

369/12

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B-41</u>
SUBCLASE <u>C</u>



1939

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años se solicita, para España y sus Provincias de Ultramar, a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY de nacionalidad estadounidense, domiciliada en Dayton(Ohio)Estados Unidos: por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE HOJA PORTADORA DE MICROCAPSULAS IMPERMEABLES A BASE DE MATERIAL HIDROFOBO".

Memoria Descriptiva

El presente invento se refiere a material de impresión sensible a la presión, y, más concretamente, a una hoja de marcado, como decimos, sensible a la presión, del tipo "completa" o "autógena", la cual contiene en su estructura capsulas diminutas, rompibles bajo la acción de una presión.

5



Los materiales de marcado sensibles a la presión de tipo autógeno son aquellos en los cuales, al serle aplicada una presión como por ejemplo, escritura normal o a máquina, en una hoja ordinaria de papel, sobre la cual se pone el citado material de impresión, dan lugar a una marca coloreada, correspondiente al lugar donde se ha aplicado la presión. Son conocidos algunos tipos de estas hojas, entre los que se hallan aquellos en que una hoja está impregnada de diminutas cápsulas rompibles a la presión, que contienen una solución de una sustancia formadora de color. Estas cápsulas se hallan pegadas sobre la superficie de la hoja, revestidas cada una individualmente con una sustancia pulverizada de carácter ácido, que reacciona con el formador de color, dando lugar a la marca coloreada, al ser rotas las cápsulas por la presión. Otros tipos son también aquellos en que las cápsulas contenedoras de la solución formadora de color, están también revistiendo una hoja de papel, pero interdispersas con partículas del reactivo ácido. Asimismo, en otros tipos, la sustancia formadora de color y el reactivo ácido se hallan ámbos, sobre la hoja, en forma sólida, y las cápsulas contienen un disolvente que es liberado al romperse aquellas,



disolviendo a las sustancias reaccionantes y dando lugar, por tanto, a la marca coloreada.

Muchas de las técnicas que utilizan sustancias formadoras de color utilizaban arcillas ácidas, tales como atapulguita, pero posteriores investigaciones mostraron que ciertas sustancias ácidas, como resinas fenólicas, producían mejores resultados, debido en parte, a su solubilidad de compuestos orgánicos. La reacción cromógena o formadora de color se mejora, al parecer, cuando la sustancia cromógena y el reactivo ácido puedan ponerse en contacto con una solución y, de acuerdo con esto, se han producido diversas hojas antógenas que hacen uso de este descubrimiento, sustituyendo la sustancia polímera fenólica por atapulguita u otras arcillas de inventos anteriores o bien añadiendo dicha sustancia polímera a las citadas arcillas.

Los disolventes para las sustancias cromógenas y de los polímeros fenólicos con los que aquellas reaccionan son generalmente líquidos orgánicos no polares, y es normal encapsularlos en pequeñas cápsulas rompibles a la presión cuyas paredes son de material polímero hidrófilo. En la fabricación de estas cáps-



sulas de solución no polar a encapsular se dispersa previamente en forma de gotitas en una solución acuosa de la sustancia hidrófila, que se deposita alrededor de las gotitas, envolviéndolas y formando las cápsulas. Esto se logra mediante conocidas técnicas de separación líquido-líquido.

50

Una desventaja de material autógeno de marcado que contiene estas cápsulas es que, en condiciones húmedas la pared de la cápsula, hidrófila, tiende a absorber la humedad hinchándose y aumentando la permeabilidad ante el contenido. De esta forma puede tener lugar una lenta filtración del contenido de la cápsula a través de las paredes, dando lugar a una prematura formación de color en el material autógeno de impresión.

55

El material del presente invento contiene encapsuladas separadamente la sustancia cromógena y la ácida, estando ambas en solución en gotitas de líquido, que forman el núcleo de los dos tipos distintos de micro-cápsulas, unas que contienen la sustancia ácida y otras las cromógenas, ambas soluciones se mezclan, bajo la presión, para dar lugar a la marca coloreada, al romperse las cápsulas, debido a la reacción, en la que aparece un compuesto coloreado.

60

65



Una gran ventaja de este tipo de marcado, mediante dos tipos distintos de cápsulas es su considerable resistencia ante presiones accidentales, como durante el manejo y almacenamiento, que dan lugar a marcas indeseables. Esta resistencia se debe a que al menos, para producir una marca, es necesario romper dos cápsulas, mientras que en inventos anteriores bastaba con romper una para producir la marca.

Una dificultad fundamental en la fabricación de hojas de marcado antígenas que contienen las dos sustancias reactivas encapsuladas, se debe a que los reactantes estando en una solución móvil tiende a rezumar a través de las paredes de la cápsula cuando el material hidrófilo de la misma, se hincha por el agua absorbida. Así pues, cuando los dos tipos de cápsulas se mezclan en una pasta acuosa para ser pegados a incorporados a una hoja o tejido, como papel, los reactantes tienden a salir de las cápsulas a reaccionar, produciendo un coloración que perjudica seriamente el aspecto de la hoja de marcado terminada.

Este efecto puede reducirse en una gran parte mediante la preparación de distintas pastas acuosas con los dos tipos de cápsulas, una tras otra sobre el papel en distintas capas. Aún



así, este revestimiento da lugar a menudo a color prematuro, entre la aplicación de la última capa de cápsulas y el secado total de la hoja.

90 Teóricamente, las cápsulas deberían ser lo suficientemente resistentes a la pérdida de contenido por difusión acuosa para permitir la mezcla de los dos tipos de cápsulas en la pasta acuosa, su aplicación posterior, en una sola operación y secado, sin que se forme color prematuro.

95 Este problema es superado en el presente invento mediante el uso de un tratamiento especial que hace los paredes de las cápsulas resistentes a hincharse en medio acuosa húmedo.

Así pues, de acuerdo con el invento, se propone un material de impresión sensible a la presión, que consta de una hoja portadora de microcápsulas rompibles de dos clases, ambas con paredes compuestas al menos en parte por material polímero hidrófilo, un tipo de cápsulas contienen la sustancia cromógena, y el otro tipo el reactivo ácido, teniendo entre los intersticios de la pared de la cápsula material hidrófobo polímero, producido por una reacción de polimerización por

100

105



condensación. Cuando ambos contenidos se ponen en contacto por rotura de las cápsulas se obtienen el calor.

En la figura 1, se puede ver una acción de la hoja de marcado antígena, de acuerdo con el invento, impregnada por las cápsulas distintas, con las indicaciones al efecto.

110

A.- Solución de material cromógeno.

B.- Solución de reactivo ácido.

C.- Paredes de cápsulas de polímero hidrófilo.

D.- Paredes de cápsulas de polímero hidrófilo

115

con el polímero de condensato hidrófobo citado.

No se ha intentado realizar el dibujo a escala, ya que el tamaño de las cápsulas y el espesor de la hoja base pueden variar extensamente. Generalmente, el espesor de la hoja base, que puede ser papel suele ser a menudo al diámetro medio de las cápsulas. El espesor utilizado en la práctica suele ser algo menor. El diámetro de las cápsulas ha de ser preferentemente de 1 a 25 micrones.

120

Las cápsulas deben estar interdispersas en la hoja de la forma indicada, aunque un orden rigurosamente alterno de ambos tipos no es esencial. En la práctica, las cápsulas están distribui

125



das sobre la superficie de forma aleatoria. Es suficiente una sola capa, como se indica, para proporcionar la marca deseada, asimismo, aunque el espesor sea de algunas cápsulas en determinadas partes, el resultado es igual.

130 Las cápsulas son sustancia cromógena tienen preferentemente paredes de sustancia polímera hidrófila, como gelatina o complejo de gelatina-goma arábiga. La fabricación de estos es técnica conocida. Las cápsulas con reactivo ácido tienen preferentemente paredes de sustancia polímera hidrófila, que

135 ha sido tratada para introducir en ella material polímero hidrófobo, producido por una reacción de polimerización por condensación. El método preferido para tratar la sustancia hidrófila consiste básicamente en llevar a cabo la infusión de su reactante de la polimerización, preferiblemente un fenol, tal

140 como el resorcinol, en la sustancia hidrófila, que se halla hinchada por el agua. A continuación se infunde el segundo reactante, preferiblemente un aldehído, tal como el formaldehído, que condensa con el primer reactante en el interior de los poros de la sustancia hidrófila para formar el polímero de condensato hidrófobo. De todas formas, cualquier método de preparación

145



de cápsulas o tratamiento se puede utilizar, con tal de que introduzca o incorpore material polímero hidrófobo en el interior de la sustancia hidrófila proporcionando la impermeabilidad necesaria a las cápsulas.

150 El material hidrófilo preferido para las cápsulas que contienen el reactivo ácido es alcohol polivinílico, pero se puede utilizar otras sustancias, entre las que se hallan gelatina y complejo de gelatina-goma arábiga, sobradamente conocidos. La fabricación de este tipo de cápsulas es técnica bien conocida.

155

Los dos tipos de cápsulas, pueden ser incorporados o aplicados en la hoja mediante técnicas adecuadas cuales quiera que proporcionen una distribución uniformes de las cápsulas y una marca satisfactoria en el momento del uso. Los métodos de aplicación preferidos utilizan una pasta acuosa con los dos tipos de cápsulas. Esta se puede aplicar sobre la hoja base y secar, o bien añadirse a la pasta o tejido de fibras húmedas en el extremo número de una máquina de papel, si se desea incorporar las cápsulas a la estructura fibrosa de la hoja.

160

165 Las sustancias de relleno, recubrimientos adicionales y



270 otros aditivos conocidos en esta técnica se pueden usar, siempre que no afecten a la reacción cromógena, Pueden estar también presentes en la pasta acuosa otras cápsulas y/o sobre o en el interior del material de marcado. Estas pueden contener reactivos cromógenos o ácidos adicionales, u otro tipo de aditivos.

175 La descripción de ejemplos específicos de cápsulas con una sola sustancia cromógena no excluye y por supuesto, el uso de una mezcla de tales sustancias en una sola cápsula. Igualmente sucede con el reactivo ácido, pudiéndose usar una mezcla de ellos en cada cápsula.

180 Hay muchas sustancias cromógenas activables por ácidos adecuados para el material de marcado del presente invento. Ejemplos de ellos son, entre otras las bis-(p-amincaril)-ftalidas; leucauramidas, acil auraminas, arilcetonas: α, β , insaturadas, colorantes monozoicos basicos, Lacteman de Rodamina B, como las lactamas de E-(p-nitrofnil) Rodemina B, poliaril carbinoles amino sustituidos y 8' -metoxibenzoido-lino espiropiramos, entre los cuales son preferidos lactona de violeta cristal, lactona de verde malaquita, lactomas de Rodemina B, y varios compuestos de indolino espiropirano, sobradamente conocidos en esta técnica.

185



Se puede asimismo utilizar en el presente invento cualquier sustancia ácida tipo soluble, no volátil, las sustancias preferidas son, entre otros, polímeros fenólicos tales como polímeros liposolubles de fenol-aldehído y de fenol-acetileno.

190 También son útiles los copolímeros, parcial o totalmente hidrolizados de poli(estireno-anhidrido maleico). Las sustancias fenólicas son preferidas por dar lugar a una coloración rápida y persistente, tras la reacción con una sustancia cromógena como la conocida lactona de violeta cristal. Cuando está disuelta en

195 bifenilo clorado, se pone en contacto con una arcilla ácida, como la atapulguita, se produce una rápida coloración, pero este color desaparece lentamente. La atapulguita es sustancia muy usada en estas técnicas. Esto se corrige en algunos materiales de

200 marcado, como el papel de N.C.R. (Marca Registrada), mediante la adición de una segunda sustancia cromógena, como azul de benzoil leucometileno, que poco a poco produce un color permanente en presencia de la atapulguita, luz y aire. En la aplicación concreta del presente invento, en el que se utiliza un polímero fenólico reactivo ácido, no es necesaria la adición de la segunda

205 sustancia cromógena, porque se produce rápidamente color intenso



y persistente al romperse las cápsulas.

Los polímeros de condensato introducidos en el material hidrófilo de las cápsulas portadoras del ácido pueden ser de cualquier tipo que comunique impermeabilidad ante el agua a las cápsulas, también se pueden usar gran variedad de sustancias fenólicas y aldehidos, para formar los condensatos fenol-aldehido. Se cita una serie de sustancias adecuadas y entre las fenolicas están el resorcionol, hidroquinona, catecol floroglucinol piro galol, guayacol y 4*4 isopropiliden difenol (bifenol A). De estas el resorcionol es la preferida, debido a su solubilidad en disolventes acuosas, siendo facilmente absorbido por muchas sustancias hidrofílas polímeras formadoras de película, reaccionando rápidamente con aldehidos a temperaturas ambientes para dar una resina hidrófobo. Como ejemplos de aldehidos se pueden citar el formal-dehido, glixal, furfural y glutaraldehido. Las sustancias que forman las paredes de las cápsulas contenedoras de material cromógeno pueden estar formadas por compuestos hidrófilos conocidos, como la gelatina o complejo de gelatina-goma arábica, junto con pequeñas cantidades de material como copolímero de poli-(etileno-anhídrido maleico) y copolímero de poli-



(metil vinil-esteranhidro malcico), que facilitan la producción de las cápsulas y los comunican resistencia. Esta cápsula se puede endurecer, como normalmente se hace, tratando-las con formaldehido, glutaraldehido u otros aldehidos comunmente utilizados para endurecer la gelatina u otros materiales menos comunes como sales de metales, como las de uranio y vanadio solubles en agua.

En el presente invento, el papel es el mejor material para sustrato, aunque las cápsulas se pueden aplicar perfectamente a otros materiales, como tejido, madera, cuero, metal y películas de polímero.

En los ejemplos que siguen, se describen algunas aplicaciones concretas del presente invento.

E J E M P L O I

De la forma que a continuación se expone, que es una ligera modificación de la aplicación concreta más preferida citada anteriormente, se prepararon cápsulas de alcohol polivinilico, conteniendo una solución de polímero fenólico en un disolvente orgánico y teniendo condensato de polímero fenol-aldehido en las paredes. Este método es más conveniente para los propósitos del



invento, aunque se producen cápsulas similares a las del método original, éstas pueden ser igualmente utilizadas para el presente invento.

Se colocaron 50 mililitros de solución al 10%, en peso,
250 de una resina de parafenil-fenol-formaldehído en tetracloroeti
leno en una mezclador Waring Blendor de capacidad aproximada
de un litro. También se introdujeron 160 mililitros de solución
acuosa al 5% de alcohol polivinílico, que se prepare como sigue
se disolvieron en agua hasta obtener un volumen de 160ml. de so
255 lución, 1,6 gr. de alcohol polivinílico de peso molecular apro-
ximado 86,000 (con una viscosidad de 28 a 32 centipoises en so-
lución acuosa al 4% a 20°C y estando hidrolizado entre el 99% y
100%) y 6,4 gr. de alcohol polivinílico de F.M. aproximado
125.000 (con viscosidad de 25 a 35cp. en solución acuosa al 4%
260 a 20°C y con un 87-89% hidrolizado. El mezclador funcionó duran-
te unos 10 minutos hasta producir partículas dispersas de la so-
lución de p-fenil fenol-formaldehído, con un diámetro de 5 a 15
micrones. El contenido del mezclador se llevo a continuación a un
recipiente de unos 1.500 ml. provisto de agitador y calefacción.
265 Se inició la agitación para mantener la dispersión, y el mezcla-



270 dor se lavo con 400 ml. de agua templada (55°C) este agua se
añadió también al recipiente. Se añadieron a la dispersión
200 ml. de solución acuosa de resorcinol al 5% manteniendose
la agitación y refrigeración hasta que la temperatura de la
mezcla alcanzo 15°C, la cual se mantuvo durante 30 minutos. A
275 continuación y bajo continua agitación y posterior refrigera-
ción, se añadieron gota a gota a la dispersión, 100 ml. de so-
lución acuosa al 3% de sulfato sódico, seguidos de 30 ml. de
solución acuosa al 10% de urea, que actua como agente antiaglo-
275 merante, lográndose la formación de cápsulas envolviendo las
gotas dispersas de forma generalmente conocida en esta técnica

A esta dispersión de cápsulas se le añadieron 60 ml. de
solución de formaldehido al 37% seguidos de solución acuosa
al 10% de ácido sulfúrico hasta ajustar el pH a menos de 2, a
280 fin de promover una reacción de condensación entre el resorci-
nol y formaldehido. Se continua la agitación, durante 14 a 16
horas, sin enfriar, elevandose gradualmente la temperatura du-
rante este tiempo hasta una temperatura ambiente de unos 25°C.

285 Las cápsulas producidas mediante este método se pueden
utilizar sin aislarlas del medio acuoso en que se han obtenido



en cuyo caso conviene neutralizar la dispersión añadiendo solución acuosa de álcali, como hidróxido sólido. También se pueden separar las cápsulas por filtración ó decantación, lavadas con agua adicional y secadas, si se quiere, extendiéndolas sobre una superficie absorbente a temperaturas y humedad ambiente. Las cápsulas, bien secas o ligeramente húmedas, pueden ser de nuevo suspendidas en agua de 5 a 20 partes de agua por una de cápsulas en peso, siendo ésta una concentración eficaz de la masa pastosa que se forma.

295 se puede omitir la adición de goma arábiga anteriormente citada. Tal adición produce una separación más completa y mejor deposición del complejo alcohol polivinílico-rescreinol. En estas condiciones muy poca goma arábiga aparece incorporada al material de las cápsulas.

300 La solución acuosa de resorcionol puede contener también un 0.1% en peso de ácido gálico. Esta adición no es esencial, pero parece contribuir a una mayor resistencia de las paredes de las cápsulas.

305 Para la encapsulación de la sustancia cromógena, se tomaron 105 gr. de solución al 1,5% de lactona de violeta-cristal en una



mezcla disolvente consistente en dos partes, en peso, de bifenilo clorado y una parte de hidrocarburo con un corte de destilación entre 370 y 500°F. Esto se emulsionó a 45°C en un Waring Blonder con 68 gramos de solución acuosa de gelatina

310 de piel de cerdo al 11% con un punto iscoléctrico de un pH 9 en 37,3 gramos de agua. Resultó una emulsión de gotas de aceite de 2 a 5 micrones de diámetro. La emulsión fue añadida, con continua agitación a una solución templada (55°C) consistente en 6 gramos de solución acuosa al 5% de poli(motil vinilo eter-

315 anhídrido maleico) copolímero con una viscosidad específica (1 gramo de copolímero en 100 ml. de butanona a 25°C) de 0,9 a 1,0 poiso; 45,5 gramos de solución acuosa al 11% de goma arábiga y 325,5 de agua. El pH del sistema se ajusto hasta 9 con solución acuosa de hidroxido sódico, y con la temperatura de

320 la solución a 55°C, el pH fue rebajado poco a poco, hasta 4,5 mediante adición, gota a gota, de 6,75 ml. de solución acuosa de ácido acético al 14% lográndose la separación y precipitación de un coarcevato de material formador de película en forma de cápsulas líquidas redondeando las gotas emulsionadas. Pa-

325 ra solidificar o gelificar este complejo de gelatina-goma ará-



biga, la mezcla fue enfriada en baño de hielo, con agitación continua, hasta 10°C. Después para endurecer las cápsulas, se añadieron 3,75 ml. de solución acuosa de gentaldehído al 25% seguida 30 minutos después, de la adición de 70 ml. de solución acuosa al 5% de poli(vinil metil éter-anhídrido) copolímero para evitar la aglomeración de las cápsulas, y hora después de la adición de solución acuosa al 20% de carbonato sólido y la suficiente cantidad de esta solución para ajustar el pH del sistema a 10. Se agitó durante toda estas operaciones y durante las 16 a 18 horas siguientes, permitiéndose que la temperatura se elevara durante el último período desde 10°C hasta temperatura ambiente.

La mezcla pastosa de cápsulas resultante se puede utilizar tal como está, o bien se puede separar las cápsulas por filtración, lavadas con agua en el filtro y secadas o usadas ligeramente húmedas, como se desee.

Las cápsulas preparadas fueron mezcladas todas en forma de pasta acuosa en la que el contenido de cápsulas era un 20% en peso. Esta concentración se puede variar desde un 10% a un 30% en peso. Igualmente se puede variar ampliamente la propor



4.11

ción preferida es de 1:1, como la de este ejemplo. El pH de la pasta acuosa se ajusta hasta 7 mediante adición de solución de hidróxido sódico, y la pasta fue aplicada a papel con un rodillo Meyer, **secada**, dando un peso en seco del papel de unas 5 libras por 50 hojas de dimensiones 25.38 pulgadas. La presión sobre la cara impregnada daba lugar a una marca azul, correspondiente al modelo o tipo de imprenta aplicado al papel. El trazado era firme y nitido, manteniéndose su intensidad al interponerse varias hojas de papel normal entre el tipo de impresión y el papel en cuestión.

Una muestra de pasta se almacena y guarda durante 8 horas, no mostrando coloración alguna. De esta forma puede apreciarse la calidad comercial del presente invento en cuanto a estabilidad.

E J E M P L O II

Se preparó pasta acuosa conteniendo un 20% en peso de mezcla 1:1 de las cápsulas del ejemplo I. conteniendo reactivo ácido unas y lactonas de violeta cristal otra. Se prepararon de la forma siguientes:

La sustancia inmisible con agua del interior de las cáps-



370 sulas se preparó calentando 152 gramos de bifenilo-cloruro como disolvente y 1,6 gramos de etil celulosa (con un contenido de etóxilo de 47,5% en peso y una viscosidad de 4 cp. al estar dispersas, seca con concentración de un 5% en peso de una mezcla de 80% tolueno y 20% etanol a 25°C), hasta 105°C y cuando la mezcla se había enfriado hasta 90-95°C se disolvieron en ella 5 gramos de lactona violeta cristal. Se separó esta mezcla, guardándola hasta su uso en la siguiente etapa, en la que se tenía, en un recipiente aparte, una dispersión de 40

375 gramos de gelatina de piel de cerdo, con punto iso-eléctrico a un pH de 8, en 320 gramos de agua. A esto se añadió 25 gramos de solución acuosa de copolímero poli(metil-venil éter-anhidrido maleico) al 2% y tras ajustar la temperatura de esta solución hasta 60°C, se añadió la solución anteriormente preparada, ajustándose el pH hasta 7 y agitando la mezcla hasta

380 producir gotitas dispersadas de 1 a 2 micrones de diámetro. Tras esto el pH fue elevado hasta 9 y se añadió bajo continua agitación y calefacción una solución de 26 gramos de goma arábiga en 212 gramos de agua, manteniéndose el pH en 9 durante la adición

385 A continuación se añadieron 1.740 gramos de agua, manteniéndose



la dispersión a 60°C., lográndose la coacervación o precipitación del empleo mediante adición de ácido acético durante 10 minutos hasta un pH de 4,5. A medida que el pH del sistema se rebaja, las partículas del complejo se formaban y se depositaban alrededor de las gotitas de líquido de la fase interna de las cápsulas, formándose éstas en disposiciones arracuinadas. Tras continuo rebajar el pH, estas unidades se revistieron individualmente con una capa de coacervato complejo. Agitándose continuamente el sistema se enfrió rápidamente en unos 30 minutos hasta 10 ó 15°C, gelificándose el complejo de coacervato depositado. Se continuó agitándose a esta temperatura durante 30 minutos hasta que se depositó totalmente el complejo de coacervato. A fin de endurecer las paredes de las cápsulas, se añadieron 20 gramos de solución acuosa de glutaraldehído al 25% en peso, agitándose durante varias horas.

Se preparó una pasta para aplicar, de acuerdo con la formulación siguientes:

- 200 gramos de solución acuosa anteriormente preparada.
- 25 gramos de solución acuosa de almidón al 20%
- 20 gramos de fibra corta de alfa celulosa.



-7,5 gramos de talco.

-5,0 gramos de gel de silíco altamente prosco, con partículas de tamaño 2-3 micrones.

410 Esta mezcla fue agitada en un Warning Blendor, a baja velocidad, durante 5 minutos, en los cuales la mezcla toma un color azul pálido. Se recubrió una hoja de papel con esta mezcla mediante un rodillo Meyer, estando blanca en estado seco. El revestimiento seco tenía un peso de 4,5 libras por 500 hojas de tamaño previamente especificado. El papel revestido mostró un excelente comportamiento como material de marcado autógeno.

415 La pasta anterior era bastante azulada después de una hora, pero el papel blanco revestido entonces con 4,7 libras de mezcla seca por resina aparecía prácticamente blanco, y el revestido con 7,0 libras por resina era ligeramente azul. La ligera aparición de color en este Ejemplo se debe al contacto de la lastona violeta cristal, con el medio vehículo del proceso fuertemente ácido, y no a la reacción de la misma con la sustancia ácida encapsulada. Si se necesita más tiempo antes de que la pasta empiece a tomar color, el pH debe ajustarse a 7,

420

425



como en el Ejemplo 1:

E J E M P L O III

Se hizo una pasta acuosa con un 20% de mezcla 1:1 de las capsulas conteniendo ácido del Ejemplo I, y cápsulas con lactona violeta cristal, teniendo paredes de gelatina-goma arábica endurecidas con glutaraldehido y nitrato de uranilo. Su preparación fue como sigue:

Un recipiente Waring Blendor de unos 2 litros de capacidad se introdujeron 160 ml. de solución al 2% de lactona violeta cristal en bifenilo colorado y 180 ml. de solución acuosa de gelatina al 11%. La solución no acuosa se disperso de la fase acuosa agitando a baja velocidad durante 8 minutos, y el pH de la dispersión se ajusto, a 9 antes de añadir 120 ml. de solución acuosa de goma arábica al 11%, 60 ml. de solución acuosa de poli(metilvinil éter-anhidrido maleico) al 1% y 800 ml. de agua con agitación continua. Se ajusto de nuevo el pH a 9 y la temperatura subio hasta 50°C., Se rebajo el pH hasta un 4,6 precipitándose el conservato alrededor de las gotas dispersas. La mezcla se enfrio hasta 10°C, para gelificar las paredes de las cápsulas, añadiendose a continuación 10. ml. de



solución acuosa de glutaraldehído al 25% con agitación continua seguida una hora más tarde de adición de 400 ml. de solución acuosa de nitrato de uranilo al 2%. El PH de ésta había sido previamente ajustado a 4,5 con hidróxido amónico antes de la adición.

La pasta acuosa de estas cápsulas, con las cápsulas contenedoras del ácido, del Ejemplo I, era similar en estabilidad a la pasta del Ejemplo II.

E J E M P L O I V

Las cápsulas contenedoras de ácido, se hicieron según el Ejemplo I excepto que se utilizó tolueno como disolvente de la resina de p-fenilfenol-formaldehído en lugar del tetracloro etileno de dicho ejemplo. Cuando estas cápsulas se utilizaron en lugar de las cápsulas contenedoras de ácido del Ejemplo I, aplicando a papel como en el Ejemplo II, el papel revestido tenía un comportamiento mucho más satisfactorio que el del ejemplo II, producía marcas de mayor intensidad al ser utilizado como material antígeno de impresión.

N O T A

La Patente de Invención que por veinte años se solicita, deberá recaer sobre las siguientes:



REIVINDICACIONES

19.-"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE HOJA PORTADORA DE

MICROCAPSULAS IMPERMEABLES A BASE DE MATERIAL HIDROFOBO;" sen

sible a la presión consistente en una hoja portadora de mi-

470 cro-cápsulas de dos tipos, rompibles a la presión, teniendo

ambos tipos de cápsulas paredes compuestas al menos en parte

por material polímero hidrófilo, y conteniendo uno de los ti-

pos de cápsulas una solución de sustancia cromógena, mientras

que el segundo tipo de cápsulas contiene una solución de sus-

475 tancia ácida, y entre los intersticios de las paredes, mate-

rial polímero hidrofobo, produciendo mediante una reacción

de polimerización por condensación, de tal forma que al reac-

cionar el reactivo cromógeno y el ácido tiene lugar una col-

ración al entrar en contacto las soluciones de ambos, la sus-

480 tancia polímera citada es un condensato de fenol-aldehído.

20.-"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE HOJA PORTADORA DE

MICROCAPSULAS IMPERMEABLES A BASE DE MATERIAL HIDROFOBO;" sen

sible a la presión de acuerdo con la reivindicación primera,

consiste en que la citada sustancia ácida es un polímero fe-

485 nólico hiposoluble, el material hidrófilo de las paredes de



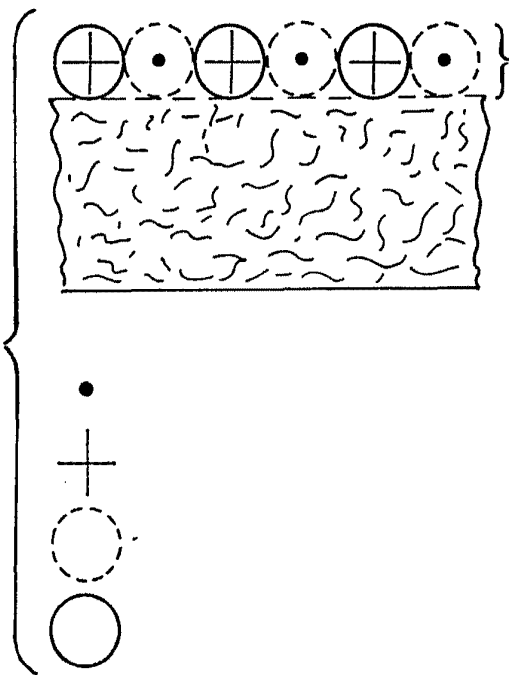
las cápsulas portadoras del ácido, es o contiene alcohol polivinílico y el citado condensato es un condensato de resorcionol-formaldehído.

490 3º.-"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE HOJA PORTADORA DE MICROCAPSULAS IMPERMEABLES A BASE DE MATERIAL HIDROFOBO!"

Tofo ello, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de 26 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, a la que se acompañan los dibujos que la ilustran. .

495

Madrid E, 4 JUL. 1962



Madrid, 14 de ...

[Handwritten signature]

ESCALA VARIABLE