



430.818

G11B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Inven-
ción 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), Nº 210, Nakanuma, Minami Ashiga-
Shi - - - - -

p o r

" MEJORAS EN LA PREPARACION DE UNA HOJA REGISTRADORA "

El presente invento se refiere a mejoras para la preparación
de una hoja registradora. En particular este invento se relaciona
con una mejora en una hoja registradora, en que se ha usado una
resina de fenol como un revelador.

5 En el pasado se han conocido hojas registradoras, en que la
reacción acopladora de un compuesto orgánico incoloro donante de
electrones (mencionado a continuación como un formador de color)
y un ácido sólido aceptante de electrones (mencionado a continua-
ción como un revelador) se utiliza, por ejemplo, los papeles copia
10 dores sensibles a la presión según se describen en las patentes de



EE.UU. núms. 2.505.470, 2.505.489, 2.550.471, 2548.366, 2.712.507,  
2.730.456, 2.730.457 y 2.972.547; los papeles copiadore5s sensibles  
al calor según se describen en la patente de EE.UU. número 2.939.009  
y los materiales registradores, que se describen, por ejemplo, en  
la memoria de exposición alemana número 1.939.624.

Arcillas (tales como terra alba, arcilla activada y atapulgita),  
ácidos orgánicos (tales como ácido succínico, ácido tánico,  
ácido gálico, ácido salicílico y fenoles) y polímeros ácidos (tales  
como resinas de fenol-formaldehido) se conocen como un revelador.  
10 En particular, las resinas de fenol son algo diferentes de otros  
reveladores, probablemente debido a su propiedad polímera y son  
particularmente ventajosas desde el punto de vista de uso práctico.  
Se conocen numerosas referencias en la técnica anterior respecto a  
resinas de fenol, por ejemplo, como se exponen en las patentes de  
15 EE.UU. núms. 3.501.331; 3.669.711, 3.427.180, 3.445.721, 3.516.845,  
3.634.121, 3.672.935 y 3.732.120.

De acuerdo con la técnica anterior, una resina de fenol se di-  
suelve en un disolvente orgánico y, si fuera necesario, después de  
dispersión en una solución acuosa, se prepara una dispersión acuo-  
20 sa, que se reviste sobre un soporte. Sin embargo, las hojas revela-  
doras convencionales, así obtenidas, no tienen suficiente capaci-  
dad de revelado y tienden a amarillear. Además, la resistencia a  
la luz de las imágenes de color reveladas, formadas sobre estas  
hojas, no es suficiente desde el punto de vista práctico.

25 Un primer objeto de este invento es preparar una hoja regis-  
tradora, que tiene una capacidad reveladora mejorada.

Un segundo objeto de este invento es procurar una hoja regis-  
tradora capaz de revelar una imagen de color teniendo resistencia  
mejorada a la luz.

30 Un tercer objeto de este invento es preparar una hoja regis-



tradera, que difícilmente amarillee.

Estos objetos pueden alcanzarse con una composición reveladora, que contiene resina de fenol y una emulsión acuosa de un material oleoso sobre un soporte.

5 Por ello, este invento procura una hoja registradora, que comprende un soporte que tiene encima una capa reveladora conteniendo una resina de fenol y una emulsión acuosa de un material oleoso. En otra ejecución de este invento, se procura un método para producir esta hoja registradora, que comprende el revestir una composición conteniendo una resina de fenol mezclada con una emulsión  
10 acuosa de un material oleoso sobre un soporte.

Ya se conoce mejorar la capacidad de revelado de una hoja registradora añadiendo una emulsión acuosa de un material oleoso, que está en estado líquido a temperatura ordinaria (es decir, 20-30°C)  
15 a arcillas como un revelador (por ejemplo, como se describe en la patente británica nº 1.290.369). En este caso, se cree, que la emulsión hace hidrófobos los lugares activos de las arcillas, es decir, que incrementa la afinidad de las arcillas a la solución reveladora, por lo que debería mejorarse la capacidad reveladora de  
20 la hoja registradora. Este fenómeno ha sido estudiado detenidamente en un esfuerzo para alcanzar los arriba descritos objetivos de este invento. Como resultado, de estos estudios, se ha encontrado que una resina de fenol y una emulsión dispersible en agua de un material oleoso, tienen una relación extremadamente específica.

25 De acuerdo con ello, los objetivos de este invento se alcanzan mezclando una composición revestidora de resina de fenol y una emulsión acuosa de un material oleoso.

Las resinas de fenol se describen en detalle en las arriba mencionadas patentes. En adición, se dará más abajo una breve explicación de las resinas de fenol.  
30



Las resinas de fenol, que pueden ser usadas en este invento son resinas de fenol capaces de donar iones de hidrógeno, como es generalmente conocido en este campo técnico. Son ejemplos típicos los polímeros de fenol-aldehído (las así llamadas resinas de fenol del tipo novolak) y polímeros de fenol-acetileno. Adecuadamente, la  
5 proporción molar de fenol formaldehído es usualmente de alrededor de 1:1 y el grado de condensación alcanza desde alrededor de 2 a 50 preferentemente de 5 a 20.

Ejemplos representativos de estas resinas de fenol son los si  
10 guientes: polímero de p-fenilfenol-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 p-carboxifenol-formaldehído, polímero de p-carboxifenol-formaldehído, polímero de p-carboxifenol-formaldehído, polímero de p-aroilfenol  
15 formaldehído, polímero de p-inferior alcoxifenol-formaldehído, polímeros de p-alquil( $C_1-C_{12}$ )-fenol-formaldehído, en que el p-alquil( $C_1-C_{12}$ )-fenol es p-metilfenol, p-etilfenol, p-n-propilfenol, p-isopropilfenol, p-n-amilfenol, p-isoamilfenol, p-ciclohexilfenol,  
20 p-1,1-dimetil-n-propilfenol, p-n-hexilfenol, p-isohexilfenol, p-1,1-dimetil-n-butilfenol, p-1,2-dimetil-n-butilfenol, p-n-heptilfenol, p-isoheptilfenol, p-5,5-dimetil-n-amilfenol, p-1,1-dimetil-n-amilfenol, p-n-octilfenol, p-1,1,3,3-tetrametilbutilfenol, p-iso octilfenol, p-n-nonilfenol, p-isononilfenol, p-1,1,3,3-tetrametil  
25 amilfenol, p-n-decilfenol, p-isodecilfenol, p-n-undecilfenol, p-iso undecilfenol, p-n-dodecilfenol, etc. y polímeros de formaldehído e isómeros de estos p-alquil-fenoles, donde los grupos alquilo tienen de 1 a 12 átomos de carbono, y copolímeros de formaldehído y mezclas conteniendo dos o más de estos alquilfenoles y sus isómeros.  
30 Donde estos fenoles p-sustituídos están ulteriormente sustituidos



en la posición m, los resultados fenoles p-sustituidos y m-sustituidos se conducen análogamente a los fenoles p-sustituidos y, por lo tanto, la adición de m-sustituyentes a los fenoles p-sustituidos no procura ninguna ventaja importante.

5           En el presente invento, los fenoles están disueltos en un disolvente (por ejemplo, tolueno, xileno, fracciones de destilación de petróleo, percloroetileno, etc.) y después, si se desea, se dispersan en agua. Es decir, la composición revestidora de resina de fenol de este invento, puede ser una dispersión de resina de fenol en partículas finas, que se usa generalmente y la producción de la composición revestidora no necesita describirse específicamente en detalle aquí.

10

          Por ejemplo, la composición revestidora de resina de fenol de este invento, puede ser preparada como sigue. Partículas finas pulverizadas de una resina de fenol, se dispersan en agua o una resina de fenol es molida en un molino de bolas en presencia de goma arábiga o semejante, y se dispersa en agua y, si se desea, se añade a ello un revelador convencional, tal como terra alba o arcilla activada para incrementar la capacidad reveladora y/o un pigmento inorgánico para incrementar la adsorbabilidad y, si se desea, se añade además a ello un aglutinante para formar una composición revestidora de resina de fenol. El aglutinante puede ser cualquier aglutinante convencional, que sea bien conocido en este campo técnico. Son ejemplos ilustrativos de aglutinantes los látices, tales como látex de copolímero de estireno-butadieno y sustancias de alto peso molecular sintéticas o naturales, tales como polivinil alcohol, copolímeros de anhídrido de ácido maléico-estireno, almidón, caseína, goma arábiga, gelatina, carboximetil celulosa y metil celulosa. La cantidad de aglutinante usada puede variar algo, dependiendo de la clase del aglutinante usado o de la cantidad o

15

20

25

30



5 tipo de los otros aditivos empleados, pero el aglutinante es generalmente usado en una cantidad de 5 partes de peso o más, preferentemente de 10 a 50 partes de peso, por 100 partes de peso del contenido sólido en la composición revestidora. La cantidad del aglutinante, que debe añadirse, se determina equilibrando la capacidad de re-  
velado y la resistencia de superficie de película de la capa reveladora formada y, por lo tanto, cuanto menor sea la cantidad de aglutinante tanto mejor en tanto que se obtenga una suficiente resistencia de superficie de película.

10 De acuerdo con técnicas convencionales se reviste sobre un soporte una solución o una dispersión acuosa de una resina de fenol (o una composición revestidora de resina de fenol). Mientras que en el presente invento debe observarse que la composición revestidora de resina de fenol se mezcla con una emulsión acuosa de un material  
15 oleoso, el término de material oleoso usado aquí designa un material hidrófobo, incluyendo aceites vegetales, aceites animales, aceites minerales, aceites sintéticos y disolventes orgánicos hidrófobos. El material oleoso puede ser un sólido pero específicamente es con preferencia un líquido (a temperatura normal de alrededor de  
20 20-30° C) puesto que los sólidos tienen que ser calentados cuando se prepare una emulsión. Si se usan sólidos, pueden convertirse en líquidos por calentamiento a alrededor de 30 a 100° C antes y durante la emulgación.

25 Son ejemplos representativos los aceites vegetales tales como aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de limón, aceite de maíz, aceite de sésamo y aceite de arroz; aceites animales, tales como aceite de pescado y aceite de ballena; aceites minerales, tales como los obtenibles de petróleo, por ejemplo, varias clases de parafinas, queroseno y nafta  
30 de petróleo; aceites sintéticos, tales como naftalénos alquiliza-



dos, difenilos alquilizados, difenilmetanos alquilizados, octil  
diftalato, tricresil fosfato, aceite de silicona y aceites conte-  
niendo fluor; disolventes orgánicos, tales como benceno, tolueno,  
xileno y clorobenceno. Los aceites vegetales y los aceites anima-  
5 les mismos tienden a amarillear y con materiales oleosos teniendo  
un punto de ebullición bajo, tal como benceno, tolueno y xileno,  
no necesitan observarse salvaguardas contra explosiones. De acuerdo  
con ello, se prefieren hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos ha-  
logenados y aceite de silicona. Sin embargo, los hidrocarburos ha-  
10 logenados y el aceite de silicona, inducen a que ocurran motas re-  
vestidas sobre un papel revestido, puesto que son altamente repe-  
lentes del agua. La parafina líquida es el material oleoso más pre-  
ferido, satisfaciendo todas las condiciones arriba mencionadas..

La preparación de una emulsión acuosa, usando el arriba descri-  
15 to material oleoso, puede realizarse usando procedimientos conven-  
cionales emulsionadores y dispersantes. Por ejemplo, un material  
oleoso es emulsionado usando un dispositivo agitador con alto poder  
cizallador, tal como un homomezclador o un aparato emulgador ultra-  
sónico. En este caso, si se desea, puede usarse un agente emulgador  
20 convencional. Son ejemplos de agentes emulgadores, agentes superfi-  
cie-activos sintéticos, tales como jabón, sales de sodio de sulfa-  
tos de alcohol superior y sulfonatos sódicos de alquilbenceno; y ge-  
latina, alúmina, caseína, goma arábiga, goma de tragacanto, alginat-  
tos, carboximetil celulosa, saponina y polivinil alcohol. El agen-  
25 te emulgador, usado en el presente invento, puede ser cualquier  
agente, que pueda procurar una emulsión estable del material oleoso  
usado y su tipo no está limitado específicamente. Un adecuado tama-  
ño de partícula para el material oleoso emulsionado puede alcanzar  
desde alrededor de  $0,0001\mu$  hasta alrededor de  $10\mu$  , preferente-  
30 mente de  $0,001$  hasta  $1\mu$  . La cantidad de la emulsión de material



oleoco mezclada con la composición revestidora de resina de fenol es de alrededor de 0,1 parte de peso o más, con preferencia de 1 a 10 partes de peso, calculadas en términos del material oleoso, por 100 partes de peso del contenido sólido en la composición re-  
5 vestidora de resina de fenol.

La producción de la hoja registradora en el presente invento puede realizarse como sigue. Una composición revestidora de resina de fenol, conteniendo una emulsión acuosa de un material oleoso, se reviste sobre un soporte tal como papel, papel sintético o una  
10 película, en una cantidad de alrededor de 0,1 g/m<sup>2</sup> o más, preferentemente 0,3-2 g/m<sup>2</sup>, calculado en términos de la resina de fenol usada. Cuando el soporte tenga encima una capa de formador de color, puede tratarse esto de una manera análoga. Además, puede revestirse una capa reveladora sobre un soporte, teniendo una capa  
15 de formador de color sobre la superficie opuesta a aquella, que deba ser revestida con la capa reveladora, o una capa de formador de color puede revestirse sobre la capa reveladora formada. El límite superior de la cantidad, que debe revestirse con la composición de capa reveladora, se determina principalmente por razones  
20 económicas, y, por lo tanto, el efecto del presente invento es todavía eficaz, aún fuera del alcance descrito.

Las resinas de fenol tienen naturalmente una alta afinidad por la composición formadora de color y así, el efecto de la emulsión de material oleoso a la resina de fenol, es diferente del caso de las arcillas. Más precisamente, se cree, que una emulsión de  
25 material oleoso podría afectar el área de superficie adsortiva de una resina de fenol a una composición de formador de color. Como resultado de ello, no solo se mejora la capacidad de revelado de la resina de fenol, sino que también se reduce marcadamente su  
30 amarilleo y además se mejora la resistencia a la luz de la imagen



de color revelada, formada sobre la capa reveladora de resina de fenol. Esto significa que los efectos de este invento no pueden alcanzarse cuando se añada una emulsión acuosa de un material oleoso a las arcillas.

5           Debe observarse especialmente, que si se revisten una composición revestidora de resina de fenol y una emulsión acuosa de un material oleoso, separadamente, o si se añade una sustancia oleosa directamente a una composición revestidora de resina de fenol y si se reviste, no pueden alcanzarse los arriba descritos efectos de este invento. Un elemento característico de la hoja registradora de este invento, es la provisión de una capa reveladora específica y las arriba descritas otras condiciones, tales como la clase y forma de un formador de color, que deba ser usado y la clase de disolvente, que deba usarse puede ser aquella empleada convencionalmente. Alguien experto en la técnica puede seleccionar fácilmente óptimos formadores de color, disolventes y semejantes.

10

15

Formadores de color, que son adecuados para la hoja registradora de este invento, incluyen todas las sustancias, que aceptan electrones o donan protones, o aquellas capaces de ser coloreadas cuando se hagan reaccionar con un revelador. Estos acopladores son, por ejemplo, compuestos de diarilmetano (según se describen en las patentes de EE.UU. nº 2828342 y 2.893.756, etc.), compuestos de triarilmetano (según se describen en las patentes de EE.UU. nº 2.474.084 y 3.032.041, etc.), compuestos de fluorano (como se describen en las patentes de EE.UU. núms. 3.514.310, 3.514.311, 3.531.331, 3.624.107, 3.627.787 y 3.637.757, etc.), compuestos de spiro-pirano (según se describen en la patente británica nº 810.401, en la patente de EE.UU. nº 3.293.060, etc.) y compuestos de leucoacina (como se describen en la patente británica nº 791.426 y en la patente de EE.UU. nº 2.915.415). Son ejemplos re-

20

25

30



presentativos de estos formadores de color, compuestos de triarilmetano, tales como 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftaluro o lactona violeta cristal, 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)ftaluro, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il)ftaluro, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(2-metilindol-3-il)ftaluro, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(2-fenilindol-3-il)ftaluro, 3,3-bis-(1,2-dimetilindol-3-il)-5-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis-(1,2-dimetilindol-3-il)-6-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis-(9-etil-carbazol-3-il)-5-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis-(2-fenilindol-3-il)-5-dimetilaminoftaluro, 3-p-dimetilaminofenil-3-(1-metil-pirol-2-il)-6-dimetilaminoftaluro; compuestos de difenilmetano, tales como 4,4'-bis-dimetilaminobenzhidrinbenciléter, n-halofenil-leuco-auramina, N-2,4,5-triclorofenil-leuco-auramina; compuestos de xanteno, tales como rodamina B-anilinolactamo, rodamina B-p-nitroanilinolactamo, rodamina B-p-cloroanilinolactamo, 7-dimetilamino-2-metoxifluorano, 7-dietilamino-2-metoxifluorano, 7-dietilamino-3-metoxifluorano, 7-dietilamino-3-clorofluorano, 7-dietilamino-3-cloro-2-metilfluorano, 7-dietilamino-2,2-dimetilfluorano, 7-dietilamino-3-acetilmetilaminofluorano, 7-dietilamino-3'-metilaminofluorano, 3,7-dietilaminofluorano, 7-dietilamino-3-dibencilaminofluorano, 7-dietilamino-3-metilbencilaminofluorano, 7-dietilamino-3-cloroetilmetilaminofluorano, 7-dietilamino-3-dietilaminofluorano; compuestos de tiacina, tales como azul de benzoil-leuco-metileno, azul de p-nitrobencil-leuco-metileno; compuestos spiro, tales como 3-metil-spiro-dinaftopirano, 3-etil-spiro-dinaftopirano, 3,3-dicloro-spiro-dinaftopirano, 3-bencil-spiro-dinaftopirano, 3-metil-nafto-(3-metoxibenzo)-spiropirano, 3-propil-spiro-dibenzopirano, etc. y mezclas de estos compuestos.

El formador de color puede ser encapsulado o puede ser disperso en una solución aglutinante y revestido sobre un soporte. Una cantidad adecuada de revestimiento del formador de color, puede alcan-



zar desde alrededor de 0,01 a 2 g/m<sup>2</sup> del soporte. El aglutinante y el soporte pueden ser los mismos aglutinantes y soportes que se han descrito arriba.

5 Disolventes adecuados, que pueden ser usados, son aceites naturales o sintéticos, bien sea solos o en combinación. Son ejemplos de disolventes, aceite de semilla de algodón, queroseno, parafinas, aceites de nafteno, bifenilo clorado, terfenilo clorado, bifenilos alquilizados, terfenilos alquilizados, parafinas cloradas y naftalenos alquilizados. La producción de las cápsulas puede realizarse, por ejemplo, usando un método, en que se utilice una coacervación de un sol colcoide hidrófilo, como se describe en las patentes de EE.UU. núms. 2.800.457 y 2.800.458 o usando un método de polimerización interfacial según se describe en las patentes británicas núms. 867.797, 950.443, 989.264 y 1.091.076.

15 La hoja registradora de este invento puede ser producida y usada de acuerdo con las técnicas anteriores respecto a otros factores que aquellos indicados específicamente arriba.

20 La hoja registradora de este invento tiene una capacidad de revelado extremadamente excelente por encima de las hojas registradoras convencionales, producidas usando resinas de fenol, y se ha mejorado marcadamente la resistencia a la luz de la imagen de color revelada, formada encima. Además, la hoja registradora del presente invento amarillea menos cuando se expone al aire o a la luz.

25 Este invento se explicará con mayor detalle en los siguientes ejemplos, en que todas las partes y tantos por ciento son de peso, a no ser que se indique específicamente de otro modo.

30 El efecto de este invento fue confirmado usando una combinación de una hoja superior, producida revistiendo microcápsulas sobre un soporte, preparándose las microcápsulas mediante el procedi



miento más abajo descrito, y una hoja inferior producida revistiendo un revelador de este invento, sobre un soporte.

Las microcápsulas conteniendo un acoplador, pueden prepararse usando varios métodos convencionales y aquellas usadas aquí  
5 fueron preparadas como sigue, de acuerdo con la patente de EE.UU. nº 2.800.457.

10 partes de una gelatina de piel de cerdo tratada con ácido y 10 partes de goma arábiga fueron disueltas en 400 partes de agua a 40º C, se añadió a ello 0,2 partes de aceite rojo de Turquía,  
10 como un agente emulgador y se emulsionaron 40 partes de un aceite formador de color y se dispersaron en ello. El aceite formador de color usado, fue preparado disolviendo lactona violeta cristal al 2% ó 3-N,N-dibencilamino-7-N,N-dietilaminofluorano en di-isopropil naftaleno.

15 Cuando el tamaño de las gotitas de aceite llegó a ser de alrededor de  $5\mu$  como promedio, se detuvo la emulgación. Se añadió agua a 40º C a la emulsión resultante para completar 900 partes en total y después toda la cantidad fue agitada continuamente.

Después se añadió a ello una solución acuosa al 10% de ácido acético para ajustar el pH de la emulsión a 4,0-4,2 para causar  
20 coacervación.

Mientras se continuó agitando, la emulsión fue enfriada con agua de hielo durante 20 minutos, por lo que las películas de coacervado, depositadas alrededor de las gotitas de aceite, fueron ge  
25 lizadas. Después de llegar la temperatura de la solución a 20º C, se añadieron a la solución 7 partes de solución acuosa al 37% de formaldehído. Cuando la temperatura llegó a 10º C, se añadió a la solución una solución acuosa de hidróxido sódico para ajustar su pH a 9. Después, la solución fue calentada durante 20 minutos, agi  
30 tando, para incrementar su temperatura a 50º C.



Después de haberse ajustado la dispersión de microcápsulas, así preparada, a una temperatura de 30<sup>o</sup> C, esta dispersión fue re-vestida sobre papel de un peso de 40 g/m<sup>2</sup> en una cantidad de 5 g/m<sup>2</sup> (calculado en términos de contenido sólido revestido) y se secó para formar una hoja revestida por microcápsulas para ser usa-  
5 da en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

En una solución de 50 partes de agua, una parte de caseinato de sodio y una parte de solución acuosa al 20% de hidróxido potásico, se emulsionaron 50 partes de un material oleoso, tal como el  
10 descrito en la siguiente tabla 1 usando un aparato emulgador ultrasónico, hasta que el tamaño de partícula del material emulsionado alcanzó 0,1-0,5 $\mu$  para preparar una emulsión de aceite en agua.

Después, 170 partes de p-fenilfenol y 70 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído se hicieron reaccionar durante  
15 10 horas, mientras se agitaba a reflujo, en presencia de 10 partes de una solución acuosa al 37% de ácido clorhídrico y 50 partes de agua. Después de enfriarse, la resultante resina de fenol fue  
20 separada en la forma de un polvo.

40 partes de la arriba obtenida resina de fenol y 6 partes de producto de condensación de ácido sulfónico de naftaleno-formaldehído se molieron en un molino de bolas con 54 partes de agua durante un día. Después 100 partes de la resultante dispersión de  
25 resina de fenol, 160 partes de caolín y, como aglutinante, 40 partes de un látex de estireno-butadieno se colocaron en 500 partes de agua y se agitaron y mezclaron totalmente y después se añadieron a ello 8 ó 16 partes de la arriba preparada emulsión de material oleoso dispersada en agua y se agitaron para preparar una com-  
30 posición revestidora. La así preparada composición revestidora



fue revestida sobre un papel de base de un peso de  $50 \text{ g/m}^2$  con una varilla revestidora en una cantidad de  $5 \text{ g/m}^2$  (calculado en términos del contenido sólido revestido) y después se secó.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

5 Una composición revestidora fue preparada de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de la adición del material de sustancia oleosa, disperso en agua y revestido sobre un papel de base, de un peso de  $50 \text{ g/m}^2$ , con una varilla revestidora en una cantidad de  $5 \text{ g/m}^2$  (calculado en términos del contenido sólido re-  
10 vestido) y se secó.

EVALUACION COMPARATIVA 1

Sobre las hojas reveladoras del Ejemplo 1 y del Ejemplo Comparativo 1, se superpuso una hoja de microcápsulas, conteniendo lactona violeta cristal ó 3-N,N-dibencilamino-7-N,N-dietilaminofluorano y las hojas resultantes se sometieron a escritura de máquina  
15 y la respectiva densidad de color revelado se comparó entre sí. En adición, la imagen de color revelada, formada sobre cada hoja, se dejó reposar en una habitación, donde se mantuvo encendida una lámpara fluorescente durante dos semanas para comparar la degradación de la densidad de color de cada imagen de color.  
20

Por otra parte, la superficie reveladora de cada hoja reveladora fue irradiada con un aparato Atlas Fade Meter (lámpara de vapor de mercurio de 500 W) durante 30 minutos. El grado de amarilleo de la superficie reveladora fue medido con un aparato Hunter  
25 Whiteness Meter. Los resultados obtenidos se ilustran en la siguiente tabla 1.

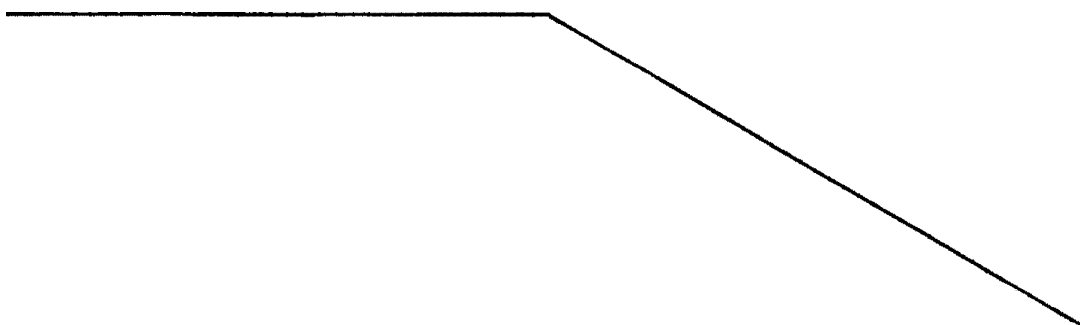




TABLA 1

Muestra No	Mate- rial oleoso	Canti- dad añadida	Blancu- ra des- pués de irradia- ción con Atlas Fa de Meter	Lactona Viole- ta Cristal		3-N,N-dibencilami- no-7-N,N-dietila- minofluorano		
				Densidad de color revelado con máqui- na de es- cribir (1)	Densi- dad des- pués de exposi- ción a luz fluo- rescente	Densidad de color revelado con má- quina de escribir	Densi- dad des- pués de exposi- ción a luz fluo- rescente	
5	1	Parafi- na lí- quida	0	65,0	2	1	2	1
10	2	"	8	67,5	4	3	4	3
	3	"	16	68,9	5	4	5	4
	4	Etileno fluora- do clo- rado	8	65,5	3	2	3	2
15	5	"	16	66,2	4	3	4	3
	6	Aceite de si- licona	8	67,8	3	2	3	2
	7	"	16	69,0	4	3	4	2
20	8	Xileno	8	65,2	4	3	4	2
	9	"	16	65,5	4	3	4	3

(1)

Nota: Cuanto más alto el número, tanto más alta será la densidad de color revelado.

EJEMPLO 2

25 194 partes de p-terciario-butilfenol y 65 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído, se calentaron a reflujo durante 12 horas, en presencia de 10 partes de una solución acuosa al 37% de ácido clorhídrico, una parte de ácido oxálico y 50 partes de agua. Después de enfriarse, se obtuvo un polvo de resina de fenol. 100 partes de la resi-  
30 na de fenol arriba preparada, 350 partes de arcilla activada y 20 par-



tes de goma arábica se dispersaron en 1.500 partes de agua y, después de ajustarse a 9 el pH de la dispersión resultante, con una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico, la dispersión fue molida en un molino de bolas durante un día, y después de la moltura  
5 ción se añadieron a ello 140 partes de un látex de estireno-butadieno ("Dow Latex 636") y la mezcla fue completamente agitada y mezclada.

A ésta se añadieron 10 partes o 20 partes de una emulsión dispersa en agua de un material oleoso, como se ilustra en la siguiente  
10 te tabla 2, que fue preparada de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó oleato sódico en lugar de caseinato sódico y se agitó para formar una composición revestidora. La composición revestidora así preparada, fue revestida sobre un papel de base de un peso de  $50 \text{ g/m}^2$  con una barra revestidora en una  
15 cantidad de  $5 \text{ g/m}^2$  (calculado en términos del contenido sólido revestido) y se secó.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 2

Una composición revestidora fue preparada de la misma manera que en el Ejemplo 2, con la excepción de la adición de la emul-  
20 sión de material oleoso disperso en agua, y se revistió sobre un papel de base de un peso de  $50 \text{ g/m}^2$  con una barra revestidora en una cantidad de  $5 \text{ g/m}^2$  (calculado en términos de contenido sólido revestido) y se secó.

#### EVALUACION COMPARATIVA 2

25 Las hojas reveladoras, producidas en el arriba citado Ejemplo 2 y en el Ejemplo Comparativo 2, se ensayaron de la misma manera que en la evaluación comparativa 1 y los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla 2.



TABLA 2

Muestra No	Mate- rial oleoso	Canti- dad añadida	Blancu- ra des- pués de irradia- ción con Atlas Fa de Meter	Lactona Viole ta Cristal		3-N,N-dibencilami no-7-N,N-dietila minofluorano	
				Densi- dad de color revela do con máqui- na de escribir	Densi- dad des- pués de exposi- ción a la luz fluores- cente	Densi- dad de color revela do con máqui- na de escribir	Densi- dad des- pués de exposi- ción a la luz fluores- cente
5				(1)			
10	Parafina líquida	0	64,2	3	2	3	2
10	"	10	66,9	5	4	5	4
10	"	20	68,4	6	5	6	5
10	Etileno fluorado- clorado	10	65,0	4	3	4	3
10	"	20	65,8	5	4	5	4
15	Aceite de silicona	10	67,2	4	3	3	3
15	"	20	68,5	5	4	4	4
15	Xileno	10	65,0	4	3	3	3
15	"	20	65,3	5	4	4	4

(1)  
20 Nota: Cuanto más alto sea el número, tanto más alta se-  
rá la densidad de color revelado.

De los resultados arriba citados pueden deducirse las siguientes con-  
clusiones. La adición de una emulsión acuosa de un material oleoso a  
una composición revestidora de reveladora, conteniendo una resina de fe-  
25 nol, trae consigo una marcada mejora en la capacidad reveladora de una  
hoja reveladora cuando se escribe encima con una máquina de escribir y  
además consigue una marcada reducción del desventajoso amarilleo de una  
hoja reveladora conteniendo una resina de fenol, cuando se irradia con  
luz.

30 Mientras que el invento ha sido descrito en detalle y con referen-



cia a sus ejecuciones específicas, resultará evidente para alguien experto en la técnica, que pueden introducirse varios cambios y modificaciones sin 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 preparación de una hoja registradora, caracterizadas porque sobre un soporte se aplica una capa reveladora conteniendo una resina de fenol y una emulsión acuosa de un material oleoso.

          2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque dicha resina de fenol es un polímero de fenol-aldehído del tipo no volak o un polímero de fenol-acetileno.

15           3ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque dicho material oleoso es un líquido a una temperatura de alrededor de 20 a 30º C.

20           4ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque dicho material oleoso es un material hidrófobo, seleccionado del grupo consistente en un aceite vegetal, un aceite animal, un aceite mineral, un aceite sintético o un disolvente orgánico hidrófobo.

          5ª.- Mejoras según la reivindicación 4ª, caracterizadas porque dicho material oleoso es parafina líquida.

25           6ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque la cantidad de dicha emulsión de material oleoso es por lo menos alrededor de 0,1 parte de peso, calculada en términos de la cantidad de material oleoso por 100 partes de peso de la resina de fenol.

30           7ª.- Mejoras según la reivindicación 6ª, caracterizadas porque



la cantidad de dicha emulsión de material oleoso es de 1 a 10 partes de peso calculado en términos de la cantidad del material oleoso por 100 partes de peso de la resina de fenol.

5 8<sup>a</sup>.- Mejoras según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque se mezclan una resina de fenol y una emulsión acuosa de un material oleoso para producir una composición revestidora y porque se reviste la composición revestidora resultante sobre un soporte.

10 9<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 8<sup>a</sup>, caracterizadas porque dicha resina de fenol es un polímero de fenol-aldehído del tipo de novolak o un polímero de fenol-acetileno.

10<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 8<sup>a</sup>, caracterizadas porque dicho material oleoso es un líquido a una temperatura de alrededor de 20 a 30<sup>o</sup> C.

15 11<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 8<sup>a</sup>, caracterizadas porque dicho material oleoso es un material hidrófobo, seleccionado del grupo consistente en un aceite vegetal, un aceite animal, un aceite mineral, un aceite sintético o un disolvente orgánico hidrófobo.

20 12<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizadas porque dicho material oleoso es parafina líquida.

25 13<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 8<sup>a</sup>, caracterizadas porque la cantidad de dicha emulsión de material oleoso es por lo menos 0,1 parte de peso, calculada en términos de la cantidad de material oleoso por 100 partes de peso del contenido sólido en la composición revestidora de resina de fenol.

30 14<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 13<sup>a</sup>, caracterizadas porque la cantidad de dicha emulsión de material oleoso es de 1 a 10 partes de peso, calculado en términos de la cantidad del material oleoso por 100 partes de peso del contenido sólido en la composición revestidora de resina de fenol.



15ª.- Mejoras según la reivindicación 8ª, caracterizadas porque dicho soporte es papel, papel sintético o una película y el revestimiento tiene un importe de por lo menos 0,1 g/m<sup>2</sup> calculado en términos de la cantidad de resina de fenol.

5 16ª.- Mejoras según la reivindicación 15ª, caracterizadas porque la cantidad de revestimiento es de 0,3 a 2 g/m<sup>2</sup>, calculado en términos de la cantidad de la resina de fenol.

17ª.- 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

" MEJORAS EN LA PREPARACION DE UNA HOJA REGISTRADORA "

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

Madrid, 23001, 1974

P.A.,

PEDRO FELIX MASA  
P.A.