

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

19 ES	11	NUMERO	19 A1
	21	481.023	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		29.5.79	

20 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
911.208	31.5.78	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G 8/28 // B41M 5/22	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO DE FABRICAR UNA RESINA DE NOVOLACA DE FENOL-ALDEHIDO MODIFICADA CON ZINC"

71 SOLICITANTE (S)
APPLETON PAPERS INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Box 359, Appleton, Wisconsin 54912, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
Jerome Robert Bodmer

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 72.055)

La presente invención se refiere a resinas de no volaca de fenol-aldehido modificadas con zinc, a métodos para fabricar tales resinas, y al uso de tales resinas como materiales de revelado de color para materiales cromógenos incoloros, por ejemplo en material de registro sensible a la presión o al calor.

En un tipo ampliamente usado de conjunto de registro sensible a la presión, conocido usualmente como tipo de transferencia, sobre la superficie inferior de una hoja superior se aplican como revestimiento microcápsulas que contienen una solución en aceite de un material cromógeno incoloro, por ejemplo Lactona Violeta Cristal, y sobre la superficie superior de una hoja inferior se aplica como revestimiento un material de revelado de color que reacciona con el material cromógeno produciendo un color. Para muchas aplicaciones se dispone también un cierto número de hojas intermedias, en cada una de las cuales se aplican como revestimiento microcápsulas sobre su superficie inferior, y material de revelado de color sobre su superficie superior. La presión ejercida sobre las hojas escribiendo o mecanografiando rompe las microcápsulas, desprendiendo así la solución de material cromógeno sobre el material de revelado de color que está sobre la siguiente hoja inferior, lo que origina una reacción química que desarrolla el color del formador de color. La fabricación de microcápsulas es bien conocida, y está descrita, por ejemplo, en las patentes de los EE.UU. 2.800.457, 3.041.289, 3.533.958 y 4.001.140.

En vez de estar presente la solución de material cromógeno en microcápsulas, puede estar presente como gló

bulos líquidos de una fase continua, secada o solidificada de otra forma, de una emulsión aplicada como revestimiento sobre la hoja.

5 En otro tipo de conjunto de registro sensible a la presión, usualmente denominado del tipo autosuficiente o autógeno, las microcápsulas y el material de revelado de color están aplicados como revestimiento en la misma superficie de una hoja. Al escribir o mecanografiar sobre una hoja puesta encima de la hoja revestida se hace que se rompan las microcápsulas y desprendan el formador de color, que entonces reacciona con el material de revelado de color presente, produciendo un color.

10 Las resinas de novolaca de fenol-aldehído modificadas con zinc, y los métodos para producir tales resinas para uso como materiales de revelado de color, para materiales cromógenos incoloros básicos, son conocidos. La patente de los EE.UU. nº 3.732.120 expone un método para preparar tales resinas de novolaca de fenol-aldehído modificadas con zinc, en el que se añade un compuesto de zinc, tal como dibenzoato de zinc, a una resina de novolaca de fenol-aldehído sustituida en posición para. La resultante resina de novolaca modificada con zinc se enfría y muele, y luego se aplica como revestimiento sobre un sustrato de papel, para producir una superficie de desarrollo de color. Se obtienen una resistencia mejorada al desvanecimiento de la copia y una intensidad de color aumentada por uso de las resinas modificadas con zinc como materiales de revelado de color, en comparación con las resinas no modificadas.

15
20
25
30 La patente de los EE.UU. nº 3.737.410 expone un

método para preparar resinas de novolaca de fenol-formaldehído sustituidas en posición para, modificadas con zinc, que comprende mezclar entre ellos y calentar un compuesto de zinc tal como dibenzoato de zinc, una base débil tal como bicarbonato amónico, y un material de resina de fenol-aldehído sin modificar. De nuevo, la resina de novolaca modificada con zinc resultante proporciona una intensidad de color y resistencia al desvanecimiento mejoradas, y conduce a una velocidad aumentada de formación de copias y resistencia mejorada al desarrollo prematuro de color cuando el revestimiento de resina está en contacto con una hoja revestida de microcápsulas.

La patente de los EE.UU. nº 4.025.490 expone un método similar para producir resinas de novolaca de fenol-formaldehído sustituidas en posición para, modificadas con zinc, que comprende mezclar y fundir juntos formiato de zinc, una resina de novolaca de fenol-aldehído sustituida en posición para, y amoníaco o un compuesto amónico tal como carbonato amónico. Se indica que el uso del resultante material de resina modificada con zinc, como material de revelado de color, proporciona una velocidad mejorada de revelado de copias, resistencia mejorada al desvanecimiento, y menos caída de la reactividad por almacenamiento antes de usarlo para formar una imagen de copia. También se expone que la inclusión del compuesto amónico débil (carbonato amónico) o amoníaco gaseoso suprime la formación de óxido metálico durante el procedimiento de fusión. Si una proporción del contenido de metal en la masa fundida se convierte en el óxido metálico, hay menos metal disponible para modificar la resina de novolaca.

Un problema que se ha encontrado con las resinas de novolaca de fenol-aldehido modificadas con zinc propuestas con anterioridad es que pueden presentar tendencia a una caída de su capacidad de revelado de color, si se secan en contacto con un tambor calentado, como sucede muy a menudo con el equipo usual de revestimiento de papel.

Un objeto de la invención es proporcionar resinas de novolaca de fenol-aldehido modificadas con zinc, que presentan excelentes propiedades de revelado de color, que proporcionan imágenes de copia que son resistentes al desvanecimiento, y que son menos susceptibles de caída de reactividad cuando se emplea secado en tambor calentado.

Según la invención, se proporciona un método para preparar una resina de novolaca de fenol-aldehido modificada con zinc, que comprende hacer reaccionar entre ellos un óxido o carbonato de zinc en partículas, benzoato amónico, y una resina de novolaca de fenol-aldehido.

La invención estriba también en una suspensión acuosa de revestimiento que comprende agua y una resina de novolaca de fenol-aldehido modificada con zinc, preparada por un método según se acaba de definir, y en un material de registro sensible a la presión o al calor, que lleva una resina de novolaca de fenol-aldehido modificada con zinc, preparada por un método según se acaba de definir.

El óxido o carbonato de zinc y el benzoato amónico están preferiblemente en forma de partículas sólidas, y la reacción se lleva a cabo preferiblemente mezclando y calentando los reaccionantes, por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 155 a 170°C, durante un tiempo de aproximadamente 45 a 90 minutos. La resina está preferible

mente en forma de una masa fundida, pero todavía puede estar en el estado líquido en que se preparó al principio. El óxido o carbonato de zinc y el benzoato amónico se mezclan preferiblemente antes de mezclarlos y calentarlos con la resina. Una vez que ha tenido lugar la reacción, la resultante resina de novolaca de fenol-aldehido modificada con zinc se enfría hasta que sea sólida, y luego se muele. Como alternativa a mezclar y calentar los reaccionantes, la reacción se puede llevar a cabo en un medio de metilcellosolve, y se puede aplicar directamente el producto resultante, basado en disolvente, como revestimiento sobre un rollo continuo de papel, para producir una hoja de revelado de color.

La resina es preferiblemente una resina de novolaca de fenol-formaldehido sustituida en posición para, siendo preferiblemente el sustituyente en posición para un grupo butilo terciario, octilo, nonilo o fenilo. Se prefiere un octilo como sustituyente en posición para. Otras resinas que se pueden usar son las expuestas en la patente de los EE.UU. 3.732.120. Si se desea, se pueden emplear mezclas de resinas que tienen diferentes sustituyentes en posición para.

El óxido o carbonato de zinc se usa preferiblemente en cantidad de 1,85 a 7,24%, más preferiblemente de 2,00 a 6,78%, peso en seco, basado en el peso en seco de la resina, y el benzoato amónico se usa preferiblemente en cantidad de 2,85% a 11,28%, más preferiblemente de 4,00 a 6,75%, peso en seco, también basado en el peso en seco de la resina.

El óxido o carbonato de zinc y el benzoato amónico

co, preferiblemente, se mezclan con la resina simultáneamente.

El presente método se efectúa preferiblemente en atmósfera inerte, por ejemplo en atmósfera de helio o nitrógeno. Esto se puede conseguir, por ejemplo, haciendo que una corriente de gas inerte fluya sobre la superficie de la mezcla de reacción, en un recipiente de reacción cerrado.

La invención se ilustrará ahora por los siguientes ejemplos, en los que todos los tantos por ciento y partes se indican en peso, a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplos

Se prepararon cada una de diez resinas modificadas con zinc, designadas Ejemplos 1 a 10, por el siguiente método general, siendo las cantidades de materiales usados según se indican en la siguiente Tabla I (el óxido de zinc es el único compuesto de zinc mencionado en la Tabla I, pero el procedimiento es el mismo aunque se haya de usar carbonato de zinc).

Se fundió resina de para-octilfenol-formaldehído (resina POF) en un recipiente de reacción calentado, y se llevó a 155°C. Se mezclaron completamente óxido de zinc y benzoato amónico secos, antes del uso, y se añadieron lentamente, durante un período de 8 minutos, a la resina fundida. La mezcla resultante se hizo reaccionar durante 52 minutos adicionales, a una temperatura comprendida entre 158°C y 165°C. El vapor por encima de la masa fundida se ensayó con papel tornasol humedecido durante todo el pe-

ríodo de reacción, y siempre se halló que era alcalino. Al final del período de reacción, la resina modificada con zinc se vertió desde el recipiente a una bandeja de aluminio, y se enfrió. No se vieron en el fondo del recipiente
5 materiales modificadores de zinc residuales. La resina enfriada era transparente, lo que indica que había habido una reacción completa.

Cada una de las resinas POF modificadas con zinc así preparadas se mezcló con agua suficiente para producir
10 una mezcla acuosa al 54%, y esta mezcla se molió en un aparato de atrición, en presencia de una pequeña cantidad de dispersante, produciendo una dispersión uniforme. Cada dispersión de resina se incorporó luego en una mezcla de revestimiento de la siguiente composición:

15 67,9 partes de arcilla caolín
 6,0 partes de carbonato cálcico
 6,5 partes de hidroxietil-almidón
 13,6 partes de dispersión de resina modificada
 con zinc
20 6,0 partes de látex de estireno-butadieno
 Agua suficiente para producir un contenido de
sólidos de 30%.

Los revestimientos se aplicaron a sustratos de papel, en cantidad de 2,0 a 2,3 kilogramos por resma (306,6
25 metros cuadrados), con una varilla de revestir arrollada con alambre nº 10, y se secaron.

TABLA I

Materiales	Ejemplo no									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Resina POF	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Benzoato amónico	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	7,5	9,5	11,5	7,5
*ZnO (St. Joe 321)	---	---	---	4,0	---	---	7,2	7,2	7,2	---
ZnO (St. Joe 920-21)	7,2	7,2	4,5	---	4,0	---	---	---	---	---
**ZnO (63 HS)	---	---	---	---	---	7,2	---	---	---	7,2

*(suministrado por St. Joe Minerals Corp., Nueva York, N.Y., EE.UU.)

** (óxido de zinc de elevada superficie específica suministrado por Sherwin-Williams Company, Cleveland, Ohio, EE.UU.)

Las hojas revestidas resultantes se ensayaron como hojas de revelado de color en conjuntos de copia sensibles a la presión, usando en cada caso como la otra parte del conjunto una hoja de papel revestida de cápsulas de gelatina que contienen gotitas de una solución aceitosa de una mezcla precursora de tinte cromógeno, sustancialmente incolora, que comprendía 1,7% de Lactona Violeta Cristal (LVC), 0,55% de 3,3-bis(1-etil-2-metil-indol-3-il)-ftalida (rojo de indolilo), 0,55% de 2'-anilino-6'-dietilamino-3'-metilfluorano (N-102) y 0,50% de azul de benzoil-leuco-metileno (ABLM). Tal hoja se expone, por ejemplo, en la patente de los EE.UU. 3.732.120.

Los ensayos efectuados se designaron como ensayos de intensidad de máquina de escribir (IM) e intensidad de calandra (IC).

Miden respuestas a presiones de marcado deliberadas. En el ensayo IM, una pauta normalizada se mecanografía en la hoja superior del conjunto. La reflectancia del área de la hoja inferior, que lleva la copia resultante, es una medida del revelado de color sobre la hoja, y se presenta como la relación (I/I_0) entre la reflectancia (I) del área que lleva la copia y la (I_0) de un área que no lleva copia, expresando esta relación como tanto por ciento. Un valor alto indica poco desarrollo de color, y un valor bajo indica buen desarrollo de color.

Un ensayo IC es esencialmente un ensayo de presión de laminación, a diferencia de la presión de impacto del ensayo IM, y se efectúa para determinar la cantidad de color revelado como resultado de tal presión de laminación. Los resultados también se registran como la relación de la

reflectancia del área que lleva copia de la hoja inferior, en comparación con la reflectancia de un área de la hoja inferior que no lleva copia, de nuevo expresada como tanto por ciento. En ambos ensayos IM e IC, cuanto menor es el valor más intensa es la copia, y mejor su legibilidad.

También se efectuaron ensayos con hojas que habían sido mantenidas en un horno a 60°C durante 24 horas, y con hojas que habían sido expuestas durante 24 horas a luz fluorescente, en un dispositivo de ensayo que comprende una caja de luz que contiene una batería de 18 lámparas fluorescentes de luz del día (cada una de 53,3 cm de longitud y de 13 vatios nominales de lámpara), montadas verticalmente en centros a 25,4 mm situados a 3,8 mm de la hoja de muestra que se está ensayando.

Los resultados de los ensayos se exponen en la siguiente Tabla II, que también comprende resultados de una hoja de control que lleva resina POF modificada con dibenzoato de zinc, como se expone en las patentes de los EE.UU. 3.732.120 y 3.737.410, antes mencionadas.

20

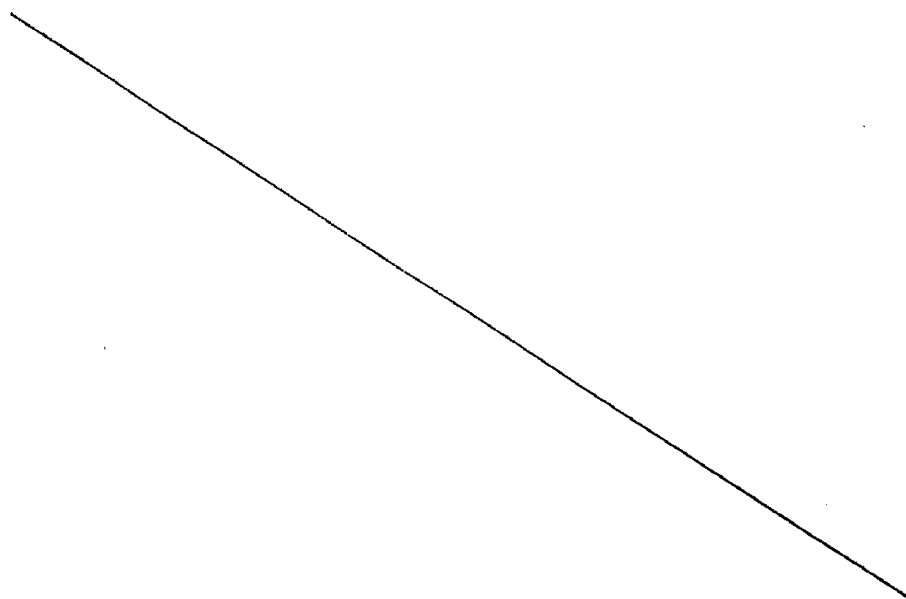


TABLA II

IC inicial	Control de POF con dibenzoato de Zn	Ejemplo n ^o				
		1	2	3	4	5
15 seg	49	49	47	48	52	51
30 seg	48	47	47	47	51	50
60 seg	48	47	47	49	49	49
10 min	46	45	47	48	49	
Desvanecimiento a la luz fluorescente IC (24 hr)	59 (+13)	55 (+10)	60 (+13)	61 (+13)	64 (+15)	
Caída a la luz fluorescente IC (24 hr)						
15 seg	52	51	51	53	53	
30 seg	49	49	48	51	51	
60 seg	47	47	47	51	49	
10 min	46	47	46	48	48	

TABLA II (Continuación)

	Control de POF con dibenzoato de Zn	Ejemplo nº				
		1	2	3	4	5
Gaída por calor IO a 60°C (24 hr)						
15 seg	52	52	49	53	49	51
30 seg	51	49	47	51	47	49
60 seg	47	48	47	50	47	48
10 min	47	48	45	48	46	47
IM inicial	30	29	34	35	36	36
Desvanecimiento a la luz fluorescente IM (24 hr)	40 (+10)	36 (+7)	43 (+9)	48 (+12)	55 (+19)	55 (+19)
Gaída a la luz fluorescente IM (24 hr)	31 (+1)	30 (+1)	36 (+2)	38 (+2)	38 (+2)	38 (+2)

Notas a la Tabla II

- (a) Los números entre paréntesis representan cambios de la propiedad medida como resultado de las condiciones de ensayo indicadas.
- 5 (b) En el ensayo inicial IC, los valores IC se leyeron a los 15, 30 y 60 segundos y a los 10 minutos tras la producción de la imagen de copia. Las impresiones se pusieron luego en la caja de luz durante 24 horas, momento en que se leyeron los valores IC, dando los valores de Desvanecimiento a la luz fluorescente IC.
- 10 (c) Los valores de Caída a la luz fluorescente IC y Caída por calor IC se leyeron a los 15, 30 y 60 segundos y a los 10 minutos tras exponer las hojas a la caja de luz y dentro del horno durante 24 horas, respectivamente, antes de hacer una copia de la misma.
- 15 (d) El valor inicial IM se leyó 20 minutos tras la impresión. Se eligió un tiempo de 20 minutos de manera que todas las impresiones estuviesen completamente revelados, y que las diferencias de la velocidad de impresión no estuviesen erróneamente reflejadas en los datos de intensidad de la impresión. Las impresiones se pusieron luego en la caja de luz durante 24 horas, tras el cual tiempo se leyeron los valores IM, dando los valores de Desvanecimiento a la luz fluorescente IM.
- 20 (e) Los valores de Caída a la luz fluorescente IM se obtuvieron exponiendo las hojas en la caja de luz antes de hacer una copia, y leyendo luego los valores IM 20 minutos tras hacer la copia.
- 25

Los datos IC en la Tabla II muestran que las copias hechas en las hojas de revelado de color que llevan

30

resinas preparadas por el presente método presentan una excelente resistencia al desvanecimiento, es decir, estabilidad por exposición a la luz.

5 Dos muestras adicionales de todas menos una de las resinas preparadas como se ha descrito con referencia a la Tabla I se aplicaron como revestimiento sobre papel, de la manera descrita antes. Una muestra de cada resina se secó mediante un secador de aire caliente, y la otra muestra por contacto con un tambor calentado, a una temperatura mayor que 93°C. También se prepararon, para fines de comparación, hojas de control secadas en aire caliente y 10 secadas en tambor calentado, que llevaban resina POF modificada con dibenzoato de zinc, como se ha descrito antes. Se midieron para todas las hojas los valores IC a los 10 15 minutos, y los resultados se exponen en la siguiente Tabla III. Se verá que, para las hojas de control, el secado en tambor calentado dió como resultado una marcada reducción de la reactividad de la hoja, mientras que las hojas revestidas con resinas preparadas según el presente método no 20 estaban tan severamente afectadas. La reducción media de reactividad para las últimas resinas es 1,8 unidades IC, mientras que para la resina de control la reducción fue 6 unidades IC. Estos resultados son muy significativos en la práctica, ya que los secadores de tambor calentado están 25 en uso muy extendido en la industria de revestimiento de papel.

TABLE III
Método para secar revestimientos CP

	Aire caliente	Fambor calentado (más de 93°C)	Cambio de IC en 10 min
Control de POF con dibenzoato de zinc	44	50	+6
Ejemplo 2	43	47	+4
Ejemplo 3	46	48	+2
Ejemplo 4	48	49	+1
Ejemplo 5	49	51	+2
Ejemplo 6	43	44	+1
Ejemplo 7	41	46	+5
Ejemplo 8	42	43	+1
Ejemplo 9	41	42	+1
Ejemplo 10	44	43	-1

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes.

10 1ª.- Un método de fabricar una resina de novolaca de fenol-aldehido modificada con zinc, que comprende reaccionar juntos óxido o carbonato de zinc en partículas, benzoato amónico, y una resina de novolaca de fenol-aldehido.

15 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde el óxido o carbonato de zinc y el benzoato amónico están en forma sólida en partículas, y la reacción se lleva a cabo mezclando y calentando los reaccionantes.

3ª.- Método según la reivindicación 2ª, donde la resina está en forma de masa fundida.

20 4ª.- Método según la reivindicación 2ª o 3ª, donde el óxido o carbonato de zinc y el benzoato amónico se mezclan antes de mezclarlos y calentarlos con la resina.

25 5ª.- Método según la reivindicación 3ª o 4ª, donde, una vez que ha tenido lugar la reacción, la resultante resina de novolaca de fenol-aldehido modificada con zinc se enfría hasta que es sólida, y luego se muele.

6ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la resina es una resina de novolaca de fenol-formaldehido sustituida en posición para.

30 7ª.- Método según la reivindicación 6ª, donde el

sustituyente en posición para de la resina es un grupo butilo terciario, octilo, nonilo o fenilo.

5 8a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el óxido o carbonato de zinc se usa en cantidad de aproximadamente 1,85 a 7,24% en peso en seco, basado en el peso en seco de la resina.

9a.- Método según la reivindicación 8a, donde el óxido o carbonato de zinc se usa en cantidad de aproximadamente 2,00 a 6,75% en peso en seco.

10 10a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el benzoato amónico se usa en cantidad de aproximadamente 2,85 a 11,28% en peso en seco, basado en el peso en seco de la resina.

15 11a.- Método según la reivindicación 8a o 9a, donde el benzoato amónico se usa en cantidad de aproximadamente 4,00 a 6,75% en peso en seco.

12a.- "UN METODO DE FABRICAR UNA RESINA DE NOVOLA DE FENOL-ALDEHIDO MODIFICADA CON ZINC"

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 26 JUN 1979

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder.

Rg