

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(12) A1
(21)	476.243	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
(23)	pre- 21-12-78	
(24)	con-	

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

PATENTE DE INVENCION #E 16-11-79

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
863.949	23.12.1977	EE.UU. de A.
(37) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DESARROLLADORA DE COLOR.		
(71) SOLICITANTE (S)		
APPLETON PAPERS INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
P.O. Box 359, Appleton, Wisconsin 54912, EE.UU. de A.		
(72) INVENTOR (ES)		
RASHMIKANT R.TATEL.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de composiciones desarrolladoras de color para materiales de registro, así como con la producción de materiales de registro y de sistemas de registro portando dichas composiciones, particularmente materiales de registro y sistemas de registro sensibles a la presión.

En uno de los tipos ampliamente usados de sistemas de registros sensibles a la presión, conocido normalmente como de tipo transferencia, se reviste una lámina superior, sobre su superficie inferior, con microcápsulas que contienen una solución en aceite de un material cromogénico incoloro, por ejemplo Crystal Violet Lactone, y se reviste una lámina inferior, sobre su superficie superior, con un material desarrollador de color reactivo con el material cromogénico para producir un color. Para muchas aplicaciones, se proporcionan también varias láminas intermedias, cada una de las cuales se reviste, sobre su superficie inferior, con microcápsulas y, sobre su superficie superior, con material desarrollador de color. La presión ejercida sobre las láminas por la escritura o mecanografiado rompe las microcápsulas, liberando con ello la solución de material cromogénico sobre el material desarrollador de color de la siguiente lámina inferior, lo cual da lugar a una reacción química que desarrolla el color del formador de color. El término "material de registro" se usa en ésta memoria para referirse inter alia, a las láminas que llevan materiales desarrolladores de color.

En lugar de estar presente en las microcápsulas la solución de material cromogénico, puede estar presente como glóbulos líquidos de una fase continua seca o de otro modo solidificada de una emulsión revestida sobre la lámina.

En otro tipo de sistema de registro sensible a la presión, conocido normalmente como de tipo auto-contenido o autógeno, las microcápsulas y material desarrollador de color se revisten sobre la misma superficie de una lámina.

5

La escritura o mecanografiado sobre una lámina colocada por encima de la lámina revestida, causa la rotura de las microcápsulas y la liberación del formador de color, el cual reacciona entonces con el material desarrollador de color presente, para producir un color. El término "material de registro" se refiere en esta memoria igualmente a las láminas auto-contenidas que portan material desarrollador de color.

10

Con anterioridad se ha propuesto un número considerable de materiales desarrolladores de color. Quizá los dos más ampliamente utilizados han sido las arcillas acídicas y las resinas fenólicas en forma particulada. La presente invención se relaciona con ciertos elementos de esta última clase.

15

Una composición desarrolladora de color, tanto si es como si no del tipo de resina fenólica, debe proporcionar, cuando se pone en contacto con un material cromogénico incoloro, un color intenso que se desarrolla rápidamente y que decae solamente en un grado limitado o, idealmente, que no decae en absoluto.

20

Se ha encontrado ahora que puede obtenerse una mejora en relación con al menos alguna de las propiedades anteriormente mencionadas, si se utilizan ciertas resinas fenólicas en combinación con ciertos compuestos metálicos.

25

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición desarrolladora de color, útil en la fabricación de material de registro, cuya composición comprende una resina de para-alquilfenol/formaldehído modi-

30

ficada con metal, cuya mitad alquilo tiene al menos 8 átomos de carbono, y óxido de calcio, hidróxido de calcio y/u óxido de magnesio.

5 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un material de registro que lleva una composición desarrolladora de color a base de una resina de para-alkilfenol/formaldehido modificada con metal, cuya mitad alquilo tiene al menos 8 átomos de carbono, y a base de óxido de calcio, hidróxido de calcio y/u óxido de magnesio. La inven-
10 ción comprende también sistemas de registro sensibles a la presión que comprenden un material de registro como el anteriormente definido.

15 Preferiblemente, la mitad alquilo de la resina es octilo o nonilo, prefiriéndose particularmente el primero. El metal modificador es con preferencia zinc, pero pueden usarse otros metales, por ejemplo, cadmio y circonio. Dichas resinas pueden obtenerse, por ejemplo, por el método descrito generalmente en la Patente USA No. 3.737.410.

20 Se ha encontrado que la combinación de resina de para-octil- o alquilo superior-fenol/formaldehido modificadas con metal (preferiblemente zinc) con óxido de calcio, hidróxido de calcio y/u óxido de magnesio, se traduce en mejores propiedades desarrolladoras de color que las exhibidas por combinaciones de otros materiales de las mismas clases generales, aunque
25 estas últimas puedan resultar a veces en la obtención de propiedades realizadas, tal y como puede observarse a partir de los ejemplos a continuación descritos.

30 De los compuestos metálicos inorgánicos mencionados, se prefieren particularmente el óxido de calcio y el hidróxido de calcio. Pueden usarse combinaciones de dos o más de los

compuestos óxido de calcio, hidróxido de calcio y óxido de magnesio.

5 La composición desarrolladora de color incluye también preferiblemente arcilla caolínica. La presencia de esta arcilla mejora la capacidad de impresión del papel. Se prefiere un caolín blanco, a la vista de la blancura que imparte al papel. En lugar de caolín, pueden usarse otros minerales, tales como ciertas bentonitas, pero se prefiere el caolín a la vista de su gran disponibilidad y bajo precio, su mejor capacidad de impresión, sus buenas propiedades reológicas y otras propiedades de revestimiento en lechadas acuosas, y su familiaridad para los expertos en la industria del papel y conversión del papel, como resultado de su amplio uso general durante muchos años.

15 La composición desarrolladora de color contiene normalmente un aglutinante. Se prefieren los aglutinantes a base de almidón cocido y de latex de estireno-butadieno, pero alternativamente pueden usarse, por ejemplo, goma arábiga, etilcelulosa o nitrocelulosa. Deberán tomarse las debidas precauciones para evitar el empleo de aglutinantes o cantidades de aglutinantes que podrían enmascarar las partículas desarrolladoras de color. La elección de los aglutinantes adecuados no deberá presentar dificultades sustanciales para los expertos en este campo.

25 Preferiblemente, el compuesto metálico se utiliza en una cantidad de 0,5 a 6 % en peso seco aproximadamente, más preferiblemente de 1 a 4 % en peso seco aproximadamente, basado en el peso seco total de la composición desarrolladora de color.

30 El presente material de registro es con preferencia de papel, pero puede ser una película, por ejemplo, de un material polimérico orgánico.

La composición desarrolladora de color se reviste preferiblemente sobre un papel u otro sustrato como una lechada acuosa, normalmente con un contenido en sólidos del 30 al 70 %. En el caso de un sustrato de papel, el revestimiento puede efectuarse en o fuera de la máquina de papel. En el primer caso, el sustrato puede encontrarse, si se desea, en estado húmedo, pero normalmente habrá sido secado. En lugar del revestimiento, la composición desarrolladora de color puede incorporarse en un sustrato de papel durante la fabricación del mismo, por ejemplo, mediante suministro o adición en la prensa de apresto. En el caso de películas, la composición desarrolladora de color puede aplicarse como un revestimiento en dispersión. Los sustratos revestidos, tanto si son de papel como de película, pueden tener cualquier ancho deseado y, para ciertos usos finales, pueden ser tan estrechos como para que puedan ser descritos como bandas o tiras. Si se desea, pueden estar también presentes otros materiales desarrolladores de color en la composición, por ejemplo, atapulgita, zeolita o gel de sílice. El último material mencionado puede usarse, por ejemplo, en una cantidad de hasta el mismo valor de la cantidad del material fenólico presente. Su empleo es particularmente ventajoso si la respuesta desarrolladora de color del caolín y material fenólico se aplaza por cualquier razón, por ejemplo, debido a su situación o estado físico en el material de registro. El gel de sílice es insoluble en aceite pero absorbente de aceite, puede estar finamente molturado, es incoloro, puede dispersarse fácilmente en agua y puede tratarse para aumentar su porosidad y eficacia como un ácido.

El carbonato de calcio puede incluirse también en la presente composición desarrolladora de color, como mucho en las mismas cantidades que hasta el presente se han propuesto

para las composiciones desarrolladoras de color de resinas fenólicas, convencionales.

La dimensión más grande de las partículas en las presentes composiciones desarrolladoras de color, es con preferencia de 1 a 3 micras, si bien este factor no es crítico. Por ejemplo, si la molturación al tamaño de partícula más eficaz es costosa, puede ser más económico utilizar un tamaño de partícula que no sea el óptimo, a condición, desde luego, que se consigan todavía las propiedades desarrolladoras de color adecuadas. Deberá tenerse en cuenta, sin embargo, que la molturación más fina puede traducirse en un empleo más eficaz de los materiales sobre una base en peso, incluso sobre una base de costos, pudiéndose obtener con ello una lámina acabada de peso más ligero.

La presente composición desarrolladora de color puede incluir desespumantes y agentes dispersantes como los utilizados convencionalmente en el revestimiento de papel.

La invención se ilustrará ahora por los siguientes ejemplos, los cuales comparan ciertas composiciones según la invención con otras composiciones que no caen dentro del alcance de la invención.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra el efecto de óxido de calcio sobre varios revestimientos desarrolladores de color utilizando diferentes resinas. Las resinas ensayadas son Zn-PPP (resina de para-fenilfenol/formaldehido modificada con zinc), Zn-PTB (resina de para-terc-butilfenol/formaldehido modificada con zinc), Zn-POP (resina de para-octilfenol/formaldehido modificada con zinc) y PPP, PTB y POP que son formas sin modificar o sin modificar con zinc de estas resinas. Las resinas antes mencionadas se

mólturan por separado en un atritor hasta un contenido en sólidos del 50%. La fórmula de resina mólturada utilizada se muestra en la siguiente Tabla 1:

Tabla I

Fórmula de resina al 50% mólturada (tiempo de mólturación = 35 minutos)

5

<u>Materiales</u>	<u>Seco (gms)</u>	<u>Húmedo (gms)</u>
Resina	150,0	150,0
Agua	—	130,5
Dispersante*	4,5	18,0
10 Fosfato diamónico	1,5	1,5
TOTALES	156,0	300,0

*Sal sódica de un polielectrolito de carboxilato.

15

20

25

Estas resinas mólturadas se utilizan entonces en una composición de revestimiento desarrolladora de color, tal y como se muestra en las Tablas II, III y IV, conteniendo la composición de la Tabla II 6 % de óxido de calcio, la composición de la Tabla III 1 % de óxido de calcio y la composición de la Tabla IV nada de óxido de calcio. Los resultados obtenidos con las composiciones indicadas en las Tablas II, III y IV se ofrecen en la Tabla V en donde pueden hacerse comparaciones directas sobre el efecto que tiene el óxido de calcio sobre diversas resinas. El pH del revestimiento se comprueba para cada mezcla de revestimiento y las láminas revestidas se comprueban con respecto a su intensidad de mecanografiado (T.I) y resistencia al desvanecimiento como más abajo se describe. El pH de la superficie se mide también.

Intensidad de mecanografiado

Se coloca una lámina revestida con microcápsulas sobre una lámina revestida con desarrollador de color, encontrán

5 dese dos láminas soporte por debajo de esta última. Cuando se aplica presión por impacto del mecanismo de mecanografiado, se rompen las cápsulas de la lámina revestida con microcápsula y el material cromogénico contenido en las cápsulas se libera a la lámina desarrolladora de color, dando lugar así a un color en el diseño del impacto. La imagen se forma en la lámina desarrolladora de color según un diseño de cuatro líneas. El diseño del mecanismo de impacto es de rayado transversal. Los impactos múltiples y líneas múltiples de impacto se traducen en una imagen rayada transversalmente, visualmente continua, en ambas direcciones, vertical y horizontal.

10 La intensidad de mecanografiado (T.I.) de esta imagen se determina midiendo la reflectancia del área con imagen, midiendo la reflectancia del área de fondo y calculando el porcentaje a partir de la siguiente relación:

15

$$T.I. = \frac{\text{Reflectancia del caracter impreso}}{\text{Reflectancia de fondo}} \times 100$$

La obtención de un elevado valor indica que se obtuvo poco desarrollo de color y la obtención de un bajo valor indica que se obtuvo un buen desarrollo de color.

20 Ensayo de resistencia al desvanecimiento

25 El dispositivo de ensayo está construido como sigue: Se coloca un banco de 18 lámparas fluorescentes de luz natural (53,4 cm de longitud, 13 wattios nominales por lámpara) montadas verticalmente sobre centros de 25,4 mm, a una distancia de 38,10 mm de la muestra bajo exposición. En el ensayo real se determina la intensidad de mecanografiado como anteriormente para una imagen de mecanografiado 48 horas después de la exposición a las imágenes. Esta muestra expuesta a imágenes se coloca en el citado dispositivo fluorescente durante 24 horas y se re-

determina la intensidad mediante la medición de la reflectancia y se calcula el valor T.I. como anteriormente. El T.I. Δ es la diferencia entre el T.I. sin exponer (48 horas) y el T.I. después de 24 horas en el dispositivo de ensayo.

5 Los ensayos de la intensidad de mecanografiado y de resistencia al desvanecimiento indicados en los ejemplos ulteriores, se llevaron a cabo igualmente en la forma ya descrita.

TABLA II

10 Composición desarrolladora de color incluyendo óxido de calcio

(32% sólidos)

Materiales	Seco (gms)	Húmedo (gms)
Agua	—	30,0
Oxido de calcio	6,0	6,0
15 [®] Resina molturada al 50%	7,4	14,8
Lechada de arcilla caolínica al 68%	68,1	100,2
Carbonato de calcio	6,0	6,0
Agua	—	60,0
Goma Penford 230 al 12% (Almidón de maíz hidroxietilado)	6,5	54,2
20 Agua	—	28,8
Latex Dow 620 al 50% (latex de estireno-butadieno)	6,0	12,0
TOTALES	100,0	312,0

[®]Resinas usadas: Zn-PPP, Zn-PTB, Zn-POP I, Zn-POP II, PPP, PTB, y POP.

TABLA III

Composición desarrolladora de color incluyendo óxido de calcio (32% sólidos)

	<u>Materiales</u>	<u>Seco (gms)</u>	<u>Húmedo (gms)</u>
5	Agua	—	30,0
	Oxido de calcio	1,0	1,0
	*Resina al 50%	7,4	14,8
	Lechada de arcilla caolínica al 68%	73,1	107,5
	Carbonato de calcio	6,0	6,0
10	Agua	—	60,0
	P.G. 230 al 12% (almidón)	6,5	54,2
	Agua	—	26,5
	Latex Dow 620 al 50%	6,0	12,0
	TOTALES	100,0	312,0

15 *Resinas usadas: Zn-PPP, Zn-PTB, Zn-POP I, hecha con dibenzoato de zinc y Zn-POP II, hecha con formato de zinc.

TABLA IV

Composición desarrolladora de color sin óxido de calcio (32% sólidos)

	<u>Materiales</u>	<u>Seco (gms)</u>	<u>Húmedo (gms)</u>
20	Agua	—	116,0
	*Resina molturada al 50%	7,4	14,8
	Lechada de arcilla al 68%	74,1	109,0
	Carbonato de calcio	6,0	6,0
25	P.G. 230 al 12% (almidón)	6,5	54,2
	Latex Dow 620 al 50%	6,0	12,0
	TOTALES	100,0	312,0

*Resinas usadas: Zn-PPP, Zn-PTB, Zn-POP I, Zn-POP II, PPP, PTB y POP.

TABLA V
Resultados de ensayo

		<u>Intensidad de mecanografiado</u>				<u>T. I. Δ</u>
		<u>(20 minutos)</u>	<u>(48 horas)</u>	<u>pH superficial</u>	<u>pH revestimiento</u>	<u>desvanecimiento (24 horas)</u>
Composición de la Tabla II usando 6% CaO	Zn-PPP	58	45	11,70	12,65	27
	Zn-PTB	41	36	11,70	12,80	25
	Zn-POP I	28	27	11,80	12,70	11
	Zn-POP II	28	27	11,80	12,70	8
	PPP	58	42	11,80	12,70	30
	PTB	43	36	11,50	12,80	27
	POP	40	37	11,80	12,90	21
Composición de la Tabla III usando 1% CaO	Zn-PPP	59	46	8,30	12,25	14
	Zn-PTB	29	30	8,05	11,80	10
	Zn-POP I	31	31	8,30	12,40	7
	Zn-POP II	33	32	8,55	12,60	8
	PPP	52	42	8,95	11,85	26
	PTB	46	43	8,95	11,95	26
	POP	61	54	9,00	12,20	25
Composición de la Tabla IV sin usar CaO	Zn-PPP	37	37	8,30	8,35	11
	Zn-PTB	36	36	7,50	8,25	11
	Zn-POP I	38	38	8,00	8,15	13
	Zn-POP II	36	36	7,90	7,85	8
	PPP	38	37	7,40	7,70	24
	PTB	48	44	7,60	7,60	27
	POP	56	49	7,70	7,60	23

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra el efecto sobre las propiedades desarrolladoras de color del empleo de varios óxidos e hidróxidos de metales de los grupos IA, IIA, IIIA, IIB y IVB de la Tabla Periódica en las composiciones desarrolladoras de color. Algunas composiciones estaban de acuerdo con la invención y otras no, con fines comparativos. Así, se prepararon revestimientos desarrolladores de color utilizando las composiciones de la Tabla VI, comprobándose con respecto a su intensidad de mecanografiado (TI) y resistencia al desvanecimiento.

Los resultados obtenidos se indican en la siguiente Tabla VII. La composición desarrolladora de color de arcilla, de control, fue preparada sustituyendo el componente óxido por arcilla. Se preparó también una composición desarrolladora de color especial utilizando una composición inicialmente como la formulada para la composición de control de arcilla y ajustando entonces el pH mediante hidróxido sódico (solución al 50%) para llevar lentamente el pH a 12,8.

TABLA VI

10 Composición desarrolladora de color (32% sólidos)

<u>Materiales</u>	<u>Seco</u>	<u>Húmedo</u>
Agua	—	30,0
* Oxido o hidróxido	6,0	6,0
Resina molturada al 54% (Zn-POP I)	7,4	13,7
15 Lechada de arcilla al 68%	68,1	100,2
Carbonato de calcio	6,0	6,0
Agua	—	60,0
Almidón F.G. 230 al 12%	6,5	54,2
Agua	—	29,9
20 Latex Dow 620 al 50%	6,0	12,0
	100,0	212,0
TOTALES		

* Oxido o hidróxido usado: oxido de calcio, óxido de bario, hidróxido de bario, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, óxido de zinc, dióxido de titanio, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, óxido de aluminio y arcilla (control).

TABLA VII

Resultados ensayo

Oxido o hidróxido usado	Mecano- grafia- do (20 min)	Intensi- dad (48 ho- ras)	pH re- vesti- do	Desvanecimiento	
				T.I. (24 hrs.)	Intensidad real
Oxido de calcio	23	23	12,8	8	31
Oxido de bario	32	31	13,1	12	43
Hidróxido de bario	31	29	12,9	7	36
Oxido de magnesio	28	27	11,8	9	36
Hidróxido de magnesio	35	33	9,7	8	41
Hidróxido de calcio	22	22	12,6	7	29
Oxido de zinc	32	31	10,0	7	38
Dióxido de titanio	35	35	8,7	8	43
Hidróxido de potasio	77	65	13,35	23	88
Hidróxido de sodio	71	64	13,2	17	81
Oxido de aluminio	36	35	9,2	9	44
Arcilla (Control)	37	37	8,4	8	45
Hidróxido de sodio	45	43	12,8	10	53

Los resultados mostrados en las tablas anteriores pueden resumirse del siguiente modo:

5 (1) Las resinas Zn-POP muestran una intensidad mucho mejor con óxido de calcio en comparación a las otras resinas (véase Tabla V);

(2) Los datos del ensayo de desvanecimiento de la Tabla V demuestran que la resina Zn-POP que contienen óxido de calcio tienen el menos desvanecimiento;

10 (3) Las resinas POP zincadas muestran una mejora sustancial con respecto a las resinas POP sin zincar;

(4) Los diferentes óxidos e hidróxidos se comportan diferentemente con la resina Zn-POP (Véase Tabla VII); y

15 (5) Aunque algunos de los óxidos mejoran la intensidad, el óxido de calcio y el hidróxido de calcio proporcionan los mejores valores de intensidad aproximándose a ellos el óxido de

magnesio y el hidróxido de bario. El hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio perjudican seriamente la intensidad. Todos los óxidos e hidróxidos resultaron aumentar el pH del revestimiento.

5

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra el efecto de variar la cantidad de óxido de calcio en una composición desarrolladora de color de acuerdo con la invención.

10

La cantidad de óxido de calcio usada fue de 0-6 % en peso seco, utilizándose 7 % en peso seco de la resina en todos los revestimientos. El óxido de calcio fue usado para sustituir, peso por peso, a la arcilla. Los revestimientos desarrolladores de color fueron preparados y comprobados con respecto a su pH de revestimiento, intensidad de mecanografiado, y resistencia al desvanecimiento, indicándose los resultados obtenidos en la siguiente Tabla VIII

15

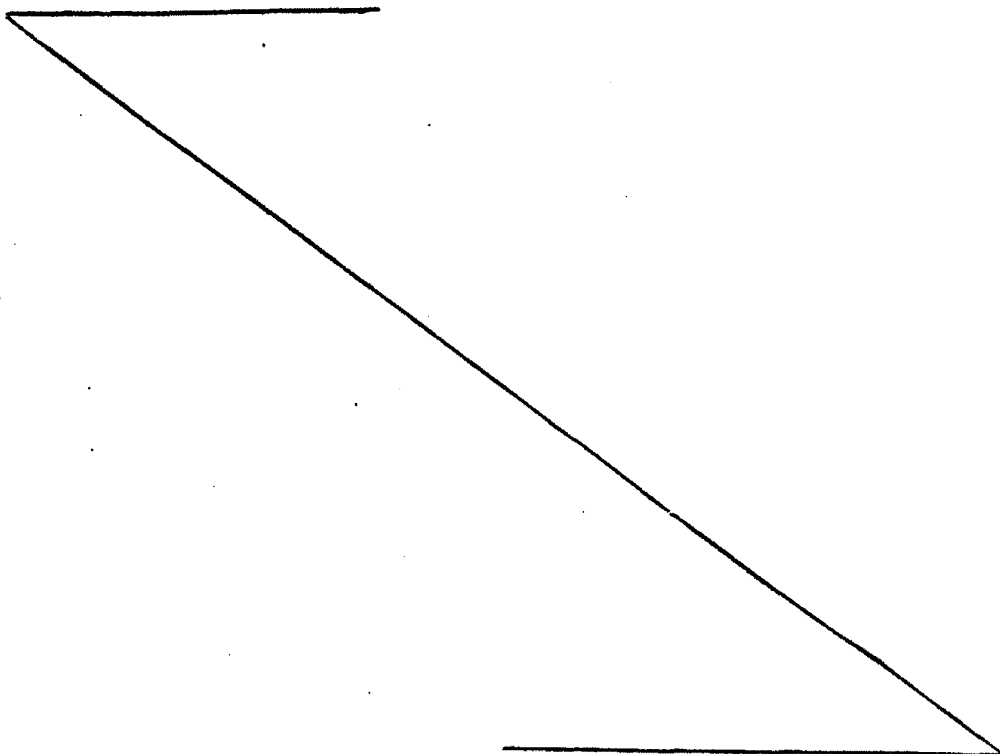


TABLA VIII
Composiciones desarrolladoras de color

<u>Materiales</u>	<u>Partes en seco</u>									
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
Oxido de calcio	0,0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Resina molturada al 54% (zn POP I)	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
Lechada de arcilla al 68%	74,1	73,85	73,6	73,1	72,6	72,1	71,1	70,1	69,1	68,1
Carbonato de calcio	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Almidón P.G. 230 al 12%	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Latex Dow 520 al 50%	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
TOTALES	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
pH revestimiento	8,35	11,1	11,4	12,5	12,6	12,7	12,8	12,75	12,8	12,8
Intensidad de mecano- nografiado:										
20 minutos	36	36	35	30	27	27	25	24	24	24
48 horas	36	35	34	29	27	27	24	24	24	24
Desvanecimiento										
T.I. 24 horas	7	5	7	7	5	5	8	7	8	6
48 horas	22	16	23	19	14	16	17	20	23	17

No existe mejora significativa alguna de la intensidad hasta que la cantidad de óxido de calcio alcanza un 10 % aproximadamente (una parte) basado en la cantidad de la resina (véase Tabla VIII). El pH del revestimiento saltó a 11,1 incluso cuando se utilizó la cantidad más baja de óxido de calcio y permaneció en la gama pH de 12,5 a 12,8.

EJEMPLO 4

5 Este ejemplo ilustra adicionalmente el efecto que tienen varios óxidos e hidróxidos metálicos en diversas composiciones desarrolladoras de color a base de resinas. Los óxidos e hidróxidos de calcio, bario y magnesio fueron utilizados en dos niveles, es decir, una y 6 partes por 100 partes en seco de la composición y con todas las resinas zincadas actualmente disponibles, es decir, Zn-PPP, Zn-PTB, Zn-POP y Zn-PNP. Las partes de la resina por 100 partes en seco de la composición se mantuvieron en 7,4, como en el ejemplo anterior.

10 Las resinas citadas fueron molturadas por separado en un atritor hasta un contenido en sólidos del 50%. La fórmula de la resina molturada usada se indica en la siguiente Tabla IX.

TABLA IX

15 Fórmula de resina molturada al 50%
(tiempo de molturación: 35 minutos)

	Seco (gms)	Húmedo (gms)
* Resina	150,0	150,0
Agua	—	130,5
Tamol 731 al 25%	4,5	18,0
20 Fosfato diamónico	1,5	1,5
	156,0	300,0
TOTALES		

* Resina usada: Zn-PPP, Zn-PTB, Zn-POP I y Zn-PNP (para-nonilfenol/formaldehido modificado con zinc).

25 Las resinas molturadas fueron utilizadas entonces en una composición de revestimiento desarrolladora de color como se muestra en las Tablas X y XI, conteniendo la composición de la Tabla X 1 parte en seco de óxido de calcio o hidróxido de

calcio por 100 partes en seco de la composición y conteniendo la composición de la Tabla XI 6 partes en seco de CaO ó CaOH por 100 partes en seco de la composición. Se prepararon también composiciones desarrolladoras de color de control para comprobar la mejora comparativa conseguida por la adición del óxido o hidróxido. De este modo, se prepararon composiciones de control en cada serie de resina sustituyendo la cantidad de óxido o hidróxido por una cantidad equivalente de arcilla. Las composiciones desarrolladoras de color fueron comprobadas también con respecto al pH de revestimiento. Se prepararon entonces láminas de papel revestido utilizando un aparato revestidor de laboratorio para dar un peso de revestimiento de 2,25 kg por resma. En la producción de las láminas revestidas de laboratorio, la lechada de revestimiento húmedo fue moldeada utilizando una barilla enrollada con alambre proyectada para depositar aproximadamente 7,20 kg por resma (297 metros cuadrados) de revestimiento en película húmeda. El revestimiento fue secado con aire caliente y se determinó el peso de revestimiento pesando la lámina revestida y una muestra sin revestir de la base de revestimiento. Si el peso de revestimiento en seco es de 2,25 kg por resma (297 metros cuadrados), la muestra fue utilizada. Si el peso de revestimiento en seco difiere significativamente de los 2,25 kg por resma, se prepararon otros revestimientos con diferentes varillas enrolladas con alambre proyectadas para aplicar más o menos revestimiento, según sea adecuado.

TABLA X

Composición desarrolladora de color (32% sólidos)

<u>Materiales</u>	<u>Seco (gms)</u>	<u>Húmedo (gms)</u>
Agua	—	30,0
*Oxido o Hidróxido usado	1,0	1,0
+Resina molturada usada al 50%	7,4	14,8
Lechada de arcilla al 68%	73,1	107,5
Carbonato de calcio	6,0	6,0
Agua	—	60,0
Almidón P.G. 230 al 12%	6,5	54,2
Agua	—	26,5
Latex Dow 620 al 50%	6,0	12,0
TOTALES	100,0	312,0

*Oxido o hidróxido usado: óxido de magnesio, óxido de bario, hidróxido de magnesio, hidróxido de bario, control, óxido de calcio e hidróxido de calcio.

+Resina usada: Zn-PPP, y Zn-PTB, Zn-POP I, y Zn-PNP.

TABLA XI

Composición desarrolladora de color (32% sólidos)

<u>Materiales</u>	<u>Seco (gms)</u>	<u>Húmedo (gms)</u>
Agua	—	30,0
*Oxido o hidróxido usado	6,0	6,0
+Resina molturada usada al 50%	7,4	14,8
Lechada de arcilla al 68%	68,1	100,2
Carbonato de calcio	6,0	6,0
Agua	—	60,0

Tabla XI (Continuación)

	Almidón P.G. 230 al 12%	6,5	54,2
	Agua	--	28,8
	Latex Dow 620 al 50%	6,0	12,0
5	TOTALES	100,0	312,0

*Oxido o hidróxido usado: Oxido de magnesio, óxido de bario, hidróxido de magnesio, hidróxido de bario, control, óxido de calcio, e hidróxido de calcio.

+Resina usada: Zn-PPP, Zn-PTB, Zn-POP I, y Zn-PNP.

10 Los resultados de las formulaciones indicadas en las Tablas X y XI, se ofrecen en la Tabla XII.

TABLA XII

Resina usada	Hidróxidos u óxidos usados	Cantidad de óxido o hidróxido usado*	pH reves timiento	Intensidad de mecanografiado (20 min.) (48 hrs.)	Desvane cimiento T.I. Δ	
Zn-PPP	Control	1	8,3	37	35	15
	BaO	1	10,0	47	43	16
	Mg(OH) ₂	1	9,0	36	35	17
	Ba(OH) ₂	1	9,7	41	36	18
	MgO	1	10,5	36	35	13
	CaO	1	11,7	51	41	21
	Ca(OH) ₂	1	11,0	49	44	21
Zn-PPP	Control	6	8,2	37	34	18
	BaO	6	13,1	54	42	39
	Mg(OH) ₂	6	9,3	36	34	17
	Ba(OH) ₂	6	12,0	55	46	23
	MgO	6	10,9	35	36	15
	CaO	6	12,7	56	37	31
	Ca(OH) ₂	6	12,7	58	38	29
Zn-PTB	Control	1	8,2	39	41	17
	BaO	1	10,0	39	40	14
	Mg(OH) ₂	1	9,0	36	38	19
	Ba(OH) ₂	1	9,3	38	39	13
	MgO	1	10,6	32	33	18
	CaO	1	11,7	33	39	20
	Ca(OH) ₂	1	11,2	33	38	15

TABLA XII (Continuación)

Resina usada	Hidróxidos u óxidos usados	Cantidad de óxido o hidróxido usado*	pH revestimiento	Intensidad de mecanografiado (20 min.)	(48 hrs.)	Desvanecimiento T.I. Δ
Zn-PTB	Control	6	8,45	41	44	26
	BaO	6	13,2	44	42	40
	Mg(OH) ₂	6	9,2	37	40	22
	Ba(OH) ₂	6	12,1	38	43	29
	MgO	6	10,45	33	34	21
	CaO	6	12,6	43	39	37
	Ca(OH) ₂	6	12,6	43	40	39
Zn-POP	Control	1	8,5	37	42	20
	BaO	1	12,1	36	35	15
	Mg(OH) ₂	1	9,0	36	42	22
	Ba(OH) ₂	1	10,4	38	40	15
	MgO	1	10,9	33	34	14
	CaO	1	12,5	33	33	11
	Ca(OH) ₂	1	12,5	33	33	12
Zn-POF	Control	6	8,5	36	40	20
	BaO	6	12,9	49	48	37
	Mg(OH) ₂	6	9,4	34	38	21
	Ba(OH) ₂	6	12,4	34	32	10
	MgO	6	11,7	31	32	16
	CaO	6	12,6	25	25	13
	Ca(OH) ₂	6	12,4	25	24	16
Zn-PNP	Control	1	7,8	43	49	23
	MgO	1	11,0	34	35	13
	BaO	1	11,6	38	38	18
	Mg(OH) ₂	1	9,0	39	41	19
	Ba(OH) ₂	1	9,5	40	41	20
	CaO	1	12,6	32	31	13
	Ca(OH) ₂	1	12,4	36	34	15
Zn-PNP	Control	6	8,2	41	42	20
	MgO	6	11,7	31	32	17
	BaO	6	13,2	32	31	20
	Mg(OH) ₂	6	9,4	36	39	19
	Ba(OH) ₂	6	12,9	33	31	16
	CaO	6	12,8	26	26	17
	Ca(OH) ₂	6	12,8	26	26	16

* porcentaje basado en el peso en seco.

Disponiendo los valores de la intensidad de mecanografiado de la Tabla XII en el formato de la Tabla XIII (indicada a continuación), puede visualizarse mejor el efecto que tiene el óxido o hidróxido sobre cada resina.

5

Los valores mostrados en la Tabla XIII ilustran que el óxido de calcio y el hidróxido de calcio proporcionan los mejores valores de intensidad de mecanografiado con resinas Zn-POP.

TABLA XIII

Comparación - 1 y 6 %

Resina usada	Hidróxido u óxido usado	Cantidad de óxido o hidróxido usado*	Intensidad de mecanografiado (20 min)	Intensidad de mecanografiado (48 hr)	Resina usada	Hidróxido u óxido usado	Cantidad de óxido o hidróxido usado*	Intensidad de mecanografiado (20 min)	Intensidad de mecanografiado (48 hrs.)
Zn-PPP	MgO	1	36	35	Zn-PPP	Ba(OH) ₂	1	41	36
Zn-PTB			32	33	Zn-PTB			38	39
Zn-POP			33	34	Zn-POP			38	40
Zn-PNP			34	35	Zn-PNP			40	41
Zn-PPP	MgO	6	35	36	Zn-PPP	Ba(OH) ₂	6	55	46
Zn-PTB			33	34	Zn-PTB			38	43
Zn-POP			31	32	Zn-POP			34	32
Zn-PNP			31	32	Zn-PNP			33	31
Zn-PPP	BaO	1	47	43	Zn-PPP	CaO	1	51	41
Zn-PTB			32	33	Zn-PTB			33	39
Zn-POP			36	35	Zn-POP			33	33
Zn-PNP			38	38	Zn-PNP			32	31
Zn-PPP	BaO	6	54	42	Zn-PPP	CaO	6	56	37
Zn-PTB			39	40	Zn-PTB			43	39
Zn-POP			49	48	Zn-POP			25	25
Zn-PNP			32	31	Zn-PNP			26	26
Zn-PPP	Mg(OH) ₂	1	36	35	Zn-PPP	Ca(OH) ₂	1	49	44
Zn-PTB			36	48	Zn-PTB			33	38
Zn-POP			36	42	Zn-POP			33	33
Zn-PNP			39	41	Zn-PNP			32	31

TABLA XIII (Continuación)

Comparación - 1 y 6 %

Resina usada	Hidróxido u óxido usado	Cantidad de óxido o hidróxido usado *	Intensidad de mecanografiado (20 min)	Intensidad de mecanografiado (48 hr)	Resina usada	Hidróxido u óxido usado	Cantidad de óxido o hidróxido usado *	Intensidad de mecanografiado (20 min.)	Intensidad de mecanografiado (48 hrs.)
Zn-PPP	Mg(OH) ₂	6	36	34	Zn-PPP	Ca(OH) ₂	6	58	38
Zn-PTB			37	40	Zn-PTB			43	40
Zn-POP			34	38	Zn-POP			25	24
Zn-PNP			36	39	Zn-PNP			26	26
Zn-PPP	Control	1	37	35					
Zn-PTB			39	41					
Zn-POP			37	42					
Zn-PNP			43	49					
Zn-PPP	Control	6	37	34					
Zn-PTB			41	44					
Zn-POP			36	40					
Zn-PNP			41	42					

*% en peso seco.

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra adicionalmente el empleo de óxido de calcio en una composición desarrolladora de color a base de resina. El óxido de calcio se incorpora en la composición desarrolladora de color por dispersión en agua y ulterior mezclado de la dispersión en una resina molturada y surfactantes. Los otros ingredientes, es decir, arcilla, almidón, etc., se añaden a esta mezcla y se ajusta el revestimiento al contenido en sólidos apropiado (30% aproximadamente) para lograr un revestimiento liso. La base de revestimiento usada consiste en 15,30 kg por base aglomerada de resma. Se utilizó la siguiente composición:

<u>Materiales</u>	<u>%</u>	<u>Partes en seco</u>	<u>Goma</u>
Zn-POP I	54	12,1	3,5
Lechada de arcilla caolínica	68	67,9	68,0
Carbonato de calcio	100	6,0	6,0
5 Oxido de calcio	100	1,5	10,0
Aglutinante de almidón cocido	12	6,5	6,5
Latex de estireno-butadieno	50	6,0	6,0
Agua		—	—
TOTALES		100,0	100,0

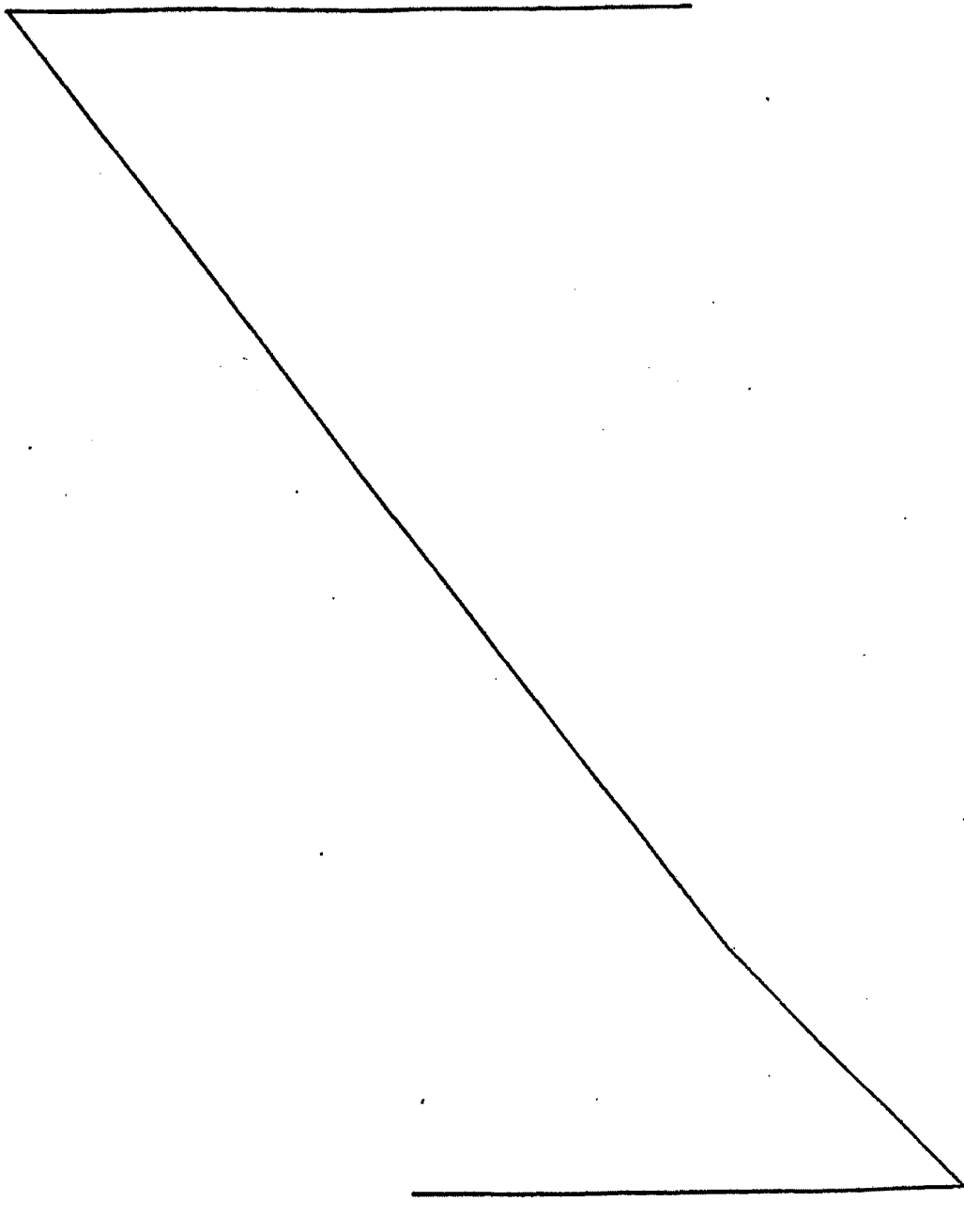
10 Se comprobó la intensidad de mecanografiado demostrando los resultados obtenidos que una composición con óxido de calcio proporciona una impresión azul más brillante y profunda en comparación con la composición sin óxido de calcio. Con una relación óptima o casi óptima de óxido de calcio a resina, la resistencia al desvanecimiento de la impresión es mejor que la obtenida sin óxido de calcio. Los resultados de ensayos se muestran en la siguiente Tabla XIV.

TABLA XIV

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
20 Partes en seco de resina (100 partes en seco de revestimiento)	13,6	10,6	7,4	3,5	0
Partes en seco de óxido de calcio (100 partes en seco de revestimiento)	0	3,0	6,0	10,0	12,0
Intensidad (20 minutos)	38	30	27	33	67
(48 horas)	38	28	28	32	67
25 Desvanecimiento (24 horas; exposición T.I. △)	9	7	10	19	18
(72 horas; exposición T.I. △)	26	17	22	38	22

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

5



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para preparar una composición desarrolladora de color de utilidad en la fabricación de un material de registro, caracterizado porque comprende mezclar una resina de para-alquilfenol/formaldehido modificada con metal, cuya mitad alquilo tiene al menos 8 átomos de carbono, y óxido de calcio, hidróxido de calcio y/u óxido de magnesio, con un vehículo u otra sustancia para formar la composición.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mitad alquilo de la resina es octilo o nonilo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el metal modificado es zinc.

15 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición comprende arcilla caolínica.

20 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el óxido de calcio, hidróxido de calcio y/u óxido de magnesio se mezcla en una cantidad de 0,5 a 6 partes en peso seco, aproximadamente, por cien partes en peso seco de la composición.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el óxido de calcio, hidróxido de calcio y/u óxido de magnesio se mezcla en una cantidad de 1 a 4 partes en peso seco, aproximadamente, por 100 partes en peso seco de la composición.

30 7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla resultante se aplica a un papel u otro soporte, para formar un material de registro.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, ca-

ME

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se colocan conjuntamente dos o más láminas de dicho material de registro, para formar un sistema de registro sensible a la presión.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se colocan una o más de tales láminas con una lámina soporte que comprende un material cromogénico incoloro, para formar un sistema de registro sensible a la presión.

10 10.- Procedimiento para preparar una composición desarrolladora de color, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 22 FEB. 1979

APPLETON PAPERS INC.

J. EL GONZALEZ AGUIRRE Y COMPA
c. de El Salvador J. Suarez Daza

mce