

4455 17

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



PATENTE DE INVENCION

(14) ES	(15) FECHA DE ...	(16) AT
(17)	(18) FECHA DE PRESENTACION 25 FEB 1975	

(30) PROPIEDAD (31) NUMERO A 1405/75	(32) FECHA 25-2-1975.-	(33) PAIS Suiza.-
--------------------------------------------	---------------------------	----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B41M	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	------------------------------------------	----------------------------------------

(64) TITULO DE LA INVENCION PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE MATERIALES DE REGISTRO SENSIBLES A LA PRESION.-

(71) SOLICITANTE (S) KORES HOLDING ZUG A.G.-

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Baarestrasse 57, CH-6300 ZUG, Suiza.-

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.-

PATENTE DE INVENCION

Lu/X 3608.

Memoria Descriptiva

sobre:

PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE MATERIALES DE REGISTRO
SENSIBLES A LA PRESION.-

Solicitante: KORES HOLDING ZUG A.G., entidad suiza, residente
en Baarestasse 57, CH-6300 ZUG, Suiza.-

La presente invención se refiere a perfeccionamientos en la fabricación de materiales de registro sensibles a la presión, en donde en cada caso, sobre el lado inferior de una hoja soporte se aplica un recubrimiento de una solución encamada en cera de un producto previo de colorante y donde sobre el lado superior de una hoja soporte

5.

se aplica una capa conteniendo un componente ácido.

5. Los papeles copiadores o bien de registro de esta clase se pasan en una reacción de color química entre el producto previo del colorante y el componente ácido. En la mayoría de los casos, está el producto previo de colorante aislado del componente ácido y mediante aplicación de presión se rompe el aislamiento, de manera que los reactantes se ponen en contacto entre sí y dan la reacción de color.

10. Para garantizar un aislamiento relativamente seguro del producto previo de colorante, en los últimos tiempos también del componente ácido, se ha encapsulado uno de los reactantes. En la mayoría de los casos, se ha procedido disolviendo el producto previo de colorante en disolventes y encapsulando mediante un proceso de coacervación a base de gelatina o precipitación de un polímero la solución que contiene el producto previo de colorante. Como formadores de color son adecuadas las lactonas, espiropiranos, fluóranos, etc.

20. Como componente ácido o bien aceptores de colorante se emplean aquéllos a base de arcillas, tales como atapulgita, zeolita, caolina, pero también resinas fenólicas, compuestos de fenol con grupos fenol de reacción libre, ácidos orgánicos y similares. El componente ácido se encama en un aglutinante tal como, por ejemplo, compuestos de polivinilo, cloruro de polivinilo o acetato de polivinilo o sus copolímeros.

También se han dado a conocer materiales de registro

- a base de reacciones químicas de otra clase. Así, se conoce que las sales del hierro reaccionan con ácido gálico bajo formación de color. También se utilizan las conocidas reacciones de color por diazotación y copulación con una amina o un compuesto fenólico para la fabricación de los materiales de registro. En la mayoría de los casos se procede disponiendo un juego de hojas de varias hojas soporte aplicándose sobre el lado inferior de la hoja superior el recubrimiento que contiene el producto previo de colorante y sobre el lado superior de la hoja inferior el recubrimiento que contiene el aceptor de colorante. Las hojas centrales están dotadas, en la mayoría de los casos, con ambas composiciones de recubrimiento, de manera que en el juego de escritura terminado cada vez una capa que contiene el producto previo de colorante, también llamada capa emisora, asiente sobre una capa que contiene el componente ácido, también llamada capa receptora. Al aplicar presión al escribir se ponen ambos componentes reactivos en contacto y se presenta la reacción de color deseada en los lugares escritos.

- Los papeles de la clase arriba mencionada se pueden componer, sin embargo, también de una hoja, donde la hoja soporte lleve tanto el producto previo de colorante, como también el componente ácido. Las composiciones de recubrimiento se pueden variar arbitrariamente, así se ha propuesto, por ejemplo, encamar el producto previo de colorante o el componente fenólico directamente en el papel. También ambos componentes se pue-

den incorporar en el papel, el recubrimiento contiene entonces el disolvente, que para su aislamiento, para evitar una reacción de color prematura, es encapsulado.

5. Si bien, la preparación de la así llamada capa emisora según el actual estado de la técnica no presenta dificultades, siempre ha sido problemático hallar un componente ácido, que no sólo dé una reacción de color exacta, sino que también garantice que las copias sean estables a la luz, que no den ningún descoloreamiento por los efectos solares y que, en especial, no palidezcan después de un período de tiempo largo. En los principios del desarrollo de los materiales de registro a base de reacciones de color químicas se empleaban las arcillas mencionadas al principio, pero debido a los defectos que ofrecían con respecto a la duración de las copias se pasó a los fenoles y a los derivados fenólicos como componente ácido. También aquí se demostró que este problema no se resuelve en forma sencilla.
- 10.
- 15.

- Los materiales de registro a base de reacciones de color químicas tienen la ventaja de que los juegos de papel no dan la impresión de destenirse. En la mayoría de los casos, se les da el aspecto de papel de escritura blanco normal. Esto hace que su manipulación sea mucho más agradable que la del papel carbón. Pero, sin embargo, los materiales de registro a base de reacción química siguen teniendo la desventaja de que éstos quedan muy por detrás de los papeles copiadores mecáni-
- 20.
- 25.

cos en lo que se refiere a la estabilidad de las copias.

Mediante la presente invención se ha logrado crear una capa receptora, que también bajo condiciones climatológicas desfavorables garantiza copias estables a la luz y duraderas. También bajo condiciones tropicales, que se simularon en ensayos de laboratorio, no se apreciaron en ensayos de larga duración palidecimientos en las copias. El material de registro de la presente invención se caracteriza porque el componente ácido se compone de un cloruro de un metal con la masa atómica de 50 - 66, especialmente cinc, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel o cobre, en caso dado en unión con úrea o sus derivados, por ejemplo, tiourea, y está encamado en un aglutinante.

Como producto previo de colorante son adecuados todos los que ya se conocen por la literatura, tales como lactona violeta de cristal, lactona verde de malaquita, azul benzoil-leucometilénico, rodamina-B-lactama, leucoauramina, espiropiranos y muchos otros.

El producto previo de colorante se disuelve en un disolvente orgánico, cuyo punto de ebullición se encuentra entre 150 y 300^o, tal como, por ejemplo, difenilo clorado. La solución se dispersa en cera con un punto de fusión de 70 - 120^o, a la que se agregan los plastificantes usuales, materiales de carga, pigmentos, estearatos de metal y similares. La masa se aplica a partir de la fusión, en cada caso sobre el lado infe-

rior de la hoja soporte. Como ceras sirven las ceras naturales, la cera de carnauba, las ceras duras, ozoquerita, ceras de polietileno y similares.

- Sobre el correspondiente lado superior de la hoja soporte se aplica la masa de recubrimiento que contiene el cloruro metálico. La aplicación es posible tanto a partir de solución como también de fusión. En el primero de los casos se disuelve el aglutinante en un disolvente adecuado y se dispersa el cloruro metálico, en caso dado junto con úrea o sus derivados. En el segundo de los casos se dispersa el cloruro metálico o bien el cloruro metálico y úrea en la cera y se aplica a temperaturas de 50 - 220°. Como aglutinantes se pueden emplear ceras de base vegetal o animal o ceras minerales, ceras sintéticas y cloradas y parafinas, ceras de óxido, ceras de polietileno y ceras de óxido de polietileno, con un peso molecular de 400 - 12.000.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como disolvente en la aplicación desde disolvente se emplean preferentemente hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos clorados, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, ésteres o cetonas.
- 20.

- Como ulteriores aglutinantes para la masa de recubrimiento son adecuados los compuestos de polivinilo, cloruro de polivinilo y acetato de polivinilo o un copolímero de estos compuestos, a los que, en caso dado, se les agregan los plastificantes usuales, estearatos metálicos, tales como estearato
- 25.

de cobalto o de cinc, resinas naturales o resinas sintéticas adicionales y, en caso dado, arcillas activas o inactivas, por ejemplo, caolina o ácido silícico. Como derivados de úrea son adecuados la tiourea o los derivados arbitrarios o sus compuestos complejos con halógenos, especialmente compuestos complejos de úrea-trifluoruro o tricloruro. Como aditivo especialmente adecuado al cloruro metálico es de mencionar la difeniltiourea. Esencial para la aptitud de un derivado de úrea es la propiedad de formar compuestos complejos con cloruros metálicos. Por esta razón, entran en consideración para la presente invención prácticamente todos los derivados de la úrea, siempre y cuando cumplan el criterio arriba mencionado.

Se ha podido observar que la adición de un estearato de metal o de una mezcla de una amida de ácido y alcohol a base de acetileno con productos de condensación cicloalifáticos conteniendo nitrógeno y oxígeno conduce a una intensificación de la reacción de color. Los estearatos utilizables en los materiales de registro de la presente invención son, además de los estearatos de cobalto y de cinc, también los estearatos de plomo, cinc, calcio, aluminio, bario y hierro.

La proporción de mezcla entre cloruro metálico y úrea o bien sus derivados se selecciona preferentemente en una proporción entre 5 : 1 y 1 : 1.

Como cloruro metálico se da preferencia al cloruro

de cinc, pero también se pueden lograr copias excelentes, de intenso color y de color estable, con cloruro de cromo (III), cloruro de manganeso(II), cloruro de hierro(III), cloruro de níquel(II), cloruro de cobalto(II) o cloruro de cobre(II).

5. La proporción de mezcla entre cloruro metálico y úrea en la masa receptora es de 9 : 1 a 1 : 5.

- Otra ventaja de la presente invención es que la masa aceptora de colorante se puede aplicar en un espesor considerablemente más delgado que hasta ahora. Generalmente se aplica la masa aceptora de colorante en una cantidad de 2 - 5 g/m² sobre la hoja soporte, mediante la presente invención es suficiente una aplicación de sólo 0,5 - 3 g/m², preferentemente 0,8 - 2 g/m², sin que se presente una disminución en la calidad de las copias. Mediante la aplicación de capa delgada que se logra según la presente invención se consigue la ventaja de que se pueden juntar más hojas para formar un juego de papel de registro, que hasta ahora era posible. El espesor de aplicación depende del procedimiento de recubrimiento seleccionado o bien de la clase del disolvente o bien agente de dispersión empleado. Empleando aplicaciones a partir de fusión se obtienen, en la mayoría de los casos, espesores de capa más gruesos.
- 10.
- 15.
- 20.

- Mediante la composición de la capa receptora según la presente invención se puede emplear, en lugar de la calidad de papel hasta ahora usual, un papel más delgado, por ejemplo, un papel de 20 g.
- 25.

Esta es también una razón por la que, mediante la presente invención, se puede obtener un número mayor de copias que con los materiales de registro hasta ahora conocidos.

En la tabla a continuación se han resumido ensayos comparativos, de los que se desprende el progreso logrado mediante la presente invención. El formador de color se componía de dos partes de lactona de violeta de cristal y una parte de azul benzoil-leucometileno. Las masas receptoras de colorante contenían:

10. 1 = atapulguita + aglutinante
- 2 = cloruro de cinc + aglutinante
- 3 = úrea + aglutinante
- 4 = atapulguita + cloruro de cinc + aglutinante
- 5 = atapulguita + úrea + aglutinante
15. 6 = cloruro de cinc + úrea + aglutinante
- 7 = cloruro de cinc + úrea + estearato metálico + aglutinante
- 8 = cloruro de cinc + úrea + estearato metálico + atapulguita + aglutinante

Como disolvente = acetona.

20. El espesor de aplicación ascendió de 2 a 2,5 g/m², empleándose para la aplicación acetona o bien agua.

Masa	Intensidad de la reacción		
	Acetona	H ₂ O	
5.	1	casi ninguna reacción	reacción muy débil
	2	color de la reacción muy claro	buena reacción
	3	ninguna reacción	ninguna reacción
	4	reacción como en 2	reacción como en 2
	5	reacción como en 1	reacción como en 1
	6	reacción considerablemente más fuerte que en 1 a 5	reacción muy fuerte, mejor que en 1 a 5
	7	reacción más intensa que en 6	reacción más intensa que en 6
	8	ninguna mejora en la reacción en comparación con 7	ninguna mejora en la reacción en comparación con 7

15.

De esta tabla se aprecia que con una masa aceptora de colorante, que según la presente invención como componente reactivo contenía cloruro de cinc y úrea, se lograron resultados considerablemente mejores que con las masas que no contenían estos componentes reactivos, pudiéndose mejorar estos resultados al emplear masas conteniendo además de esta combinación estearato metálico. Los estearatos utilizables en los papeles copiadores de la presente invención son, por ejemplo, estearato de plomo, de cinc, de estaño, de calcio, de aluminio, de bario y de hierro.

20.

25.

La invención se explica a continuación con más detalle a base de algunos ejemplos de ejecución.

Ejemplo 1:

5. En 28 g de diclorofenilo se disolvieron 10 g de lactona de violeta de cristal. Después se preparó una fusión de 60 g de cera de carnauba, en la que se habían dispersado 8 g de dióxido de titanio y 1 g de plastificante. La solución que contenía la lactona de violeta de cristal se dispersó en la fusión de cera. La masa se aplicó a continuación sobre un soporte. El espesor de aplicación fué de $2,8 \text{ g/m}^2$.

10. La hoja preparada de esta manera formaba la así llamada hoja superior.

Sobre un soporte se aplicó una masa de recubrimiento de:

15. Cloruro de cinc..... 20 g
N-feniltiourea..... 10 g
Fécula..... 3 g
Dióxido de titanio..... 8 g
Agua.....130 g

20. en una cantidad de 2 g/m^2 .

25. Después, se prepararon las así llamadas hojas centrales, aplicándose sobre el lado superior del soporte la masa conteniendo el cloruro de cinc y sobre el lado inferior la masa conteniendo la lactona de violeta de cristal en las aplicaciones en capa arriba indicadas.

En lugar de cloruro de cinc se puede emplear también cloruro de cobre(II).

Ejemplo 2:

5. Se procedió como en el ejemplo 1, como masa de recubrimiento para el emisor se aplicó una aplicación de:

	Cera de polietileno.....	75 g
	Lactona verde de malaquita.....	17 g
	Triclorodifenilo.....	31 g
	Plastificante.....	0,9 g
10.	Caolina.....	8 g

El espesor de aplicación fué de $2,1 \text{ g/m}^2$.

Para la capa emisora se seleccionó la siguiente masa de recubrimiento:

	Cloruro de níquel(II).....	18 g
15.	Tiocúrea.....	6 g
	Alcohol polivinílico.....	1,5 g
	Estearato de calcio.....	5 g
	Agua.....	90 g

Esta masa se aplicó en un espesor de $3,0 \text{ g/m}^2$.

20. Se obtienen copias de escritura verde.

Ejemplo 3:

Se procede como en el ejemplo 1, pero para la capa emisora se selecciona la siguiente composición de recubrimiento:

5.	Ozokerita	70 g.
	3-dietilamino-6-metil-7-anilino-fluorano	12 g.
	Triclorodifenilo	29 g.
	Plastificante	2 g.
	Carbonato de calcio	8 g.
10.	Como capa receptora se aplicó la siguiente masa:	
	Cloruro de cobalto (II)	18 g.
	Compuesto complejo de trifluoruro-úrea	6 g.
	Butiral de polivinilo	3 g.
	Ester de pentaeritrita modificado	2 g.
15.	Carbonato de calcio	10 g.
	Estearato de cinc	4 g.
	Alcohol etílico	120 g.

La cantidad de aplicación ascendió a $0,8 \text{ g/m}^2$.

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

25. 1.- Perfeccionamientos en la fabricación de mate-

- riales de registro sensibles a la presión, caracterizados porque en el lado inferior de una hoja soporte se aplica un recubrimiento de una solución encamada en cera de un producto previo de colorante y en el lado superior de la hoja soporte se aplica una capa conteniendo un componente ácido compuesto de un cloruro de un metal de masa atómica 50 - 66, especialmente cinc, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel o cobre, en caso dado junto con úrea o sus derivados, tal como tiourea, estando encamado dicho componente ácido en un aglutinante.
- 5.
- 10.
- 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque como componente ácido, incorporado en el aglutinante, se aplica un cloruro metálico junto con un compuesto de úrea que dé con el cloruro metálico un compuesto complejo, o compuesto complejo de úrea con halógenos, especialmente compuesto complejo de trifluoruro o trifluoruro úrea.
- 15.
- 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque el componente ácido se encama en cera de polietileno con un peso molecular de 400 - 12.000 ó compuesto de polivinilo, cloruro de polivinilo o acetato de polivinilo o sus copolímeros, que contienen plastificantes, estearatos metálicos, tales como estearato de cobalto o de cinc, resinas naturales o resinas sintéticas adicionales o, en caso dado, arcillas activas o inactivas, tal como, cao-
- 20.
- 25.

lina o ácido silícico.

4.- Perfeccionamientos según una o varias de las reivindicaciones 1 - 3, caracterizados porque la capa que contiene el componente ácido contiene difeniltiúrea.

5. 5.- Perfeccionamientos según una o varias de las reivindicaciones 1 - 4, caracterizados porque como componente ácido se aplica una o varias de las sales: cloruro de cinc (II), cloruro de cromo (III), cloruro de manganeso (II), cloruro de hierro (III), cloruro de níquel (II), cloruro de cobalto (II) ó cloruro de cobre (II).

10. 6.- Perfeccionamientos según una o varias de las reivindicaciones 1 - 5, caracterizados porque el cloruro de metal o bién el cloruro de metal y la úrea o sus derivados, se encaman en el aglutinante en una cantidad de 5 - 90 % en peso.

15. 7.- Perfeccionamientos según una o varias de las reivindicaciones 1 - 6, caracterizados porque el cloruro de metal y la úrea o bién su derivado, se encaman en el aglutinante en una proporción de mezcla entre 5 : 1 y 1 : 1.

20. 8.- Perfeccionamientos según una o varias de las reivindicaciones 1 - 7, caracterizados porque el cloruro de cinc y la úrea, se encaman en el aglutinante en una proporción entre 9 : 1 y 1 : 5.

25. 9.- Perfeccionamientos según una o varias de las reivindicaciones 1 - 8, caracterizados porque la capa que

contiene el componente ácido se aplica en una cantidad de 0,5 - 3 g/m², preferentemente 0,8 - 2 g/m².

10.- Perfeccionamientos en la fabricación de materiales de registro sensibles a la presión, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 FEB. 1976

KORES HOLDING ZUG A.G.-

GOMEZ ACEBO Y MOYER

en p. Firmador: L. García Fernández

