

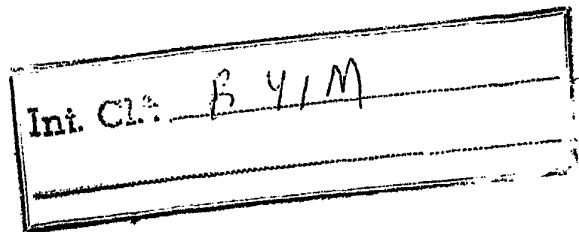
A1 420602 760301 B 41M 5/22

3 Dic. 51



420.602

420602



MEMORIA DESCRIPTIVA

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

p o r

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA HOJA REGISTRADORA PARA USO CON UN AGENTE COLORANTE PARA FORMAR UNA IMAGEN COLOREADA"

El presente invento se refiere a la fabricación de una hoja registradora y más particularmente a una hoja registradora, - que utiliza un revelador mejorado.

Una hoja registradora, que hace uso de una reacción colorante entre un compuesto orgánico, sustancialmente incoloro (a -
5 continuación designado como "agente colorante") y un compuesto -
absorbente o reactivo (designado seguidamente como "revelador")
que está coloreado después del contacto con el agente colorante,
es bien conocida. Entre los agentes colorantes pueden citarse, -
10 lactona verde malaquita, azul de leucometileno de benzoilo, lacto



na violeta cristal, lactamo de rodamina B, 3-dialquilamina-7-dialquilaminofluorano, 3-dialquilamino-7-N-aril N-alquilamino fluorano y 3-metil-2, 2-spirobi (benzo (f) cromeno).

Existen hojas registradoras, que emplean esta reacción colorante en los papeles copiadorens sensibles a la presión (por ejemplo, como se describe en 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) y papeles copiadorens sensibles al calor. (Por ejemplo, según se describe en la publicación de patente japonesa nº. 4160/67 y patente de EE.UU. nº. 2.939.009).

Por otra parte, se describe en la publicación de patente alemana nº. 1.939.624 un procedimiento de impresión para obtener una imagen coloreada, que comprende el alimentar una tinta, que contiene el agente colorante, en un disolvente, por medio de un punzón o semejante sobre una hoja aplicada con el revelador.

Usualmente, la reacción colorante entre el revelador y el agente colorante, requiere la presión de una pluma o de una máquina de escribir o de otro estímulo físico.

Un papel copiadorens sensible a la presión, según un ejemplo típico de papeles copiadorens, se produce disolviendo el agente colorante en un disolvente, tal como naftaleno alquilizado, difenilo alquilizado o difenilmetano alquilizado, dispersando la solución en un aglutinante o encapsulando la solución en microcápsulas y aplicando la solución así tratada sobre una hoja de papel, plástico, papel revestido de resina o un soporte semejante.

Por otra parte, se produce un papel copiadorens sensible al calor aplicando el agente colorante sobre el soporte, junto con acetanilida, para-tolueno-N, N-dietil-sulfonamida o material termofusible semejante. Un material termofusible es uno que se funde por calor y disuelve el agente colorante.



El revelador se disuelve-o dispersa en agua o en un disolvente orgánico, junto con un aglutinante, y la solución resultante o dispersión se aplica o impregna en el soporte. El revelador puede aplicarse o impregnarse en el soporte como la tinta.

5 Generalmente, el agente colorante y el revelador se aplican sobre la misma superficie o sobre superficies mutuamente diferentes del soporte o sobre soportes mutuamente diferentes.

10 Son reveladores conocidos, tierra blanca ácida, tierra blanca activada, atapulgita, ceolita, bentonita o arcillas semejantes, ácido succínico, ácido tánico, ácido gálico, compuestos de fenol o compuestos orgánicos semejantes, y resinas de fenol o polímeros ácidos semejantes. Especialmente se presta atención a la resina de fenol, como un nuevo revelador, en la publicación de patente japonesa nº. 20.144/67 y se han propuesto varias mejoras de reveladores de resina de fenol, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. núms. 3.516.845; 3.525.630; 3.540.911 y 3.634.121; patentes británicas núms. 1.065.587 y 1.215.618,

20 De acuerdo con tal técnica anterior, la resina de fenol se divide en partículas finas y se dispersa en agua o se mezcla con goma arábiga en un molino de bolas y se dispersa en agua o se disuelve de otro modo en un disolvente orgánico.

25 Sin embargo, la técnica anterior tiene los siguientes defectos: al usar partículas finas de resina de fenol, es difícil la preparación de partículas finas y requiere mucho tiempo. Es deseable que el tamaño de partícula de la resina sea pequeño para obtener suficiente densidad de color. Sin embargo, el tamaño mínimo de partícula se restringe por los métodos de molturación y tiene que usarse un gran importe de la resina molida con el fin de obtener suficiente densidad de color.

30 En el caso de preparar la solución revestida, por mezcla de



la resina de fenol con goma arábica o agua en un molino de bolas,
la preparación de la solución revestidora requiere mucho tiempo
y, en adición, el tamaño del lote de la solución revestidora es-
tá restringido por las condiciones de trabajo. Por lo tanto, es
5 difícil la preparación de la solución revestidora a escala comer-
cial.

Al disolver la resina de fenol en un disolvente tienen que
sujetarse al aparato, en que se prepare la solución revestidora
y al revestidor, medios para proteger contra explosión, puesto -
10 que al disolvente es frecuentemente tóxico y fácilmente inflama-
ble.

Como se ha descrito arriba, la técnica anterior para la -
preparación de soluciones revestidoras conteniendo resina de fe-
nol, tiene varios defectos y no utiliza plenamente la propiedad
15 reveladora de la resina de fenol.

La publicación de patente japonesa nº. 20971/72 y la paten-
te británica nº. 1.215.618 describen que la habilidad reveladora
de la hoja reveladora y la resistencia a la luz de la imagen co-
loreada sobre la hoja reveladora, se mejoran añadiendo un cloru-
20 ro, nitrato, sulfato y acetato de un metal bivalente, tal como -
cadmio, calcio, magnesio, bario, manganeso, níquel o semejante.
En tal caso, sin embargo, tanto la habilidad reveladora de la re-
sina de fenol, como el efecto de la sal de metal bivalente, no -
se exhiben plenamente cuando se emplean usualmente las particu-
25 las finas de resina de fenol.

Un objeto de este invento, es procurar una nueva hoja regis-
tradora teniendo habilidad reveladora mejorada.

Otro objeto de este invento es procurar una hoja registra-
dora teniendo una imagen de color de resistencia mejorada a la -
30 luz.



Otro objeto de este invento es procurar un procedimiento - para producir una hoja registradora, en que pueda prepararse simplemente la solución revestidora.

5 Los objetos arriba descritos de este invento se consiguen usando una mezcla reaccionada de una sal de metal de álcali de - resina de fenol y una sal de metal soluble en agua.

La resina de fenol, usada en este invento, es una que genera protones de hidrógeno, como es conocido en la técnica; más específicamente, el término de "resina de fenol" significa un polímero de fenol-aldehído (las así llamadas resinas de fenol del tipo novolac) y polímero de fenol acetileno, teniendo estos polímeros generalmente un grado de condensación de alrededor de 2 a 10.

La resina de fenol incluye polímero de p-fenil fenol-formaldehído, polímero de p-fluorofenol-formaldehído, polímero de p-clorofenol-formaldehído, polímero de p-bromofenol-formaldehído, polímero de p-yodofenol-formaldehído, polímero de p-nitrofenol-formaldehído, polímero de p-carboxifenol-formaldehído, polímero de o-carboxifenol-formaldehído, polímero de p-carboalcoxifenol-formaldehído, polímero de p-arcoilfenol-formaldehído, polímero de alcoxifenol p-inferior-formaldehído, p-alquil (C₁-C₁₂) fenol, es - decir, por ejemplo, p-metilfenol, p-etilfenol, p-n-propilfenol, p-isopropilfenol, p-n-amilfenol, p-isoamilfenol, p-ciclohexilfenol, p-1,1-dimetil-n-propilfenol, p-n-hexilfenol, p-isohexilfenol, p-1,1-dimetil-m-butilfenol, p-1,2-dimetil-n-butilfenol, p-1,2-dimetil-n-butilfenol, p-n-heptilfenol, p-isoheptilfenol, p-5,5-dimetil-n-amilfenol, p-n-octilfenol, p-1,1,3,3-tetrametilbutilfenol, p-isooctilfenol, p-n-nonilfenol, p-isononilfenol, p-1,1,3,3-tetrametilamilfenol, p-n-decilfenol, p-isodecilfenol, p-n-undecilfenol, p-isoundecilfenol, p-n-dodecilfenol, los isómeros de - estos p-alquilfenoles (en que el número de átomos de carbono en



los grupos de alquilo es l-12), y copolímeros de formaldehído y una mezcla conteniendo dos o más de estos alquilfenoles en sus isómeros. El derivado m-sustituido, puede añadirse al fenol p-sustituido sin reducir su acción.

5 La resina de fenol puede aplicarse usualmente sobre la superficie de soporte por alguno de los antes mencionados métodos revestidores, pero es importante para el procedimiento de este invento, el aplicar una dispersión acuosa, tanto de la sal de metal de álcali de la resina de fenol, como del compuesto metálico soluble en agua sobre la superficie de soporte. Por lo tanto, es inefectivo el aplicar la sal de metal de álcali de resina de fenol y el compuesto metálico soluble en agua, separadamente sobre la superficie de soporte. Así, la capa registradora sobre la superficie de soporte, producida de acuerdo con el procedimiento de este invento, contiene, tanto la sal de metal de la resina de fenol, como la sal de álcali, en estado mixto. Se ha creído generalmente que la sal de metal de álcali y el compuesto metálico soluble en agua no reaccionan entre sí, pero en contraste con las anteriores creencias, ambos reaccionan posiblemente entre sí o uno cubre la superficie del otro en la capa registradora, en vista de los efectos inesperados de este invento.

10

15

20

El compuesto soluble en agua, que puede usarse en este invento, incluye los compuestos solubles en agua, de cobre, plata o elementos semejantes del Grupo IB de la tabla periódica, magnesio, calcio o elementos semejantes en el Grupo IIA, zinc, cadmio, mercurio o semejantes elementos del Grupo IIB, aluminio, galio, o elementos semejantes del grupo IIIA, estaño, plomo o semejantes elementos del Grupo IVA, cromo, molibdeno o semejantes elementos del Grupo VIB, manganeso o semejantes elementos del Grupo VII, y cobalto, níquel o semejantes elementos del grupo VIIIB, por ejem

25

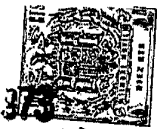
30



plo, los cloruros, sulfatos, nitratos y acetatos de estos elemen
tos. Especialmente tienen la máxima eficacia los compuestos so-
lubles en agua, de zinc, estaño, magnesio, aluminio y níquel.

5 Como se ha descrito arriba, la hoja registradora de este -
invento se caracteriza por usar una capa reveladora conteniendo
una mezcla reaccionada entre la sal de metal de álcali (el térmi
no de sal de metal de álcali significa la sal de sodio, la sal -
de potasio y la sal de litio) de una resina de fenol y el com- -
puesto metálico soluble en agua. El método de preparación del -
10 líquido revestidor revelador, no está restringido a ningún méto-
do específico. Un ejemplo de la preparación del líquido revesti-
dor revelador se describirá más abajo.

15 Con el fin de formar la sal de metal de álcali de resina -
de fenol, la resina de fenol se añade a una solución acuosa de -
un compuesto de metal de álcali, tal como hidróxido de litio, en
cantidades de casi proporción equimolar. La proporción de la re
sina de fenol y el compuesto de metal de álcali, depende básica-
mente del número de grupos OH fenólicos de la resina y un impor-
te del compuesto del metal de álcali equivalente o menor que el
20 número de tales grupos fenólicos. La reacción es la sustitución
del átomo de hidrógeno del grupo OH fenólico con un átomo de me-
tal de álcali. La resina de fenol no se disuelve en agua, pero
se disuelve relativamente bien en una solución acuosa de álcali,
tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico,
25 carbonato potásico, siendo preferibles los hidróxidos. En parti-
cular, se acelera la disolución cuando se calienta la solución -
acuosa de álcali, por ejemplo, desde 20° a 100°C, preferentemen-
te de 50° a 100°C. Puesto que la resina de fenol puede ser di-
suelta en la solución de álcali a una temperatura por debajo de
30 la temperatura ambiente, (alrededor de 20 a 30°C) el calentamien



to de la solución de álcali no es esencial para la preparación -
de la solución revestidora, sin embargo.

Una solución acuosa de un compuesto metálico soluble en -
agua, se añade a la solución acuosa de la sal de metal de álcali
5 de la resina de fenol así obtenida. La cantidad del compuesto -
metálico soluble en agua respecto a la sal de metal de álcali de
resina de fenol, es más de 0,1 gramo/equivalente, es decir, de -
0,3 a 5 gramo/equivalentes, preferentemente 0,5 a 3 gramo/equiva
lentes, más preferentemente alrededor de 1 gramo/equivalentes -
10 por 1 gramo equivalente de la sal de metal de álcali de la resi
na de fenol. El mezclado de la sal de metal de álcali de la re
sina de fenol con el compuesto metálico soluble en agua, puede -
ejecutarse por agitación o por cualquier otro medio de elabora -
ción.

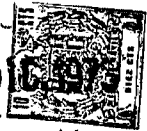
15 Naturalmente, la solución acuosa de la sal de metal de ál
cali, de fenol, puede añadirse a la solución acuosa del compues
to metálico soluble en agua o ambas pueden añadirse en cualquier
orden a una dispersión acuosa de un pigmento blanco, tal como -
dióxido de titanio. Las cantidades de los ingredientes también
20 se determinan en los alcances arriba dichos. Con el fin de faci
litar la aplicación de la dispersión acuosa de la mezcla resultan
te, su temperatura es preferentemente elevada. La temperatura -
de la mezcla líquida puede mantenerse a temperatura ambiente, pe
ro preferentemente se eleva por encima de 40°C, es decir hasta -
25 100°C, con preferencia en el alcance de 40° a 70°C para mejorar
la subsiguiente manipulación, por ejemplo, para reducir la visco
sidad del líquido. Pueden obtenerse resultados igualmente favo
rables haciendo reaccionar la solución acuosa del compuesto metá
lico soluble en agua con la solución acuosa de la sal de metal -
30 de álcali de la resina de fenol en presencia de compuestos de al



to peso molecular solubles en agua, por ejemplo, proteínas, tales como gelatina, goma arábica, albúmina o caseina; celulosas, tales como carboximetilcelulosa o hidroxietilcelulosa; polisacaruros, tales como agar, alginato sódico, almidón o carboximetil almidón; polímeros sintéticos, tales como polivinil alcohol, polivinil pirrolidona, ácido poliacrílico, poliacrilamida, etc. El compuesto de alto peso molecular, soluble en agua es usado generalmente en una cantidad de 5 a 100 partes, preferentemente de 20 a 70 partes de peso, basadas en 1 parte del compuesto metálico soluble en agua. En otras palabras, se obtienen resultados favorables introduciendo los compuestos de alto peso molecular solubles en agua en la mezcla de ambas soluciones acuosas antes de reaccionar entre sí. La mezcla de solución así obtenida preferentemente se aplica sobre la superficie de soporte solamente, o junto con el aglutinante u otros aditivos. La mezcla de solución también puede usarse después de haberse secado. Pueden usarse varios aglutinantes conocidos, por ejemplo, látex copolímero de estireno-butadieno o látices semejantes, polivinil alcohol, copolímero de anhídrido maléico-estireno, almidón, caseina, goma arábica, carboximetil celulosa y semejantes sustancias sintéticas o naturales de alto peso molecular.

El arriba descrito líquido revestidor tiene su propia habilidad reveladora, pero si fuera necesario pueden añadirse los reveladores convencionales, tales como tierra blanca ácida o tierra blanca activada y/o pigmentos inorgánicos tales como óxido de zinc o carbonato de magnesio, para incrementar la habilidad reveladora.

Con el fin de producir la hoja registradora de este invento, el líquido revestidor es aplicado sobre un papel, un papel compuesto, una película o un soporte semejante en una cantidad



de más de 0,1 g/m², preferentemente 0,3 a 2 g/m², como la cantidad de resina de fenol. El límite superior de la cantidad reves-
tidora se determina principalmente desde un punto de vista econó-
mico y, de acuerdo con esto, la función de la hoja registradora
5 no se disminuye con una aplicación de cantidades más altas del -
líquido revestidor.

Por otra parte, la cantidad de aglutinante usado, es de más
de 5 partes de peso, preferentemente de 10 a 15 partes de peso,
por 100 partes de peso de los sólidos en el líquido revestidor,
10 aunque esto puede variar algo, dependiendo de las cantidades y -
clases de aglutinantes y aditivos. La cantidad del aglutinante
se determina equilibrando la habilidad reveladora y la fuerza re-
vestidora y, por lo tanto, se usa tan poco aglutinante como sea
posible, si se obtiene una suficiente fuerza de revestimiento.

15 Puesto que la hoja registradora de este invento está espe-
cialmente caracterizada por el revelador, las otras condiciones
de producción, tales como la clase y forma del agente colorante
y la clase del disolvente, pueden seleccionarse fácilmente de -
aquellos usados en la técnica anterior.

20 Entre los agentes colorante, adecuados para la hoja regis-
tradora de acuerdo con este invento, se incluyen todas aquellas
sustancias, que sean receptoras de electrones o donantes de pro-
tones, en otras palabras, que sean coloreadas por reaccionar con
el revelador. Existen, por ejemplo, agentes colorantes de dia-
25 rilmetano (como se describe en la publicación de patente japone-
sa nº 14.873/61, patente de EE.UU. nº 2.828.342) agentes coloran-
tes de triarilmetano (como se describe en la publicación de pa-
tente japonesa núms. 29.547/71, 29.548/71), agentes colorantes -
de fluorano (como se describe en la publicación de patente japo-
30 nesa núm. 21.199/68, en la memoria publicada de patente japonesa



nº. 10.479/72 y 4.662/72), agentes colorantes de espiropirano (co
mo se describe en la patente británica número 810.401, publicación
de patente japonesa nº. 15.327/71) y agentes colorantes de leucoa
cina (como se describe en la patente británica nº. 791.426, paten
5 te japonesa publicada 10.238/72).

La hoja registradora de este invento puede producirse de -
acuerdo con técnicas anteriormente conocidas, excepto por emplear
se el revelador particular.

La habilidad reveladora de esta hoja registradora y la re-
sistencia a la luz de la imagen revelada, son excelentes si se -
10 compara con aquella de la hoja registradora convencional de resi
na de fenol. En adición, la producción de esta hoja registrado
ra se simplifica grandemente, porque la fase de pulverizar la re
sina de fenol en la preparación de la dispersión acuosa de la re
15 sina de fenol, no se requiere. Los dispositivos anti-explósión,
requeridos en el caso de usar disolventes orgánicos, también son
innecesarios.

Ahora, el invento se describirá con mayor detalle con refe
rencia a ejecuciones particulares de este invento, como se expo
20 ne en los siguientes ejemplos. A no ser que se indique de otra
manera, todas las partes y tantos por ciento son de peso.

Los efectos del invento fueron confirmados usando una com
binación de una hoja superior, teniendo aplicadas microcápsulas,
como se describirá posteriormente, y una hoja inferior, sobre la
25 que puede aplicarse el revelador de acuerdo con este invento.

Las microcápsulas conteniendo el agente colorante, pueden
ser producidas por varios procedimientos conocidos. En los ejem
plos del procedimiento de este invento, las microcápsulas fueron
producidas de acuerdo con el procedimiento descrito en la paten
30 te de EE.UU. nº. 2.800.457, como sigue:



10 partes de peso de gelatina de piel de cerdo tratada al ácido y 10 partes de peso de goma arábica se disolvieron en agua en una cantidad de 400 partes de peso mantenidas a 40°C; se añadieron a la solución 0,2 partes de peso de aceite rojo de tur-
5 quía, como agente emulgante, y además se añadieron 40 partes de peso de aceite colorante y se dispersaron en la solución. El agente colorante fue preparado dispersando 2% de lactona violeta cristal (CVL) o 3-N-, N-dietilamino fluorano en diisopropilnafta-
10 leno. La emulgación fue detenido cuando el promedio del tamaño de la gota de aceite llegó a 5 micras. Se añadió agua de 40°C a la emulsión resultante para obtener un líquido en cantidad de 900 cc. que se mantuvo agitado.

Entonces se añadió 10% de ácido acético a la emulsión para ajustar el pH en el alcance de 4,0 a 4,2 y resultó coacervación.

15 Después de 20 minutos de agitación, la emulsión fue enfriada con agua de hielo para gelizar la membrana de coacervado. Cuando la temperatura del líquido fue reducida a 20°C, se añadieron 7 partes de formalina al 37%. Cuando la temperatura del líquido fue reducida a 10°C, se añadió al líquido una solución
20 acuosa de NaOH para ajustar el pH a 9. Entonces, se continuó la agitación durante 20 minutos mientras se calentaba el líquido a 50°C.

La temperatura de la dispersión de microcápsulas así obtenida, fue ajustada a 30°C, y la dispersión fue aplicada en una
25 cantidad de 5 g/m² a una hoja de papel, teniendo el peso de 40 g/m². Después de secar se obtuvo una hoja de ensayo de microcápsulas.

EJEMPLO 1

Se hicieron reaccionar, tanto 170 partes de parafenil fe-
30 nol, como 70 partes de solución acuosa de formaldehído al 37%,



entre sí, a 140°C durante 10 horas en presencia de 10 partes de HCl (37%) concentrado y 50 partes de agua. Después de enfriar, se obtuvo, como un polvo, el material de resina de fenol reaccionado.

5 La resina de fenol así obtenida, en 183 partes, fue disuelta en una cantidad de mil partes de solución acuosa al 4% de hidróxido sódico y se calentó y agitó, y se añadieron gradualmente a la solución arriba indicada a 45°C, varias soluciones de las sales metálicas solubles en agua, enumeradas en la siguiente ta-
10 bla 1, cada una disuelta en 300 partes de agua. Según fue añadida la solución de sal metálica, esta última solución se hizo opaca y una emulsión fue producida, y el pH de la solución reaccionada se hizo neutro.

15 300 partes de una solución acuosa al 10% se añadieron a la solución resultante para producir la solución revestidora. La solución revestidora fue aplicada en una cantidad de 1 g/m², sobre una base de sólidos, a una hoja de papel, teniendo un peso unitario de 50 g/m² usando una barra revestidora.

Ejemplo comparativo 1.

20 Fue preparada una solución revestidora añadiendo 1.500 partes de agua y 300 partes de solución acuosa al 10% de polivinil alcohol, a las 183 partes de resina de fenol obtenidas en el ejemplo 1, y después la mezcla fue removida mezclándose en un molino de bolas durante 10 horas. La solución revestidora obtenida fue aplicada en una cantidad de 1 g/m² en base de sólidos, a
25 una hoja de papel teniendo un peso unitario de 50 g/m² usando una barra revestidora.

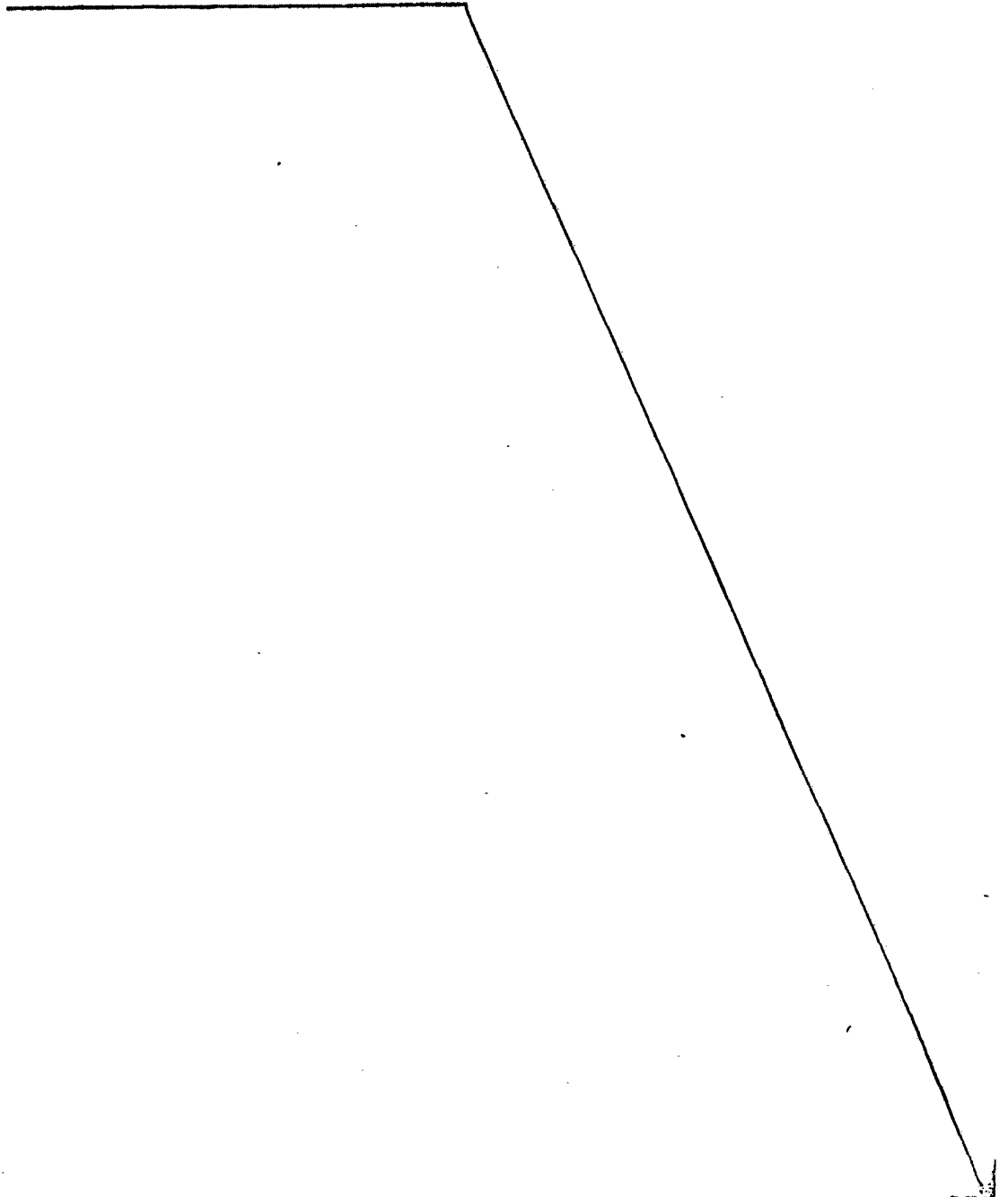
Ensayo comparativo 1.

30 Una hoja de microcápsulas, conteniendo lactona violeta - cristal o 3-N, N-dibencilamino-7-N, N-dietilamino fluorano se su



perpuso a la hoja reveladora de acuerdo con el ejemplo 1 y el -
ejemplo comparativo 1 y se aplicó presión compresora de 600 kg/
cm² a la hoja laminada para revelar el color.

La densidad del color revelador de las muestras de ensayo, una de las cuales fue expuesta durante un día a la oscuridad y - la otra a la luz solar durante 2 días, fue medida detectando el grado de absorbencia de luz a la máxima absorción en el espectro reflectante de un alcance de longitud de onda entre 380 mu y 700 mu, usando un espectrofotómetro del tipo de Beckman D_B. Los resultados de los ensayos obtenidos se ilustran en la tabla 1.



420602



Tabla 1

Muestra Nº	Sal metálica soluble en agua	Lactona Violeta Cris- tal (610 m μ)		3-N,N-Dibencilamino-7- N,N-Dietilamino-fluora- no (600 m μ)	
		Densidad de color revela- do, expuesto a oscuridad para 1 día	Densidad de color revela- do, expuesto a luz solar 2 horas	Densidad de color reve- lado, ex- puesto en oscuridad durante 1 día	Densidad de color reve- lado, ex- puesto a luz solar du- rante 2 horas
*1	(partes) -	0.65	0.22	0.43	0.15
2	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	144 0.95	0.65	0.71	0.36
3	ZnCl ₂	68 0.82	0.60	0.61	0.30
4	MgSO ₄ ·7H ₂ O	123 0.80	0.66	0.62	0.38
5	SnSO ₄	107 0.82	0.78	0.59	0.50
6	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O	108 0.73	0.53	0.52	0.29
7	PbSO ₄	152 0.67	0.45	0.48	0.23
8	CoSO ₄ ·7H ₂ O	140 0.68	0.33	0.47	0.18
9	FeSO ₄ ·7H ₂ O	139 0.66	0.37	0.45	0.19
10	SnCl ₂ ·2H ₂ O	113 0.80	0.77	0.60	0.52
11	NiSO ₄ ·7H ₂ O	140 0.69	0.34	0.47	0.20

*1 Ejemplo Comparativo 1 muestra
2-11 Ejemplo 1 muestra.



EJEMPLO 2

Tanto 170 partes de parafenil fenol, como 70 partes de solución acuosa al 37% de formaldehído, se polimerizaron a 170°C durante 8 horas en presencia de 10 partes de HCl concentrado (37%) y 50 partes de agua. Después de enfriar, el material de resina de fenol reaccionado fue obtenido en forma de polvo.

La resina de fenol, así obtenida, en 183 partes, fue disuelta en 1.000 partes de solución al 4% de hidróxido sódico, se calentó y agitó, y se añadió a la solución de resina de fenol, una dispersión compuesta de 200 partes de agua y 350 partes de tierra blanca. El pH de la dispersión resultante fue ajustado a 10, añadiéndole una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico. Después se añadieron gradualmente a la dispersión arriba citada, a 50°C, varias soluciones de las sales metálicas solubles en agua enumeradas en la tabla 2 siguiente, cada una disuelta en 300 partes de agua. La viscosidad de la dispersión aumentó en alguna extensión durante la adición de la solución de sal metálica, pero disminuyó al final de la adición, 200 partes de un látex de goma de estirenobutadieno (SBR) (proporción molar 1:1; 48% de sólidos) se añadió a la dispersión para obtener una solución revestidora, y la solución revestidora fue aplicada en una cantidad de 3 g/m², en base de sólidos, a una hoja de papel, teniendo un peso unitario de 50 g/m², usando una barra revestidora.

Ejemplo comparativo 2.

183 partes de la resina de fenol, usada en el ejemplo 2, y 350 partes de tierra blanca activada se dispersaron entre 1.500 partes de agua, y el pH de la dispersión obtenida fue ajustado a 8, añadiendo una cantidad adecuada de solución acuosa al 10% de hidróxido sódico. La solución revestidora obtenida fue aplicada en una cantidad de 3 g/m², en base de sólidos, a una hoja de papel teniendo un peso unitario de 50 g/m², usando una barra revestidora.

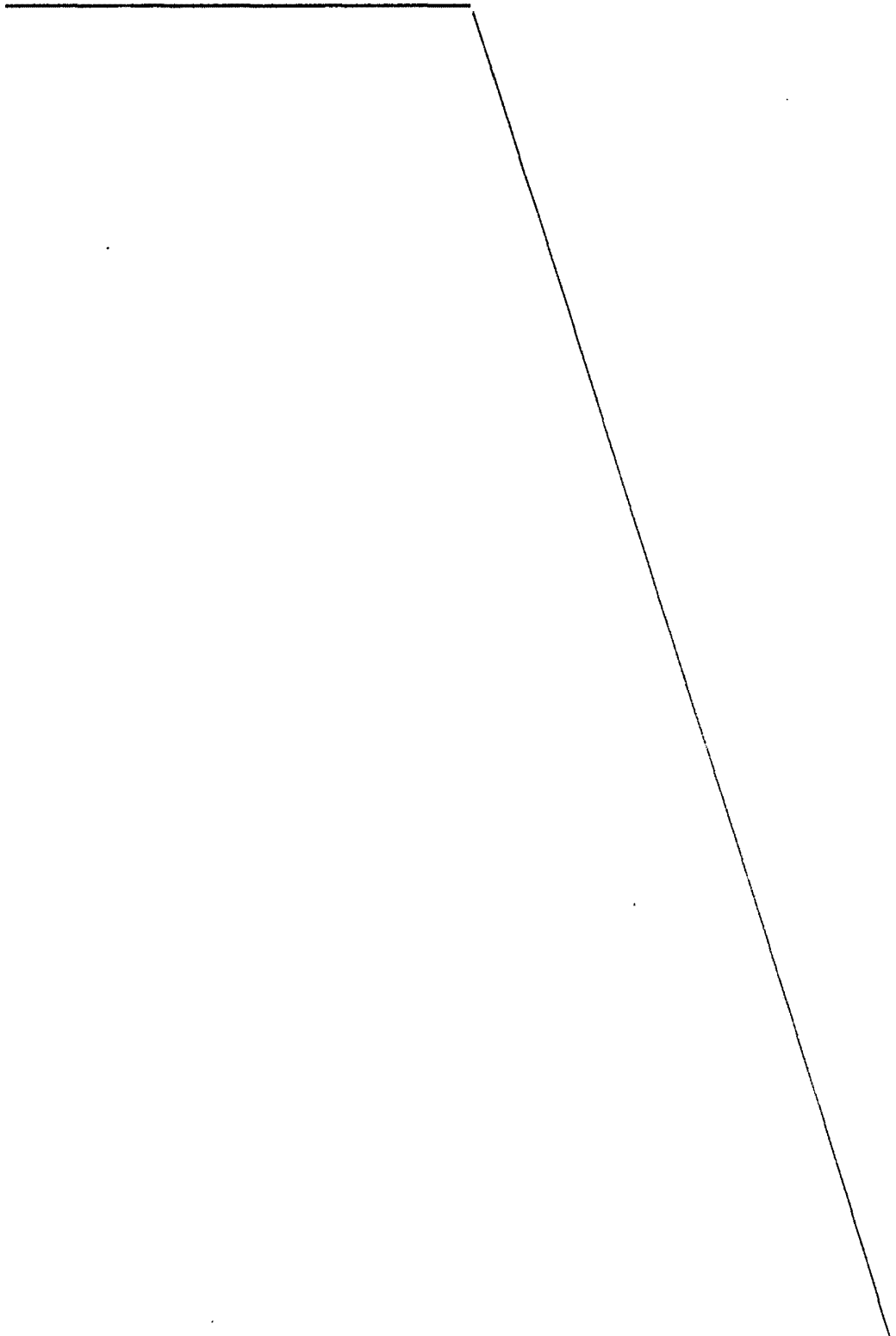
420602



tidora.

Ensayo comparativo 2.

El mismo ensayo descrito en el ensayo comparativo 1 fue —
realizado usando las hojas reveladoras en el ejemplo 2 y en el —
ejemplo comparativo 2. Los resultados de los ensayos obtenidos
se ilustran en la tabla 2.



420602

3010

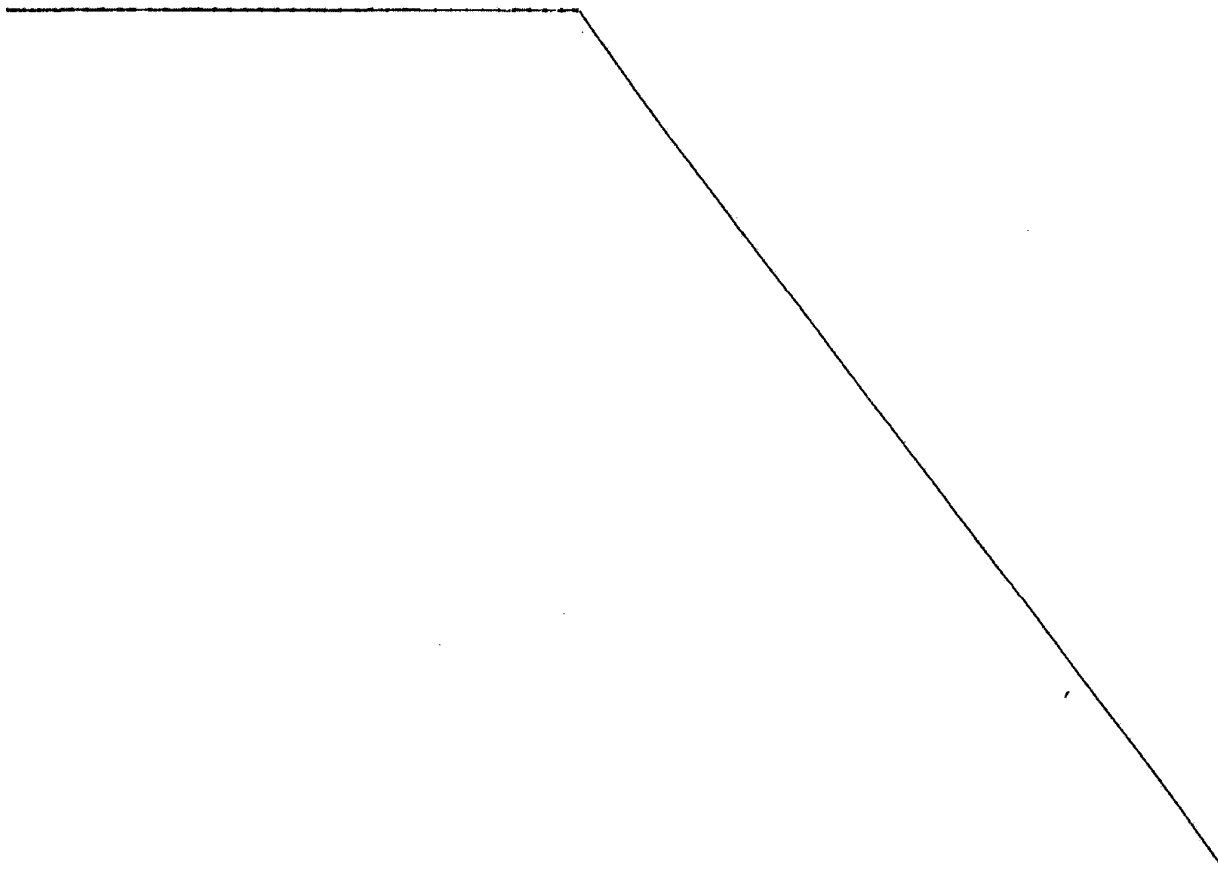


Tabla 2

Muestra Nº	Sal metálica soluble en agua	Lactona Violeta Cris- tal (600 m μ)		3-N,N-Dibencilamino-7- N,N-Dietilaminofluorano (600 m μ)	
		Densidad de color reve- lado expues- to a oscuri- dad 1 día	Densidad de color reve- lado, ex- puesto a luz solar 2 horas	Densidad de color revela- do, expues- to a oscuri- dad durante 1 día	Densidad de color reve- lado, ex- puesto a luz solar duran- te 2 horas
	(partes)				
*12		0.85	0.41	0.66	0.30
13	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	144 1.01	0.74	0.79	0.59
14	ZnCl ₂	68 0.91	0.68	0.72	0.52
15	MgSO ₄ ·7H ₂ O	123 0.89	0.74	0.67	0.60
16	SnSO ₄	107 0.92	0.87	0.71	0.65
17	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O	108 0.87	0.60	0.66	0.42

*12 Ejemplo Comparativo 2 muestra

13-17 Ejemplo 2 muestras.





194 partes de p-terciario-butilfenol y 65 partes de solu-
ción acuosa de formaldehído se polimerizaron a 150°C durante 12
horas en presencia de 10 partes de HCl concentrado (37%), 1 par-
te de ácido fórmico y 50 partes de agua. Después de enfriar, el
material reaccionado de resina de fenol fue obtenido en forma de
polvo.

163 partes de la resina de fenol, así obtenida, fueron di-
sueeltas en 1.000 partes de una solución acuosa al 4% de hidróxi-
do sódico y se agitó, se añadió a la solución una dispersión com-
puesta de 2.000 partes de agua y 350 partes de caolín. Después
se añadieron gradualmente a la dispersión arriba citada, a 40°C,
agitándose la dispersión cuidadosamente, varias soluciones acuo-
sas de las sales metálicas solubles en agua, enumeradas en la ta-
bla 3, cada una disuelta en 300 partes de agua.

El pH de la dispersión, resultante después de reaccionar,
se hizo neutro, 600 partes de una solución acuosa al 15% de goma
arábiga fueron añadidas a la dispersión para obtener una solución
revestidora, que fue aplicada en una cantidad de 3 g/m², en base
de sólidos, a una hoja de papel, teniendo un peso por unidad de
50 g/m², usando una barra revestidora.

Ejemplo comparativo 3.

163 partes de la resina de fenol, obtenida en el ejemplo 3,
y 350 partes de caolín se dispersaron en 3.500 partes de agua, y
se añadió a la dispersión 600 partes de una solución acuosa al -
15% de goma arábica, Después de ello, la dispersión fue amasada
en un molino de bolas durante 10 horas para obtener una solución
revestidora.

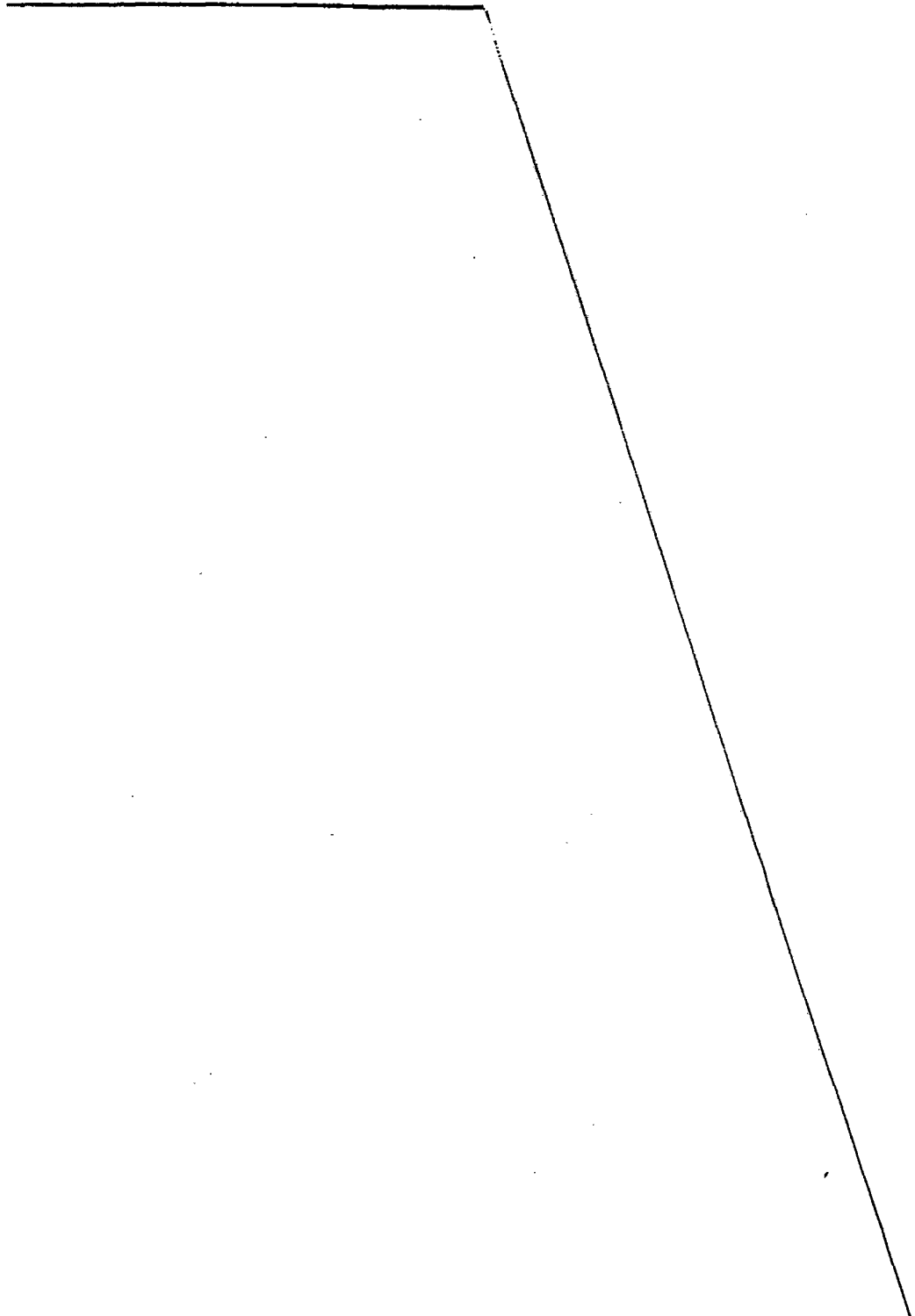
Esta solución revestidora fue aplicada en una cantidad de



3 g/m², en base de sólidos, a una hoja de papel teniendo un peso por unidad de 50 g/m², usando una barra revestidora.

Ensayo comparativo 3.

5 Se realizó el mismo ensayo que en el caso de ensayo comparativo 1, usando las hojas reveladoras del ejemplo 3 y del ejemplo comparativo 3. Los resultados obtenidos se ilustran en la - tabla 3.



420602

3 Dic 1974

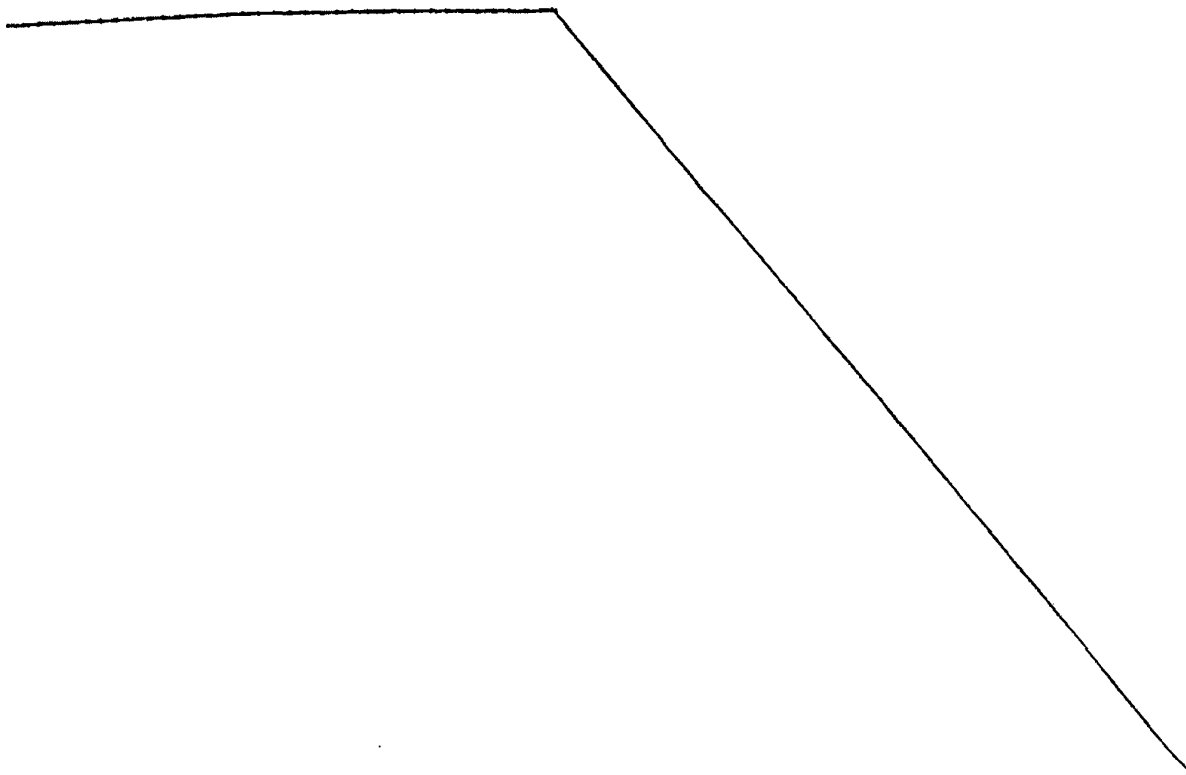


Tabla 3

Muestra No	Sal metálica soluble en agua	Lactona Violeta Crig tal (600 mμ)		3-N,N-Dibencilamino-7- N,N-Dietilaminofluora- no (600 mμ)		
		Densidad de color revela do, expuesto a oscuridad 1 día	Densidad de color reve- lado, ex- puesto a luz solar 2 ho- ras	Densidad de color reve- lado, expues to a oscuri dad durante 1 día	Densidad de color reve lado, ex- puesto a luz solar durante 2 horas	
	(partes)					
*18			0.83	0.39	0.65	0.27
19	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	144	0.99	0.72	0.77	0.57
20	MgSO ₄ ·7H ₂ O	123	0.86	0.73	0.65	0.58
21	SnSO ₄	107	0.92	0.89	0.70	0.65
22	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O	108	0.86	0.57	0.62	0.40

*18 Ejemplo Comparativo 3 muestra

19-22 Ejemplo 3 muestra





EJEMPLO 4

129 partes de p-clorofenol y 70 partes de una solución --
acuosa al 37% de formaldehído se polimerizaron a 130°C durante -
14 horas, en presencia de 5 partes de HCl concentrado (37%), dos
5 partes de anhídrido oxálico y 50 partes de agua. Después de en-
friar se obtuvo la resina de fenol en forma pulverulenta.

141 partes de la resina de fenol, así obtenida, se disol-
vieron en 1.000 partes de una solución acuosa al 4% de hidróxido
sódico, y se calentaron y agitaron y se añadió a dicha solución
10 una dispersión compuesta de 2.000 partes de agua y 350 partes de
óxido de zinc. Después se añadieron gradualmente a la disper- -
sión, a 50°C. agitando cuidadosamente, las varias soluciones de
las sales metálicas solubles en agua, enumeradas en la tabla 4,
cada una disuelta en 300 partes de agua. Después de la reacción,
15 el pH de la dispersión se hizo neutro y se añadió a la disper- -
sión, para obtener la solución revestidora, una solución acuosa
al 15% de 600 partes de la sal amónica de un copolímero de esti-
reno-anhídrido maléico (proporción molar 1:1). La solución re-
vestidora fue aplicada en una cantidad de 3 g/m², en base de só-
20 lidos, a una hoja de papel teniendo un peso por unidad de 50 g/m²,
usando una barra revestidora.

Ejemplo comparativo 4.

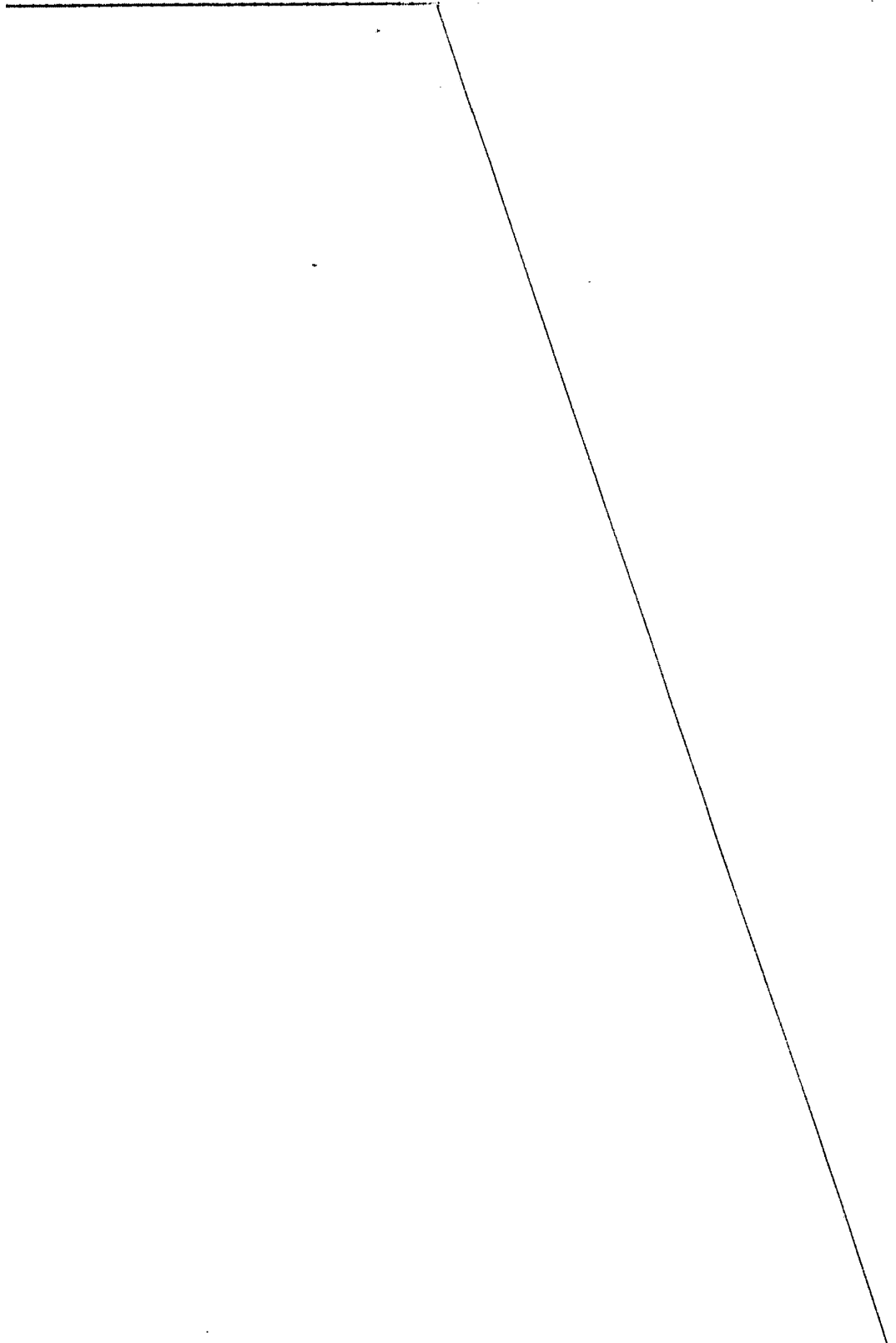
141 partes de resina de fenol, obtenida en el ejemplo 3, y
350 partes de óxido de zinc se dispersaron en 3.500 partes de -
25 agua, y se añadieron a la dispersión 600 partes de una solución
acuosa al 15% de la sal de amonio de un copolímero de estireno-
anhídrido maléico, como se ha descrito arriba. Después de trata-
miento en un molino de bolas durante 12 horas, la dispersión, co-
mo líquido revestidor, fue aplicada en una cantidad de 3 g/m², -
30 en base de sólidos, a una hoja de papel, teniendo un peso por --



unidad de 50 g/m², usando una barra revestidora.

Ensayo comparativo 4.

Se realizó el mismo ensayo que en el caso del ensayo comparativo 1 usando la hoja reveladora del ejemplo 4 y del ejemplo - comparativo 4.



420602



Tabla 4

Muestra Nº	Sal metálica soluble en agua	Lactona Violeta Cris- tal (600 m μ)		3-N,N-Dibencilami- no-7-N,N-Dietilami- nofluorano (600 m μ)	
		Densidad de color reve- lado, expues- to a oscuri- dad 1 día	Densidad de color reve- lado, ex- puesto a luz solar 1 hora	Densidad de color reve- lado, expues- to a luz so- lar durante 1 día	Densidad de color revela- do, ex- puesto a luz so- lar du- rante 1 hora
	(partes)				
*23		0.81	0.35	0.62	0.25
24	ZnSO ₄ ·7H ₂ O 144	0.95	0.70	0.75	0.55
25	MgSO ₄ ·7H ₂ O 123	0.82	0.70	0.60	0.54
26	SnSO ₄ 107	0.90	0.85	0.69	0.64
27	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O 108	0.83	0.54	0.61	0.57

*23 Ejemplo Comparativo 4 Muestra

24-27 Ejemplo 4 Muestra.



Otros agentes colorantes conocidos en la técnica, también muestran igualmente favorable la habilidad reveladora y la resistencia a la luz, como en el caso de los agentes colorantes descritos en los ejemplos arriba citados.

5 Resultará aparente según los ejemplos y ejemplos comparativos, que la excelente habilidad reveladora y resistencia a la luz de la hoja reveladora, se obtienen usando un líquido revestidor, producido haciendo reaccionar una sal de metal de álcali de una resina de fenol con una sal metálica soluble en agua.

10 La preparación de este líquido revestidor se simplifica grandemente de acuerdo con el procedimiento de este invento.

Como se ha descrito particularmente arriba, la habilidad reveladora de la hoja reveladora se mejora grandemente, se aumenta el valor comercial de la hoja registradora y se disminuye el coste para producir la hoja registradora, de acuerdo con el procedimiento del presente invento.

15 Mientras el invento ha sido descrito en detalle y con referencia a sus ejecuciones específicas, resultará evidente para alguien experto en la técnica, que pueden introducirse en el mismo varios cambios y modificaciones sin apartarse de su alcance.

N O T A

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

30 1ª.- Procedimiento para la fabricación de una hoja registradora para uso con un agente colorante para formar una imagen coloreada, caracterizado porque sobre un soporte se aplica por revestimiento una capa de un agente revelador que comprende una mezcla reaccionada de una sal de metal de álcali de una resina -

mg



de fenol y un compuesto metálico soluble en agua.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque dicha resina de fenol es una resina novolac de fenol-aldehído, un polímero de fenol-acetileno, un fenol de p-alquilo, en que el grupo de alquilo tiene de 1 a 12 átomos de carbono o sus isómeros o sus mezclas.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª caracterizado porque dicha resina de fenol es un polímero de p-fenilfenol-formaldehído, un polímero de p-fluorofenol-formaldehído, un polímero de p-clorofenol-formaldehído, un polímero de p-bromofenol-formaldehído, un polímero de p-yodofenol-formaldehído, un polímero de p-nitrofenol-formaldehído, un polímero de p-carboxifenol-formaldehído, un polímero de o-carboxifenol-formaldehído, un polímero de p-carboalcoxifenol-formaldehído, un polímero de p-arcoilfenol-formaldehído, un polímero de p-inferior alcoxifenol-formaldehído, p-metilfenol, p-etilfenol, p-n-propilfenol, p-isopropilfenol, p-n-amilfenol, p-isoamilfenol, p-ciclohexilfenol, p-1,1-dimetil-n-propilfenol, p-n-hexilfenol, p-isohexilfenol, p-1,1-dimetil-n-butilfenol, p-1,2-dimetil-n-butilfenol, p-1,2-dimetil-n-butilfenol, p-n-heptilfenol, p-isoheptilfenol, p-5,5-dimetil-n-amilfenol, p-n-octilfenol, p-1,1,3,3-tetrametilbutilfenol, p-isooctilfenol, p-n-nonilfenol, p-isononilfenol, p-1,1,3,3-tetrametilamilfenol, p-n-decilfenol, p-isodecilfenol, p-n-undecilfenol, p-isoundecilfenol o p-n-dodecilfenol.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque dicha sal de metal de álcali es la sal de sodio, la sal de litio o la sal de potasio.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque dicho compuesto metálico soluble en agua es un compuesto soluble en agua de un elemento del Grupo IB, un elemento del

ME



Grupo IIA, un elemento del Grupo IIB, un elemento del Grupo IIIA, un elemento del Grupo IVA, un elemento del Grupo VIB, un elemento del Grupo VII o un elemento del Grupo VIII.

5 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª caracterizado porque dicho compuesto metálico soluble en agua es un compuesto soluble en agua de zinc, estaño, magnesio, aluminio o níquel.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª caracterizado porque dicho compuesto metálico soluble en agua es un sulfato, un cloruro, un nitrato o un acetato.

10 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque la cantidad de dicho compuesto metálico soluble en agua respecto a la cantidad de dicha sal de metal de álcali, de la citada resina de fenol, es mayor que 0,1 gramo-equivalentes.

15 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque la citada capa del mencionado agente revelador está presente sobre dicho soporte en un aglutinante.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque dicha capa del citado agente revelador está presente sobre dicho soporte en una cantidad de más de 0,1 g/m².

20 11ª.- Por último, se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, -----

p o r

25 "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA HOJA REGISTRADORA PARA USO CON UN AGENTE COLORANTE PARA FORMAR UNA IMAGEN COLOREADA "

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria descriptiva que consta de 27 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

amE

Madrid, 3 DIC 1973
P.A. PEDRO FELIU MAÑAS
M.P.