

AP-1471

EX-J-II



360.109

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

per VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

FUJI SHASHIN FILM KABUSHIKI KAISHA

entidad japonesa, domiciliada en No. 210,  
Nakamura Minami Ashigara-Machi, Ashigara-  
Kamigun, Kanagawa, Japón, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERIST  
TICAS DE LOS PAPELES COPIADORES SENSIBLES  
A LA PRESION"

=====

Inventores: Hiroharu Matsukawa, Keitaro Ohe,  
Daijiro Nishio y Nobuo Tsuji

Prioridad: Solicitud de patente en Japón  
nº 69045/67 de fecha 27 octubre 1967.



26

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para el refuerzo de microcápsulas utilizables para papeles copiadores sensibles a la presión con propiedades físicas mejoradas. Más particularmente, se refiere a un procedimiento para mejorar las propiedades físicas de las microcápsulas utilizando una resina granular. - - - - -

El llamado "papel copiador sensible a la presión" en el que una superficie de papel incoloro desarrolla color, en las zonas en que el presionado localmente, es una aplicación de una reacción de color entre un compuesto orgánico incoloro, adsorbible, formador de color y que cede electrones y un material adsorbente receptor de electrones por medio de un solvente oleoso no polar. - - - - -

Cada partícula del compuesto orgánico incoloro, adsorbible y formador de color (denominado a continuación "formador de color"), tal como azul de leucometileno (Leuco Methylene Blue) o lactona de violeta cristal (Crystal Violet Lactone), es recubierta con una película protectora de un material natural o sintético de alto peso molecular para formar una microcápsula no volátil y las microcápsulas se aplican a una superficie de un papel de base y, por otra parte, el material adsorbente receptor de electrones, tal como atapulgita o montmorillonita se aplica con un a -



glomerante natural o sintético tal como caseína o látex de estireno-butadieno a una superficie de otro papel de base. Cuando dos o más hojas del papel copiator así formado se disponen una sobre otra de manera que la superficie recubierta

- 5. ta con las microcápsulas quede en contacto con la superficie recubierta con el material adsorbente y el conjunto se presiona localmente por escritura a mano o a máquina, las zonas presionadas localmente del papel desarrollan color, como se expone en las patentes norteamericanas 2.712.507,
- 10. 2.730.456 y 2.730.457. - - - - -

Como otra realización del papel copiator sensible a la presión se emplea también un papel recubierto con arcilla y las cápsulas que contienen el formador de color sobre la misma superficie de aquél. - - - - -

- 15. Aunque se ha propuesto, con respecto a la preparación de las microcápsulas que contienen aceite y que pueden romperse por presión, el método de coacervación, tal como se expone en las patentes norteamericanas 2.800.457 y 2.800.458, y métodos de polimerización que utilizan monómeros o condensados iniciales de una resina sintética, como
- 20. se expone en las memorias de las patentes japonesas 19.574/63, 446/67, 771/67, 2.882/67, 2.883/67, 8.673/67 y 21.128/67 y las patentes británicas 950.443 y 1.046.409, las microcápsulas preparadas según estos métodos no eran
- 25. satisfactorias por lo que se refiere a la resistencia a la presión, a la resistencia a la abrasión, a la resistencia a los choques y a otras propiedades físicas, de modo que



26

era necesario tener en cuenta el desarrollo de "velado" del color durante el bobinado de un papel de base recubierto después de la aplicación al mismo de las cápsulas, enpolvado, cortado del papel de base recubierto, al imprimirlo o durante la copia. - - - - -

5. Por ello, un propósito de la presente invención es mejorar las propiedades deseadas en los papeles copiadore sensibles a la presión tales como la resistencia a la presión y la resistencia a la abrasión. - - - - -

10. Otro propósito de esta invención es proporcionar un papel copiadore sensible a la presión que mantenga una capacidad de formación de color igual o superior con el mecanografiado, el impreso o la escritura a mano que los papeles copiadore convencionales, al tiempo que tenga poca tendencia a velarse durante el proceso de bobinado, manipulación e impresión o copia, por medio de la incorporación y dispersión de una resina de gránulo fino en un líquido que contiene microcápsulas, antes de aplicar el líquido a un soporte de papel. - - - - -

15. El papel copiadore sensible a la presión de la presente invención posee una combinación ideal de propiedades, a saber, una alta sensibilidad y una baja facilidad de velado, contrariamente a lo que sucede usualmente con los papeles copiadore sensibles a la presión de la técnica anterior en los que el velado aumenta al aumentar la capacidad

20.

25.



de formación de color. - - - - -

Como material resinoso de gránulo fino a utilizar en la presente invención pueden utilizarse polímeros y copolímeros débilmente solubles o insolubles en agua de varios

5. compuestos vinílicos o diénicos, tales como metacrilonitrilo, acrilonitrilo, ésteres de ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, estireno, dienos, vinilésteres, viniléteres, olefinas o cloruro de vinilo, en forma de partículas o gránulos esféricos finos, preferentemente en forma de partículas esféricas finas. Son ejemplos de los monómeros vinílicos o diénicos que se utilizan en la presente invención: acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metilmetacrilato, etilmetacrilato, propilmetacrilato, butilmetacrilato, amilmetacrilato, octilmetacrilato, metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, butilacrilato, amilacrilato, octilacrilato, estireno, alfa-metilestireno, butadieno, isopreno, cloropreno, vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutilato, etilviniléter, propilviniléter, butilviniléter, etileno, propileno, buteno-1, isobuteno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y similares. Como se ha indicado anteriormente, estos monómeros pueden utilizarse en mezcla de dos o más para formar un copolímero y puede utilizarse también un solo monómero para formar un homopolímero. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. Las partículas finas de tales polímeros o copolímeros pueden prepararse por polimerización de un monómero o de una mezcla de monómeros en suspensión cuando el monómero o



mezcla de monómeros se polimeriza en dispersión acuosa en un aparato de mezcla utilizando un agente de dispersión adecuado, dispersando de forma estable una solución en un solvente orgánico de dicho polímero, copolímero, homopolí-

- 5. mero o mezcla de los mismos en agua, utilizando un aparato de mezcla y un agente dispersante y calentando, con agitación, la dispersión resultante para eliminar por evaporación el solvente orgánico o por medio de la pulverización mecánica del polímero o copolímero en un estado finamente dividido. - - - - -

- 10. El polimerizado finamente dividido así obtenido se recupera del medio de reacción por filtración y secado y el polímero en polvo seco resultante se añade al líquido de las microcápsulas. Alternativamente, el polimerizado finamente dividido, en dispersión en un medio acuoso, puede añadirse directamente al líquido de las microcápsulas. - -

- 15. Con la adición del polimerizado granular obtenido con dicho método a un líquido de microcápsulas, es necesario, para obtener un resultado óptimo, elegir adecuadamente la cantidad a añadir, el tamaño de partículas, la dureza y otras propiedades físicas del polimerizado granular con respecto a las propiedades físicas de las cápsulas. - - -

- 20. El tamaño adecuado de partículas del polimerizado es de aproximadamente 1,5 veces el de las partículas de las microcápsulas; si el tamaño de partículas del primero es
- 25.



más de dos veces el tamaño de partículas del segundo se observarán manchas con el ensayo de presión y, si el tamaño de las partículas del primero sobrepasa las cincuenta micras, se formará una capa de recubrimiento con superficie

5. rugosa. Por otra parte, un polimerizado granular de un tamaño de partículas menor que el de las partículas de las microcápsulas tiene un efecto pequeño especialmente sobre la resistencia a la abrasión de modo que debe incorporarse en una mayor cantidad para obtener un efecto suficiente.

10. Por ello, se prefiere un tamaño de partícula de 5 a 80 micras y, preferentemente, de 10 a 30 micras. - - - - -

La dureza adecuada corresponde a un polímero de un punto de transición vidrio de  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$  y un punto de reblandecimiento de  $50^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ , preferentemente de  $70^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ . Según ello, aunque puede utilizarse adecuadamente un homopolímero, se prefiere un copolímero derivado de una combinación adecuada de monómeros. La cantidad adecuada del polímero granular añadido es por lo menos de  $1/5$ , y preferentemente es  $1/4$  a  $1/3$  del contenido de sólidos del

20. líquido de las microcápsulas. - - - - -

Se ha propuesto anteriormente, para evitar el manchado durante el contacto entre la superficie de soporte de las microcápsulas y la superficie de soporte de la arcilla del papel copiator sensible a la presión, especialmente cuando se produce un contacto de abrasión, utilizar borra celulósica. En la práctica de la presente invención, la borra celulósica puede utilizarse también en combinación

25.



con el polímero granular. En casos en que se utilice una resina granular dura se prefiere utilizar una borra celulósica en combinación con la resina de un punto de reblandecimiento de por lo menos 120°C para obtener un efecto sinérgico. - - - - -

5.

El papel copiadador sensible a la presión preparado utilizando una resina granular según la presente invención tiene, en comparación con los papeles copiadores sensibles a la presión de la técnica anterior, unas propiedades mejoradas, como se explica a continuación: - - - - -

10.

Por ejemplo, mientras los papeles copiadores sensibles a la presión en forma de talonarios o de libros de contabilidad presentaban dificultades para girar las hojas una a una y se giraban en grupos de dos o tres hojas, el papel copiadador sensible a la presión según la presente invención está libre de tales defectos debido al menor coeficiente de fricción obtenido por adición del material resinoso en forma de partículas esféricas y supone muchas mejoras con respecto a los talonarios; y, en casos de papeles copiadores

15.

sensibles a la presión para copias múltiples de 16 hojas o más, existe una tendencia del mercado que exige un alto poder de resolución o claridad de los caracteres copiados en las distintas hojas, y el papel copiadador sensible a la presión según la presente invención presenta una mejora de poder de resolución con las copias múltiples debido a que las líneas de caracteres desarrollan el color de forma limpia

20.

25.



y profunda gracias a la desaparición de presión en las zonas presurizadas. - - - - -

El papel copiator sensible a la presión de la presente invención se caracteriza por la utilización del polímero re-

- 5. sinuoso granular y la calidad del papel sensible a la presión no es influenciada por los tipos del formador de color y el método de preparar las microcápsulas. Así, el procedimiento de la presente invención no está limitado por el método de preparación del papel copiator sensible a la presión
- 10. y es aplicable a cualquiera de los métodos anteriores de preparación de papeles copiatores sensibles a la presión sin ningún cambio de materias primas y con el aparato de la técnica anterior para preparación del líquido de recubrimiento, para la disposición de éste y para secar el líquido
- 15. de recubrimiento. - - - - -

La presente invención se ilustrará ahora en detalle por medio de los ejemplos siguientes que no son limitativos.

Aplicación a la preparación de microcápsulas por medio del método de coagervación:

20. Ejemplo 1

2,5 partes en peso (todas las partes, a continuación, son en peso) de Lactona de violeta cristal y 2,0 partes de azul de leucometileno benzoilo se disolvieron, con calentamiento a 80-90°C, en 100 partes de una mezcla al 4:1 de di



fenilo clorado y queroseno, para formar un aceite formador de color (el aceite formador de color denominado a continuación como aceite C). - - - - -

5. 10 partes de una gelatina tratada con ácido, derivada de piel de cerdo y ajustada a un pH de 8,0 y 10 partes de goma arábiga se disolvieron en 50 partes de agua caliente a 40°C y se añadieron a la solución resultante 0,5 partes de aceite rojo de Turquía como emulsificador y se dispersaron en ella 70 partes del aceite C mencionado anteriormente, con agitación. La agitación se paró cuando el tamaño de las partículas de aceite alcanzó como máximo 6 micras, y la emulsión se diluyó por adición a la misma de agua caliente a 40°C con un peso total de 900 partes. Se añadió entonces a la emulsión, con agitación, una solución acuosa al 10% de ácido succínico para ajustarla a un pH de 4,0 para depositar con ello gelatina coloidal en las superficies de las partículas de aceite y para formar microcápsulas. La agitación se prosiguió al tiempo que se mantenía la temperatura del líquido a 45°C y, después de 20 minutos, el recipiente de reacción se enfrió por su exterior con un baño de agua-hielo para gelificar las paredes de las microcápsulas. A la dispersión de microcápsulas así formada y mantenida a 15°C se le añadieron 10 partes de formalina al 35% para endurecer las paredes de las microcápsulas. Cuando se deseó un endurecido adicional, el punto de reblandecimiento se elevó añadiendo una solución de sosa cáustica acuosa al 15% para ajustar el pH a 9-10 con una temperatura de



- los líquidos de 10°C. El líquido se calentó entonces durante 20 minutos a una temperatura de 50°C. Las microcápsulas así formadas eran de un tamaño medio de partículas de 10 micras. El líquido de las microcápsulas así formado se ajustó a un contenido de sólidos del 20%. A 100 partes del líquido de las microcápsulas se les añadieron y se dispersaron cuidadosamente 5 partes, en estado seco, de una dispersión de 4:2:4 de copolímero de acrilato de metilo:estireno:vinilacetato de un tamaño medio de partículas de 15 micras (tamaño máximo de partículas de 20 micras). El líquido se aplicó con un régimen de 6,0 g por metro cuadrado a una superficie de un papel de base en un proceso de recubrimiento por cuchilla de aire. El líquido presentó una buena capacidad de recubrimiento. El papel recubierto así obtenido presentaba poca ruptura de las microcápsulas bajo una presión de 40 kg/cm<sup>2</sup> y, por consiguiente, poco manchado de la superficie de un papel de base recubierto con una arcilla al entrar en contacto entre la superficie recubierta con las microcápsulas y la superficie recubierta con la arcilla durante el bobinado, la manipulación y el cortado o hendido de dos papeles. El papel recubierto se sometió a un ensayo de abrasión en el que la superficie del papel recubierto con las microcápsulas se puso en contacto con la superficie del papel recubierto con la arcilla y se movió relativamente la superficie recubierta con microcápsulas bajo una carga de 55 g/cm<sup>2</sup> para observar el manchado de la superficie recubierta con la arcilla. Además, cuando el papel re-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.



5. cubierto estaba apilado se giraba muy suavemente hoja por hoja sin ninguna dificultad y se mejoró la claridad de los caracteres desarrollados, en el caso de copias múltiples, en 1,5 veces la de un papel copiador preparado utilizando borra de celulosa. - - - - -

Ejemplo 2

10. A 100 partes de un líquido que contenía microcápsulas, que habían sido preparadas con el método de coacervación como en el ejemplo 1, se les añadieron 10 partes de una dispersión acuosa de un copolímero al 8:2 de estilmetacrilato y estireno que tenía un tamaño medio de partícula de 20 micras (tamaño máximo de partícula de 25 micras) y un contenido de sólidos del 40%, y se repitió el proceso como en el ejemplo 1. El papel recubierto resultante presentó las propiedades esperadas y dió un buen resultado con el ensayo de abrasión. - - - - -

15.

Ejemplo 3

20. Se repitió el método de coacervación de preparación de microcápsulas como en el ejemplo 1, excepto que el tamaño máximo de las partículas de aceite fué de 10 micras, la cantidad de agua se redujo para hacer que la cantidad total del sistema fuera de 700 partes y la solución de ácido succínico al 10% se reemplazó por una solución de ácido acético al 50%. El tamaño de las microcápsulas resultantes era como máximo de 15 micras. El líquido resultante de las

25.



- microcápsulas se ajustó por medio de decantación a una concentración de 20%. A 100 partes del líquido de las microcápsulas se les añadieron 20 partes de un copolímero al 5:2:3 de butilmetacrilato:metilmetacrilato:estireno en forma de una dispersión acuosa de un contenido de sólidos del 40% y de un tamaño medio de partículas de 20 micras y de un tamaño máximo de partículas de 25 micras. El papel recubierto resultante presentó superioridad de resistencia a la presión, de resistencia a la abrasión, de poder de resolución, de facilidad de girar las páginas y de otras propiedades. - - - - -
- 5.
- 10.

Ejemplo 4

- Se repitió el proceso como en el ejemplo 3 excepto que se utilizó un copolímero en dispersión de una composición monomérica de metilmetacrilato:isobutilmetacrilato al 2:8, de tamaño medio de partículas de 25 micras y tamaño máximo de partículas de 30 micras. - - - - -
- 15.

Ejemplo 5

- Se repitió el ejemplo 1 excepto que se añadió al líquido de las cápsulas 11,0 partes de un polvo de celulosa, KC borra W-200 (fabricado por Kokusaku Pulp Industry Co., Ltd.). El papel recubierto resultante tenía una excelente resistencia a la abrasión. - - - - -
- 20.



Aplicación a la preparación de microcápsulas por el método de polimerización:

Ejemplo 6

5. 100 partes de goma arábica, 5 partes de aceite rojo de Turquía y 500 partes de agua se mezclaron conjuntamente con agitación para formar una solución. Se añadieron 100 partes de aceite C como en el ejemplo 1 con 20 partes de una resina poliéster no saturada y, después de calentamiento para formar una solución, la solución resultante se añadió gota a gota al sistema de goma arábica-aceite rojo de
10. Turquía-agua como se ha mencionado anteriormente, con agitación, para la emulsificación en partículas de aceite de un tamaño medio de partículas de 2 micras. Mientras la temperatura de la emulsión se mantenía a 70°C, se añadieron,
15. con agitación, 10 partes de una solución de persulfato potásico al 10%, y la agitación se prosiguió durante 2 horas para efectuar la formación de una piel polimérica sobre la superficie de las partículas de aceite y, por ello, obtener la preparación de las microcápsulas de los mismos tama-
20. ños con las partículas de aceite. - - - - -

Ejemplo 7

25. Se añadieron gradualmente 85 partes de un polimetilmetacrilato de un grado de polimerización de 1.000 en una solución al 35% en cloruro de metileno, con agitación a una solución acuosa compuesta por 100 partes de agua, 7 partes



de gelatina y 0,4 partes de nonilbencensulfonato de sodio. Después de acabada la adición gota a gota de la solución, el líquido se mantuvo a una temperatura de 70°C para la evaporación del solvente. Así, se obtuvo una resina granular de un tamaño medio de partícula de 5 micras. Se añadieron 10 partes de la resina esférica y se dispersaron cuidadosamente en 50 partes de dicho líquido de las microcápsulas y el líquido resultante se aplicó con un régimen de 7 g/cm<sup>2</sup> sobre una superficie de un papel de base. El papel recubierto resultante presentó excelentes cualidades de resistencia a la presión, de resistencia a la abrasión, y otras. - - - -

Ejemplo 8

Se repitió el ejemplo 7 excepto que se utilizó, para la preparación de la resina granular como en el ejemplo 7, un copolímero de metilmetacrilato y butilmetacrilato en la proporción de monómeros de 4:1. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento para mejorar las características de los papeles copiadorens sensibles a la presión, y más particularmente para el refuerzo de microcápsulas utilizadas en dichos papeles conteniendo dichas microcápsulas un compues-



to orgánico incoloro y adsorbible capaz de formar un tinte de color en contacto con un material adsorbente receptor de electrones como una dispersión en un aceite inmiscible en agua, caracterizado porque comprende incorporar un polímero resinoso granular en un líquido de recubrimiento que contiene las microcápsulas antes de recubrir con el líquido un soporte de papel para preparar un papel copiator sensible a la presión. - - - - -

5.

10.

15.

20.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero resinoso granular se elige del grupo compuesto por homopolímeros y copolímeros de monómeros de vinilo débilmente solubles o insolubles en agua. - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho monómero se elige del grupo compuesto por acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metilmetacrilato, etilmetacrilato, propilmetacrilato, butilmetacrilato, amilmetacrilato, octilmetacrilato, metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, butilacrilato, amilacrilato, octilacrilato, estireno, alfa-metilestireno, vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutilato, etilviniléter, propilviniléter, butilviniléter, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero resinoso granular se elige del grupo compuesto por homopolímeros y copolímeros de monómeros diénicos débilmente solubles o insolubles en agua. - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracteri-



zado porque dicho monómero se elige del grupo compuesto por butadieno, isopreno y cloropreno. - - - - -

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero resinoso granular se elige del grupo compuesto por homopolímeros y copolímeros de monómeros olefínicos débilmente solubles o insolubles en agua. -

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho polímero resinoso granular se elige del grupo compuesto por etileno, propileno, buteno-1 e isobut<sup>il</sup>eno. - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el diámetro de dichas microcápsulas es de 5 a 80 micras. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de dicho polímero es de 1/4 a 1/3 en peso basado en el contenido de sólidos de las microcápsulas. - - - - -

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero tiene un punto de reblandecimiento de 50°C a 200°C. - - - - -

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho líquido que contiene las microcápsulas se produce por medio de coaservación. - - - - -

25. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho líquido que contiene las microcápsulas



se produce por medio de polimerización. - - - - -

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la provisión de un papel copiadador sensible a la presión que comprende un papel de base que tiene dispuesto sobre el mismo un polímero resinoso granular y microcápsulas que contienen un compuesto adsorbible, incoloro y orgánico capaz de formar un tinte de color en contacto con un material adsorbente receptor de electrones como dispersión en un aceite inmisible en agua, y un papel de base que está recubierto por el material adsorbente receptor de electrones y por un aglomerante. - - - - -

5.

10.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la provisión de un papel copiadador sensible a la presión que comprende un papel de base que tiene dispuesto sobre el mismo un polímero resinoso granular, microcápsulas que contienen un compuesto orgánico adsorbible e incoloro capaz de formar un tinte de color en contacto con un material adsorbente receptor de electrones como dispersión en un aceite inmisible en agua, un aglomerante y el material adsorbente receptor de electrones. - - - - -

15.

20.

15.- "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS DE LOS PAPELES COPIADORES SENSIBLES A LA PRESION". - - - -

25. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecinueve hojas, foliadas y



mecanografiadas por una sola de sus caras. - - - - -

BARCELONA, 26 OCT. 1968

P. A. M. CURELL SUÑOL