerse aunque no tan grande, con una fuerza de jalea mayor que

417858

20



150. Típicamente es adecuada una fuerza de jalea de 10 a 150.

Son ejemplos de compuestos aromáticos o alifáticos, que reaccionan con gelatina y forman derivados de gelatina, anhídridos ácidos (por ejemplo, anhídrido ftálico, benzóico, trimelítico, piromelítico, sulfoftálico, maléico, succínico y de ácido acético), compuestos teniendo un átomo de halógeno reactivo (por ejemplo, compuestos teniendo un grupo sulfonilcloruro, tal como cloruro de bencenosulfonilo, cloruro de p-metoxibencenosulfonilo, cloruro de p-fenoxibencenosulfonilo, cloruro de p-clorobencenosulfonilo, cloruro de p-bromobencenosulfonilo, cloruro de p-toluenosulfonilo, cloruro de m-nitrobencenosulfonilo, cloruro de m-clorosulfonilbenzoilo, cloruro de m-carboxil bencenosulfonilo, cloruro de m-carboxi-p-bromobencenosulfonilo, cloruro de  $\beta$ -naftalenosulfonilo, 4-fenil-5-(p-clorosulfonilfenil)-2-imidazolona, compuestos teniendo grupo fluorosulfonilo, tales como p-aminobencenosulfonilfluoruro, m-aminobencenosulfonil-fluoruro, m-, p-diaminobencenosulfonilfluoruro, p-toluenosulfonilfluoruro, ácido m-fluorosulfonil benzóico, ácido 2-hidroxi-5-fluorosulfonil benzóico, m-fluorosulfonilbenzoilacetamida; compuestos teniendo un acil-cloruro o un grupo acil bromuro, tales como, ftaloilcloruro, benzoil cloruro, p-nitrobenzoil cloruro, p-carboxibenzoil-cloruro; compuestos teniendo un átomo de halógeno libre, tales como, ácido p-bromometil-benzóico, n-acilcloroformato, bencilcloroformato, metoxietilcloroformato, metoxipropilcloroformato, fenoxietilcloroformato, ciclohexilcloroformato, ciclopentilcloroformato, ácido mucoclórico, 1,3,5-tri-(bromoacetil)-perhidro-1,3,5-triacina y la sal de potasio de ácido 4-fluoro-3-nitrobenceno sulfónico; isocianatos (por ejemplo, fenil isocianato, p-toluil isocianato, p-bromofenil isocianato, p-clorofenil isocianato) y N-aril-N-vinil sulfonamidas por ejemplo, ácido N-vinil sulfónico-p-fenetidina, ácido N-vinil sulfónico-p-toluidida, ácido N-vinil sulfónico-N-meti

417858

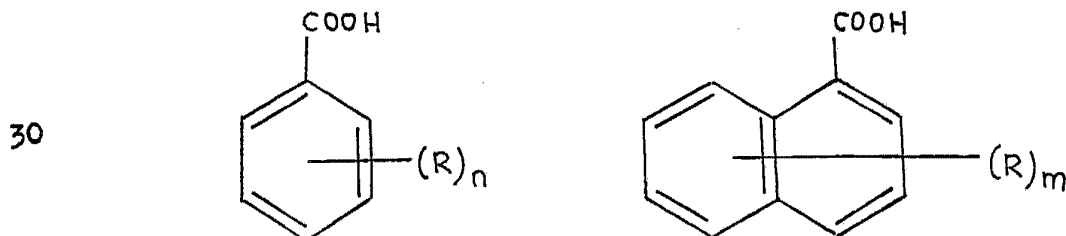


lanilida).

La cantidad de gelatina o de derivados de gelatina, usada en este invento, es preferentemente de 10 a 100 partes de peso por 100 partes de peso del ácido carboxílico aromático usado. Sin embargo, estas proporciones no son obligatorias y las proporciones fuera del alcance arriba expuesto, pueden usarse para mejorar la capacidad reveladora de color y la estabilidad de la viscosidad con el transcurso del tiempo a los fines de este invento. En efecto, añadiendo más de 100 partes de peso de gelatina o de un derivado de gelatina por 100 partes de peso de dicho ácido carboxílico aromático, la viscosidad de la solución revestidora con el paso del tiempo, se rebaja con un pequeño incremento adicional en la capacidad reveladora de color. Por otra parte, al añadir menos de 10 partes de peso de gelatina o de derivados de gelatina, se mejoran, tanto la capacidad reveladora de color, como la viscosidad durante el envejecimiento, pero en una extensión insuficiente para obtener un resultado satisfactorio.

El término "compuesto metálico de ácido carboxílico aromático" se propone cubrir el producto de reacción de la sal de metal de álcali de un ácido carboxílico aromático, y una sal de metal soluble en agua en un disolvente, en que son solubles ambos componentes de reacción. En este caso, la sal de metal de álcali y la sal de metal soluble en agua, pueden hacerse reaccionar en cualquier proporción deseada, pero deseablemente se prefiere hacerles reaccionar en iguales gramos equivalentes.

El ácido carboxílico aromático se representa preferentemente por la fórmula

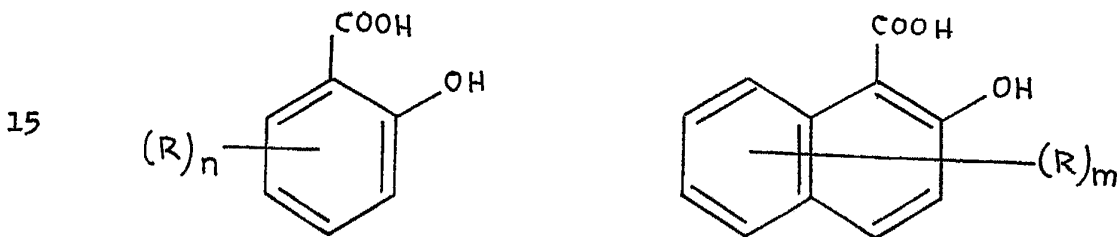


417858



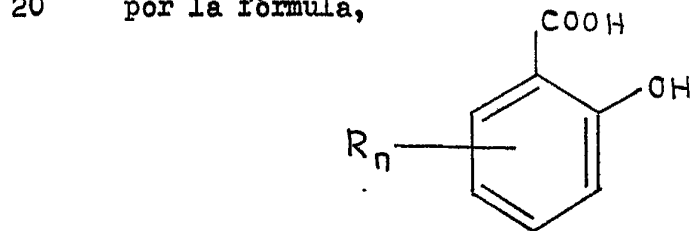
en que R pueden ser iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, tal como cloro, un grupo nitro, un grupo alquilo, teniendo de 1 a 10 átomos de carbono (preferentemente de 3 a 6 átomos de carbono) en que el total de átomos de carbono es menos de 13, un grupo arilo, tal como un grupo fenilo, un grupo arilamino, tal como un grupo anilino y un grupo alicíclico, tal como un grupo hexilo, m es un número entero de 0 a 7 y n es un número entero de 0 a 5 y el ácido carboxílico aromático puede ser dimerizado por medio del sustituyente R como un grupo metileno.

Son los compuestos más preferidos aquellos representados por la fórmula:



en que R, m y n son como se describen arriba.

Los compuestos más preferibles son aquellos representados por la fórmula,



25 en que R es como se define arriba, n es 1 ó 2 y R está enlazado a la posición meta en relación al grupo hidroxilo.

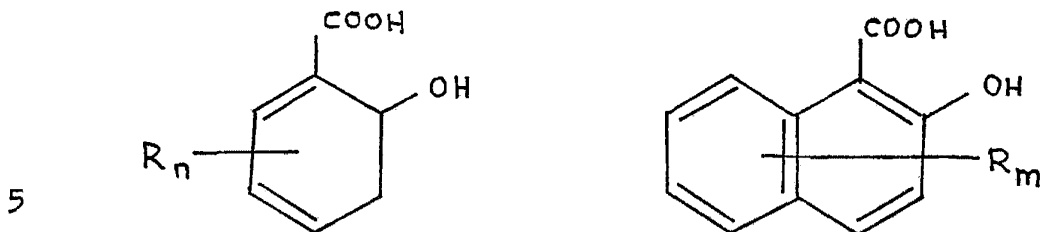
Ante todo, son especialmente eficaces los ácidos carboxílicos aromáticos, teniendo por lo menos un grupo hidroxilo y aquellos teniendo un grupo hidroxilo en la posición -o, es decir, los ácidos carboxílicos aromáticos representados por la siguientes fór

30

417858



mulas son más eficaces.



en que R, m y n son como se ha definido arriba.

Son ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos, que pueden usarse en este invento: ácido benzóico, ácido clorobenzóico (o-, m- y p-), ácido toluico (o-, m- y p-), ácido 2-cloro-4-nitrobenzóico, ácido 2,3-diclorobenzóico, ácido p-isopropil benzóico, ácido 2,4-dihidroxibenzóico, ácido 2,5-dihidroxibenzóico, ácido 1-naftóico, ácido 1-hidroxi-2-naftóico, ácido 2-hidroxi-3-naftóico, ácido 2-hidroxi-1-naftóico, ácido salicílico, ácido 3,5-dinitrosalicílico, ácido 3-metilsalicílico, ácido 2,4-cresótico, ácido 2,5-cresótico, ácido 5-terciario-butil salicílico, ácido 3-fenil salicílico, ácido 3-metil-5-terciario-butil salicílico, ácido 3,5-di-terciario-butil salicílico, ácido 3,5-di-terciario-amil salicílico, ácido 3-ciclohexil salicílico, ácido 5-ciclohexil salicílico, ácido 3-metil-5-isoamil salicílico, ácido 5-isoamil salicílico, ácido 5-nonil salicílico, ácido 3,5-di-secundario-butil salicílico y semejantes.

Aquellas sales metálicas, que pueden usarse para preparar el compuesto metálico del ácido carboxílico aromático, son los cloruros, sulfatos, nitratos, acetatos, etc. del metal. Como metales, que forman el compuesto del metal del ácido carboxílico aromático, usado en este invento, pueden mencionarse metales del grupo IB de la tabla periódica de los elementos, por ejemplo, cobre y plata; metales del grupo IIA, por ejemplo, magnesio y calcio; metales del grupo IIB, es decir, zinc, cadmio y mercurio; metales del grupo IIIB, es decir, aluminio y galio; metales del grupo IVA es decir, estaño

417858



y plomo; metales del grupo VIA, es decir, cromo y molibdeno; metales del grupo VIIB, es decir, manganeso y metales del grupo VIII, tales como cobalto y níquel. Entre estos metales, son especialmente eficaces, zinc, estaño, aluminio y níquel.

5            Pueden usarse varios métodos para preparar el revelador de color de acuerdo con este invento y aplicar el revelador de color sobre un soporte, y el método de preparación del revelador de color no es crítico, porque el efecto de este invento resulta de la simple combinación conjunta de por lo menos uno de los compuestos  
10            de metal de un ácido carboxílico aromático y por lo menos una de las gelatinas o de los derivados de gelatina. Sin embargo, con el fin de simplificar la preparación de la solución revestidora, como segundo objeto de este invento, conteniendo la sal de metal de álcali de un ácido carboxílico aromático, es deseable añadir por  
15            lo menos uno de los productos de gelatina y de derivados de gelatina antes de la reacción de la sal de metal de álcali del ácido carboxílico aromático y la sal de metal soluble en agua.

            La capa reveladora de color de acuerdo con este invento, puede contener resinas ácidas, tales como resinas de fenol-formaldehído u óxidos e hidróxidos de metal, arcillas o sus productos química o físicamente tratados, sin pérdida alguna en el efecto de  
20            acuerdo con este invento. Por ejemplo, a la solución revestidora, pueden añadirse resinas ácidas, tales como resina de fenol-formaldehído, tales como resina de p-fenilfenol-formaldehído, resina de p-t-butilfenol-formaldehído, resina de p-clorofenol-formaldehído,  
25            otros reveladores de color tales como arcilla ácida japonesa y arcilla activa, atapulgita, pigmentos inorgánicos, tales como óxidos de metal e hidróxidos de metal (como por ejemplo de Zn, Mg y Al) o sus productos química o físicamente tratados, según se expone en las patentes de EE.UU. núms. 3.672.930 y 3.732.120.

30            La solución revestidora, de revelador de color, de acuerdo

417858



con este invento, contiene por lo menos uno de los compuestos de metal de un ácido carboxílico aromático y por lo menos uno de los productos de gelatina o de un derivado de gelatina como componentes necesarios y, si se desea, aglutinantes, como los látex, tales como

5 como látex de copolímero de estireno-butadieno, látex de copolímero de éster de ácido acrílico, látex de polímero de acetato de vinilo, látex de copolímero de acetato de vinilo-éster de ácido acrílico, látex de polímero de butilo, látex de polímero de butadieno, látex de copolímero de estireno-ácido acrílico, látex de copolímero de

10 butadieno-ácido acrílico, látex de goma natural, etc.; sustancias de alto peso molecular solubles en agua, tales como, polivinil alcohol, almidón, goma arábica, caseína, alginato sódico, carboximetil celulosa, polímero de acrilato de sodio, resinas de fenol solubles en agua, la sal de sodio de copolímero, de estireno-anhídrido ma-

15 lético, metil celulosa, hidroxietil celulosa y semejantes. Debe entenderse que todos los aglutinantes bien conocidos como materiales formadores de película, pueden usarse en el invento. Los aglutinantes pueden ser clasificados en tres grupos, a saber: (1) un aglutinante soluble en agua o hidrófilo, por ejemplo, un compuesto natu-

20 ral tal como proteína (por ejemplo, gelatina, goma arábica, albúmina coloide, caseína), celulosas (por ejemplo, carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa), sacaros (por ejemplo, agar, alginato sódico, almidón, carboximetil almidón), y un compuesto sintético, tal como polivinil alcohol, poli-N-vinilpirrolidona, poliacrilato, poli-

25 poliacrilamida; (2) un aglutinante dispersible en agua, por ejemplo látex, tal como látex de copolímero de estireno-butadieno, látex de copolímero de estireno-anhídrido malético; y (3) un aglutinante soluble en disolvente orgánico, tal como nitrocelulosa, etil celulosa o poliéster. Estos aglutinantes pueden ser usados en la forma

30 de solución o dispersión en un disolvente, según el invento, y el

417858



aglutinante puede ser variado, dependiendo del tipo del disolvente, preferentemente puede usarse el aglutinante soluble o dispersible en agua en la solución o dispersión acuosa. Naturalmente, el compuesto de metal de ácido carboxílico aromático, puede ser revestido sin usar el aglutinante. Debe observarse que el aglutinante es opcional, porque puede no ser necesario en el caso en que el disolvente sea de naturaleza orgánica. La cantidad de aglutinante usado puede ser variada empleando más o menos, dependiendo de su clase y del tipo de los otros aditivos. Sin embargo, se usa preferentemente a un nivel de 5-30 partes de peso por 100 partes de peso, en base de sólidos, del total de la composición de la capa reveladora de color.

Además, pueden estar presentes pigmentos inorgánicos, tales como arcillas, por ejemplo, arcilla ácida japonesa, arcilla activada, etc.; óxidos e hidróxidos metálicos, por ejemplo, óxido de zinc, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, etc. con el fin de mejorar la capacidad reveladora de color e incrementar la habilidad de absorción de aceite.

La solución revestidora entonces es revestida sobre un soporte, tal como papel, papel sintético o película, de modo que la cantidad del compuesto de metal de un ácido carboxílico aromático revestido sea mayor de  $0,1 \text{ g/m}^2$  y preferentemente  $0,3-2 \text{ g/m}^2$  del soporte. Generalmente no se requiere más de  $10 \text{ g/m}^2$ . El efecto, de acuerdo con este invento, no se pierde fuera del mencionado alcance, porque la cantidad del compuesto revestido se determina principalmente por consideraciones económicas.

Este invento relativo a la hoja registradora, reside esencialmente en el revelador de color y cualesquiera factores distintos a los arriba mencionados específicamente, es decir, aditivos al revelador de color, la clase y forma del formador de color y la clase

417858



del disolvente, etc., pueden seleccionarse libre y fácilmente por alguien que tenga conocimiento ordinario en la técnica.

De acuerdo con este invento, no solo se mejora notablemente la capacidad reveladora de color, sino también se simplifica la preparación de la solución revestidora y la viscosidad de la solución revestidora es baja. Esta viscosidad no se incrementa o solo se incrementa en una ligera extensión con el paso del tiempo. Por lo tanto, se mejora la revestibilidad en gran extensión con pequeña formación de burbujas. Adicionalmente, no quedan afectadas adversamente las importantes características de una hoja registradora, tales como la fijeza a la luz, retención de la actividad con el transcurso del tiempo y resistencia al agua del formador de color.

La hoja registradora de acuerdo con este invento, se ilustra con mayor detalle por los siguientes ejemplos, a los que no debe considerarse limitado el presente invento.

El efecto de acuerdo con este invento, en los siguientes ejemplos, fue determinado por la combinación de una hoja, en que un soporte fue revestido con la composición reveladora de color, de acuerdo con este invento, y una hoja de cápsulas, en que se prepararon microcápsulas conteniendo un formador de color, fue fabricada según se describirá posteriormente y se revistió sobre un soporte.

Mientras que las microcápsulas conteniendo el formador de color pueden fabricarse usando varias técnicas conocidas, fueron fabricadas como sigue, de acuerdo con la exposición contenida en la patente de EE.UU. nº 2.800.457.

Todas las partes y tantos por ciento son de peso, a no ser que se indique de otro modo.

Diez partes de gelatina de piel de cerdo, tratada al ácido, y 10 partes de goma arábiga se disolvieron en 400 partes de agua,

417858



se añadió 0,2 partes de aceite rojo de Turquía como un emulgante y 40 partes de un aceite conteniendo un formador de color fueron dispersadas en el mismo. El aceite conteniendo formador de color, fué una solución al 2% de lactona violeta cristal o 3-N,N-dietilamino-  
5 7-dibencilaminofluorano en un aceite consistente en 4 partes de un naftaleno alquilizado (isopropil naftaleno) y 1 parte de queroseno; cuando el tamaño de la gota de aceite alcanzó como promedio 2 micras, se detuvo la emulgación. Se añadió a ello agua a 40º C para sumar la cantidad total de 900 partes y se continuó la agitación,  
10 durante cuyo tiempo se prestó atención a que la temperatura del líquido no cayese por debajo de 40º C. El valor pH del líquido entonces fué ajustado añadiendo ácido acético al 10%, de modo que tuvo lugar coacervación. El líquido fue enfriado con hielo durante 20 minutos con agitación para gelizar la película de coacervado, depositada  
15 alrededor de las gotas de aceite. Siete partes de formalina al 37% fueron añadidas entonces a una temperatura de líquido de 20º C. Una solución acuosa al 15% de hidróxido sódico fue añadida a 10º C para ajustar el valor pH a 9. Sucesivamente se calentó durante 20 minutos a una temperatura de líquido de 50º C.

20 La resultante dispersión de microcápsulas fue ajustada a 30º C y revestida sobre un papel de 40 g/m<sup>2</sup> en un importe revestido de 6 g (sólidos)/m<sup>2</sup> y secado.

En cada ejemplo, la capacidad reveladora de color fue determinada midiendo la densidad máxima de absorción usando un espectrofotómetro de BECKMANN (fabricado por Toshiba Co.) formado cuando una  
25 hoja de cápsulas y una hoja de revelador de color se pusieron en contacto y se formó color aplicando una presión de 600 kg/cm<sup>3</sup>.

Ejemplo 1

30 Cinco gramos de arcilla ácida japonesa y 3 g de agalmatolita se dispersaron en 30,6 ml de agua. El pH de la pasta de arcilla re-

417858



sultante fue ajustado a 10 añadiendo hidróxido sódico al 20%. A la pasta se añadieron 0,1 g de hexametáfosfato de sodio y 0,2 g de la sal sódica de un condensado (proporción molar 1:1; grado de condensación, 7) de ácido naftaleno sulfónico y formaldehído. 5 g de una solución al 10% de gelatina o de un derivado de gelatina teniendo una fuerza de jalea y un punto isoeléctrico, mostrados en la tabla de más abajo, se añadieron con agitación. Se añadieron gradualmente con agitación 0,7 g de cloruro de zinc, disuelto en 10 ml de agua y después se añadieron gradualmente 2,5 g de ácido 3,5-di-terciario-butíl salicílico y 0,4 g de hidróxido de sodio disuelto en 30 ml de agua. 5 g de látex copolímero de estireno-butadieno (proporción molar 1:1) como un aglutinante para obtener una solución revestidora. La solución revestidora fue revestida sobre un papel de 50 g/m<sup>2</sup> usando una barra revestidora para obtener una cantidad revestida de 3 g (sólidos)/m<sup>2</sup> y se secó.

Control 1

Cinco gramos de arcilla ácida japonesa y 3 g de agalmatolita se dispersaron en 30 ml de agua. El pH de la resultante pasta de arcilla fue ajustado a 10 añadiendo hidróxido sódico al 20%. A la pasta se añadieron 0,1 g de hexametáfosfato de sodio y 0,2 g de la sal sódica del condensado de ácido naftaleno sulfónico y formaldehído. 0,7 g de cloruro de zinc, disueltos en 10 ml de agua, fueron añadidos gradualmente con agitación y después se añadieron gradualmente 2,5 g de ácido 3,5-di-terciario-butíl salicílico y 0,4 g de hidróxido sódico disuelto en 29,5 ml de agua. 4 g de látex copolímero de estireno-butadieno, como se describe en el ejemplo 1, fueron añadidos como aglutinante para producir una solución revestidora. La solución revestidora fue revestida sobre un papel de 50 g/m<sup>2</sup> usando una barra revestidora para obtener una cantidad revestida de 3 g (sólido)/m<sup>2</sup> y se secó.



Tabla 1 **417858**

Resultados del ensayo de comparación

No.	Clase	Clase y propiedades físicas de gelatina			Viscosidad de solución re-vestidora		Capacidad re-veladora de color para la tona violeta cristal	
		Tratamiento	Fuerza de ja-lea (g)	Punto iso-eléctrico	Directamen-te después de prepara-ción (cp)	Un día después de pre-paración (cp)		
5	1	De acuer-do con el pre-sente invento	Tratamiento con ácido	148	8,2	33	76	0,912
10	2	"	"	105	8,2	35,2	70	0,935
	3	"	"	56	7,7	41,2	12,7	0,967
	4	"	Tratamiento con	148	5,0	36,9	70	0,866
	5	"	Tratamiento con cola	30	5,0	27,5	21,2	0,880
15	6	"	"	20	5,0	43,5	18,7	0,953
	7	"	Gelatina ace-tilada (gra-do de 93%)	220	4,33	24,7	33,0	0,883
	8	"	Gelatina fta-lizada (gra-do de 45%)	194	4,09	26,9	37,4	0,860
20	9	"	" (grado de 97%)	160	3,98	28,1	28,6	0,923
	10	"	Gelatina suc-cinada (gra-do de 90%)	222	4,19	21,2	24,8	0,867
25	11	"	Gelatina mo-dificada con m-carboxiben-ceno sulfo-cloro (grado de 90%)	170	4,05	29,5	31,2	0,875
	12	"	Gelatina mo-dificada con ácido m-fluo-ro-sulfonil benzóico (gra-do de 90%)	165	3,92	30,1	32,5	0,886
30	13	Control	-----	-----	-----	15,0	398,2	0,810

417858



La fuerza de jalea fue determinada de acuerdo con el método de ensayo para gelatina fotográfica (el consejo conjunto para el método de ensayo para gelatina fotográfica). Como puede observarse de los resultados expuestos en la tabla anterior, se encontró que,  
5 cuanto más baja era la fuerza de jalea, tanto más baja era la viscosidad de envejecimiento y tanto más alta era la capacidad reveladora de color.

### Ejemplo 2

10 Cinco gramos de arcilla activada se dispersaron en 27 ml de agua. El pH de la resultante pasta de arcilla fue ajustado a 11 añadiendo hidróxido sódico al 20%.

Una solución de gelatina al 15%, teniendo una fuerza de jalea de 60 g y un punto isoeléctrico de 7,9, se añadió en una cantidad descrita en la tabla posterior, con agitación. 2,0 g de ácido 3,5-  
15 di-terciario-butil salicílico, y 0,32 g de hidróxido sódico, se disolvieron en 25 ml de agua y después se añadieron gradualmente con agitación. Además, se disolvieron 1,30 g de sulfato de zinc en 8 ml de agua y después se añadieron gradualmente. Un látex de copo-  
límico de estireno-butadieno (48% de sólido) según se describe en  
20 el Ejemplo 1, como un aglutinante, fué añadido en una cantidad descrita en la tabla posterior para producir una solución revestidora. La solución revestidora fue revestida sobre un papel de 50 g/m<sup>2</sup> usando una barra revestidora para obtener una cantidad revestida de 3 g (sólido)/m<sup>2</sup> y se secó.

### 25 Control 2

Cinco gramos de arcilla activada se dispersaron en 27 ml de agua. El pH de la resultante pasta de arcilla se ajustó a 11 añadiendo hidróxido sódico al 20%. 2,0 g de ácido 3,5-di-terciario-butil salicílico y 0,32 g de hidróxido sódico, se disolvieron en 25 ml de agua y después se añadieron gradualmente con agitación.  
30 Además, 1,30 g de sulfato de zinc se disolvieron en 8 ml de agua y

417858



después se añadieron gradualmente 5 g de látex de copolímero de estireno-butadieno (43% de peso de sólido) según se describe en el Ejemplo 1, como un aglutinante, se añadieron para obtener una solución revestidora. La solución revestidora fue revestida sobre un papel de 50 g/m<sup>2</sup> usando una barra revestidora para obtener una cantidad revestida de 3 g (sólido)/m<sup>2</sup> y se secó.

Tabla 2  
Resultados del ensayo de comparación

No.	Clase	Clase y propiedades físicas de gelatina			Cantidad de gelatina usada (15% peso) (g)	Cantidad de látex de estireno-butadieno (g)	Viscosidad de solución revestidora		Capacidad reveladora de color para lactona violeta cristal
		Tratamiento	Fuerza (g)	Punto iso-electrico			Inmediatamente después de preparación	Un día después de preparación	
14	De acuerdo con el presente invento	Tratamiento de gelatina con ácido	60	7,9	1 g	4	44,2	61,6	0,923
15	"	"	"	"	3 g	"	39,8	15,9	0,961
16	"	"	"	"	6 g	"	38,7	14,8	0,980
20	17	"	"	"	9 g	"	34,8	12,5	0,965
	18	"	"	"	12 g	"	24,3	12,0	0,881
	19	"	"	"	15 g	"	17,3	11,0	0,810
20	Control	—	—	—	—	"	24,0	450,0	0,793

Como resulta obvio de los resultados expuestos en la tabla arriba mencionada, se encontró que la viscosidad fue rebajada según se aumentaba la cantidad de gelatina usada. Cuando la cantidad de látex de estireno-butadieno usada como aglutinante era constante, se obtuvo la máxima capacidad reveladora de color, para aproximadamente 1% de gelatina usada. Sin embargo, si se disminuye la cantidad de látex de copolímero

417858



de estireno-butadieno usada, en comparación con la cantidad de gelatina usada, la capacidad reveladora de color no se disminuye tanto en extensión, aún cuando se use gelatina en mayor cantidad.

Ejemplo 3

5 En lugar de ácido 3,5-di-terciario-butil salicílico, usado en el ejemplo 1, se empleó ácido 3-ciclohexil salicílico y en lugar de cloruro de zinc se empleó sulfato de magnesio.

Como en el ejemplo 1, la viscosidad al envejecimiento fué baja y la capacidad reveladora de color fue alta, dando buenos resultados su uso.

10

Ejemplo 4

En lugar del ácido 3,5-di-terciario-butil salicílico, usado en el ejemplo 1, se empleó ácido 3-fenil salicílico y en lugar de cloruro de zinc se empleó sulfato de aluminio.

15 Como en el ejemplo 1, la viscosidad al envejecimiento fue baja y la capacidad reveladora de color fue alta, dando el uso buenos resultados.

Mientras el invento ha sido descrito en detalle y con referencia a sus ejecuciones específicas, resultará aparente para los expertos en la materia que pueden introducirse en el mismo varios cambios y modificaciones sin apartarse de su idea y alcance.

20

N O T A

EN RESUMEN: la presente patente de invención que por veinte años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

25

1ª.- Mejoras en la preparación de hojas registradoras, caracterizadas porque a un soporte se aplica una capa reveladora de color conteniendo (1) un compuesto de metal de un ácido carboxílico aromático y (2) por lo menos una gelatina o un derivado de gelatina, siendo dicho compuesto de metal de un ácido carboxílico aromático capaz de formar una imagen coloreada, cuando se hace reaccionar

30

417858

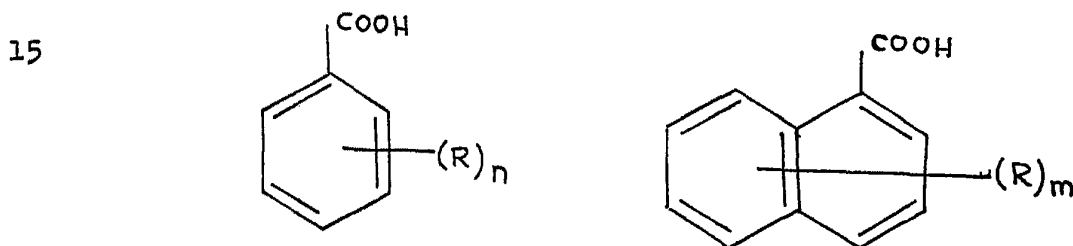


con un formador de color.

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque dicho metal del citado compuesto metálico de un ácido carboxílico aromático es un metal del Grupo I B de la Tabla Periódica, un metal del Grupo II A, un metal del Grupo II B, un metal del Grupo III B, un metal del Grupo IV A, un metal del Grupo VI A, un metal del Grupo VII B ó un metal del Grupo VIII.

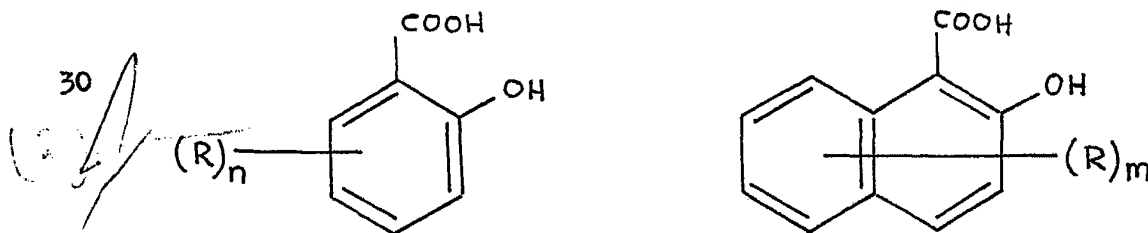
3ª.- Mejoras según la reivindicación 2ª, caracterizadas porque dicho metal es cobre, plata, magnesio, calcio, zinc, cadmio, mercurio, aluminio, galio, estaño, plomo, cromo, molibdeno, manganeso, cobalto o níquel.

4ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque dicho ácido carboxílico aromático se representa por la fórmula:



en que R puede ser el mismo o diferente y representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxil, un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo alquilo teniendo de 1 a 10 átomos de carbono, de los que el total de los átomos de carbono es menor de 13, un grupo arilo, un grupo arilamino y un grupo alicíclico, m es un número entero de 0 a 7 y n es un número entero de 0 a 5, y el ácido carboxílico aromático puede estar dimerizado por el sustituyente R como un grupo metileno.

5ª.- Mejoras según la reivindicación 4ª, caracterizadas porque dicho ácido carboxílico aromático se representa por la fórmula:



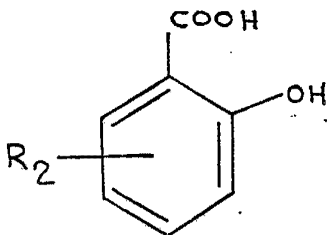
417858



en que R, m y n son como se ha definido en la reivindicación 4ª.

6ª.- Mejoras según la reivindicación 4ª, caracterizadas por-  
que dicho ácido carboxílico aromático está representado por la  
fórmula:

5



10

en que R es como se ha definido en la reivindicación 4ª, n es 1 ó  
2 y por lo menos una R está en la posición meta relativa al grupo  
hidroxi.

15

7ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas por-  
que dicho derivado de gelatina es el producto de reacción de gela-  
tina con un anhídrido ácido o un compuesto teniendo un átomo haló-  
geno reactivo.

8ª.- Mejoras según la reivindicación 7ª, caracterizadas por-  
que dicho anhídrido ácido es anhídrido de ácido ftálico, benzóico,  
trimelítico, piromelítico, sulfoftálico, maléico, succínico o acé-  
tico.

20

9ª.- Mejoras según la reivindicación 7ª, caracterizadas por-  
que dicho compuesto teniendo un átomo halógeno reactivo es un compuesto  
conteniendo un grupo de sulfonilcloruro, un compuesto conteniendo  
un grupo sulfonilfluoruro, un compuesto conteniendo un grupo de  
acil cloruro, un compuesto conteniendo un grupo de acil bromuro,  
un compuesto teniendo un átomo de halógeno libre, un isocianato, o  
una N-alil-N-vinilsulfonamida.

25

10ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas por-  
que dicha gelatina o dicho derivado de gelatina se usan en una can-  
tidad de 10 a 100 partes de peso por 100 partes de peso del ácido  
carboxílico aromático de dicho compuesto de metal de un ácido carbo

30

417858



xílico aromático.

11ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas por-  
que dicha capa reveladora de color contiene una mezcla de gelatina  
y un derivado de gelatina.

5 12ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas por-  
que dicho compuesto de metal de un ácido carboxílico aromático y por  
lo menos una de dichas gelatinas o derivado de gelatina están pre-  
sentes en un aglutinante.

10 13ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas por-  
que dicha gelatina y dicho derivado de gelatina tienen una fuerza de  
jalea de menos de 150.

14ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de  
recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se so-  
licita registrar para España,-----

15

p o r

\* MEJORAS EN LA PREPARACION DE HOJAS REGISTRADORAS \*

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descripti-  
va que consta de veintiuna hojas foliadas y escritas a máquina por  
una sola cara.

Madrid,

20 OCT 1973

P.A.,

PEDRO PÉREZ MORA  
E.R.