

406138



P.- 51.873

Pos-28420 Mills

Int. Cl. <sup>2</sup> : B41M

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de MITSUBISHI PAPER MILLS, LTD.

entidad japonesa

con domicilio en 6-2, Marunouchi-2-chome, Chiyoda-ku,  
Tokyo, Japón

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN MATERIAL SENSIBLE  
A LA PRESION"

(Clase Internacional B41m)

3-9-74

406138



La presente invención se refiere a un papel para copias perfeccionado, no constituido por carbono.

Un papel para copias no constituido por carbono comprende generalmente un papel superior cuya cara posterior está recubierta con microcápsulas en las cuales está contenido un aceite en el que está disuelto un formador de color orgánico donante de electrones, p. ej., un colorante de trifenilmetano tal como lactona de cristal-violeta, un leuco-tinte tal como azul de benzoil-leucometileno, conforme al método de coacervación descrito en la Patente de los EE.UU. 2.800.457, un papel inferior cuya cara superior está recubierta con un ácido sólido tal como attapulgita, montmorillonita, bentonita, arcilla ácida japonesa, caolín o una resina fenólica soluble en aceite y al menos un papel intermedio, cuya cara superior está recubierta con un ácido sólido y cuya cara posterior está recubierta con microcápsulas. La cara recubierta del papel superior y la del papel inferior se dejan en contacto una con otra, o bien se intercalan entre ellas el papel o papeles intermedios, y se aplica la presión propia de la escritura a la cara de arriba del papel superior para producir una imagen coloreada correspondiente a la imagen de dicha presión aplicada sobre el papel inferior o el papel intermedio.

Uno de los requisitos importantes para tal papel para



mente gruesas. Por consiguiente, la cara recubierta del papel superior resulta muy áspera y es de calidad más deficiente que el papel inferior. Por otra parte, cuando se prepara un material de recubrimiento acuoso por mezcla de las microcápsulas con copos que incluyen tales partículas gruesas cuyo tamaño no es uniforme, la viscosidad del material de recubrimiento es alta y la fluidez de aquél resulta extremadamente perjudicada. Además, cuando se continúa la aplicación como recubrimiento de dicho material de recubrimien-  
5 to, la proporción de los copos en el material de recubrimiento aumenta con el transcurso del tiempo, y por tanto se alteran las características del papel superior (cantidad de material de recubrimiento aplicada, suavidad, etc.).  
10

En el caso del empleo de partículas de almidón, la clase de almidón se puede seleccionar adecuadamente y, además, como el tamaño de partícula es relativamente uniforme, la suavidad de la cara recubierta del papel superior se puede mejorar considerablemente. Adicionalmente, el material de recubrimiento acuoso preparado por mezcla de las partículas de almidón y las microcápsulas está considerablemente mejorado en estabilidad, y el grado de aumento de la viscosidad es bajo. No obstante, con el progreso de la aplicación como recubrimiento de dicho material de recubrimien-  
15 to, las composiciones de tal material de recubrimiento cambian debido a que el peso específico (aproximadamente  
20  
25

406138



copias no constituido por carbono es que no se produzca formación alguna de color o tizado en la superficie del papel intermedio o inferior en el estado superpuesto antes de su empleo. Si se produce el tizado antes del empleo, no solamente pierde su atractivo el papel para copias, sino que las partes escritas y sometidas a presión llegan a ser confusas y se ocasionan dificultades de tipo práctico. El mecanismo de la formación del tizado es como sigue: las microcápsulas (esferas finas de 3 a 20 $\mu$  de diámetro) que contienen aceite-colorante que están aplicadas a la superficie del papel tienden a romperse en parte incluso por una presión de escritura baja y, cuando se rompen las microcápsulas, los contenidos de las mismas se transfieren a la superficie del papel intermedio o inferior ocasionando la aparición de color.

Con objeto de impedir la rotura de las microcápsulas bajo una presión menor que la presión de escritura, se han propuesto métodos por los cuales las microcápsulas se mezclan con materiales algo mayores que dichas microcápsulas. Ejemplos de tales materiales son fibras de celulosa propuestas en la Patente de los EE.UU. 2.711.375 y partículas de almidón propuestas en la Patente Británica 1.232.347. Como fibras de celulosa (copos), se utiliza pasta de papel cortada mecánicamente y, por tanto, el tamaño de partícula no es uniforme, incluyéndose también partículas considerable-

406138



1,6) y el tamaño medio de partícula (aproximadamente  $30\mu$ ) de las partículas de almidón son considerablemente mayores que el peso específico (aproximadamente 1,0) y el tamaño de partícula (de 3 a  $20\mu$ ) de las microcápsulas. Es decir,  
5 que se produce acumulación de precipitado de las partículas de almidón en el material de recubrimiento o aumento de la proporción de las partículas de almidón en el material de recubrimiento, y por ello cambian las características del papel superior (cantidad de material de recubrimiento,  
10 suavidad, formación de color, tiznado, etc.).

En un intento para eliminar los defectos arriba mencionados, los autores de la presente invención han logrado éxito en la producción de un papel para copias que puede evitar la formación de tiznado y que está mejorado en lo  
15 que se refiere a suavidad y estabilidad del material de recubrimiento, y que no acusa precipitación alguna ni cambio alguno en su composición durante la aplicación como recubrimiento de dicho material de recubrimiento por incorporación de microesferas como agente de prevención de tiznado  
20 en lugar de dichas fibras de celulosa y partículas de almidón utilizadas convencionalmente.

La Fig. 1 muestra una sección transversal aproximada de una microcápsula; la Fig. 2 muestra una sección transversal aproximada de una microesfera expandida después de  
25 calentamiento; la Fig. 3 muestra una sección transversal



aproximada de un papel superior inmediatamente después de la aplicación como recubrimiento de un material de recubrimiento acuoso que contiene microcápsulas, microesferas, etc. a un soporte (antes del secado), y la Fig. 4 muestra una sección transversal aproximada de un papel superior en estado susceptible de ser utilizado como papel para copias no constituido por carbono después del secado.

El término "microesfera" utilizado en esta memoria significa, como se muestra en la Fig. 1, una pequeña esfera que comprende una pared 1 de copolímero cloruro de vinilideno-éster de ácido acrílico e hidrocarburo formador de espuma 2 contenido en su interior, que tiene un peso específico de aproximadamente 1,3 y un tamaño medio de partícula de aproximadamente  $5\mu$  y que se convierte en partículas de aproximadamente  $30\mu$  (de 10 a  $70\mu$ , preferiblemente de 20 a  $50\mu$ ) de tamaño medio de partícula por expansión de la pared 1 causada por la formación de espuma por el hidrocarburo a una temperatura de 90 a  $120^{\circ}\text{C}$  como se muestra en la Fig. 2. (A este respecto, véase microesfera XD 7059.1, de Dow Chemical Company).

Una cantidad adecuada de dichas microesferas se puede mezclar perfectamente con microcápsulas sin que se produzca sustancialmente precipitación alguna debido a que el tamaño de partícula de las microesferas es extremadamente más pequeño que el de las fibras de celulosa y las partí-

406138 - 6



culas de almidón, siendo aproximadamente comparable al de las microcápsulas y, además de ello, por el hecho de que las microesferas tienen un peso específico bajo. Además, la adición de sólo una pequeña cantidad de las microesferas puede ser suficiente para conseguir el propósito buscado. La proporción de mezclado de las microcápsulas a las microesferas es de 100:1-20%, preferiblemente de 100:2-10%.

Cuando se aplica tal líquido acuoso mezclado a un papel, la microesfera 1 se halla en el estado de esfera fina inmediatamente después de la aplicación del recubrimiento como se muestra en la Fig. 3. En la etapa de secado por calentamiento, se expande la microesfera y, como se muestra en la Fig. 4, la microesfera 1' pasa a ser mayor que la microcápsula 2'. Además, incluso después de la expansión, la microesfera mantiene su forma esférica y por consiguiente tiene una suavidad excelente.

El tamaño de la microesfera se puede ajustar opcionalmente controlando las condiciones de secado del material de recubrimiento tales como temperatura de calentamiento, tiempo de calentamiento, etc. Así pues, el empleo de las microesferas puede proporcionar características de papel superior de acuerdo con la finalidad de la aplicación cualquiera que sea el tamaño de partícula de las microcápsulas en comparación con las fibras de celulosa y las partículas de almidón cuyos forma y tamaño están fijados originalmente. Las mi-



croesferas utilizadas en la presente invención no están limitadas a microesferas de copolímero cloruro de vinilidenoéster de ácido acrílico de Dow Chemical Company, sino que se pueden utilizar cualesquiera microesferas que puedan formar espuma y expandirse por calentamiento.

Es evidente que dichas microesferas se pueden incorporar en la capa de microcápsulas sobre la cara posterior del papel intermedio para obtener los mismos efectos.

La presente invención se ilustrará mediante los ejemplos que siguen.

Ejemplo 1

Un aceite obtenido por disolución de 2 partes de Lactona de Cristal-Violeta y 1 parte de Azul de Benzoil Leuco Metileno en 100 partes de tripropilnaftaleno, se encapsuló por el método de coacervación descrito en la Patente de los EE.UU. 2.800.457. El tamaño medio de partícula de las microcápsulas así obtenidas fue de  $10\mu$ , y el contenido de materia sólida fue 18,0%.

Microcápsulas (cantidad neta)	100 partes
Microesfera XD 7059.1 (cantidad neta)	2 partes
MS-3800 (solución acuosa al 20% de almidón oxidado para Alimentos, tipo japonés) (Adhesivo)	50 partes

Se mezclaron los componentes arriba indicados y se agitaron en un depósito provisto de agitador.

406138



El material de recubrimiento acuoso obtenido (materia  
sólida 19%) que comprendía los componentes arriba indicados,  
se aplicó como recubrimiento en una cantidad neta de  $6 \text{ g/m}^2$   
sobre una cara de un papel base de  $40 \text{ g/m}^2$  con un aplicador  
5 de cuchillo de aire, y se secó en un secador de aire calien-  
te que tenía una temperatura interior de  $120^\circ\text{C}$ , para obtener  
un papel superior. Como resultado de esto, las microesferas  
se expandieron hasta un tamaño medio de partícula de  $40 \mu$   
(de  $20$  a  $60 \mu$ ). La suavidad de la cara del recubrimiento del  
10 papel superior así obtenido resultó excelente.

Dicho papel superior se superpuso a un papel infe-  
rior y se examinó el grado de tizado producido, encontrán-  
dose que la formación de tizado era muy pequeña. Se conti-  
nuó la aplicación del material de recubrimiento durante va-  
15 rias horas más, encontrándose que las composiciones del ma-  
terial de recubrimiento eran sustancialmente las mismas que  
al comienzo de la aplicación.

#### Ejemplo 2

Utilizando las microcápsulas del Ejemplo 1, se prepa-  
20 ró un material de recubrimiento que comprendía los siguien-  
tes componentes.

Microcápsulas (cantidad neta)	100 partes
Microesfera XD 7059.1 (cantidad neta)	5 partes
MS-3800 (solución acuosa al 20% de al- 25 midón oxidado para alimentos,	

406138



tipo japonés

80 partes

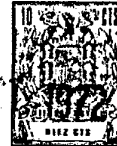
El líquido de recubrimiento así obtenido (19% de materia sólida) se aplicó en forma de capa en una cantidad neta de  $7 \text{ g/m}^2$  por una cara de un papel base de  $40 \text{ g/m}^2$  con un aplicador de cuchillo de aire, y se secó en un secador de aire caliente que se encontraba a una temperatura interna de  $100^{\circ}\text{C}$ , para obtener un papel superior. Las microesferas se expandieron a un tamaño de partícula medio de  $30\mu$  (de  $20$  a  $50\mu$ ). La suavidad de la superficie de recubrimiento del papel superior así obtenido era excelente. Dicho papel superior se superpuso a un papel inferior y se observó la formación de tizado, encontrándose que el tizado se producía con extremada dificultad. Se continuó la aplicación por espacio de varias horas más, encontrándose que las composiciones del material de recubrimiento eran prácticamente las mismas que al principio.

Ejemplo de Referencia 1

Utilizando las microcápsulas del Ejemplo 1, se preparó un material de recubrimiento que comprendía los siguientes componentes.

Microcápsulas (cantidad neta)	100 partes
Copo K.C. (polvos finos de pasta de papel fabricados por Kokusaku Pulp K.K., cantidad neta)	20 partes

406138 -600



MS-3800 (solución acuosa al 20%)

80 partes

El material de recubrimiento así obtenido se aplicó en forma de capa en una cantidad neta de  $9 \text{ g/m}^2$  por una cara de un papel base de  $40 \text{ g/m}^2$  con un aplicador de cuchillo de aire, y se secó en un secador de aire caliente a una temperatura interna de  $120^\circ\text{C}$  para obtener un papel superior. La suavidad de la superficie de recubrimiento del papel superior era muy deficiente. Dicho papel superior se superpuso a un papel inferior y se observó el grado de formación de tiznado, encontrándose que se formaba algo de tiznado. Después de una aplicación de varias horas, se examinaron las composiciones del material de recubrimiento, encontrándose que la proporción del Copo K.C. había aumentado y que se había incrementado también la viscosidad.

Ejemplo de Referencia 2

Se repitió el Ejemplo de Referencia 1, excepto que se emplearon 20 partes de harina de trigo (tamaño de partícula de 25 a  $35 \mu$ ) en sustitución del Copo K.C. para producir un papel superior. La suavidad de la superficie de recubrimiento de dicho papel superior era excelente. Se superpuso el papel superior sobre un papel inferior y se examinó el grado de formación de tiznado, encontrándose que el tiznado se producía con dificultad.

Después de la aplicación del material de recubrimiento durante varias horas, se examinaron las composiciones de

406138



dicho material de recubrimiento, encontrándose que la proporción de almidón de trigo aumentaba y que el almidón de trigo se depositaba en el fondo del material de recubrimiento, y que, asimismo, la viscosidad había aumentado en cierto grado. Los resultados de los Ejemplos 1 y 2 y de los Ejemplos de Referencia 1 y 2 se muestran en la Tabla siguiente.

2.10.72

- 12 -

406138



Tabla

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo de Referencia 1	Ejemplo de Referencia 2
Agente de pre- vención de tiznado	Microesfera XD 7059.1	Microesfera XD 7059.1	Copo KC W-200	Almidón de trigo
Cantidad del agente añadida basada en las microcapsulas	2 %	5 %	20 %	20 %
Suavidad del papel superior*	50 seg.	35 seg.	7 seg.	30 seg.
Tiznado causado por el papel su- perior	Escaso	Escaso	Grande (notable)	Escaso
Cambio en las composiciones del material de recubrimiento	Casi ninguno	Casi ninguno	Extremadamente grande (notable)	Grande (notable)

406138



Viscosidad inicial**	55 cp	55 cp	100 cp	65 cp
Viscosidad después de 3 horas de aplicación del recubrimiento	58 cp	56 cp	350 cp	90 cp
Aumento de viscosidad del material de recubrimiento**	+ 3 cp	+ 1 cp	+ 250 cp	+ 25 cp

\* Suavidad Bekk

\*\* La viscosidad se midió con el viscosímetro Brookfield.

2.10.72

406138

25 SET 1974



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Japón, el 30 de Agosto de 1.971, bajo el nº 66412/71, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

5

REIVINDICACIONES

10

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:

15

1ª.- Un procedimiento para preparar un material sensible a la presión destinado a escribir sobre el mismo, que tiene un recubrimiento de microcápsulas de diferente tamaño, conteniendo las cápsulas más pequeñas (cápsulas de color) el componente que forma el color e impidiendo las cápsulas mayores (cápsulas protectoras) la rotura prematura de las cápsulas más pequeñas, por recubrimiento del material con una composición de recubrimiento que contiene una mezcla de cápsulas de color y cápsulas protectoras y se

25

21-9-74

- 15 -



406138

25 SET 1974



5 cando subsiguientemente material recubierto, caracteri-  
zado por llevar a cabo el recubrimiento con una compo-  
sición de recubrimiento que contiene las cápsulas protec-  
toras susceptibles de expandirse por el calor que tie-  
nen aproximadamente el mismo tamaño que las cápsulas de  
color y expandir por calor las cápsulas protectoras has-  
ta el tamaño deseado dependiendo de la temperatura y du-  
ración del secado.

10 24.- Un procedimiento para preparar un  
material sensible a la presión.

Tal y como se ha descrito en la Memo-  
ria que antecede, representado en los dibujos que se  
acompañan y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de dieciseis ho-  
jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 SET. 1974

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por i carta

3-9-74  
VGD.

- 16 -



1275  
-600  
1972  
MILK 20

FIG. 1



FIG. 2

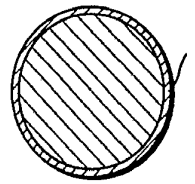


FIG. 3

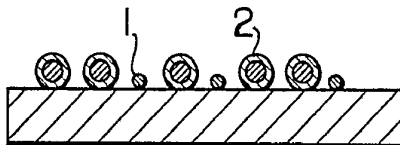
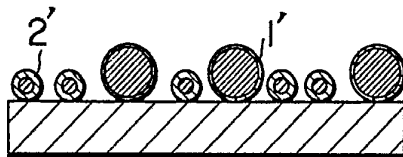


FIG. 4



Alberto de Elzaburu  
Per Rodas