

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(19) ES	(11) NUMERO 471006	(10) A 1
	(21) FECHA DE PRESENTACION	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

## PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 808.560	(32) FECHA 4-Mayo-1978	(33) PAIS E.E.U.U.
---	---------------------------	-----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B41L	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA HOJA RECEPTORA PARA SER UTILIZADA EN SISTEMAS DE COPIA SENSIBLES A LA PRESION".
---

(71) SOLICITANTE (S) NCR CORPORATION
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Dayton, Ohio, E.E.U.U.
---

(72) INVENTOR (ES) DANIEL J. KAY, RASMIKANT R. PATEL, APPLETON, WIS.
---

(73) TITULAR (ES) NCR CORPORATION
--------------------------------------

(74) REPRESENTANTE D. CARLOS BALLESTERO SIERRA
---

Esta invención se refiere a un procedimiento de obtención de una hoja sensibilizada receptora de la copia para uso con precursores de tinción cromogénicos sustancialmente carentes de color, por razón de una reacción química, cuando se aplican a la hoja receptora.

5

En los modernos sistemas de copia sin carbón, sensibles a la presión tales como las hojas receptoras de copias, una solución aceitosa del precursor de tinción cromogénico tal como lactona violeta cristalizada, azul de benzoil leucometileno, ftalida o compuestos de fluoran, está corrientemente aislada en microcápsulas rompibles a la presión revestidas bien en una hoja "de transferencia" para formar una "pareja", o en el lado sensibilizado de la hoja receptora de la copia misma para formar una papel de copia "enterizo".

10

La historia de las hojas receptoras de copia sensibilizadas para ser utilizadas en sistemas de copia sensibles a la presión se asoció inicialmente con la utilización de partículas de arcilla ácida, que proporcionaban una gran superficie sensibilizada para los precursores de tinción en el que las cápsulas se rompían por las fuerzas ejercidas al escribir a mano o a máquina para liberar la solución precursora de tinción. En hojas receptoras de copia recientes, se sustituyeron las arcillas ácidas, parcial o totalmente, por materiales poliméricos ácido-reactivos, entre los cuales las resinas novolak de fenol-formaldehído solubles en aceite particularmente las derivadas de la condensación de un para-sustituido fenol con formaldehído, se han utilizado con gran éxito comercial. Mas recientemente, las resinas de fenol-formaldehído modificadas con metal, en particular las resinas fenol-formaldehído modificadas con zinc, se utili-

15

20

25

30

zaron con ventaja. Una formulación de un revestimiento típico para una moderna hoja receptora de copia contiene una arcilla tal como el caolín, una resina fenólica tal como una resina fenol-formaldehído modificada con metal, carbonato de calcio, una gel de sílice, y un aglomerante de latex de estireno-butadieno y almidón.

Ahora se ha descubierto que si se incluyen determinados pigmentos de resina de formaldehído de urea en el revestimiento de resina fenólica y contenedor de arcilla de una hoja receptora de la copia pueden obtenerse una intensidad de imagen mejorada, una elevada velocidad de impresión y un excelente contraste entre la imagen y el fondo.

De esta manera, de acuerdo con la invención, se proporciona una hoja receptora de la copia para ser utilizada en los sistemas de copia sensibles a la presión, sensibilizada con un revestimiento para producir una señal coloreada al contacto con una solución aceitosa de un precursor de tinción cromogénico sustancialmente carente de color, incluyendo dicho revestimiento una arcilla, una resina fenólica soluble en aceite y gránulos de partículas aglomeradas de un pigmento de resina de formaldehído de urea degradado sustancialmente insoluble en agua.

Las beneficiosas mejoras obtenidas de acuerdo con esta invención como resultado de la utilización del pigmento de resina de formaldehído de urea parecen tener su origen en la porosidad mejorada del revestimiento superficial. Por tanto, el pigmento de resina de formaldehído de urea actúa como un agente de transferencia para ayudar a transferir la solución aceitosa que contiene el material anterior coloreante, probablemente por medio de una acción capilar,

cuando las cápsulas se rompen sometidas a presión. El empleo de tal pigmento de resina de formaldehído de urea parece que también rompe la superficie de arcilla normal en la hoja receptora de la copia.

65 Los pigmentos de resina de formaldehído de urea para utilización en la presente invención son los descritos en la Especificación de la Patente de los EE.UU. No. 3.988.522, compuestos esencialmente por una resina de formaldehído de urea degradado sustancialmente insoluble en agua en gránulos de partículas aglomeradas.

70 El área superficial específica de estos pigmentos de formaldehído de urea en partículas oscila desde alrededor de 40 a alrededor de 75 metros cuadrados por gramo, y el tamaño medio o de promedio de los gránulos tal como se producen comercialmente es de 2 a 10 micrones.

75 El tamaño del gránulo preferido para su utilización en la presente invención es de 7 a 9 micrones. El tamaño medio o promedio de los gránulos de pigmento de resina aglomerados puede determinarse utilizando un Contador Coulter, tal como se describe con mayor detalle en la anteriormente especificada especificación EE.UU. Es importante observar que los pigmentos de resina de formaldehído de urea utilizados en las hojas receptoras de la copia de acuerdo con la presente invención están en forma de gránulos de partículas aglomeradas y que, por ejemplo, partículas esféricas simplemente no proporcionarían los mismos beneficios inesperados.

80 Estos pigmentos de formaldehído de urea se preparan normalmente haciendo reaccionar el formaldehído con urea en una proporción molar de urea a formaldehído del orden de desde

90

- alrededor de 1:1,3 a alrededor de 1:1,8 en una solución acuosa, siendo la cantidad de agua empleada en la solución de reacción por lo menos igual al peso total de los reactivos orgánicos de la misma. Las temperaturas adecuadas de
- 95 reacción corrientemente son del orden de desde la temperatura ambiente hasta a alrededor de 100°C, siendo la gama de temperatura más práctica desde alrededor de 40°C hasta alrededor de 85°C. Se prefiere el batido u otro modo de agitación del medio de reacción acuoso, especialmente durante
- 100 el tiempo en que los pigmentos se están formando. Acidos inorgánicos y/o orgánicos relativamente fuertes que tienen una constante de ionización superior a  $10^{-4}$  tales como el ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido sulfámico o ácido cloroacético se emplean como catalizador adecuado de degradación. Los catalizadores más preferidos son el
- 105 ácido sulfámico y/o las sales ácidas de sulfato de amonio solubles en agua, tales como el bisulfato de amonio. Los pigmentos resultantes, que tienen una estructura altamente degradada que los hace esencialmente infusibles o
- 110 insolubles en agua, se recuperan del líquido acuoso por técnicas convencionales tales como la filtración, centrifugación y secado. Como se ha observado anteriormente, los pigmentos obtenidos se aglomeran en gránulos y, si es necesario, pueden ser pulverizados por molienda para obtener un tamaño de gránulo adecuado.
- 115 Los pigmentos de formaldehído de urea descritos se emplean en el revestimiento en una cantidad de entre 1 al 25% por peso.
- 120 Los siguientes ejemplos, en los que, salvo que se establezca lo contrario, los porcentajes son por peso, se indican

125 simplemente como ilustrativos de la presente invención y no deben ser considerados como limitadores. Las hojas de transferencia standard, u hojas CB (de reverso revestido) utilizadas con las hojas receptoras de la copia u hojas CF (anverso revestido) en los ejemplos que aquí se indican comprenden un sustrato de papel revestido con cápsulas de gelatina que contienen una solución de una mezcla de tinción que comprende el 1,7% de lactona violeta cristalizada, el 0,55% de 3-3-bis(1-etil-2-metilindol-3-il) ftalidad (indolil rojo), el 0,55% de 2'-anilino-di-etilamino-3'-metilfluoran y el 0,50% de azul de benzoin leuco metileno en un vehículo aceitoso que comprende una mezcla del 60% de etil difenil metano, el 30% de un aceite hidrocarburo saturado (gama de destilación: 370-500°F) y el 10% de un ester ftalato mezclado. La composición del revestimiento incluye además un soporte de almidón de trigo y un aglomerante de almidón de maíz.

130

135

EJEMPLO 1

140 Una suspensión acuosa espesa que contenía un 30-45% de sólidos y que comprendía los componentes que se indican en la Tabla I se preparó y se revistió para el uso de un vástago bobinado de hilo sobre un sustrato de papel. Las cantidades indicadas son partes por peso sobre una base seca.

145

150

TABLA I

Número de muestra	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Arcilla caolín	68.35	65.35	65.35	61.35	56.35	46.35
Carbonato Calcico	3.0	3.0	-	-	-	-
155 Resina de fenol- formaldehído mo- dificada con zinc (Durez Resin 28875, Hooker Chemical).	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Pigmento de re- sina de formalde- hído de urea (Cab-O-Lite 160, Cabot Corp.).	-	3.0	6.0	10.0	15.0	25.0
160 Almidón	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
Aglomerante de latex de esti- reno-butadieno	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25
TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

165 Con objeto de terminar la transferencia de una solución re-  
cursora de tinción desde una hoja CB a una hoja CF, y por  
lo tanto la intensidad de la impresión obtenida con el pa-  
pel de copia sin carbón resultante, se realizó una prueba  
de intensidad con máquina de escribir (T.I.). En esta prue-  
170 ba se escribió a máquina un texto standard en una pareja  
CB-CF. La reflectancia de la zona impresa es una medida del  
desarrollo de color en la hoja CF y se expresa como la re-  
lación de la reflectancia de la zona impresa a la de la zo-  
na no escrita a máquina ( $I/I_0$ ). Un valor elevado indica po-  
175 co desarrollo de color y un valor bajo indica un buen desa-  
rrollo del color.

De una forma correspondiente, se realizó una prueba de colo-  
reado superficial (C.I.) que esencialmente es una prueba de  
presión de cilindrado en oposición a la presión del impacto  
180 de la prueba T.I., para determinar la cantidad de color de-

185 sarrollado desde la transferencia de tinte obtenida por tal presión de cilindrado. Nuevamente, los resultados se expresan como la relación de la reflectancia de las señales producidas en la hoja CF en comparación con la reflectancia del fondo del papel ( $I/I_0$ ).

Los resultados de las pruebas C.I. y T.I. obtenidos con las muestras de la Tabla I en combinación con las hojas estándar CB mencionadas anteriormente, fueron como sigue:

Numero de la muestra	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
C.I. (30 segundos- 10 minutos)	54-51	53-49	52-49	47-46	44-23	41-40
T.I. (20 minutos- 24 horas).	41-41	36-36	33-33	32-32	27-27	23-23

195 Los valores que se proporcionan son indicativos de los resultados observados en los tiempos establecidos.

EJEMPLO 2

200 Las formulas indicadas en la Tabla II se revisitaron sobre una hoja de papel y se probaron para determinar la intensidad de impresión de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo I.

TABLA II

Número de muestra	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
Arcilla caolín	67.9	67.9	65.9
205 Carbonato de calcio	6.0	—	—
Resina de formaldehído de fenol modificado con zinc (Durez Resin 28875, Hooker Chemical).	13.6	13.6	13.6
210 Pigmento de resina de formaldehído de urea (Cab-O-Lite 100, Cabot Corp.).	—	6.0	8.0

Almidón	6.5	6.5	6.5
Latex	6.0	6.0	6.0
TOTAL	100.0	100.0	100.0

215 C.I.  
(15-30-60 segundos y 10 minutos). 48-47-46-46 45-45-44-43 45-44-44-43

T.I.  
20 minutos 40 35 33

EJEMPLO 3

220 Las formaciones indicadas en la Tabla III se revisitaron sobre una hoja de papel y se probaron para intensidad de impresión de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.

TABLA III

225	Número de muestra	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
	Arcilla caolín	67.9	65.9	65.9
	Carbonato de calcio	6.0	—	—
	Resina de fenol-formaldehído modificada con zinc (Durex Resin, 28875, Hooker Chemical)	13.6	13.6	13.6
230	Pigmento de resina de formaldehído de urea (Cab-O-Lite 130, Cabot Corp.).	—	8.0	—
	Pigmento de zinc de formaldehído de urea (Cab-O-Lite 130, Cabot Corp.).	—	—	8.0
	Almidón	6.5	6.5	6.5
235	Latex	6.0	6.0	6.0
	TOTAL	100.0	100.0	100.0

C.I.  
(15-30-60 segundos y 10 minutos) 48-47-46-45 46-45-45-44 45-45-44-44

240

T.I.  
(20 minutos - 24 horas)                      35-36                      32-32                      30-31

EJEMPLO 4

245 Las formulaciones indicadas en la Tabla IV se revistieron sobre una hoja de papel y se probaron para intensidad de impresión de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.

TABLA IV

Número de muestra	13	14
250 Arcilla Caolín	63.3	63.9
Carbonato cálcico	6.0	—
Resina de fenol-formaldehído modificada con zinc (Durez Resin, 28875, Hooker Chemical)	16.2	13.6
255 Pigmento de resina de formaldehído de urea (Cab-O-Lite 160, Cabot Corp.)	—	8.0
Almidón	8.5	8.5
Latex	6.0	6.0
TOTAL	100.0	100.0

260 G.I.  
(15-30-60 segundos y 10 minutos)                      48-47-46-46                      47-45-44-44

T.I.  
(20 minutos -24 horas)                      36-35                      29.-29

265 Como puede verse de los datos anteriores, el pigmento de resina de formaldehído de urea, cuando se utilizaba en el revestimiento, mejoraba la reactividad de las superficies OF. La diferencia principal entre los tipos diferentes de pigmento de resina de formaldehído de urea fué el tamaño del gránulo de las partículas aglomeradas del pigmento. No obstante, se obtuvieron mejoras significativas de la intensidad (Reactividad) y especialmente en la velocidad de im-

270

presión, es decir, la obtención de una intensidad de desarrollo de color más elevada ( $I/I_0$ ) en un período de tiempo más corto, con el empleo de los pigmentos de resina de formaldehído de urea.

275

EJEMPLO 5

Las formulaciones indicadas en la Tabla V se revisitaron sobre una hoja de papel y se probaron para la intensidad de impresión de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.

280

TABLA V

Número de muestra	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>
Arcilla caolín	67.9	81.5	81.5
Carbonato calcico	6.0	—	6.0
Pigmento de resina de formaldehído de urea (Cab-O-Lite 130, Cabot Corp.).	—	6.0	—
285 Resina de fenol-formaldehído modificada con zinc (Durez Resin, 28675 Hooker Chemical).	13.6	—	—
Almidón	6.5	6.5	6.5
290 Latex	6.0	6.0	6.0
TOTAL	100.0	100.0	100.0
G.I. (30 segundos - 24 horas)	51-49	88-86	89-89
T.I. (20 minutos - 24 horas).	40-39	81-78	82-78

295

EJEMPLO 6

Se realizó una tanda de producción experimental en la instalación utilizando la formulación que se indica en la Tabla VI. Se llevó también a cabo una tanda de control sin la adición de la resina de formaldehído de urea a fines de comparación. Las pruebas de intensidad de impresión se lle-

300

varon a cabo de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se indican en la Tabla VI. Como en los ejemplos anteriores, las cantidades indicadas son partes por peso sobre una base seca.

305

TABLA VI

Número de la muestra	18 (control)	19
Arcilla caolín	67.9	64.9
Arcilla Ansilex (Patente E.E.U.U. No. 3.586.523)	—	3.0
310 Carbonato cálcico.	6.0	—
Resina de fenol-formaldehído modificada con zinc (Durez, Resin 28875, Hooker Chemical)	13.6	12.6
Pigmento de resina de formaldehído de urea (Cab-O-Lite 160 Cabot Corp.)	—	6.0
315 Almidón	6.5	7.5
Latex	6.0	6.0
TOTAL	100.0	100.0
C.I. (30 segundos-24 horas)	54.2-51.7	49-44.3
320 T.I. (30 minutos-24 horas).	38-38	32-33

EJEMPLO 7

Utilizando la misma formulación que para la muestra 19 del Ejemplo 6, excepto por emplear Cab-O-Lite 130 como pigmento de resina de formaldehído de urea en lugar de Cab-O-Lite 160, se llevaron a cabo varias tandas de producción de ensayo para obtener hojas CF. Los valores medios de C.I. de prueba allí obtenidos se indican en la Tabla VII.

330

TABLA VII

Número de muestra	O.I. (Promedio)		
	<u>30 segundos</u>	<u>24 horas</u>	
	18 (control)	54.2	51.7
335	20	50.9	47.1
	21	52.1	46.0
	22	51.3	47.7
	23	51.2	47.7
	24	53.2	47.7
340	25	52.9	47.8

EJEMPLO 8

Se realizaron estudios de la eficiencia de transferencia para determinar el efecto de la inclusión del pigmento de resina de formaldehído de urea en el revestimiento de la hoja CF con respecto a la cantidad de solución aceitosa de precursor de tinción transferida desde las hojas convencionales CB en un material de registro de papel de copia sin carbon. En esta prueba, una pareja CB-CF se hizo pasar a una velocidad de 230 cm/seg. a través de cilindros de calandrado calibrados para plicar presiones de desde 1050 psi a 4.500 psi. El "sandwich" CB/CF se hizo pasar a través del punto de retención de la calandria a la velocidad deseada, y se determinó el peso de la solución aceitosa precursora de tinción se transfirió desde la hoja CB a la hoja CF. La zona coloreada resultante en la hoja CF se midió y los mg. de aceite por centímetro cuadrado transferidos a la hoja CF se calcularon. Después del desarrollo de la máxima intensidad en aquellas (a continuación del almacenamiento en la oscuridad durante por lo menos 4 horas pero no más de 24 horas) se leyó el  $I/I_0$  de la hoja CF coloreada con un opacímetro. Los valores  $I/I_0$

se convirtieron a la Función Kubelka Munk, que indica la cantidad de color superficial.

Los resultados de prueba típicos se indican en la Tabla VIII.

365

TABLA VIII

	Presión del cilindro de calandrado (psi)	Acete transferido (mg/centimetro cuadrado.	C.I.	Kubelka Munk Function	
370	Muestra No.15 (Control) del Ejemplo 5	1050	0.016	76.1	0.0375
		1600	0.029	61.5	0.1205
		2010	0.039	50.4	0.2441
		2580	0.055	39.7	0.4579
		3170	0.070	33.4	0.6640
		4040	0.083	29.6	0.8372
375		4600	0.088	28.6	0.8913
	Muestra No.19 del Ejemplo 16	1050	0.017	73.5	0.0478
		1600	0.030	55.5	0.1784
		2010	0.046	45.9	0.3188
		2580	0.065	34.6	0.6181
		3170	0.081	29.5	0.8424
380		4040	0.101	25.9	1.0600
		4600	0.110	24.5	1.1633
	Muestra No.20 del Ejemplo 7	1050	0.016	72.3	0.0531
		1600	0.032	57.2	0.1601
		2010	0.048	46.8	0.3024
		2580	0.065	35.6	0.5825
385		3170	0.084	30.3	0.8017
		4040	0.094	25.8	1.0670
		4600	0.109	25.0	1.1250

Los datos anteriores demuestran que la adición del pigmento de resina de formaldehído de urea a los revestimientos CF generalmente proporciona un incremento en la cantidad de solución precursora de tinción transferida a la hoja CF pero, lo que es más importante, una mejora significativa en la eficiencia de la transferencia, es decir, la cantidad de color superficial obtenido, en comparación con las hojas CF que no contenían pigmento de resina de formaldehído de urea.

390

REIVINDICACIONES

1ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA HOJA RECEPTORA PARA -  
SER UTILIZADA EN SISTEMAS DE COPIA SENSIBLES A LA PRESION, ca

395

racterizado porque a la hoja receptora se la sensibiliza me-  
diante un revestimiento que produzca una señal coloreada al-  
contacto con una solución aceitosa de un precursor de tinción  
cromogénico carente de color, incluyendo en dicho revesti-  
miento arcilla de caolín, resina fenólica soluble en aceite-  
y pequeños gránulos de partículas aglomeradas de un pigmento  
de formaldehído de urea degradado e insoluble en agua, sien-  
do dichos gránulos de pigmento de resina de un tamaño aproxi-  
mado medio entre 2 y 10 micrones, a la vez que el área super-  
ficial específica del citado pigmento queda determinada y de-  
finida entre 40 a 75 metros cuadrados por gramo de peso, -  
mientras que la relación molar de urea a formaldehído en el-  
repetido pigmento, se encuentra entre 1:1, 3 y 1: 1,8, en -  
una solución acuosa, cuya cantidad empleada en la reacción -  
es, por lo menos, igual al peso total de los reactivos orgá-  
nicos de la misma y la temperatura más adecuada ha de encon-  
trarse en el intervalo correspondiente entre los 40° C a -  
85° C.

400

405

410

2ª PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA HOJA RECEPTORA PARA SER  
UTILIZADA EN SISTEMAS DE COPIA SENSIBLES A LA PRESION , se-

415

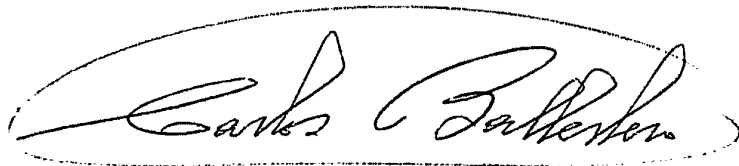
gún reivindicación anterior, caracterizada porque la resina-  
de fenol-formaldehído modificada con zinc, con inclusión de-  
latex aglomerante de estireno-butadieno, en unión de carbona-  
to de calcio y almidón y porque en el citado revestimiento -  
se incluyen microcápsulas que contienen la solución precurso-  
ra de tinción cromogénica, y en la inteligencia que en el -  
procedimiento se incluye una hoja receptora de la copia y -

420

una segunda hoja revestida de las mencionadas microcápsulas de tinción.

3º PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA HOJA RECEPTORA PARA SER UTILIZADA EN SISTEMAS DEE COPIA SENSIBLES A LA PRESION.

MADRID, 21- Junio- 1978

A handwritten signature in cursive script, enclosed within a hand-drawn oval. The signature appears to read "Carlos Ballerón".