



407671

Int. Cl. B41M

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de In-
vención que, por veinte años se solicita para España, a favor de
la firma FUJI PHOTO FILM CO., LTD., de nacionalidad jurídica ja-
ponesa, domiciliada en Kanagawa (Japón), 210, Nakanuma, Minami
Ashigara-Shi - - - - -

p o r

" MEJORAS EN LA FABRICACION DE UNA HOJA REGISTRADORA SENSIBLE A LA
PRESION "

El presente invento se refiere a mejoras en la fabricación
de hojas registradoras, sensibles a la presión.

Una hoja registradora sensible a la presión, capaz de regis-
trar sobre sí misma, por la aplicación de presión, comprendiendo
5 un material de base y (a) microcápsulas conteniendo aceite, te-
niendo disueltos entre ellos un formador de color y (b) un reve-
lador, estando, tanto (a), como (b) sobre la misma superficie del
material de base, se ha producido usando microcápsulas ordina-
rias, obtenidas, por ejemplo, por la coacervación compleja de ge-
10 latina y goma arábica. Sin embargo, ocurre notable niebla de co-

407671



lor sobre la superficie total de este papel registrador sensible a la presión utilizando microcápsulas, y el producto resultante tiene un aspecto pobre y es de bajo valor comercial. Con el fin de reducir la niebla de color, que ocurre con microcápsulas ordinarias, ha sido necesario, por ejemplo, procurar una capa protectora entre una capa de cápsula y una capa de un revelador o envolver las cápsulas ordinarias con otro revestimiento para formar microcápsulas con doble pared.

Microcápsulas, obtenidas por métodos normales, no pueden contener un formador de color de alta concentración, porque elevadas concentraciones de formador de color en las gotitas de aceite dan por resultado la exudación del formador de color saliendo de las cápsulas. Por lo tanto, una hoja registradora sensible a la presión, preparada usando, tales microcápsulas, no puede dar una alta densidad de color a la aplicación de presión de escritura.

El presente invento se refiere a una hoja registradora sensible a la presión teniendo niebla de color extremadamente reducida, que comprende un material de base y (1) gotitas de aceite conteniendo disuelto en las mismas un compuesto incoloro o casi incoloro (formador de color) teniendo reactividad de color, estando dichas gotitas encerradas en paredes de una poliurea, obtenida por la reacción de un poliisocianato o de un aducto de poliisocianato conteniendo isocianato, con una poliamina o un aducto de poliamina, y (2) un revelador, capaz de dar una sustancia coloreada por reacción con dicho formador de color, estando (1) y (2) sobre la misma superficie de dicho material de base.

El invento se caracteriza especialmente por usar poliurea como material formador de pared de cápsula para encapsular las gotitas de aceite que contienen el formador de color en las mismas.

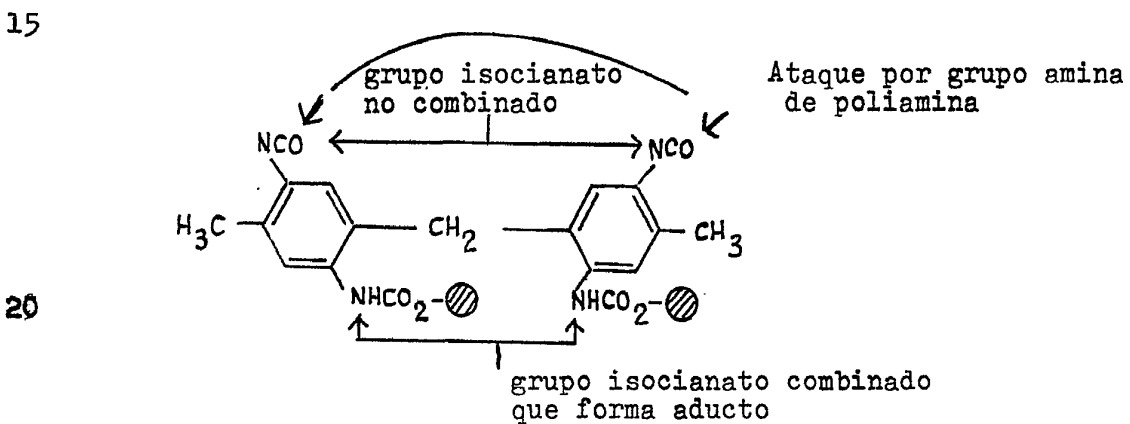
La característica más importante del invento es que la pared

407671



de las microcápsulas está formada por la reacción de un compuesto
 teniendo grupos de isocianato, con un compuesto teniendo grupos
 de amina. Los dos compuestos son preferentemente un aducto
 de poliisocianato teniendo grupos no combinados de isocianato,
 5 más preferiblemente teniendo más de dos grupos no combinados de
 isocianato, y un aducto de poliamina teniendo grupos amino no com-
 binados, más preferentemente teniendo más de dos grupos amino no
 combinados.

El aducto de poliisocianato conteniendo isocianato, es un
 10 aducto de poliisocianato, teniendo grupos no combinados de isocia-
 nato, que no están combinados con el otro compuesto, sino que se-
 rán combinados con la amina para tomar parte en la formación de
 las microcápsulas. La explicación, arriba dada, puede ser repre-
 sentada como sigue:



El compuesto que tiene grupos de amina actúa de una manera
 similar.

25 Un objeto de este invento es procurar una hoja registradora
 sensible a la presión de alto valor comercial, que tiene niebla
 de color reducida y coloración extraña reducida, comprendiendo
 dicha hoja un material de base, conteniendo tanto una capa
 microcápsular, que contiene un líquido aceitoso, teniendo disuel-
 30 to en el mismo un formador de color, como un revelador sobre la

407671



misma superficie de dicho material de fase. Una extensiva investigación llegó a conseguir el objeto arriba indicado llegando a descubrir que pueden obtenerse buenos resultados usando una poliurea, obtenida por la reacción de un poliisocianato ó de un aducto de poliisocianato conteniendo isocianato, con una poliamina o un aducto de poliamina para formar las paredes de microcápsulas conteniendo el líquido aceitoso, que tiene disuelto en el mismo un formador de color.

Las figuras representan esquemas de densidad de niebla de color con varias longitudes de onda para productos, tanto dentro como fuera del presente invento según se explica en los ejemplos.

En todas las figuras la coordenada vertical con la letra D significa densidad mientras que la coordenada horizontal indica la longitud de onda.

La poliurea mencionada en el presente invento, es una que tiene una pluralidad de enlaces de urea en la estructura molecular e incluye aquellos que tienen grupos distintos a los grupos de urea, cuyos grupos están originalmente presentes en el aducto de poliisocianato conteniendo isocianato.

Microcápsulas conteniendo las paredes de poliurea arriba descritas, se preparan, por ejemplo, disolviendo un poliisocianato o un aducto de poliisocianato conteniendo isocianato, en un líquido aceitoso, que tenga disuelto en el mismo un formador de color, emulsionando la solución en un líquido polar y después añadiendo una poliamina o un aducto de poliamina conteniendo amino, como un promotor de reacción, o añadiendo primeramente una poliamina o un aducto de poliamina conteniendo amino, a un líquido polar y después emulsionando una solución aceitosa de un formador de color, en que se disuelve un poliisocianato o un aducto de poliisocianato conteniendo isocianato en el líquido polar.

407671



Efectuando polimerización desde el exterior de gotitas de aceite individuales, se obtienen microcápsulas conteniendo una solución aceitosa de un formador de color cubierto con la poliurea. La adición de una poliamina o de un aducto de poliamina, es
5 especialmente el aducto de poliamina, se realiza preferentemente después de la emulsificación, puesto que este procedimiento se presta a fácil emulsificación sin formar grandes gotas de aceite o causar cápsulas multinucleares como resultado de la agregación de varias gotas de aceite. El uso de las microcápsulas re-
10 sultantes da por resultado una hoja registradora, sensible a la presión, capaz de registrar sobre sí misma, que es estable a la presión o fricción y que tiene reducida contaminación.

Quando la poliamina o producto de adición de la misma se añade antes de la emulsificación, se encuentran defectos, tales
15 como la producción de microcápsulas polinucleares y, en algunos casos, se coagula.

La operación de encapsulación arriba descrita puede realizarse con buenos resultados con temperatura ambiente, pero cuando la formación de paredes de poliurea se realiza a temperaturas
20 elevadas, el tiempo de reacción requerido para la formación de la pared de poliurea, puede abreviarse y pueden obtenerse microcápsulas más firmes de menor permeabilidad dentro de periodos de tiempo más cortos.

En general, cuando se eleva la temperatura de reacción, se
25 disminuye el tiempo de la reacción y cuando se disminuye la temperatura, se aumenta el tiempo. En los ejemplos se observará que la temperatura es de 70-80°C, y el tiempo de reacción es menor de 30 minutos. Sin embargo, la relación exacta entre la temperatura y el tiempo puede decidirse fácilmente por alguien
30 experto en la técnica ya que puede seleccionarse según se desee

407671



de acuerdo con la escala y el tipo de aparato usado. Es importante que la temperatura sea menor que el punto de ebullición del disolvente polar, capaz de formar una fase continua, sin embargo.

5 Cada operación de la preparación de microcápsula, descrita arriba, puede ejecutarse usando el estado ordinario de las técnicas en la materia, no existiendo restricciones significativas de reacción. Sin embargo, una condición preferida es que la temperatura no sea más alta que 30° C hasta la formación de las paredes de cápsula, elevándose entonces la temperatura a un punto no más
10 alto que el punto de ebullición del disolvente polar usado, con el fin de endurecer las cápsulas dentro de cortos periodos de tiempo.

Usualmente se emplean desde alrededor de 1/16 a 1 parte de peso de isocianato por una parte de peso de aceite, preferentemente
15 1/8 - 1/2 parte de isocianato por una parte de aceite.

Como se ha indicado, se usa un líquido polar como un medio de dispersión para formar una fase continua y este término incluye materiales definidos como tales en la técnica química. La relación entre el líquido aceitoso y el líquido polar es tal que el
20 primero forma una fase dispersa y el último forma un medio de dispersión.

El líquido polar más típico, que forma una fase continua usado en la preparación de microcápsulas, es agua, pero, por ejemplo, también puede usarse etileno glicol, glicerol, butil alcohol y octil alcohol, como líquidos polares en el presente
25 invento. Con el fin de emulsionar un líquido aceitoso en el líquido polar, es deseable usar un coloide protector o un agente superficie activo. Ejemplos de coloides protectores, que pueden usarse, son sustancias polímeras, hidrófilas, sintéticas, tales
30 como gelatina, goma arábiga, caseína, carboximetil celulosa, al

407671



polihidroxi o compuestos expoxi.

Como ejemplos de poliaminas, a las que puede añadirse el poliisocianato, existen las poliaminas aromáticas, tales como o-fenileno diamina, p-fenileno diamina ó 1,5-diaminonaftaleno, y poliaminas alifáticas, tales como 1,3-propileno diamina, 1,4-butileno diamina o hexametileno diamina. Son ejemplos de tales ácidos policarboxílicos, ácido pimélico, ácido subérico, ácido aceláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico o ácido 4,4'-sulfonildibenzóico.

Son ejemplos de tales politioles, los productos de condensación de tioglicol o productos de reacción entre alcoholes polihídricos y adecuados éteres de tioglicol.

Los compuestos polihidroxi incluyen alcoholes polihídricos alifáticos y aromáticos, hidroxipoliésteres y éteres hidroxipolialquilenos. Pueden usarse como ejemplos de alcoholes alifáticos y aromáticos polihídricos el catecol, resorcinol, hidroquinona, 1,2-dihidroxi-4-metilbenceno, 1,3-dihidroxi-5-metilbenceno, 3,4-dihidroxi-1-metilbenceno, 3,5-dihidroxi-1-metilbenceno, 2,4-dihidroxi-1-metilbenceno, 1,3-naftaleno diol, 1,5-naftaleno diol, 2,7-naftaleno diol, 2,3-naftaleno diol, o,o'-bifenol, p,p'-bifenol, 1,1'-bi-2-naftol, bisfenol A, 2'-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2'-bis(4-hidroxifenil)-isopentano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-ciclopentano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 2,2'-bis(4-hidroxifenil)-propano, bis-(2-hidroxifenil)-metano, xilileno diol, etileno glicol, 1,3-propileno glicol, 1,4-butileno glicol, 1,5-pentano diol, 1,6-heptano diol, 1,7-hetano diol, 1,8-octano diol, 1,1,1-trimetilolpropano, hexano triol, pentaeritritol, glicerol y sorbitol.

Son ejemplos de poliésteres hidroxilados, que pueden usarse, aquellos obtenidos de ácidos policarboxílicos y alcoholes polihídricos.

407671



5 Como ácidos policarboxílicos para la producción de tales poliés-
teres hidroxí, existen ácido malónico, ácido succínico, ácido
glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido maléico, ácido
isoftálico, ácido tereftálico o ácido glucónico. Ejemplos de los
alcoholes polihídricos usados, son los mismos ya citados arriba
como ejemplos.

10 Son éteres hidroxí de polialquileno, que pueden usarse, por
ejemplo, un producto de condensación entre un óxido de alquileno
y un alcohol polihídrico. Son ejemplos del óxido de alquileno
usado para la producción del éter hidroxí de polialquileno, óxido
de butileno u óxido de amileno. Como alcohol polihídrico pueden
usarse los citados como ejemplo más arriba.

15 Son ejemplos de los compuestos epoxi, que pueden usarse,
éteres alifáticos de diglicidilo, tales como éter de diglicidilo,
éter de triglicidil glicerina y éteres de polialil glicidilo, te-
niendo un peso molecular de 150 a 5.000, ésteres alifáticos de
glicidilo, tales como diglicidil éster de ácido dimérico rinoléi-
co, éteres aromáticos de glicidilo, tales como diglicidil éter
de bisfenol A triglicidil éter de trihidroxifenil propano, trigli-
cidil éter de trihidroxifenil propano y tetraglicidil éter de
20 tetrafenileno etano y mezclas de glicidil éter/éster, tales como
diglicidil éter éster de ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil) pentanóico.

25 Microcápsulas con paredes teniendo permeabilidad inferior a
aquellas obtenidas usando un monómero de poliisocianato, pueden
obtenerse usando un aducto de poliisocianato conteniendo isocia-
nato, obtenido añadiendo un monómero de poliisocianato a un com-
puesto teniendo un grupo hidrófilo tal como una poliamina, ácido
policarboxílico, politiol, compuestos polihidroxí o compuestos
epoxi.

30 Son ejemplos de la poliamina o del aducto de poliamina, usa

407671



dos para promover la polimerización del poliisocianato o del aduc
to de poliisocianato conteniendo isocianato y para formar las pa
redes de poliurea, las poliaminas aromáticas, tales como o-fenile
no diamina, p-fenileno diamina o diamino-naftaleno, poliaminas
5 alifáticas, tales con 1,1,3-propileno diamina o hexametileno
diamina, y aductos formados entre estos poliisocianatos alifáti-
cos o aromáticos y compuestos epoxi. Además, también pueden usar
se compuestos conteniendo muchos grupos amino en la molécula, ta
les como gelatina. En otras palabras, cualesquiera compuestos te-
10 niendo dos o más grupos amino en la molécula pueden usarse como
promotor de polimerización en el presente invento.

Las microcápsulas más adecuadas para cumplir con el objetivo
de este invento, que tienen paredes capsulares de permeabilidad
especialmente reducidas y son muy estables a la presión o a la
15 fricción, pueden obtenerse con la máxima facilidad cuando un lí-
quido aceitoso, teniendo disuelto en el mismo un aducto, formado
entre un poliisocianato conteniendo isocianato y un compuesto
conteniendo un grupo hidrófilo, se dispesa y emulsiona en un di-
solvente polar y después se añade a la solución una poliamina o
20 un aducto de poliamina.

Revistiendo una mezcla de las microcápsulas, así obtenidas,
(que contienen una solución aceitosa de un formador de color)
con un revelador sobre un material de base, o primeramente revis-
tiendo las microcápsulas sobre el material de base y después re-
25 vistiendo encima el revelador, o primero revistiendo un revelador
sobre el material de base y después revistiendo encima las micro-
cápsulas, puede obtenerse una hoja de registro capaz de registrar
por sí misma, teniendo reducida contaminación en comparación con
las hojas de registro convencionales sensibles a la presión.

30 Ejemplos del formador de color, que debe incorporarse en

407671



5 las cápsulas como una solución en un líquido aceitoso, son lacto
na violeta cristal, azul de leucometileno de benzoilo, lactona
verde malaquita, lactamo de rodamina B, 2,4-dialquil-7-dialquila
minofluoranos, 3-metil-2,2'-spirobi(benzo [f] cromeno) y sus mez-
clas, todos los cuales son formadores de color normalizados para
la preparación de hojas registradoras, que responden a la presión.
Formadores de color útiles adicionales se describen en las paten-
tes de EE.UU. números 2.730.457, 3.293.060, 3.501.331, 3.514.311,
3.554.781, 3.619.238 y 3.619.338.

10 Por otra parte, ejemplos del revelador que, a la reacción
con el formador de color, da un color distintivo, son sustancias
de arcilla activada, tales como atapulgita, ceolita o bentonita,
sustancias ácidas orgánicas, tales como ácido succínico, ácido
tánico, ácido gálico, pentaclorofenol o resinas fenólicas, com-
puestos de metal de ácidos aromáticos, tales como salicilato de
15 zinc, salicilato de estaño, zinc 1-hidroxi-3-naftoato, estaño
2-hidroxi-3-naftoato ó 3,5-diterciario butilsalicilato de zinc
y mezclas de ácidos aromáticos y compuestos metálicos, tales como
una mezcla de ácido 2-hidroxi-3-naftóico y óxido de zinc o una
mezcla de ácido p-terciario-butilsalicílico e hidróxido de zinc,
20 todos los cuales son usados generalmente para reveladores de ho-
jas de registro que responden a la presión. La cantidad de forma-
dor de color usada está de acuerdo con las cantidades, que se uti-
lizan en la técnica anterior, dando debida consideración a la solu-
25 bilidad del formador de color en el aceite, a la densidad de co-
lor, que deba desarrollarse por la sustancia ácida, etc.

Ejemplos del líquido aceitoso, usado para disolver el forma-
dor de color, incluyen aceites naturales, tales como aceite de se-
milla de algodónero o aceite de soja y aceites sintéticos, tales
30 como difenilo clorado, parafina clorada, naftaleno de alquilo,

407671

3 AÑO



hexahidroterfenilo o alquildifenilo metanos.

Las cantidades de estos compuestos están de acuerdo con las técnicas anteriores de microencapsulación.

Como se ha hecho constar anteriormente, las poliureas, como
5 las obtenidas en el presente invento, procuran paredes de microcápsulas superiores. Sin embargo, una poliurea, obtenida por la reacción de fosgeno con una poliamina y una poliurea obtenida por la reacción de un poliisocianato con agua no producen buenos resultados. Es sólo por el uso de las poliureas, preparadas de poliisocianatos o aductos de poliisocianatos y poliaminas o aductos de poliaminas,
10 que pueden obtenerse buenos resultados. Se obtienen resultados satisfactorios especialmente cuando se usan aductos de poliisocianato y poliaminas o aductos de poliamina.

Las paredes de poliurea de las microcápsulas obtenidas en el presente invento son de muy baja permeabilidad^y no es necesario, por lo tanto, procurar una capa revestidora protectora entre el revelador y las microcápsulas conteniendo el formador de color, con el fin de impedir la contaminación, que conduzca a coloración extraña. Esto es muy ventajoso en el proceso de fabricación. Además, si las
15 microcápsulas teniendo paredes de poliurea, se usan como se ha descrito arriba, puede obtenerse una hoja registradora sensible a la presión por solo un revestimiento de una mezcla de tales microcápsulas conteniendo un líquido aceitoso, teniendo disuelto en el mismo un formador de color con un revelador sobre un material de base,
20 sin causar niebla de color.

El invento ahora será descrito por los siguientes ejemplos. En los ejemplos, se produjeron de la siguiente manera soluciones de arcilla ácida, resina fenólica y salicilato de zinc 3,5-di-terciario-butilo.

30 Solución de arcilla ácida: a 300 g de agua se añadieron 8 cm³ de

407671



una solución acuosa al 20% de hidróxido sódico, y 100 g de arcilla ácida se añadieron a la mezcla. Con vigorosa agitación, la arcilla ácida fue dispersada en la mezcla. Como un aglutinante se añadieron 40 g de un látex de goma de estireno/butadieno (SBR Látex nº 5 636, nombre comercial de la Chemical Corporation Co., Ltd.) para formar una solución conteniendo arcilla ácida como un revelador.

Solución de butilsalicilato de zinc 3,5-di-terciario: 10 g de polivinil alcohol (Kurare Poval 205, nombre de comercio, Kuraray Co., Ltd.) como un aglutinante se disolvieron en 90 g de agua. 10 A la solución se añadieron 60 g de butilsalicilato de zinc 3,5-di-terciario en forma de polvo y con vigorosa agitación se dispersaron en la misma para formar una solución conteniendo butilsalicilato de zinc 3,5-di-terciario como un revelador.

Solución de una resina fenólica: a 200 g de agua se añadieron 15 20g de un condensado de p-fenilfenol y formalina y 8 g de copolímero de anhídrido estireno-maléico (Seripset 500, nombre comercial de la Monsanto Company) como un aglutinante. Usando un molino de bolas, la materia sólida fue pulverizada durante un día y una noche para formar una solución conteniendo la resina de fenol como 20 un revelador.

EJEMPLO 1

Lactona violeta cristal (0,7g.) y 0,6 g de azul de leucometileno de benzoilo como formadores de color fueron disueltos en 30 g. de dipropilnaftano para formar una solución aceitosa de los 25 formadores de color. En esta solución aceitosa se disolvieron 6 g de un aducto conteniendo isocianato de hexametileno diisocianato y trimetilolpropano (Coronate HL, marca registrada, de Nippon Polyurethane Kogyo K.K.). Con vigorosa agitación, la solución mezclada fue añadida a 55 g de agua, en que se habían disuelto 3 g de carbóximetil celulosa y 3 g de polivinil alcohol para formar gotitas de 30

407671



5 aceite con un diámetro de 4 a 10 micras seguido de la adición de 100 g de agua, para diluir la solución. Después se añadieron 40 g de agua conteniendo 6 g de un aducto alifático de poliamina (Epicure U, nombre de comercio de Shell Chemical Company). Durante el procedimiento arriba señalado, la temperatura del sistema se mantuvo no más alta que 25° C.

Para promover la cura del pre-aducto del poliisocianato, el sistema fue calentado a 70° C y se terminó la encapsulación.

10 Como resultado se formaron paredes de poliurea alrededor de las gotitas de aceite conteniendo los formadores de color disueltos en las mismas para producir microcápsulas. La solución de microcápsulas obtenidas fue revestida sobre una hoja de papel y secada por calor. Entonces, una solución conteniendo arcilla ácida, según ha sido descrita, fue revestida encima y secada
15 para formar una hoja de registro sensible a la presión de capas múltiples, que pudo hacerse registrar meramente aplicando presión a la misma. No se observó ninguna niebla de color en la hoja registradora sensible a la presión resultante. La hoja era blanca y desarrolló un color azul cuando se aplicó una presión de es-
20 critura. La densidad de niebla de color sobre esta hoja fue medida usando un espectrofotómetro. Los resultados se ilustran en la figura 1a.

Con referencia a la figura 1a la densidad de niebla de color a una longitud de onda correspondiente a un color azul a 610 m μ
25 fue tan baja como 0,05, lo que significa que la hoja de registro de este invento apenas sufre de niebla de color.

Por otra parte, una hoja registradora sensible a la presión capaz de registrar sobre la misma, que fue obtenida por el procedimiento abajo descrito, pero usando microcápsulas formadas por la
30 coacervación compleja de gelatina y goma arábiga, (usadas amplia-

407671



mente en la técnica de hojas reproductoras, que responden a la presión) fue coloreada en azul sobre toda su superficie y no pudo usarse prácticamente.

5 Específicamente, 0,7 g de lactona violeta cristal y 0,6 g de azul de leucometileno de benzoilo se disolvieron en 30 g de dipropilnaftaleno. La solución aceitosa resultante fue emulsio-
nada con vigorosa agitación en 30 g de agua a 50° C en que se habían disuelto 6 g de gelatina elaborada al ácido y 6 g de goma arábica, para formar gotitas de aceite con un diámetro de 4 a 10
10 micras. La emulsión fue diluida por adición de 200 g de agua a 50° C y se añadió 80% de ácido acético para ajustar el pH de la emulsión a 4,5. En este tiempo comenzó a tener lugar la coacervación de gelatina y goma arábica y comenzaron a formarse alrededor de las gotitas de aceite, películas de gelatina y goma arábica.
15 La temperatura del sistema fue rebajada a 10° C. Se dejó proseguir todavía más la coacervación compleja y se gelizó la gelatina en forma de película. Con el fin de endurecer la gelatina, se añadieron 2 cm³ de formalina al 37% y para promover el endurecimiento se añadió a gotas, una solución acuosa al 20% de hidróxido sódico para
20 reducir el pH del sistema a 11. Para el completo endurecimiento, el sistema fue además calentado hasta 60° C para terminar la producción de una solución capsular. Microcápsulas, conteniendo paredes de gelatina y goma arábica, que contenían una solución aceitosa habiendo disuelto en la misma los formadores de color,
25 fueron así obtenidas.

La solución microcapsular obtenida fue revestida sobre una hoja de papel y secada por calor. Una solución de arcilla ácida, como la arriba descrita, fue revestida sobre la misma superficie, sobre la que se habían aplicado las microcápsulas y esta solución
30 entonces se secó por calor. La hoja de registro, así obtenida, es-

407671



5 taba coloreada en azul sobre toda la superficie de la hoja inmediatamente después de secarse y demostró ser poco práctica. La densidad de niebla de color de esta hoja, fue medida, usando un espectrofotómetro y los resultados se ilustran en la figura 1b. De la figura 1b puede observarse la densidad de la niebla de color a una longitud de onda correspondiente al azul (610 m μ) que era de 0,54, es decir que era más de 10 veces tan grande como aquella de la hoja de registro, obtenida por el método de este invento (0,05).

10 Cada una de las soluciones de microcápsulas, obtenidas arriba, fue mezclada con la solución de arcilla ácida, y la solución mixta fue revestida sobre un material de base. Cuando las microcápsulas conteniendo las paredes de poliurea fueron usadas, la resultante hoja de registro no sufrió de niebla azul, pero cuando las microcápsulas conteniendo las paredes de gelatina-goma arábica fueron usadas, toda la superficie de la hoja de registro fue coloreada de azul, y resultó impracticable en el uso. Además, cuando la solución de microcápsulas, conteniendo microcápsulas con las paredes de poliurea, fue revestida encima de una
15 capa seca de un revelador, que se había aplicado sobre una hoja de base, no ocurrió ninguna niebla de color sobre la hoja registrada resultante. Cuando la solución de microcápsulas, conteniendo paredes de gelatina-goma arábica, fue revestida sobre la misma superficie revestida con revelador, sin embargo, toda la
20 superficie de la hoja fue coloreada en azul y resultó impracticable para el uso.

EJEMPLO 2

30 La solución de microcápsulas, conteniendo microcápsulas con las paredes de poliurea, según se obtuvo en el ejemplo 1, fue revestida sobre una hoja de papel y secada. Entonces, se re

407671



vistió sobre la misma superficie, sobre la que se había revesti
do la solución de microcápsulas, una solución conteniendo butil
salicilato de zinc 3,5-di-terciario según se ha descrito ante-
riormente. La solución de salicilato entonces fue secada. La ho-
5 ja registradora sensible a la presión resultante no sufrió nie-
bla de color en absoluto; era blanca y desarrolló un color azul
sólo cuando se aplicó presión de escritura. La densidad de nie-
bla de color de esta hoja de registro fue medida usando un espec-
trofotómetro, mostrándose los resultados en la figura 2a. Hacien
10 do referencia a la figura 2a, la densidad de niebla de color a
una longitud de onda correspondiente al azul (600 m μ) era tan
baja como 0,045, lo que significa que la hoja de registro de es-
te invento está casi libre de niebla de color. Por otra parte,
una hoja de registro obtenida de la misma manera que arriba, usan
15 do la solución de microcápsula conteniendo paredes de gelatina-
goma arábica, obtenida en el ejemplo 1, quedó coloreada de azul
en toda su superficie y demostró ser impracticable en el uso. La
densidad de niebla de color de esta hoja de registro fue medida
usando un espectrofotómetro y los resultados se ilustran en la
20 figura 2b, donde la densidad de la máxima absorción a 600 m μ , era
tan alta como 0,66 más de 14 veces aquella de la hoja de regis-
tro de este invento.

Cuando una mezcla de cada una de estas soluciones de cápsu-
las con la solución de revelador fue aplicada a un material de ba
25 se o cuando la solución de revelador fue primeramente aplicada
a un material de base y entonces cada una de estas soluciones de
cápsula fue revestida encima de la solución de revelador seco, la
niebla de color de la hoja revestida con las microcápsulas conte-
niendo paredes de poliurea, de acuerdo con este invento, era mu-
30 cho menor que aquella de la hoja revestida con las microcápsulas

407671, 3 NOV 1957



conteniendo paredes ordinarias de gelatina-goma arábica.

EJEMPLO 3

La solución de microcápsula conteniendo microcápsulas con
paredes de poliurea, obtenida en el ejemplo 1, fue revestida so
5 bre una hoja de papel y secada. La solución reveladora, conteniend
do la resina de fenol, según ha sido descrita anteriormente, fue
revestida sobre la misma superficie del papel a la que se había
revestido la solución de microcápsulas, seguido de desecación. La
resultante hoja registradora, sensible a la presión, estuvo com-
10 pletamente libre de niebla, y era blanca. Desarrolló un color
azul sólo cuando se aplicó presión de escritura. La densidad de
niebla de color de esta hoja de registro fue medida usando un
espectrofotómetro y, como se ilustra en la figura 3a, la densidad
de la niebla a una longitud de onda correspondiente al azul
15 (600 m μ) fue tan baja como 0,03, lo que demuestra que la hoja
registradora de este invento apenas sufre de niebla.

Por otra parte, una hoja obtenida de la misma manera que
arriba, usando la solución de microcápsula conteniendo las pare-
des de gelatina-goma arábica, obtenida en el ejemplo 1, fue colo
20 reada de azul y resultó impracticable para el uso. La densidad
de niebla de color de esta hoja de registro fue medida usando
un espectrofotómetro y, como se ilustra en la figura 3b, la den
sidad del máximo de absorción a 600 m μ fue de 0,13 más de 4 ve-
ces aquella de la hoja de registro de este invento.

25 Cuando una mezcla de cada una de estas soluciones de cápsula
con la solución reveladora fue aplicada a un material de base o
cuando la solución de reveladora fue primero aplicada a un mate-
rial de base y después se revistió cada una de estas soluciones
de cápsulas encima de la solución reveladora seca, la niebla de
30 color de la hoja revestida con las microcápsulas, conteniendo

407671



las paredes de poliurea, de acuerdo con este invento, fue bastante menor que aquella de la hoja revestida con las microcápsulas conteniendo paredes ordinarias de gelatina-goma arábica.

EJEMPLO 4

5 Lactona violeta cristal (0,7 g) y 0,6 de azul de leucometileno de benzoilo como formadores de color se disolvieron en 35 g de triclorodifenilo para formar una solución aceitosa de formador de color. A la solución se añadieron 6 g de aducto conteniendo isocianato de diisocianato de tolueno y trimetilpropano
10 (Takenate D-103, nombre comercial de Takeda Chemical Co., Ltd.) y 6 g de acetona se añadieron entonces con el fin de disolver el aducto en tolueno. La solución aceitosa así obtenida fue añadida con vigorosa agitación a 30 g de agua conteniendo 3 g de almidón y 3 gotas de aceite rojo de Turquía. Después de formar
15 gotitas de aceite con un diámetro de 5 a 10 micras, se añadieron 150 g de agua para diluir la emulsión. A la resultante dispersión, se añadieron 4 g de un aducto de poliamina alifática (como se usó en el ejemplo 1) y 0,5 g de hexametileno diamina, y la temperatura se elevó a 80° C para formar una pared de poliuretano
20 alrededor de las gotitas de aceite, después de lo cual se terminó la encapsulación. El líquido que sobrenadaba fue separado por decantación y se eliminaron los excesos de amina. Entonces se añadieron, para servir como aglutinante, 100 g de agua, teniendo disueltos en la misma 3 g de polivinil alcohol. La solución de cápsula obtenida, fue revestida sobre una serie de hojas de base y secadas y entonces cada una de las soluciones reveladoras, conteniendo arcilla ácida, la solución reveladora conteniendo butilsalicilato de zinc 3,5-di-terciario y la solución reveladora conteniendo la resina de fenol, se revistió sobre una diferente hoja de base revestida con la solución de cáps

407671



5
 10
 15
 20

sulas. Por otra parte, una mezcla de cada una de estas soluciones reveladoras con la arriba citada solución de cápsulas, fue aplicada sobre una hoja de base. Además cada una de estas soluciones reveladoras primero fue revestida sobre una hoja de base y después se revistió encima la solución de cápsula. En todos los casos la hoja obtenida estuvo libre de niebla de color y se obtuvieron muy buenos resultados.

EJEMPLO 5

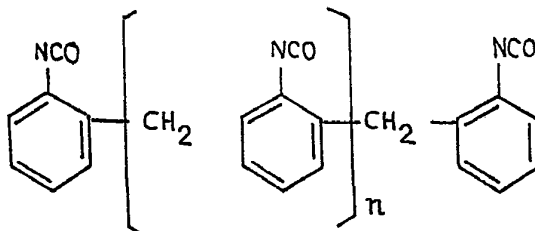
10
 15
 20

El ejemplo 4 fue repetido, excepto que se usaron, en lugar de 6 g de Takenate D-103. 3 g de un aducto conteniendo isocianato de xilileno diisocianato (Takenate D-110 N, nombre comercial de Takeda Chemical Co., Ltd.) y 3 g de hexametileno diisocianato. Se obtuvieron buenos resultados, similares a aquellos obtenidos en el ejemplo 4.

EJEMPLO 6

15
 20
 25

Una solución de microcápsulas, conteniendo microcápsulas con paredes de poliurea, conteniendo una solución aceitosa de un formador de color, se preparó por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto que se usaron, en lugar de 6 g de Coronate HL; 7 g del siguiente compuesto:



25
 30

(Millionate MR, nombre comercial para una mezcla de n=0, 1, 2 y más, Nippón Poliurethane Kogyo Kabushiki Kaisha). La solución de cápsulas resultantes, fue revestida sobre una serie de hojas de papel y secada, seguido de revestimiento de cada hoja así for

407671



5 mada con las soluciones reveladoras hasta ahora descritas, conteni-
niendo arcilla ácida, butilsalicilato de zinc 3,5-di-terciario
y resina de fenol, para producir 3 hojas separadas. Además, una
mezcla de cada una de estas soluciones reveladoras y la solución
de microcápsulas, se aplicó sobre su misma hoja de base. También,
cada una de las soluciones reveladoras primero fue revestida so-
bre una hoja de base y después fue revestida encima la solución
microcapsular. En todo caso, la hoja resultante estuvo casi li-
bre de niebla de color y se obtuvieron buenos resultados.

10 EJEMPLO 7

Una solución de microcápsulas, conteniendo microcápsulas
con paredes de poliurea, conteniendo una solución aceitosa de un
formador de color, se obtuvo por el mismo procedimiento, que en
el ejemplo 1, excepto que, en lugar de 6 g de Epicure U se usa-
ron 3 g de o-fenileno-diamina. La solución de microcápsulas obte-
nidas, fue revestida sobre 3 hojas de papel y se secó y después
cada hoja fue revestida con una de las soluciones reveladoras,
hasta ahora descritas, conteniendo arcilla ácida, butilsalicila-
to de zinc 3,5-di-terciario y la solución reveladora conteniendo
la resina de fenol. Además, una mezcla de cada una de estas solu-
ciones reveladoras con la solución de microcápsulas fue revesti-
da sobre una hoja de papel y secada. También, cada una de las so-
luciones reveladoras fue primero revestida sobre una hoja de pa-
pel y secada, y después se revistió encima la solución de micro-
cápsulas. En cualquier caso, la hoja resultante estuvo completa-
mente libre de niebla de color y se obtuvieron muy buenos resulta-
dos.

30 Aunque el invento se ha descrito en detalle y con referen-
cia a ejecuciones específicas del mismo resultará aparente para
un experto en la técnica, que pueden introducirse en el mismo va

407671



rios cambios y modificaciones sin apartarse de la verdadera idea y alcance del mismo.

N O T A

5 EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

10 1ª.- Mejoras en la fabricación de una hoja registradora sensible a la presión, caracterizadas porque la hoja comprende un material de base y (1) una capa de una sustancia formadora de color incolora o sustancialmente incolora, que se hace coloreada mediante la reacción con un revelador, encapsulada en paredes de una poliurea, obtenida por la reacción de un poliisocianato o de un aducto de poliisocianato conteniendo isocianato, con una poliamina o un aducto de poliamina y (2) una capa de un revelador, capaz de dar una sustancia coloreada por reacción con dicha sustancia formadora de color, estando las capas (1) y (2) situadas sobre la misma superficie de dicho material de base.

15 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque dicho aducto de poliisocianato conteniendo isocianato, es un aducto formado entre un poliisocianato y un compuesto conteniendo un grupo hidrófilo.

20 3ª.- Mejoras según la reivindicación 2ª, caracterizadas porque dicho compuesto conteniendo un grupo hidrófilo, está seleccionado del grupo consistente en poliaminas, ácidos policarboxílicos, polioles, politioles, compuestos polihidroxi y compuestos epoxi.

25 4ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque dicho aducto de poliamina es un aducto formado entre una poliamina y un compuesto epoxi.

30 5ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque la poliurea es obtenida de un aducto de poliisocianato conte-

MG

407671



niendo isocianato, que tiene por lo menos dos grupos de isocianato no combinados.

5 6^a.- Mejoras según la reivindicación 1^a, caracterizadas porque la poliurea se obtiene de un aducto de poliamina que tiene por lo menos dos grupos de amina no combinados.

7^a.- Mejoras según la reivindicación 1^a, caracterizadas porque el poliisocianato es seleccionado del grupo consistente en ditioisocianatos, diisocianatos y triisocianatos.

10 8^a.- Mejoras según la reivindicación 1^a, caracterizadas porque el poliisocianato es un monómero de poliisocianato.

15 9^a.- Mejoras según la reivindicación 1^a, caracterizadas porque el poliisocianato en sí, o el poliisocianato usado para formar el aducto, está seleccionado del grupo, consistente en m-fenileno diisocianato, p-fenileno diisocianato, 2,6-tolileno diisocianato, 2,4-tolileno diisocianato, naftaleno-1,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetil difenilmetano-4,4'-diisocianato, xilileno-1,4-diisocianato, xilileno-1,3-diisocianato, 4,4'-difenilpropano diisocianato, trimetileno diisocianato, hexametileno diisocianato, propileno-20 1,2-diisocianato, butileno-1,2-diisocianato, etilidino diisocianato, ciclohexileno-1,2-diisocianato, ciclohexileno-1,4-diisocianato, xilileno-1,4-diisotiocianato, etilidino diisotiocianato, hexametileno ditioisocianato, 4,4',4''-trifenilmetano triisocianato, tolueno-2,4,6-triisocianato o polimetileno polifenil isocianato, 25 ó 4,4'-dimetildifenil metano-2,2'-5,5'-tetraisocianato.

10^a.- Mejoras según la reivindicación 1^a, caracterizadas porque la poliamina en sí o la poliamina usada para formar el aducto es una amina aromática teniendo por lo menos dos grupos amino libres en la molécula.

30 11^a.- Mejoras según la reivindicación 1^a, caracterizadas

ME

407671^{26 OCT}



porque la poliamina en sí o la poliamina usada para formar el aducto es una amina alifática, teniendo por lo menos dos grupos amino libres en la molécula.

5 12ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque la poliurea es obtenida de una poliamina en sí, o la poliamina usada para formar el aducto se selecciona del grupo consistente en o-fenileno diamina, p-fenileno diamina, diamino naftaleno, 1,1,3-propileno naftaleno o heximetileno diamina.

10 13ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque se hace reaccionar el poliisocianato.

14ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque se hace reaccionar el aducto de poliisocianato conteniendo isocianato.

15 15ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque se hace reaccionar la poliamina.

16ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque se hace reaccionar el aducto de poliamina.

17ª.- Mejoras según la reivindicación 3ª, caracterizadas porque el compuesto es una poliamina.

20 18ª.- Mejoras según la reivindicación 3ª, caracterizadas porque el compuesto es un ácido policarboxílico.

19ª.- Mejoras según la reivindicación 3ª, caracterizadas porque el compuesto es un politol.

25 20ª.- Mejoras según la reivindicación 3ª, caracterizadas porque el compuesto es un compuesto polihidroxi.

21ª.- Mejoras según la reivindicación 3ª, caracterizadas porque el compuesto es un compuesto epoxi.

22ª.- Mejoras según la reivindicación 3ª, caracterizadas porque el compuesto es un poliol.

30 23ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas

mfe

407671



5 porque la sustancia formadora del color se encuentra disuelta en un líquido aceitoso, en que se disuelve el poliisocianato o el aducto de poliisocianato, emulsionando este conjunto en un líquido polar al que se añade la poliamina o el aducto de poliamina, sometido todo ello a condiciones de polimerización, por lo que el líquido aceitoso que tiene disuelta la sustancia formadora de color, se encapsula en el producto de poliurea formado.

10 24.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, - - - - -

P O R

" MEJORAS EN LA FABRICACION DE UNA HOJA REGISTRADORA SENSIBLE A LA PRESION "

15 Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de veinticinco hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara y planos que se acompañan.

Madrid,

16 OCT. 1972

P.A.,

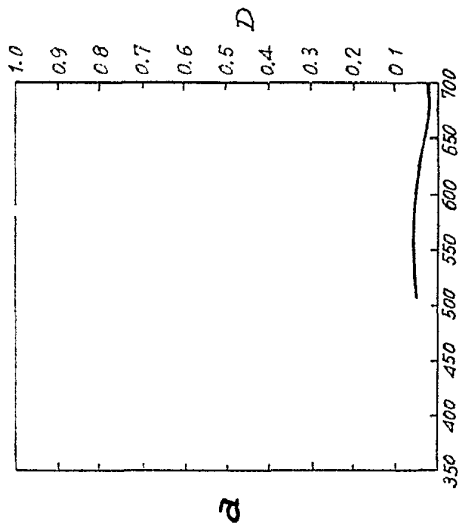
FEDERICO FERRAZ ALARCA
F. F. 1

407671

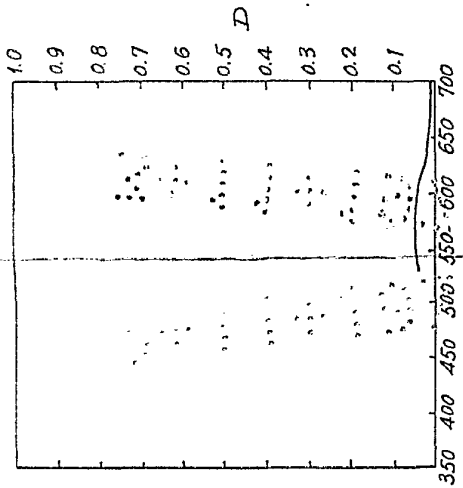
FUJI PHOTO FILM CO., LTD.

407671

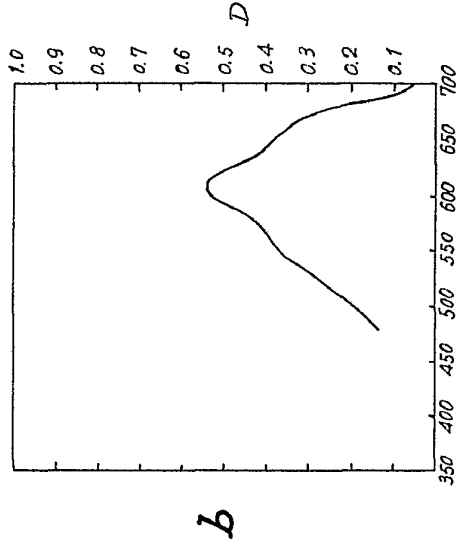
HOJA ÚNICA



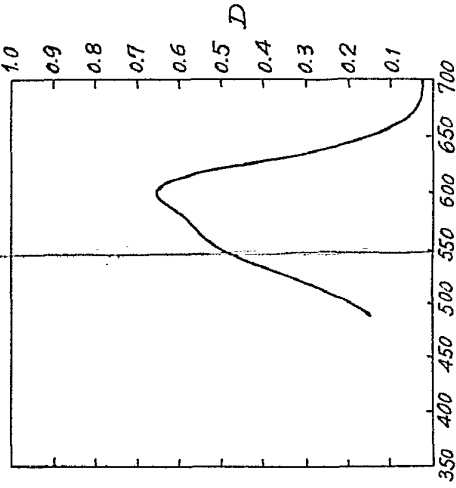
a



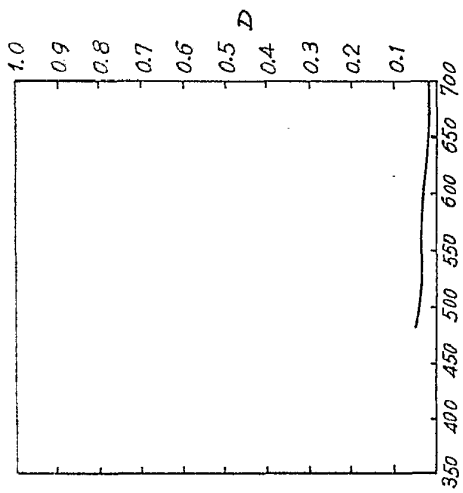
a



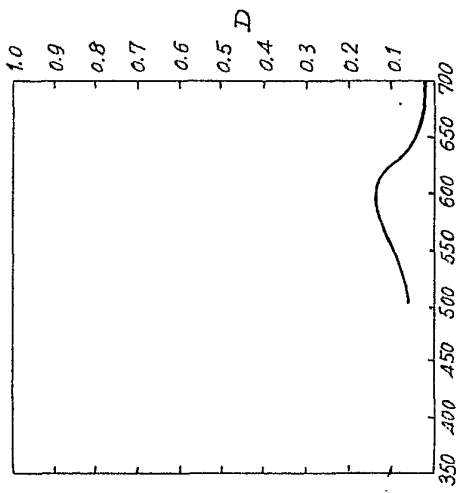
b



b



a



b

FIG. 1

FIG. 2

FIG. 3

Madrid, 3 NOV. 1972

D. L. PEDRO FELIQUANA R. P.

Escala variable

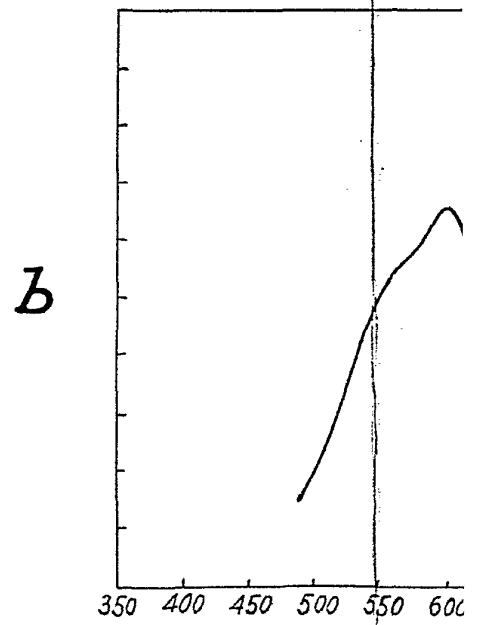
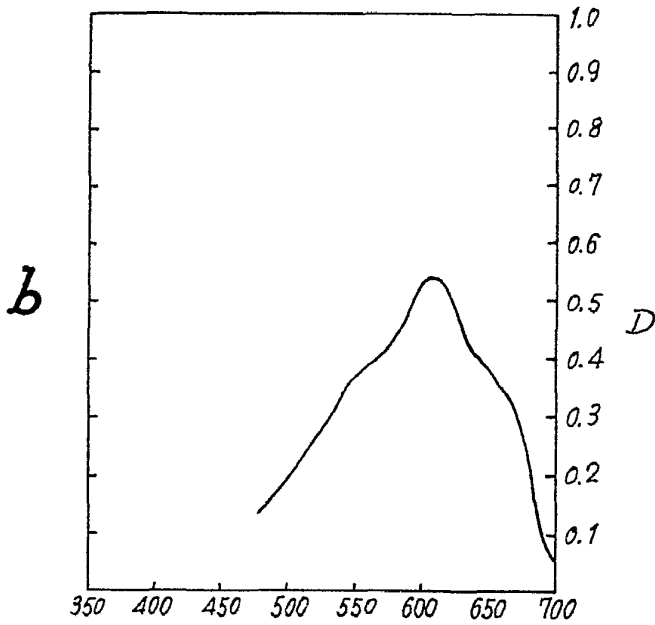
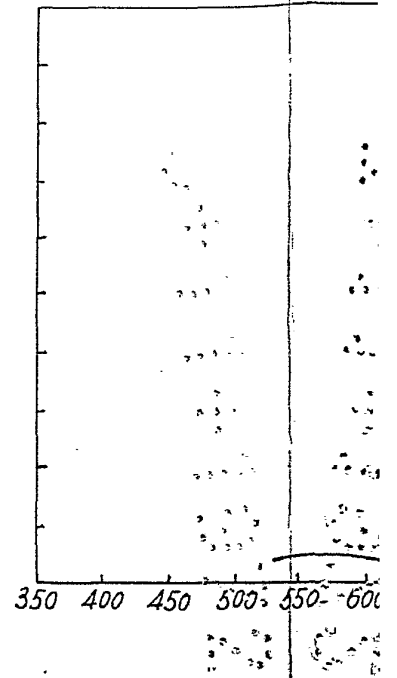
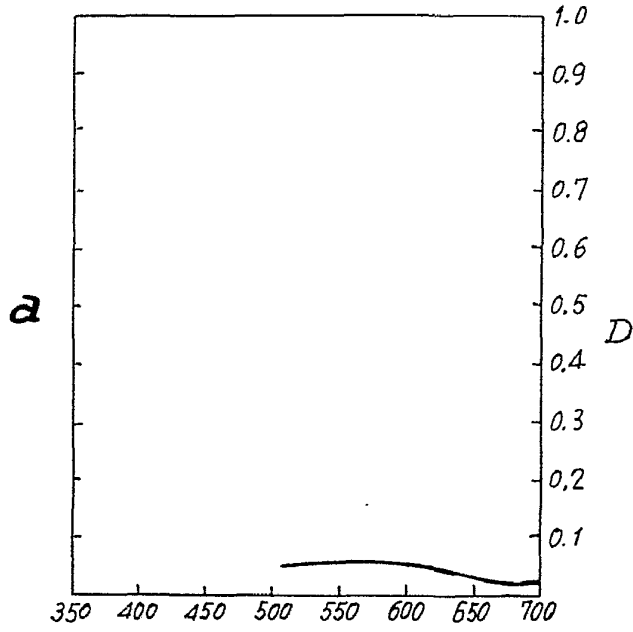
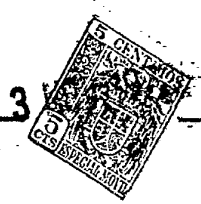
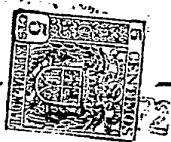


FIG. 1

FIG. 2

Escala variable



407671

HOJA ÚNICA.

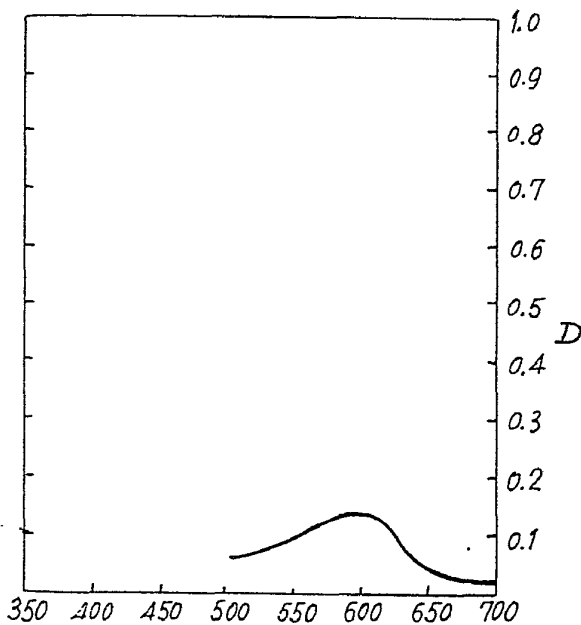
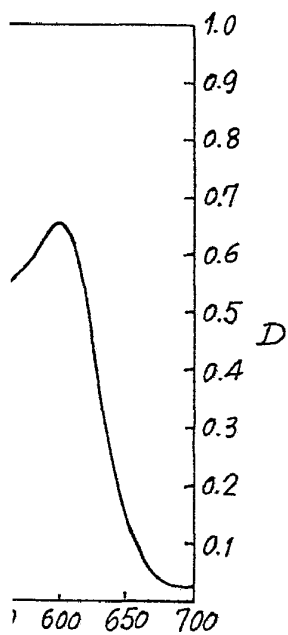
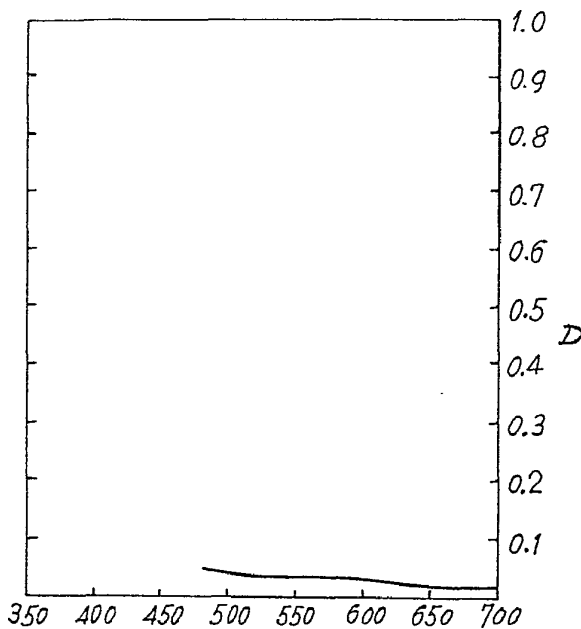
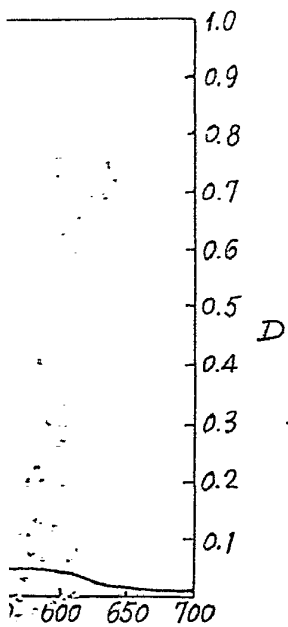


FIG. 3

Madrid, ¹⁹⁷⁸ NOV. 1978

D. L.
PEDRO FELIU ANAÑA
F. P.