



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 479.675/6.	10 A1
	22 FECHA DE PRESENTACION 11.4.79	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 43867/78	32 FECHA 14.4.78	33 PAIS Japón
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B4M5/12; C07C 63/08	69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UNA HOJA DE REGISTRO CAPAZ DE DESARROLLAR COLOR POR CONTACTO CON UN AGENTE DE FORMACION DE COLOR.		
71 SOLICITANTE (S) FUJI PHOTO FILM CO., LTD.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE No. 210, Nakanuma, Minami Ashigara-Shi - Kanagawa - JAPON.-		
72 INVENTOR (ES) Hajime Kato; Yasuhiro Ogata, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.		
73 TITULAR (ES) El mismo solicitante.		
74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

Se describe una hoja de registro constituida por un soporte que lleva en él un revestimiento, conteniendo dicho revestimiento un aglomerante soluble en agua y/o latex y (i) una sal de metal polivalente de un ácido carboxílico aromático, (ii) un mineral del tipo de arcilla y (iii) una sal de zinc soluble en agua.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la invención

La presente invención se refiere a una hoja de registro. En particular se refiere a una hoja de registro capaz de desarrollar color al ser puesta en contacto con un compuesto sustancialmente incoloro (llamado a continuación agente de formación de color), y la invención se refiere también a un método de preparación de esta hoja de registro.

Descripción de la técnica anterior

Hasta la fecha se suelen utilizar varios tipos de elementos de registro que funcionan sobre el principio de una reacción de formación de color entre un agente de formación de color y una sustancia capaz de producir un compuesto coloreado o un colorante, al ser puesta en contacto con el agente de formación de color. Este último componente, que se llamará a continuación agente de desarrollo de color está constituido generalmente por un material absorbente o reactivo tal como arcilla japonesa ácida, arcilla blanca activada, atapargita, zeolita, bentonita, caolín y otros minerales del tipo de arcilla, ácidos orgánicos incluyendo ácido salicílico, ácido tánico, ácido gálico, compuestos fenólicos, etcétera, sales metálicas de estos ácidos, o materiales polímeros ácidos tales como resinas de fenol-formaldehído. Para las presen

tes aplicaciones, un agente de formación de color es generalmente un material capaz de formar una sustancia profundamente coloreada donando un electrón o aceptando un protón procedente de un ácido, mientras que un agente de desarrollo de color es un material capaz de aceptar un electrón o donar un protón.

Unos elementos de hoja de registro basados en el fenómeno descrito más arriba se describen en un cierto número de memorias de patente bajo la forma de un papel de registro sensible a la presión (por ejemplo patentes de los Estados Unidos números 2.505.470, 2.505.489, 2.550.471, 2.548.366, 2.712.507, 2.730.456, 2.730.457, y 3.418.250, en las solicitudes de patente japonesa (OPI) números 28411/1974 y 44.009/1975) o bajo la forma de un material de registro termográfico (por ejemplo publicación de patente japonesa número 4160/1968, patente de los Estados Unidos 2.939.009, etc.), o bajo la forma de papel de registro de corriente eléctrica

Por otra parte, se conoce también otro método de impresión que consiste en aplicar una tinta conteniendo un agente de formación de color a través de un medio de soporte de información tal como un estencil sobre una hoja revestida con un agente de desarrollo de color, obteniendo así una imagen coloreada (solicitud de patente alemana OLS 1.939.624). Para realizar el registro utilizando los mecanismos descritos más arriba, es esencial poner en contacto el agente de formación de color con el agente de desarrollo de color, con presión, calor, etc.

La forma más representativa de los materiales de registro basados en el mecanismo descrito más arriba es el tipo de papel de registro sensible a la presión. La capa de agente de desarrollo de color puede prepararse disolviendo o disper

sando el compuesto de activación conjuntamente con un aglomerante en un medio tal como agua y formando una capa de la mezcla resultante sobre un soporte. La capa de agente de formación de color, por otra parte, puede producirse disolviendo el agente de formación de color en un disolvente y dispersando la solución resultante en un aglomerante o microencapsulando la solución resultante, y a continuación formando una capa de la mezcla de revestimiento así preparada sobre un soporte adecuado tal como papel, película de plástico, o papel revestido de resina. En general, la capa de agente de formación de color y la capa de agente de desarrollo de color se forman en las superficies opuestas de un soporte común o en la misma superficie de un soporte común. Cuando se aplica la presión de escritura a mano o la presión de escritura a máquina, el agente de formación de color es liberado de las microcápsulas y entra en contacto con el agente de desarrollo de color que lo rodea, lo que conduce a la obtención de una intensa coloración. En estas condiciones se obtiene un registro que corresponde al grado de presión.

Como se ha indicado anteriormente, se conocen un cierto número de agentes de desarrollo de color pero sin embargo los agentes de desarrollo de color más corrientes que contienen minerales a base de arcilla incluyendo arcilla blanca activada, arcilla japonesa ácida, etc., tienden a proporcionar una imagen coloreada que presenta una mediocre resistencia a la luz así como una resistencia al agua insuficiente. Por otra parte, con un agente de desarrollo de color tal como un derivado del fenol o una resina de fenol-formaldehído, la superficie del agente de desarrollo de color tiende a tomar un color amarillo.

La utilización de ácidos carboxílicos aromáticos y/o de sus sales como agentes de desarrollo de color es igualmente conocido y ha sido descrita en las patentes de los Estados Unidos números 3.934.027 y 3.934.070. Cuando se utiliza la sal metálica polivalente de un ácido carboxílico aromático como agente de desarrollo de color, la imagen coloreada presenta una excelente resistencia a la luz, es resistente al agua y además, la superficie revestida con el agente de desarrollo no toma un color amarillo cuando se expone a la luz. Además, el elemento de registro que contiene este agente de desarrollo de color a base de ácido carboxílico aromático solo presenta varios inconvenientes que incluyen una mediocre capacidad de absorción de tinta de la hoja de registro revestida solamente con la sal metálica polivalente del ácido carboxílico aromático, lo que tiende a producir un retardo del secado de la cinta, manchas debidas a la tinta, y deterioración de la capacidad de desarrollo de color durante el almacenado. Estos problemas pueden ser atribuidos a una disociación o una sublimación progresiva de la sal metálica polivalente en la hoja. Dado que estos inconvenientes afectan seriamente el valor comercial del producto, es preciso realizar mejoras.

RESUMEN DE LA INVENCION

Por consiguiente, un objeto principal de la invención consiste en proporcionar una nueva hoja de registro que subsana los inconvenientes y los efectos de las hojas provistas de un agente de desarrollo de color de acuerdo con la técnica anterior.

Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un nuevo agente de desarrollo de color que presenta un excelente comportamiento de fijación de la cinta de

impresión.

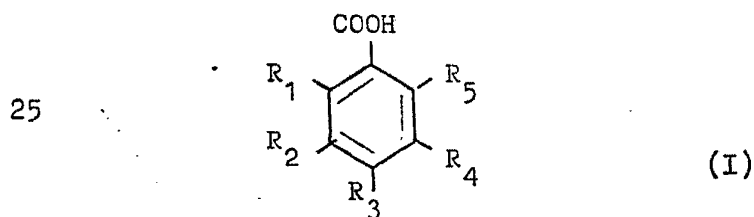
Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un agente de desarrollo de color que no pierde su capacidad de desarrollo durante su almacenado.

5 Otro objeto más de la presente invención consiste en proporcionar un agente de desarrollo de color dotado de una capacidad de desarrollo mejorada y de una mejor resistencia a la luz de la imagen de color resultante.

10 Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar una hoja de registro sensible a la presión que se beneficia de todas las ventajas de esta composición de agente de desarrollo de color.

15 Estos objetos así como otros objetos de la presente invención pueden conseguirse con una hoja de registro constituida por un soporte que está dotado de un revestimiento que incluye (i) una sal metálica polivalente de un ácido carboxílico aromático, (ii) un mineral del tipo de arcilla y (iii) una sal de zinc soluble en agua.

20 Los ácidos carboxílicos aromáticos utilizados en la presente invención bajo la forma de su sal metálica polivalente incluyen los que están representados por la siguiente fórmula general (I).



30 en la cual R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno (por ejemplo fluor, cloro, bromo), un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquilami

no, un grupo acilamino, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo aralquilo, o un grupo alcoxi conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono. En variante, R_1 y R_2 , o R_3 y R_4 pueden combinarse para formar un anillo no metálico de 5 o 6 elementos.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Unos ejemplos representativos del grupo alquilamino incluyen un grupo metilamino, un grupo dietilamino, un grupo butilamino, un grupo 2-etilhexilamino, un grupo dedecilamino, un grupo hexilamino, etc. La porción alquilo puede ser una cadena recta o una cadena ramificada y contener de 1 a 18 átomos de carbono o puede ser cíclica y contener de 6 a 18 átomos de carbono. Unos ejemplos representativos del grupo acilamino incluyen un grupo acetilamino, un grupo butirilamino, un grupo benzamido, un grupo hexanoilamino, un grupo tetradecanoilamino, etc. La porción acilo del grupo acilamino puede ser aromática o alifática y contener de 1 a 18 átomos de carbono.

El grupo alquilo representado por R_1 a R_5 puede ser una cadena lineal una cadena ramificada o puede ser cíclico y contener de 1 a 18 átomos de carbono. Unos ejemplos representativos del grupo alquilo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo ter-butilo, un grupo ciclo-hexilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo octilo, un grupo dodecilo, un grupo octadecilo, etc.

El grupo arilo representado por R_1 a R_5 puede ser monocíclico o bicíclico y contener de 6 a 14 átomos de carbono. Unos ejemplos representativos incluyen fenilo, α -naftilo, β -naftilo, etc. El grupo alquilarilo representado por R_1 a R_5

puede contener de 7 a 18 átomos de carbono. Unos ejemplos representativos son el tolueno, el xileno, el butilfenilo, el ciclohexilfenilo, etc. El grupo aralquilo representado por R_1 a R_5 puede contener de 7 a 18 átomos de carbono. Unos ejemplos representativos de los grupos aralquilo son el bencilo, el α -metilbencilo, el α,α -dimetilbencilo, el fenetilo, etc.

El grupo alcoxi representado por R_1 a R_5 contiene de 1 a 18 átomos de carbono. Unos ejemplos representativos incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo butoxi, un grupo octadeciloxi, un grupo benciloxi, un grupo 2-etilhexiloxi, un grupo ciclohexiloxi, etc.

El anillo de 5 o 6 elementos formado mediante la combinación de R_1 y R_2 , o de R_3 y R_4 es preferentemente un anillo carboxílico tal como un anillo de benceno o un anillo de ciclohexilo.

Entre los compuestos representados por la fórmula general que antecede, son particularmente útiles aquellos en los cuales R_1 y/o R_5 representa un grupo hidroxilo mientras que la posición o- o p- relacionada con dicho grupo hidroxilo está ocupada por un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo, etc.

Unos ejemplos prácticos de ácidos carboxílicos aromáticos adecuados incluyen el ácido 2,4-diclorobenzoico, el ácido p-isopropilbenzoico, el ácido 2,5-dinitrobenzoico, el ácido p-t-butilbenzoico, el ácido N-fenilantranílico, el ácido 4-metil-3-nitrobenzoico, el ácido salicílico, el ácido m-hidroxi-benzoico, el ácido p-hidroxibenzoico, el ácido 3,5-dinitrosalicílico, el ácido 5-t-butilsalicílico, el ácido 3-fenilsalicílico, el ácido 3-metil-5-t-butilsalicílico, el ácido 3,5-di-t-amilsalicílico, el ácido 3-ciclohexilsalicílico

el ácido 5-ciclohexilsalicílico, el ácido 3-metil-5-isoamilsalicílico, el ácido 5-isoamilsalicílico, el ácido 3,5-di-sec-butilsalicílico, el ácido 5-nonilsalicílico, el ácido 2-hidroxi-3-metilbenzoico, el ácido 2-hidroxi-5-t-butylbenzoico, el ácido 2,4-cresotínico, el ácido 5,5-metilendisalicílico, el ácido acetaminobenzoico (o, m, p,), el ácido 2,4-dihidrobencico, el ácido 2,5-dihidroxibenzoico, el ácido anacárdico, el ácido 1-naftoico, el ácido 2-naftoico, el ácido 1-hidroxi-2-naftoico, el ácido 2-hidroxi-3-naftoico, el ácido 2-hidroxi-1-naftoico, el ácido tiosalicílico, etc. Los compuestos particularmente preferidos incluyen el ácido 3,5-di-(α -metilbencil)salicílico, el ácido 3-(α -metilbencil)-5-(α,α -dimetilbencil)salicílico, el ácido 3-(4'- α' , α' -dimetilbencil)fenil-5-(α,α -dimetilbencil)-salicílico, el ácido 3,5-di-t-butylsalicílico, el ácido 3,5-di-t-octylsalicílico, el ácido 3-ciclohexil-5-(α,α -dimetilbencil)salicílico, el ácido 3-fenil-5-(α,α -dimetilbencil)salicílico, el ácido 3,5-di(α,α -dimetilbencil)salicílico, etc.

Entre los compuestos descritos más arriba, los compuestos más preferidos son aquellos en los cuales la posición o-relacionada con el grupo carboxi está ocupada por un grupo hidroxil y el número total de átomos de carbono en el agente de sustitución o en los agentes de sustitución es igual o superior a 8.

Cada uno de los ácidos carboxílicos aromáticos indicados más arriba se utiliza bajo la forma de su sal. Unos ejemplos de los metales polivalentes formando la sal incluyen: Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, W, Pb, Bi, etc. Se prefieren particularmente las sales de Zn, Sn, Al, Mg, Ca, etc. El me

tal más eficaz es Zn.

Los minerales de arcilla adecuados que se utilizan en la presente invención conjuntamente con la sal de ácido aromático incluyen caolín, talco, arcilla de alabastro, arcilla 5 ácida japonesa, arcilla blanca activada, atapulgita, zeolita, bentonita, etc., y entre estos minerales se prefieren el caolín, la arcilla ácida japonesa y la arcilla blanca activada. Las arcillas más preferidas son la arcilla ácida japonesa y la arcilla blanca activada. Preferentemente, el tamaño 10 volumétrico medio de las partículas medido por un contador tipo Coulter del mineral de arcilla es aproximadamente de 0,5 a 20 , y preferentemente de 3 a 15 .

La gama preferida de relación ponderal entre mineral de arcilla y sal metálica polivalente del ácido carboxílico 15 aromático está incluida entre 10 y 10.000 partes en peso de arcilla aproximadamente, de manera más preferida entre aproximadamente entre 100 y 5.000 partes de arcilla, y de manera todavía más preferida entre 500 y 2.000 partes de arcilla por 100 partes en peso de la sal de ácido carboxílico aromático.

Las sales de zinc solubles en agua utilizadas conjun 20 tamente con la sal de ácido carboxílico aromático incluyen las sales de zinc de ácidos inorgánicos y orgánicos distintas de la sal de zinc de los ácidos carboxílicos aromáticos mencionados más arriba. A títulos de ejemplos prácticos pueden men 25 cionarse el fosfato de zinc, el acetato de zinc, el bromuro de zinc, el cloruro de zinc, el yoduro de zinc, el formiato de zinc, el sulfato de zinc, el nitrato de zinc, el etilsulfato de zinc, etc. Preferentemente, la sal de zinc tiene una solubili 30 dad en 100 gramos de agua igual o superior a 10 gramos, y de manera todavía más preferida igual o superior a 20 gramos

a la temperatura de 25° C. Se prefieren particularmente el clo
ruro de zinc y el sulfato de zinc. Esta sal de zinc puede uti
lizarse en una cantidad incluida entre aproximadamente 0,3 a
50 partes de zinc, de manera más preferida entre 1 y 30 par
5 tes de zinc, y de manera todavía más preferida entre 2 y 20
partes en peso de zinc por 100 partes de arcilla. Se observa
rá que varias sales metálicas polivalentes distintas de la
sal de zinc (por ejemplo $FeCl_3$, $NiCl_2$, etc.) han demcstrado
ser sustancialmente ineficaces en comparación con la sal de
10 zinc soluble en agua de la invención.

Para llevar a la práctica la presente invención de
be dedicarse una atención especial al pH de la mezcla de reves
timiento que incluye la sal metálica polivalente del ácido
carboxílico aromático, la arcilla y la sal de zinc soluble en
15 agua. El pH de la mezcla de revestimiento debe convenientemen
te ser inferior a 7. Cuando es superior a 7, la viscosidad de
la mezcla aumenta excesivamente, y al mismo tiempo la resis
tencia a la luz de la imagen de registro resultante tiende a
disminuir. Un pH demasiado bajo produce una aglomeración del
20 aglutinante utilizado y por tanto es conveniente utilizar un
valor de pH incluido aproximadamente entre 5 y 7.

La utilización de un aditivo metálico tal como un
óxido, un hidróxido, un silicato y un carbonato de un metal
elegido en el grupo que consiste en Zn, Al, Ca, Mg, Ti, Ni,
25 Co, Mn, Fe, Sn, Cu, V y Cr, tal y como se describe en la pa
tente de los Estados Unidos Nº 3.864.146 conjuntamente con
la composición de agente de desarrollo de la presente inven
ción, ejerce efectos benéficos tales como una reducción de la
viscosidad de la mezcla de revestimiento y una mejora de su
30 capacidad de desarrollo. Los aditivos más adecuados son los

compuestos de zinc y de aluminio. Estos compuestos metálicos se utilizan convenientemente en una cantidad incluida entre aproximadamente 1 y 1.000, y más convenientemente entre 10 y 100 partes en peso por 100 partes en peso del mineral de arcilla. Los compuestos de zinc mencionados más arriba tales como el hidróxido de zinc y el carbonato de zinc contrastan con las sales de zinc que constituyen un elemento esencial de la presente invención, respecto a su solubilidad. Mientras que las sales esenciales son solubles en agua, los compuestos mencionados más abajo no lo son de manera sustancial.

Cada uno de los ingredientes esenciales que caracterizan la presente invención se somete a un tratamiento de trituración utilizando métodos acostumbrados que incluyen un molino de bolas, una moledora, un molino de arena, etc.

La operación de trituración más preferida está constituida por un método húmedo que se lleva a la práctica en presencia de agua, con lo cual el contenido de sólidos se ajusta aproximadamente entre 10 y 70%, y de manera todavía más preferida entre 30 y 60%. Para preparar una dispersión estable en un corto periodo de trituración, la utilización de un auxiliar de dispersión o agente de preparación superficial con un peso molecular elevado o reducido que incluye un grupo hidrófilo tal como el ácido fosfórico, el ácido sulfónico, el ácido carboxílico, y otros grupos aniónicos o grupos hidróxilo es recomendable.

Otro componente esencial que es necesario para preparar la composición de revestimiento de agente de desarrollo es un material aglomerante que se formula o elige de acuerdo con los requisitos aplicables a la resistencia física de revestimiento resultante así como la estabilidad de dispersión y

la capacidad de desarrollo del agente de desarrollo de color implicado. Los materiales adecuados como aglomerante incluyen un cierto número de compuestos polímeros naturales, solubles en agua, tales como proteínas (por ejemplo gelatina, albumina, caseína, etc.), almidones y compuestos relacionados (por ejemplo almidón de maíz, almidón- , almidón oxidado, almidón eterificado, almidón esterizado, etc.), derivados de la celulosa (por ejemplo carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, etc.), derivados de la sacarosa (por ejemplo agar-agar, alginato de sodio, almidón carboximetilado, goma arábiga, etc.), etc., y varios compuestos polímeros sintéticos, solubles en agua, tales como alcohol de polivinilo (PAV), polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, poliacrilamida, copolímero de ácido maleico, etc. Los materiales en forma de latex pueden utilizarse también e incluyen latex de estireno-butadieno, latex de acrilonitrilo-butadieno, latex de ester ácido acrílico, latex del tipo acetato de vinilo, latex de metil metacrilato-butadieno, y latex carboxi-desnaturalizado (por ejemplo ácido acrílico) de los latex mencionados más arriba.

Deben tomarse precauciones para utilizar un latex porque es bastante sensible a los iones metálicos y tiende a proporcionar, cuando se utiliza como aglomerante para la sal metálica del ácido carboxílico aromático, un revestimiento con una resistencia superficial insuficiente. Por otra parte, los aglomerantes en forma de latex pueden presentar varias propiedades ventajosas tales como la capacidad de formar una mezcla de revestimiento de reducida viscosidad y de proporcionar un revestimiento con una excelente resistencia al agua. Por el contrario, los aglomerantes solubles en agua, particularmente aquellos que contienen grupos hidroxilo están adapta

dos para constituir un aglomerante para la sal metálica polivalente del ácido carboxílico aromático, porque son insensibles a la presencia de iones metálicos.

5 Entre los materiales enumerados más arriba, el almidón y el poli (vinil alcohol) (APV) son particularmente preferidos y el APA es el más preferido desde el punto de vista de su excelente capacidad de aglomeración.

10 Para la práctica de la presente invención, el APA deberá preferentemente tener un grado de saponificación incluido aproximadamente entre 80 y 100, y, en particular, entre 90 y 100 aproximadamente, un grado de polimerización incluido aproximadamente 200 y 3.000, y de manera más preferida entre 500 y 2.000 aproximadamente. Cuando el aglomerante incluye totalmente un polímero soluble en agua del tipo mencionado más arriba, la viscosidad de la mezcla de revestimiento es muy elevada y el revestimiento resultante presenta una mediocre resistencia al agua, aunque sea posible conseguir una resistencia suficiente de la película. Para solucionar estos problemas, es posible utilizar un latex soluble en agua conjuntamente con el polímero soluble en agua tal como por ejemplo 20 un latex de estireno-butadieno (SBR); un latex a base de acrilato, un latex a base de acetato de vinilo, sus latex carboxi-desnaturalizados, etc. Se prefiere particularmente el latex SBR carboxi-modificado.

25 El latex se utilizará en una cantidad incluida aproximadamente entre 10 y 1.000 partes en peso (contenido de sólidos), y más preferentemente entre aproximadamente 50 y 500 partes en peso por 100 partes en peso del aglomerante soluble en agua.

30 La cantidad de aglomerante debe asegurar un equilibrio

brio entre la capacidad de desarrollo de color y la resistencia superficial, y por consiguiente cuanto más pequeña es la cantidad de aglomerante tanto mejor.

5 La cantidad total de aglomerante es en general inferior a 50 partes en peso aproximadamente, y de manera preferida no superior a 20 partes en peso aproximadamente por 100 partes en peso del contenido de sólidos total de la capa de agente de desarrollo.

10 La fórmula de revestimiento puede además contener otros tipos de agentes de desarrollo de color tales como arcillas, derivados del fenol, resinas fenol-formaldehído, ácidos orgánicos tales como el ácido carboxílico aromático, etc.

15 Pueden utilizarse varios métodos de revestimiento para formar una capa de composición de agentes de desarrollo sobre un soporte, y estos métodos incluyen los que son bien conocidos por los expertos en la materia tal como revestimiento con cuchilla de aire, revestimiento con rodillo, revestimiento con lámina, revestimiento a presión, revestimiento en cortina, revestimiento con placa, etc. Es posible formar
20 una sola capa a la vez, o, en variante, pueden formarse dos o más capas simultáneamente utilizando métodos de revestimiento múltiple.

Una velocidad de revestimiento adecuada, que depende en cierto grado del tipo de agente de desarrollo de color utilizado, está incluida generalmente entre 0,03 a 6 g/m²
25 aproximadamente. Con una cantidad de revestimiento inferior a esta gama, a menudo no se consigue una capacidad suficiente de desarrollo de color, mientras que un peso de revestimiento excesivo es indeseable más por motivos económicos que
30 por razones de rendimiento.

El agente de formación de color que se hace reaccionar con el agente de desarrollo de color característico de la presente invención incluye los siguientes elementos (estos agentes de formación de color se indican a título ilustrativo solamente y no están destinados a limitar la presente invención):

(a) compuestos de triarilmetano, por ejemplo 3,3-bis (p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftaluro (por ejemplo lactona de violeta cristal), 3,3-bis(p-dimetilaminofenil) ftaluro, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il) ftaluro, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(2-metilindol-3-il) ftaluro, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(2-fenilindol-3-il) ftaluro, 3,3-bis-(1,2-dimetilindol-3-il)-5-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis (1,2-dimetilindol-3-il)-6-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis (9-
15 etilcarbazol-3-il)-5-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis(2-fenil indol-3-il)-5-dimetilaminoftaluro, 3-p-dimetilaminofenil-3-(1-metilpirrol-2-il)-6-dimetilaminoftaluro, etc.

(b) compuestos de difenilmetano, por ejemplo, 4,4'-bis-dimetilaminobenzohidruro bencil eter, N-halofenil leucoauramina, N-2,4,5-triclorofenil leucoauramina, etc.

(c) compuestos xánticos, por ejemplo, rodamina B-anilinolactum, rodamina B-p-nitroanilinolactum, rodamina B-p-cloroanilinolactum, 2-dimetilamino-7-metoxifluorano, 2-dietilamino-7-metoxifluorano, 3-dietilamino-7-metoxifluorano, 3-
25 dietilamino-7-clorofluorano, 2-dietilamino-3-cloro-7-metil fluorano, 7-dietilamino-2,2-dimetilfluorano, 7-dietilamino-3-acetilmetilaminofluorano, 7-dietilamino-3'-metilaminofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-anilinofluorano, 3,7-dietilaminofluorano, 3-dietilamino-7-dibencilaminofluorano, 3-dietilamino-
30 7-metilbencilaminofluorano, 3-dietilamino-7-cloroetil-metil

aminofluorano, 3-dietilamino-7-dietilaminofluorano, etc.

(d) compuestos de tiazina, por ejemplo azul de benzoil-leucometileno, azul de p-nitrobenzoil leucometileno, etc.

5 (e) compuestos espiro, por ejemplo 3-metilespiro dinaftopirán, 3-etil-espiro-dinaftopirán, 3,3'-dicloro-espiro-dinaftopirán, 3-bencilespiro-dinaftopirán, 3-metilnafto-(3-metoxi-benzo)-espiropirán, 3-propil-espiro-dibenzopirán, etc.

10 Cualquiera de estos compuestos puede utilizarse por sí mismo o en combinación con otros. La selección del agente de formación de color depende de la aplicación particular en cuestión y del rendimiento que se desea obtener, pero las características ventajas de la presente invención han demostrado que se obtienen de manera particularmente completa cuando el agente de formación de color incluye un compuesto triarilmetano, y, en particular, lactona cristalina violeta.

15 El agente de formación de color se disuelve en un disolvente y se microencapsula, o se dispersa en una solución de aglomerante, el cual se coloca en forma de capa sobre un soporte.

20 Son disolventes adecuados los siguientes: aceites naturales o sintéticos en forma pura o mezclada, que incluyen aceite de semilla de algodón, queroseno, parafina, aceites nafténicos, bifenilos, alquilados, terfenilos, alquilados, naftalenos alquilados, diariletanos, triarilmetanos, parafinas cloradas, etc. Respecto a la fabricación de las microcápsulas se hará referencia a las patentes de los Estados Unidos números 2.800.457 y 2.800.458 que describen métodos basados en la coacervación de soles de coloides hidrófilos, y se hará también referencia a las patentes de Gran Bretaña números 867.797.

950.443, 989.264, 1.091.076, etc., que indican métodos basados en la polimerización interfacial.

Las ventajas que se consiguen llevando a la práctica la presente invención pueden resumirse de la siguiente manera: mejora en la fijación de la tinta de impresión, prevención del deterioro de la capacidad de desarrollo durante el almacenamiento, y mejora de la capacidad de desarrollo así como de la resistencia a la luz de la imagen registrada.

El rendimiento de las hojas de desarrollo de color de acuerdo con la presente invención ha sido confirmado por la utilización de la siguiente hoja conteniendo agente de formación de color.

Preparación de la hoja de Agente de formación de color.

Las microcápsulas conteniendo el agente de formación de color se prepararon de acuerdo con el método indicado en la patente de Los Estados Unidos Nº 2.800.457 y que se describe más detalladamente en lo que sigue, indicándose todas las partes en peso salvo indicación contraria.

400 partes de agua, 10 partes de gelatina de piel de cerdo tratada con ácido, y 10 partes de goma arábiga se disolvieron a 40° C. Se añadió como agente emulsionante 0,2 partes de aceite de color carmesí a la solución en la cual se emulsionaron 40 partes de un agente de formación de color conteniendo aceite de di-isopropilnaftaleno conteniendo 2% de lactona cristalina violeta. La operación de emulsionado se continuó hasta que el tamaño medio de las gotitas de aceite sea de 5 micrones, después de lo cual se añadió agua caliente (40° C) para obtener en total 900 partes, bajo agitación suplementaria. El pH de la dispersión se ajustó en 4,4 a 4,6 añadiendo 10%

en peso de ácido acético, haciendo que se realice la coacervación. Después de agitación durante 20 minutos, se refrigeró todo el volumen con agua helada para producir la gelificación de la membrana de coacervado depositada alrededor de las gotitas de aceite. Al caer la temperatura a 20° C, se introdujeron 7 partes de formalina al 37% en peso. Al refrigerarse el contenido a 10° C, se añadieron 15% en peso de sosa cáustica para ajustar el pH en 9. A continuación se elevó la temperatura hasta 50° C en 20 minutos bajo agitación.

La dispersión de microcápsulas así preparadas se refrigeró a 30° C y se dispersó sobre un soporte de papel de 40 g/m² para obtener una cantidad de revestimiento seco de 6 g/m². Se obtuvo así una hoja de formación de color conteniendo lactona cristalina violeta microencapsulada.

15

Ejemplo 1

Utilizando un molino Kady, se dispersaron 100 partes de arcilla blanca activada en 300 partes de agua conteniendo una parte de hexametáfosfato de sodio. Se ajustó el pH de la dispersión en 7 añadiendo una solución acuosa de hidróxido de sodio al 20%. Después de añadir 50 partes de una solución acuosa de cloruro de zinc al 20% y después de mezclar íntimamente, se añadieron 10 partes de 3,5-di-tert-butilsalicilato de zinc. Todo el volumen se sometió a trituración utilizando una moladora durante una hora. A la dispersión resultante se añadieron 50 partes de una solución acuosa al 10% de APV (APV 117, alcohol de polivinilo con un grado de polimerización de 1.700 y un valor de saponificación de 99 a 98%), así como 10 partes de latex de SBR carboxilado (contenido de sólidos). Después de agitación completa se obtuvo la mezcla de revestimiento que constituye un modo de realización de la presente in

30

vención. El pH de la mezcla era de 6,5. Se formó con la mezcla de revestimiento una capa sobre un soporte de papel, a razón de 50 g/m², por medio del procedimiento de revestimiento por cuchilla de aire, obteniéndose una cantidad de revestimiento seco de 5,5 g/m².

Ejemplo comparativo 1

Una hoja de registro de comparación se preparó repitiendo las operaciones descritas en el ejemplo 1, salvo que se excluyó el cloruro de zinc de los ingredientes de revestimiento.

Ejemplo 2

A la mezcla de revestimiento obtenida en el ejemplo 1, se añadió una solución acuosa de hidróxido de sodio al 20% para ajustar el pH en 8. Utilizando esta mezcla y siguiendo exactamente los mismos procedimientos que en el ejemplo 1, se obtuvo otra hoja de registro.

Ejemplo 3

Se repitieron las mismas operaciones que en el ejemplo 1, salvo que se sustituyó el 3,5-di-tert-butilsalicilato de zinc por 3,5-di- α -metilbencilsalicilato de zinc para obtener otra hoja de registro.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó una hoja de registro de comparación sustituyendo el 3,5-di-tert-butilsalicilato de zinc por 3,5-di- α -metilbencilsalicilato en las operaciones descritas en el ejemplo comparativo 1 que antecede.

Ejemplo 4

Se repitieron las mismas operaciones que en el ejemplo 2 salvo que se utilizó 3,5-di- α -metilbencilsalicilato de zinc en lugar de 3,5-di-tert-butilsalicilato de zinc.

Ejemplo 5

En las operaciones indicadas en el ejemplo 1 se sustituyó el cloruro de zinc por sulfato de zinc.

Ejemplo comparativo 3

5 Las operaciones indicadas en el ejemplo comparativo 1 se repitieron sustituyendo el cloruro de zin por sulfato de zinc.

Ejemplo 6

10 Las operaciones indicadas en el ejemplo 2 se repitieron salvo que se sustituyó el cloruro de zinc por sulfato de zinc.

Procedimientos de comprobación de rendimiento

Estabilidad de la capacidad de desarrollo

15 Las hojas de registro preparadas en cada uno de los ejemplos descritos más arriba se almacenaron en una atmósfera de 90% de humedad relativa y a una temperatura de 50° C durante 24 horas, y se aplicó una presión de 600 kg/cm² a la hoja de registro con una hoja superpuesta conteniendo la lactona de violeta cristal microencapsulada del tipo descrito más arriba.

20 La absorbancia al valor de absorción máximo D_w del imagen de color desarrollado de las muestras mencionadas más arriba se midió un día después de la aplicación de la presión utilizando un espectrometro de reflexión. Para determinar el efecto del tratamiento de protección contra las condiciones climáticas en condiciones de alta temperatura y elevada humedad, 25 un trozo virgen de cada hoja de registro se sometió de la misma manera a la aplicación de presión y se efectuó una medición de densidad para obtener la absorbancia correspondiente D_f .

30

Resistencia a la luz de la imagen registrada

La densidad óptica de la imagen registrada en la muestra virgen después de una irradiación de una semana a 700 lux con lámparas fluorescentes, se obtuvo como medición de la resistencia a la luz y se designó por D_1 .

Los resultados se indican en la tabla 1.

Tabla 1

	<u>Operación Nº</u>	<u>Hoja (ej. Nº)</u>	$\frac{D_f}{D_w}$	$\frac{D_w}{D_1}$	$\frac{D_1}{D_f}$
	1	1	0,95	0,96	0,92
10	2	C-1*	0,71	0,50	0,62
	3	2	0,91	0,88	0,83
	4	3	0,96	0,98	0,91
	5	2	0,73	0,51	0,63
	6	4	0,93	0,87	0,82
15	7	5	0,94	0,96	0,91
	8	3	0,71	0,49	0,64
	9	6	0,92	0,89	0,80

* C = Ejemplo comparativo.

La tabla 1 indica claramente que en los modos de realización de la presente invención la capacidad de desarrollo es notablemente estable a pesar de las variaciones de condiciones climáticas y que se ha mejorado notablemente la resistencia a la luz de la imagen desarrollada.

Al ser incorporados ZnO y/o hidróxido de aluminio en las hojas preparadas en los ejemplos 1 a 6 se obtuvieron resultados similares favorables. Además al ser sometida cada hoja de registro preparada en los ejemplos 1 a 6 a una operación de impresión, la tinta de impresión presentó un comportamiento de fijación aceptable sin ninguna tendencia a manchar la superficie posterior de la hoja superpuesta. Por el contra

1 rio, con las dos hojas de registro que habían sido preparadas
con lamezcla de revestimiento descrita en el ejemplo 1, pero
eliminando la arcilla blanca activada para obtener un peso
de revestimiento de 5,5 a 4,0 g/m² se observó un grado inacep-
table de manchado de la parte posterior con la tinta de impre-
5 sión, demostrando que las hojas no eran aprovechables para la
impresión.

Aunque la invención ha sido descrita detalladamente
y con referencia a unos modos de realización particulares de
la misma, los expertos en la materia entenderán que pueden
realizarse varios cambios y modificaciones en estos modos de
10 realización sin alejarse del espíritu y del alcance de la in-
vención.

En resumen, la presente patente de invención que se
solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Procedimiento de fabricación de una hoja de re-
gistro capaz de desarrollar color por contacto con un agente
de formación de color donante de electrones, cuyo procedimien-
to comprende:

a) someter a un proceso de trituration húmeda los
20 ingredientes de una combinación constituida por:

(i) una sal de metal polivalente de un ácido carbo-
xílico aromático;

(ii) un mineral a base de arcilla;

(iii) una sal de cinc, soluble en agua;

25 y, opcionalmente, un aditivo metálico que es un óxido, un
hidróxido, un silicato o un carbonato de metal, llevándose a
cabo la trituration húmeda en presencia de agua, ajustando
el contenido en sólidos entre 10 y 70% aproximadamente, utili-
zando opcionalmente un auxiliar de la dispersión para reducir
el tiempo de la operación;

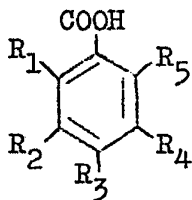
30 b) ajustar el pH de la dispersión procedente de la

1 etapa anterior a un valor comprendido entre 5 y 7;

5 c) revestir un soporte adecuado con la dispersión procedente de la etapa anterior por un método de revestimiento de cuchilla de aire, con rodillo, con lámina, a presión en cortina o con placa, empleando una cantidad de revestimiento de 0,03 a 6 g/m².

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ácido carboxílico aromático está representado por la fórmula general (I):

10



15

en la cual

20 R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ representan cada uno un átomo de hidrógeno un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquilamino, un grupo acilamino, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo aralquilo o un grupo alcoxi conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la sal aromática de ácido carboxílico es una sal de un metal está seleccionado del grupo formado por Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, W, Pb, y Bi,.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho metal está seleccionado del grupo formado por Zn, Sn, Al, Mg y Ca.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho metal es zinc.

1 5. Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho metal es zinc.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho mineral de arcilla está seleccionado del grupo formado por caolín, talco, arcilla de alabastro, arcilla japonesa ácida, arcilla blanca activada, atapulgita, zeolita y bentonita.

10 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho mineral de arcilla está seleccionado del grupo formado por caolín, arcilla japonesa ácida y arcilla blanca activada.

15 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha arcilla está presente en una cantidad de aproximadamente 10 a 10.000 partes en peso de arcilla por cada 100 partes en peso de dicha sal aromática de ácido carboxílico.

20 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha sal de zinc soluble en agua está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 50 partes de sal de zinc por cada 100 partes en peso de mineral de arcilla.

25 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho revestimiento incluye además un óxido un hidróxido, un silicato o un carbonato de un metal elegido en el grupo que consiste en Zn, Al, Ca, Mg, Ti, Ni, Co, Mn, Fe, Sn, Cu, V y R.

30 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho óxido, hidróxido, silicato o carbonato está presente en una cantidad de aproximadamente 1 a 1.000 partes en peso por cada 100 partes en peso de dicho mineral de arcilla.

 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho aglomerante está presente en una cantidad que asegura una suficiente resistencia mecánica de la pe-

1 lícula y una buena capacidad de desarrollo.

13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho aglomerante es almidón.

5 14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho aglomerante es alcohol de polivinilo.

15. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho aglomerante incluye un polímero soluble en agua y un latex.

10 16. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UNA HOJA DE REGISTRO CAPAZ DE DESARROLLAR COLOR POR CONTACTO CON UN AGENTE DE FORMACION DE COLOR.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintiseis páginas mecanografiadas.

Madrid, 11 Abril 1.979

BERNARDO UNGRIA

p. p.

20 

20

25

30.