



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	455.165		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			19-1-77		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		1999/76	19.1.76		INGLATERRA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B41M 5/16		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA COMPOSICION DE RECUBRIMIENTO PARA PAPELES COPIADORES SENSIBLES A LA PRESION.

71	SOLICITANTE (S)
	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

72	INVENTOR (ES)
	GILLIAN MARY GREENWOOD

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.



conocidos e incluyen a modo de ejemplo lactona de cristal violeta, lactona de verde de malaquita, azul de benzoinleuco metileno y rodamina -B lactama. Las substancias ácidas aceptadoras de electrones son asimismo bien conocidas e incluyen tales substancias absorbentes, como arcillas ácidas, atapulguita, ceolita, bentonita, resinas fenólicas y composiciones que comprenden ácidos orgánicos tales como ácido succínico.

Muchos líquidos orgánicos pueden emplearse como solvente para el compuesto formador de color y quizá los más comunes son terfenilo modificados y naftaleno alquilado.

Más recientemente se ha propuesto (ver patente británica No. 1.296.477 usar como solvente para el formador de color un hidrocarburo de parafina de cadena recta clorada que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y un grado de cloración de 20% a 60% en peso. Tal solvente es útil y tiene una amplia gama de características deseables. Estas incluyen por ejemplo un alto punto de ebullición, una alta densidad de color de la marca al aplicar presión local, una baja viscosidad y ausencia de olor ofensivo. También se dice que el solvente mezcla con el formador de color no da lugar a las formaciones espontáneas de color. Si no ocurre la formación espontánea de color esto es indeseable ya que se genera un color borroso en el papel copiador. Los hidrocarburos de parafina de cadena recta clorada no pueden causar conversión espontánea del formador de color para dar un color profundo, por ejemplo un color azul oscuro. Es nuestra experiencia sin embargo que la solución desarrolla una coloración mediana a una temperatura ambiente y esta coloración aumenta de manera notable a temperaturas elevadas

y tiempos aumentados. La coloración de la solución en un período de tiempo puede llevar a una ligera turbidez del papel copiator y este efecto aumenta con la luz del sol.

5 Las parafinas cloradas de cadena recta son útiles como solventes para el formador de color y el papel copiator sensible a la presión obtenido cuando se usan dichas soluciones que contienen la parafina clorada de cadena recta son bastante útiles. Sin embargo es tal la demanda de alta calidad en la apariencia del papel copiator sensible a la presión en la actualidad que dichos solventes no son enteramente satisfactorios mucho más teniendo en cuenta que son pasibles de producir incluso, una leve coloración del formador de color.

10 Hemos hallado que las composiciones que comprenden un solvente de parafina colorado que contiene coadyuvantes específicos efectúan una reducción significativa en la formación de color al ponerlo en contacto con un formador de color y tales composiciones proporcionan una base para los papeles copiatores sensibles a la presión evidentemente útiles.

15 De acuerdo con la presente invención se provee un papel copiator sensible a la presión que tiene aplicado sobre el mismo una composición de recubrimiento que comprende un compuesto capaz de formar color para ponerlo en contacto con una sustancia ácida aceptora de electrones, una parafina 20 de cadena recta substancialmente clorada que tiene una gama de átomos de carbono entre 7 y 35 y un contenido de cloro del 10% en peso a 72% en peso y que tiene por lo menos uno de los siguientes coadyuvantes:

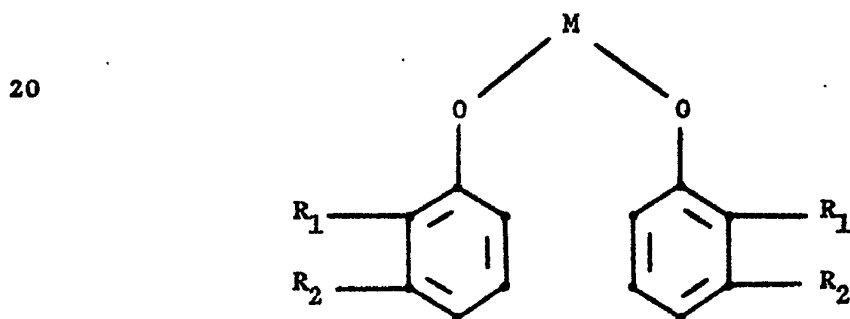
25 (a) un sulfonato de bario, calcio o magnesio

(b) un fenato de bario, calcio o magnesio

(c) un derivado que contiene nitrógeno de un ácido alquenal succínico o de un anhídrido alquenal succínico.

5 Los sulfonatos de bario, calcio y magnesio pueden ser materiales naturales o sintéticos. Son comercialmente asequibles y son derivados de hidrocarburos de alquilo, aromáticos o aralquilo. Son inmentemente útiles como coad-  
yuvantes y pueden ser neutros o sobre basificados. Los sulfonatos sobrebasificados son los que se obtienen por  
10 tratamiento del ácido sulfónico principal con un exceso de hidróxido de bario, calcio o magnesio. Estos sulfonatos sobrebasificados pueden tener una basicidad correspondiente a 10 a 300 mg KOH/g de sulfonato.

15 Los fenatos de bario, calcio o magnesio pueden usarse como coadyuvantes tienen su forma más simple la estructura



30 donde M es un átomo de bario, calcio o magnesio, R<sub>1</sub> es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono y R<sub>2</sub> es un grupo alquilo que contiene de 1 a

10 átomos de carbono. Cuando  $R_1$  así como  $R_2$  es un grupo alquilo  $R_1$  usualmente será igualmente a  $R_2$  ya que tales compuestos se preparan más fácilmente. Los fenatos pueden ser también sobrebasificados. El fenato puede  
5 contener adicionalmente una proporción de azufre en forma de una unión de azufre o una unión ditio entre los dos núcleos aromáticos.

Los coadyuvantes (c) son los así llamados y conocidos detergentes carentes de ceniza, usados para prevenir  
10 la deposición de sedimentos en la gasolina y diesel. Un ejemplo típico del coadyuvante (c) es el producto obtenido por la reacción de poliisobutileno (mol por peso cerca 1000) con anhídrido maleico por reacción adicional con tetraetilen pentamina.

15 La parafina clorada es substancialmente de cadena recta pero parafinas cloradas comerciales que contienen una proporción de isoparafinas cloradas como por ejemplo 0,5% a 25% en peso pueden ser también utilizadas.

20 Las parafinas cloradas pueden ser de manera adecuada aquellas que tienen una gama de átomos de carbono entre 6 y 18 y un contenido de cloro de 20% a 60% en peso. Sin embargo, las parafinas cloradas de átomos de carbón por ejemplo en la gama de 19 a 35 pueden también emplearse. También parafinas cloradas de un contenido de cloro superior  
25 como por ejemplo más alto que 60% en peso y hasta 72% en peso pueden ser utilizadas. Nuevamente las parafinas cloradas que tienen una gama de átomos de carbón de 11 a 19 y de 17% en peso a 19% en peso de cloro pueden emplearse.

30 La concentración del coadyuvante en la parafina clorada depende esencialmente del coadyuvante en particular

y de la parafina clorada empleada pero es de tal modo que por lo menos reduce la coloración formada cuando se usa el solvente de parafina clorado solamente. Tal concentración se obtiene fácilmente por experimentación simple. Usualmente, por lo menos 0,05% en peso del coadyuvante con respecto al solvente de parafina clorada es empleado. No hay ninguna ventaja en emplear cantidades superiores al 2% en peso del coadyuvante. En realidad se obtienen resultados muy útiles cuando se usa 0,2% a 1% en peso del coadyuvante.

Es posible que un coadyuvante, por ejemplo un sulfonato de bario, calcio, magnesio se desee en una concentración en particular en la parafina clorada pero no debe ser libremente soluble en tal concentración. En tal caso puede emplearse un agente solubilizante. Por ejemplo con dichos sulfonatos pueden utilizarse como agentes solubilizantes polietilenglicoles por ejemplo aquellos de peso molecular de una gama aproximada de 200 a 650.

Los agentes secuestrantes, por ejemplo ésteres de pentaeritritol, de ácidos grasos de cadena larga y arilfosfitos pueden ser agregados a las composiciones disolventes.

Se ha hallado también que los antioxidantes, particularmente aquellos del tipo de fenol impedido son inminentemente útiles cuando se agregan a las composiciones solventes de parafina clorada. Son ejemplos típicos de tales antioxidantes los derivados de 1-metil-ciclohexilo de xilenoles seleccionados en particular 2,4-xilenoles por ejemplo aquellos exigibles bajo la marca "Nonox" WSL de Imperial Chemical Industries Limited. Otros antioxidantes son 4-metil-, 2,6-diterciario butil fenol similarmente asequibles en diferentes grados bajo la marca "Topanol" O y "Topanol" OC,

2,4-dimetilo, 6-terciario butil fenol, similarmente asequibles en forma adecuada bajo la marca "Topanol" A , tris-(2-metil-4 hidroxil-5-t-butilfenil)butano similarmente asequibles bajo la marca "Topanol" CA y 3,5-diterciario butil-4-hidroxil anisol.

5 Las composiciones solventes pueden contener también estabilizadores conocidos para la parafina clorada, por ejemplo aceites epoxidados tales como aceite de soja epoxidado o resinas epoxidadas.

10 El solvente de parafina clorada puede si se desea mezclarse con otro solvente, por ejemplo un solvente diluyente hidrocarbonado.

15 Aunque las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse como una solución del formador de color en el solvente pueden también aplicarse en forma de una emulsión del solvente y formador de color en agua.

20 La microencapsulación de las composiciones de recubrimiento puede llevarse a cabo usando técnicas conocidas. Las microcápsulas que rodean la composición pueden ser de materiales conocidos tales como materiales formadores de película sintéticos y naturales incluyendo por ejemplo goma arábiga, gelatina y carboximetil celulosa.

25 La invención incluye dentro de su alcance las composiciones que comprenden parafina de cadena recta substancialmente clorada que tiene una gama de átomos de carbón entre 7 a 35 y un contenido de cloro de 10% en peso a 72% en peso y por lo menos uno de los siguientes coadyuvantes:

- (a) un sulfonado de bario, calcio o magnesio
- (b) fenato de bario, calcio o magnesio
- (c) un derivado que contiene nitrógeno de un ácido alquenoil succínico o un anhídrido alquenoil suc-

cínico.

De manera adecuada tales composiciones contienen también un compuesto capaz de formar color en contacto con una sustancia ácida aceptadora de electrónes.

5 La invención incluye también dentro de su alcance las composiciones (soluciones o emulsiones) que contienen también por lo menos un material seleccionado entre los agentes solubilizantes antes indicados, antioxidantes y estabilizadores.

10 Los siguientes ejemplos ilustran la invención:

EJEMPLO 1

15 Se llevó a cabo el ejemplo para ilustrar en primer lugar, la reducción significativa de formación de color en composiciones utilizadas en la producción de papel copador sensible a la presión.

25 25 gramos de hidrocarburos de parafina de cadena recta substancialmente clorados que contienen 2% (p/p) de un formador de color y coadyuvantes específicos de acuerdo con la invención se calentarán a 120°C en un período de tiempo. A intervalos de tiempo específicos de 5, 10, 15, 25 y 45 minutos aproximadamente se tomaron muestras de 2 ml y se enfriaron rápidamente a temperatura ambiente mediante un baño enfriador que estaba a una temperatura de -10°C. La densidad óptica de cada muestra a 594mμ se midió en una célula de vidrio de 0,5 cm en un espectrofotómetro Unicam SP600 contra un blanco del mismo tipo de hidrocarburo de parafina clorado (sin adyuvante y sin formador de color) que había sido calentado bajo las mismas condiciones.

Las parafinas cloradas fueron:

30 A Una parafina de cadena recta substancialmente clo-

rada que tiene 19 a 35 átomos de carbono y 42% (p/p) de contenido de cloro, asequible bajo la marca "Cereclor" 42 de Imperial Chemical Industries Limited.

- 5 B Una parafina de cadena substancialmente clorada que tiene 11 a 19 átomos de carbono y 45% (p/p) de contenido de cloro similarmente asequible bajo la marca "Cereclor" S45.
- 10 C Una parafina de cadena recta substancialmente clorada que tiene 10 a 14 átomos de carbono y 50% (p/p) de contenido de cloro similarmente asequible bajo la marca "Cereclor" 50LV.
- 15 D Una parafina de cadena recta substancialmente clorada que tiene de 11 a 19 átomos de carbono y 18% (p/p) de contenido de cloro similarmente asequible bajo la marca "Cereclor" S18.
- 20 E Una parafina de cadena recta substancialmente clorada que tiene 10 a 14 átomos de carbono y 63% (p/p) de contenido de cloro similarmente asequible bajo la marca "Cereclor" 63L.

Las parafinas cloradas se estabilizador con un aceite epoxidante o una resina epoxidante (parafina E clorada). El coadyuvante de sulfonato de bario sobre-basificado tenía una basicidad correspondiente a 65 mg. KOH/g de sulfonato. Los resultados se muestran en la tabla 1. Cuando se mencionan porcentajes estos son en peso.

TABLA 1

Parafinas Cloradas	+ Coadyuvantes	Densidad Óptica			
		10 min	15 min	25 min	45 min
A	0,2% sulfonato de bario so- brebasificado	0,125		0,27	
A	0,3% sulfonato de bario so- brebasificado 0,3% polietilenglicol (mol p.200) 0,2% antioxidante ("Nonox" W.S.L.)	0,09	0,09	0,11	0,14
B	los 3 coadyuvantes de arriba	0,09	0,09	0,11	0,14
C	idem	0,07	0,07	0,07	0,09
D	idem	0,03	0,03	0,03	
E	idem	0,22			
A	0,3% fenato de bario 0,3% polietilenglicol (mol p.200) 0,2% antioxidante ("Nonox" W.S.L.)	0,07	0,10	0,17	0,25

COMPARACION		Las densidades ópticas con parafi- de acuerdo con la invención.	
A	Con el fin de comparación se determinaron nas cloradas que no contenían coadyuvantes	1,10	1,15
A	1,7% aceite de soja epoxidado	1,25	1,35
A	2% depóxido dicitcloalifático	1,55	1,88
A	0,2% antioxidante ("Nonox" W.S.L.)	0,53	0,67
A	1,7% aceite de soja epoxidado 0,2% antioxidante ("Nonox" W.S.L.)	0,46	0,58
B		0,80	0,88
E	0,7% diepóxido dicitcloalifático	1,42	1,75

TABLA 1

Parafinas Cloradas	+ Coadyuvantes	5 min	10 min
A	0,2% sulfonato de bario sobrebásificado	0,125	0,125
A	0,3% sulfonato de bario sobrebásificado 0,3% polietilenglicol (mol p.200) 0,2% antioxidante ("Nonox" W.S.L.)	0,09	0,09
B	los 3 coadyuvantes de arriba	0,09	0,09
C	idem	0,07	0,07
D	idem	0,03	0,03
E	idem	0,11	0,22
A	0,3% fenato de bario 0,3% polietilenglicol (mol p.200) 0,2% antioxidante ("Nonox" W.S.L.)	0,07	0,07

COMPARACION

Con el fin de comparación se determinaron parafinas cloradas que no contenían coadyuvantes			las de actuación
A		1,0	1,10
A	1,7% aceite de soja epoxidado	1,17	1,25
A	2% dióxido diciticloalifático	1,3	1,55
A	0,2% antioxidante ("Nonox" W.S.L.)	0,41	0,53
A	1,7% aceite de soja epoxidado 0,2% antioxidante ("Nonox" W.S.L.)	0,33	0,46
B		0,65	0,80
E	0,7% dióxido diciticloalifático	1,35	1,42

10 min	<u>Densidad Optica</u>		
	15 min	25 min	45 min
0,125		0,27	
0,09	0,09	0,11	0,14
0,09	0,09	0,11	0,14
0,07	0,07	0,07	0,09
0,03	0,03	0,03	
0,22			
0,07	0,10	0,17	0,25

las densidades ópticas con parafin-  
de acuerdo con la invención.

1,10	1,15	1,15
1,25	1,35	1,60
1,55	1,88	2,00
0,53	0,67	0,91
0,46	0,58	0,86
0,80	0,88	1,24
1,42	1,75	2,0

En la preparación de papeles copiadores sensibles a la presión se hallan temperaturas dentro del orden de 80°C a 150°C. Los ensayos precedentes (llevados a cabo a 120°C) se efectuaron bajo condiciones extremas pero estos son indicadores de condiciones de tratamiento que se encuentran algunas veces en la producción de papeles copiadores sensibles a la presión. La coloración visible de una muestra de la composición que crea alguna coloración en la microcápsula con el subsiguiente riesgo de borrosidad en el papel coprador sensible a la presión ocurre a una densidad óptica de aproximadamente 0,3 (y superior). Resulta evidente que cuando se usan composiciones que contienen parafinas cloradas que contienen coadyuvantes de acuerdo con la invención pueden obtenerse resultados muy mejorados y que el nivel antes mencionado de densidad óptica no fue logrado.

Los papeles copiadores sensibles a la presión producidos cuando se usan las composiciones descritas en la tabla son de una apariencia evidentemente buena y no están borrosos.

#### EJEMPLO 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto que se incorporó a la composición un detergente carente de ceniza del tipo (c) descrito en la invención. El coadyuvante fue una monosuccinimida obtenida por reacción de poliisobutileno con anhídrido maleico y luego con tetraetilen pentamina.

Los resultados se indican en la tabla 2.

TABLA 2

Para- fina clo- rada	+ Coadyuvantes	Densidad Optica			
		30 mins	60 mins	120 mins	240 mins
B	1% detergente sin ceniza 0,2% antioxidante ("Topanol" O)	0,044	0,069	0,132	0,209
A	1% detergente sin ceniza 0,2% antioxidante ("Nonox" W.S.L.)	0,018	0,037	0,126	0,150
C	1% detergente sin ceniza 0,2% antioxidante ("Topanol" CA)				0,235
B	1,0% detergente sin ceniza 0,2% antioxidante ("Nonox" W.S.L.)	-	-	0,072	0,121

5                    Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
 así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse  
 constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-  
 ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren  
 su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de obtención de una composición de recubrimiento para papeles copiadores sensibles a la presión, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto formador de color con una sustancia aceptadora de electrones, en presencia de una parafina clorada de cadena sustancialmente recta, que tiene una gama de átomos de carbono comprendida entre 7 y 35 y un contenido en cloro del 10% en peso a 72% en peso, y en presencia de al menos uno de los siguientes coadyuvantes: a) sulfonato de bario, calcio o magnesio; b) un fenato de bario, calcio o magnesio; c) un derivado que contiene nitrógeno de un ácido alquenilsuccínico o un anhídrido alquenilsuccínico; para la parafina clorada.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectua en presencia de un antioxidante para la parafina clorada.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el antioxidante es del tipo de fenol impedido.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el antioxidante es un derivado 1-metilciclohexilo de 2,4-xilenoles.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el antioxidante es 4-metil-2,6-diterbutilfenol.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el antioxidante es 2,4-dimetil-6-terbutilfenol.

7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el antioxidante es tris-(2-metil-4-hidroxi-5-terbutilfenil)butano.

30 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectua en presencia de un agente

solubilizante para el coadyuvante de la parafina clorada en polietilenglicol.

5 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el coadyuvante está presente en una cantidad correspondiente a por lo menos 0,05% en peso pero no superior al 2% en peso con respecto a la parafina clorada.

10 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la parafina clorada tiene una gama de átomos de carbono comprendida entre 19 y 35.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la parafina clorada tiene un contenido en cloro superior al 60% en peso y de hasta 70% en peso.

15 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la parafina clorada tiene una gama de átomos de carbono de 11 a 19 y tiene un contenido en cloro de 17% a 19% en peso.

20 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un estabilizador para la parafina clorada.

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el estabilizador para la parafina clorada es un aceite epoxidado.

25 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un agente secuestrante y/o de un disolvente adicional.

30 17.- Procedimiento de obtención de una composición de recubrimiento para pepeles copiadores sensibles a la presión,



tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. M. SUAREZ OLAZ Y PONZO  
p. n. Firmador J. Suarez Olaz

