

417857

A 417857 760301 B41M

5/14
24



F.C-28-G-75

Int. Cl.²: B41M, B01J

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Invención que, por veinte años se solicita para España, a favor de la firma FUJI PHOTO FILM CO., LTD., de nacionalidad jurídica japonesa, domiciliada en Kanagawa (Japón), nº 210, Nakanuma, Minami Ashiga-Shi. - - - - -

p o r

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HOJAS AUTO-REGISTRADORAS SENSIBLES A LA PRESION."

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de hojas auto-registradoras sensibles a la presión, que se colorean por sí mismas (es decir, una hoja registradora sensible a la presión, que permite el registro sensible a la presión empleando solamente una hoja). Más particularmente se refiere a una hoja registradora auto-colorante utilizando nue-



vas microcápsulas conteniendo aceite formador de color, te -

niendo una permeabilidad de pared extremadamente baja, teniendo elevada resistencia y siendo estable a la presión y fricción.

Las cápsulas son preparadas haciendo reaccionar un primer material formador de película de pared con un segundo material formador de película de pared, desde el interior de las gotitas de aceite y, al mismo, tiempo, haciendo reaccionar un tercer material formador de película de pared, presente al exterior de las gotitas de aceite, con el primer material formador de película de pared.

Se habían hecho varias sugerencias respecto a hojas registradoras sensibles a la presión auto-colorantes. Sin embargo, las hojas convencionales son insatisfactorias debido a la formación de niebla de color (es decir, el fenómeno de coloración antes del uso). La formación de niebla de color está causada por varias razones, entre las que se considera el factor más importante la porosidad de las microcápsulas. Es decir, una hoja registradora sensible a la presión auto-colorante, usando microcápsulas convencionales, preparadas, por ejemplo, por coacervación compleja de gelatina y goma arábiga, experimenta formación de niebla de color sobre toda la hoja antes del uso, dando por resultado una reducción en el valor comercial. Por lo tanto, ha sido necesario disponer una capa protectora entre la capa de cápsulas y la capa reveladora de color o hacer la pared de las microcápsulas doble de gruesa.

Por lo tanto, es un objeto del presente invento procurar una hoja registradora sensible a la presión, auto-colorante, en que se deduce la formación de niebla de color y en que ocurre marcadamente menos coloración y ninguna mancha de color por presión o fricción durante la manipulación.

417857



Como resultado de extensas investigaciones para alcanzar los objetos arriba descritos, los inventores han descubierto que pueden obtenerse resultados extremadamente favorables con una hoja registradora sensible a la presión usando las micro-
5 cápsulas de este invento, y que se preparan por el procedimiento de este invento, que se describirá posteriormente.

Este invento comprende una hoja registradora sensible a la presión auto-colorante comprendiendo un soporte, que tiene sobre el mismo una capa de microcápsulas y una capa de revelador de color sobre la misma superficie del soporte. Las micro-
10 cápsulas empleadas en la capa de microcápsulas, son únicas porque comprenden gotitas de aceite conteniendo un formador de color, encapsulado dentro de un material de pared, que comprende el producto de reacción de tres materiales formadores de pared,
15 dos de los cuales están contenidos inicialmente en la fase líquida oleosa y el tercero de los cuales está contenido inicialmente en una fase continua de líquido polar. Por el procedimiento de este invento, se forman microcápsulas con estos materiales, que se hacen reaccionar para formar las paredes de las
20 microcápsulas.

Es decir, las microcápsulas usadas en el presente invento se obtienen emulsionando un líquido oleoso, conteniendo un formador de color, capaz de reaccionar con un revelador de color para formar color, un primer material formador de película de
25 pared y un segundo material formador de película de pared, capaz de reaccionar con el primer material formador de película de pared para formar un compuesto de alto peso molecular, en un líquido polar, capaz de formar una fase continua, que contiene un tercer material formador de película de pared, capaz
30 de reaccionar con el primer material formador de película de pa

417857

24



red, antes o después de la emulgación para formar un compuesto de alto peso molecular. Como resultado, la pared de cápsula es formada desde el interior de las gotitas de aceite por la reacción entre el primer material formador de película de pared y el segundo material formador de película de pared, y, al mismo tiempo, la pared de cápsula es formada en la superficie de las gotitas de aceite por la reacción entre el primer material formador de película de pared y el tercer material formador de película de pared, presente en el líquido polar.

10 Las figuras 1-3 son gráficos mostrando la niebla de color del papel registrador sensible a la presión auto-colorante del presente invento (a) y la de la técnica anterior (b).

En todas las figuras, la escala vertical D indica densidad y la escala horizontal indica la longitud de onda en *mμ*.

15 Ahora se describirá el procedimiento para producir microcápsulas empleadas en el presente invento, más detalladamente en lo que sigue.

20 Cuando un primer material formador de película de pared y un segundo material formador de película de pared, capaz de reaccionar con el primer material formador de película de pared se disuelve en un líquido oleoso, que deba ser encapsulado, la mezcla resultante se emulsiona en un líquido polar, formando una fase continua y un tercer material formador de película de pared, capaz de reaccionar con el primer material formador de película de pared se añade a ello para formar un material de alto peso molecular, o cuando un líquido oleoso, que deba ser encapsulado, es emulsionado dentro de un líquido polar, conteniendo el tercer material formador de película de pared, el líquido oleoso conteniendo el primer material formador de película de pared y el segundo material formador de película de pared,

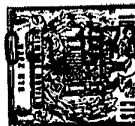
25

30

417857

- 5 -

24



se forma una pared de cápsula en la superficie de las gotitas de aceite, por la reacción entre el primer material formador de película de pared y el tercer material formador de película de pared y, al mismo tiempo, también se forma pared de cápsula desde el interior de las cápsulas por la reacción entre el primer material formador de película de pared y el segundo material formador de película de pared.

Como primero y segundo materiales formadores de película de pared en el presente invento, pueden usarse todos los compuestos que sean capaces de reaccionar entre sí para formar un material de alto peso molecular, insoluble en el líquido oleoso y en el líquido polar.

Como tercer material formador de película de pared, empleado en el presente invento, pueden usarse todos los compuestos, que sean capaces de ser disueltos o dispersados en un líquido polar formador de fase continua y capaz de reaccionar con el primer material formador de película de pared para formar un material de alto peso molecular, insoluble en el líquido oleoso y en el líquido polar.

Se citan como ejemplos preferidos del primero y segundo materiales formadores de película de pared que pueden usarse en el presente invento, los compuestos teniendo dos o más grupos funcionales, preferentemente tres o más, con mayor preferencia tres grupos funcionales, tales como grupos isocianato, grupos isotiocianatos, grupos epoxi, grupos de cloruro ácido, grupos de cloroformato, grupos de hidroxilo, grupos de carboxilo, grupos mercapto, grupos amino, etc. La proporción molar del primer material formador de película de pared respecto al segundo material formador de pared empleado, puede variarse. La proporción molar empleada se decide de modo que el número de grupos funcio



nales (o activos) del primer material formador de película de pared, sea mayor que aquél del segundo material formador de película de pared.

San ejemplos preferibles del tercer material formador de película de pared, los compuestos teniendo dos o más grupos funcionales, tales como grupos amino, grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos mercapto, sales de metal de álcali, de un grupo hidroxilo, conteniendo compuestos aromáticos, etc. No es necesaria ninguna cantidad específica del tercer material formador de película de pared respecto al primer material formador de película de pared, justamente se requiere que esté presente.

Combinaciones específicas de estos compuestos, se ilustran en la siguiente tabla 1.

15

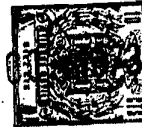
TABLA 1

| | <u>Primer material formador de película de pared.</u> | <u>Segundo material formador de película de pared.</u> | <u>Tercer material formador de película de pared.</u> |
|----|---|---|---|
| 20 | Poliisocianatos, Aduetos de poliisocianatos conteniendo grupos residuales de isocianato; Poliisotiocianatos; Aduetos de poliisotiocianato conteniendo grupos residuales de isotiocianato. | Compuestos polihidroxilo; compuestos epoxi; ácidos policarboxílicos; politioles. | Poliaminas; Poliaminas modificadas; Compuestos polihidroxilo; ácidos policarboxílicos; Politioles |
| | Compuestos epoxi | Poliaminas; poliaminas modificadas. | Poliaminas; poliaminas modificadas. |
| 25 | Cloruros poliácidos; poli cloroformato. | Resinas fenol-formaldehido; compuesto polihidroxilo; politioles; ácidos policarboxílicos. | Poliaminas; poliamina modificada; sal de metal de álcali de condensados de fenol-formaldehido; compuesto polihidroxilo aromático, sales de metal de álcali. |
| 30 | Epiclorhidrina | Poliisocianatos; | Poliaminas; |

417857

- 7 -

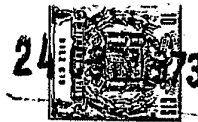
24



Aductos de poliisocianatos conteniendo grupos de isocianatos;
poliisotiocianatos;
aductos de poliisotiocianatos conteniendo grupos residuales de isotiocianato.

Poliaminas modificadas.

5 Las microcápsulas del presente invento se caracterizan -
porque están constituidas por la formación de la pared de la -
cápsula desde el interior de las gotitas de aceite, usando -
dos materiales formadores de película de pared, capaz de rea-
accionar entre sí para formar un material de alto peso molecu-
10 lar, insoluble, tanto en el líquido oleoso, que deba ser encapsu-
lado, como en el líquido polar formador de fase continua y,
al mismo tiempo formando la pared de cápsula también desde el
exterior de las gotitas de aceite, incorporando en el líquido
15 polar formador de fase continua, un material formador de película
de pared, capaz de reaccionar por lo menos con uno de los ma-
teriales formadores de película de pared para formar un material
de alto peso molecular, insoluble, tanto en el líquido oleoso -
como en el líquido polar formador de fase continua. Los mate-
riales formadores de película de pared empleados y sus combina-
20 ciones, no deben interpretarse como limitados de ningún modo -
por los arriba ilustrados materiales formadores de película de
pared y por sus combinaciones. Es decir, que pueden emplearse
todas las combinaciones de los primeros y segundos materiales -
formadores de película de pared, capaces de ser disueltos o dis-
25 persados en un líquido oleoso y capaces de reaccionar entre sí
para formar una sustancia insoluble en el líquido oleoso. Tam-
bién pueden usarse todos los compuestos capaces de reaccionar -
por lo menos con un material formador de película de pared pre-
sente en el líquido oleoso para formar una sustancia insoluble
30 en el líquido oleoso y en el líquido polar formador de fase con

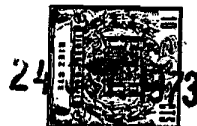


tínua y capaz de ser disuelto o disperso en el líquido polar formador de fase continúa, como tercer material formador de película de pared. Los materiales formadores de película de pared, — añadidos al líquido oleoso, que deba ser encapsulado, no deben —
5 limitarse necesariamente a sólo dos materiales, y donde sea de — seable, pueden usarse más de dos materiales formadores de película de pared. Por ejemplo, en adición a los dos materiales formadores de película de pared, que reaccionan entre sí, puede usarse también conjuntamente un material formador de película de pared
10 teniendo reactividad con alguno de los dos materiales formadores de película de pared. También, en adición a los dos materiales formadores de película de pared, que reaccionan entre sí, pueden usarse conjuntamente dos materiales formadores de película de pared, que reaccionan con los materiales formadores de película de pared, respectivamente.

Como tercer material formador de película de pared, añadido al líquido polar formador de fase continúa, en adición al uso de un tercer material formador de película de pared, pueden usarse en combinación dos o más compuestos, capaces de reaccionar por —
20 lo menos con uno de los materiales formadores de película de pared presentes en el líquido oleoso, que deba ser encapsulado, para formar una sustancia insoluble, tanto en el líquido oleoso, — que deba ser encapsulado, como en el líquido polar formador de fase continúa.

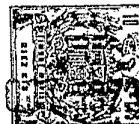
25 La concentración del primer material formador de película de pared en el líquido oleoso, generalmente alcanza desde alrededor de 0,5 a 100% de peso, preferentemente alrededor de 1 a 40% de peso, basado en el peso del aceite. La concentración del segundo material formador de película en el líquido oleoso, se decide de modo que el número de sus grupos funcionales, sea menor
30

417857



que aquél del primer material formador de película. La concen-
tración del tercer material formador de película, generalmente
usado en el disolvente polar, es de alrededor de 0,1-15% de pe-
so, preferentemente alrededor de 0,4 a 8% de peso, basado en -
5 el peso del disolvente polar. Estas concentraciones no son ni
críticas, ni limitadoras, y deben considerarse sólo como
ejemplos de las cantidades generalmente empleadas, puesto que
con el uso de concentraciones de estos tres materiales formado-
res de película de pared, fuera de los alcances antes citados,
10 todavía pueden alcanzarse los objetivos del invento.

Son adecuados poliisocianatos y aductos de poliisocianato,
conteniendo grupos residuales de isocianato, los diisocianatos,
tales como m-fenilenodiisocianato, p-fenilenodiisocianato, 2,6-
tolilenodiisocianato, 2,4-tolilenodiisocianato, naftaleno-1,4-
15 diisocianato, dialquilfenilmetano-4,4'-diisocianato, 3,3'-dime-
toxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-
diisocianato, xilileno-1,4-diisocianato, xilileno-1,3-diisocia-
nato, 4,4'-difenil-propanodiisocianato, trimetilenodiisocianato,
hexametilenodiisocianato, propileno-1,2-diisocianato, butileno-
20 1,2-diisocianato, etilidenodiisocianato, ciclohexileno-1,2-dii-
socianato, ciclohexileno-1,4-diisocianato, etc.; diisotiociana-
tos, tales como xilileno-1,4-diisotiocianato, etilidinodiisotio-
cianato, hexametilenodiisotiocianato, etc.; triisocianatos, ta-
les como 4,4', 4''-trifenilmetanotriisocianato, tolueno-2,4,6-
25 triisocianato, polimetilenopolifenilisocianato, etc.; tetraiso-
cianatos, tales como 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2'-5,5'-tetraí-
socianato y el aducto de estos poliisocianatos con poliaminas,
ácidos policarboxílicos, politioles, compuestos polihidroxi, -
compuestos epoxi, etc., los aductos resultantes, teniendo dos o
30 más grupos residuales de isocianato por molécula y empleándose



por reacción con el segundo y tercero materiales formadores de película de pared para constituir la pared de microcápsula.

Son compuestos epoxi adecuados, por ejemplo, éteres alifáticos de glicidilo, tales como diglicidil éter, gliceril triglicidil éter, polialil glicidil éter, teniendo un peso molecular de 150 a 5.000, etc.; ésteres alifáticos de glicidilo, tales como diglicidil éster de dímero de ácido linoléico, etc.; éteres aromáticos de glicidilo, tales como bisfenol-A diglicidil éter, trihidroxifenilpropano triglicidil éter, tetrafenilencotano tetraglicidil éter, etc.; mezclas de éter/éster de glicidilo, tales como 4,4'-bis(4-hidroxifenil) ácido pentanóico diglicidil éter éster, etc.; y semejantes.

Como ejemplos de los cloruros de ácido policarboxílico, se ilustran cloruros de ácido policarboxílico alifático y aromático, tales como cloruro de adipilo, cloruro de sebacoilo, cloruro de ftaloilo, cloruro de tereftaloilo, etc.

Como ejemplos de los policloroformatos se ilustran, hexametenobis (cloroformato), p-fenilenobis (cloroformato), y semejantes.

Como ejemplos de compuestos polihidroxi pueden citarse, alcoholes polihídricos alifáticos y aromáticos, hidroxipoliésteres, hidroxipolialquilenos éteres y semejantes. Por ejemplo, son ejemplos específicos de estos materiales que pueden utilizarse, catechol, 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-etilbenceno, 1,3-naftalenodiol, 1,5-naftalenodiol, 2,7-naftalenodiol, 2,3-naftalenodiol, o,o'-bifenol, p,p'-bifenol, 1,1'-bis-2-naftol, bisfenol A, 2,2'-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2'-bis(4-hidroxifenil) isopentano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-ciclopentano, 1,1'-

417857



bis(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 2,2'-bis(4-hidroxi-3-metilfenil) propano, bis-(2-hidroxifenil)metano, xililenodiol, etileno glicol, 1,3-propileno glicol, 1,4-butilemo glicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-heptanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, -
5 1,1,1-trimetiol propano, hexano triol, pentaeritritol, glicerina, sorbitol, alcoholes polihídricos aromáticos y alifáticos, y semejantes.

Los hidroxipoliésteres, que deben ser usados, se obtienen, por ejemplo, de un ácido policarboxílico y un compuesto
10 polihidroxi. Como componente de ácido policarboxílico de los hidroxipoliésteres, se ilustran por ejemplo, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido maléico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, -
ácido glucónico, etc. Como compuesto polihidroxi son adecuados
15 los anteriormente descritos.

Hidroxipolialquileno éteres adecuados, son, por ejemplo, productos de condensación entre un óxido de alquileno y un
compuesto polihidroxi. Son ejemplos adecuados de óxidos de alquileno, empleados para la producción de los hidroxipolialquileno éteres, óxido de butileno, óxido de amileno y semejantes.
20 Como compuestos polihidroxi pueden usarse los previamente ilustrados.

Como ácido policarboxílicos pueden citarse por ejemplo, ácido pimélico, ácido subérico, ácido aceláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido 4,4'-bifenil, dicarboxílico, ácido 4,4'-sulfonildibenzóico, etc.
25

Como polioles, existe el producto de condensación de tigo glicol, el producto de reacción entre un alcohol polihídrico y un adecuado tioéter glicol.

30 Como compuestos de poliamina y de compuestos de poliamina



modificada, existen, por ejemplo, compuestos aromáticos de poliamina, tales como o-fenilenodiamina, p-fenilenodiamina, diaminotolueno, etc.; compuestos alifáticos de poliamina, tales como 1,3 propilenodiamina, dietilenotriamina, hexametenodiamina, etc.; aductos de estas poliaminas aromáticas y alifáticas con compuestos epoxi y semejantes. También pueden usarse compuestos, tales como gelatina, teniendo una pluralidad de grupos amino por molécula. Es decir, aquellos compuestos que tienen dos o más grupos amino por molécula pueden usarse como el compuesto de poliamina o como el compuesto de poliamina modificada, usados en el presente invento.

Como sales de metal de álcali de compuestos hidroxaromáticos, puede citarse la sal de sodio de bisfenol A, la sal de potasio de condensados de fenol-formaldehído y semejantes. Pueden emplearse las sales de sodio potasio y litio, preferentemente las sales de sodio y potasio, a causa del coste. Adecuados condensados de fenol-formaldehído, se describen en las patentes de EE.UU. núms. 3.427.180; 3.455.721; 3.516.845; 3.634.121; 3.663.256 y 3.672.935; patente británica 1.215.618, etc.

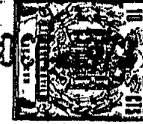
Los materiales arriba descritos, son individualmente bien conocidos en la técnica, como materiales formadores de película de pared, como se expone en las patentes de EE.UU. núms. 3.429.827 y 3.577.515; y en las patentes británicas 1.091.076; 1.091.077 y 1.091.078.

El tercer material formador de película de pared, puede añadirse al líquido polar antes o después de emulsionarse la solución oleosa, que contiene los primeros y segundos materiales formadores de película de pared y que deba encapsularse. Sin embargo, la adición después de la emulgación se prefiere porque las gotitas de aceite no son agregadas y la viscosidad de la emulsión

417857

- 13 -

24



no se incrementa repentinamente. Así, puede realizarse fácilmente la emulgación y se obtienen microcápsulas teniendo un tamaño más uniforme.

5 El más representativo de los líquidos polares, que pueden usarse y que forman una fase continua, es agua. Otros líquidos polares, tales como alcoholes y cetonas, pueden emplearse adecuadamente. Se usan generalmente alcoholes, tales como los monohidroxi alcoholes (por ejemplo, butil, alcohol, octil alcohol, etc.), los glicoles (por ejemplo, etileno glicol) y los polihidroxi alcoholes, tales como glicerol, agua o mezclas de otros líquidos polares con agua.

15 La emulgación y dispersión de la solución oleosa, que deba ser encapsulada, en el líquido polar, puede efectuarse empleando un coloide protector o un agente superficie activo. La cantidad del mismo puede variarse libremente, solo que se necesita la cantidad requerida para la emulgación. Como coloides de protector, pueden citarse materiales sintéticos, hidrófilos de alto peso molecular, tales como gelatina, goma arábiga, caseína, carboximetil celulosa, almidón, polivinil alcohol, etc. Son agentes superficie activos adecuados los agentes superficie activos aniónicos, tales como alquilbencenosulfonatos, alquilnaftaleno-sulfonatos, polioxietileno-sulfonatos, aceite rojo de turquí, etc. y agentes superficie activos no iónicos, tales como polioxietileno alquil éteres, polioxietileno alquil fenol éteres, ésteres de ácido graso de sorbitano, etc.

25 Aunque la reacción entre los materiales formadores de pared se realiza sin la necesidad de un catalizador acelerador, etc., con el fin de acelerar la reacción entre los materiales formadores de película de pared, puede usarse un catalizador. Este catalizador puede añadirse a la solución oleosa, que deba



encapsularse, o al líquido polar formador de fase continua. El uso del catalizador permite que la reacción formadora de película de pared sea acelerada eficazmente y además reduce la permeabilidad de la pared y abrevia el tiempo requerido para formar la pared de las cápsulas. También, cuando se eleva la temperatura del sistema de reacción para acelerar la reacción formadora de pared de cápsula, el uso del catalizador permite la encapsulación a temperaturas inferiores. El uso de un catalizador es bien conocido para los expertos en la materia, y la cantidad de catalizador empleado puede seleccionarse fácilmente por alguien experto en la técnica.

Cuando se usan poliisocianatos o sus aductos conteniendo grupos residuales de isocianatos, por ejemplo, como primer material formador de película de pared, pueden usarse catalizadores conocidos como catalizadores para la reacción de adición de grupos isocianato, tales como aminas, compuestos organo-metálicos, fosfinas terciarias, etc. Como aminas, que pueden emplearse como un catalizador en el presente invento, se citan, por ejemplo, trialkilaminas, tales como trietilamina; tetraalkildiaminas, tales como N, N, N', N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, etc.; aminoalcoholes, tales como dimetil-etanolamina, etc.; aminas etoxiladas; diaminas etoxiladas; éster aminas, tales como bis (diethyltolanamina) adipato, etc.; trietileno diamina; derivados de N, N-dimetilciclohexilamina; derivados de morfolina, tal como N-metilmorfolina, etc.; derivados de piperacina, tales como N, N'-diethyl-2-metilpiperacina, N, N'-bis (2-hidroxi-propil)-2-metilpiperacina, etc.; y semejantes.

Como compuestos organo-metálicos pueden citarse por ejemplo, compuestos organo-metálicos de estaño, plomo, cadmio, cobalto, aluminio, potasio, cromo, zinc, etc. Ejemplos específicos de



compuestos de organo-estaño, que son los más representativos de los compuestos organo-metálicos arriba descritos, son, dibutiles estaño laurato, dibutilestaño (2-etilhexoato) y semejantes.

5 Como sales de ácido orgánico de varios metales, existen las sales, por ejemplo, de estaño, plomo, cadmio, cobalto, aluminio, potasio, cromo, zinc, etc. y ácidos orgánicos, tales como ácido oléico, ácido máfténico, ácido caprónico, ácido octílico, etc. - Los ejemplos específicos, de una sal de estaño de un ácido orgánico incluyen oleato estanoso, estaño 2-etilcaproato, estaño naf-
10 tenato, estaño octilato, etc.

Son ejemplos adecuados de fosfinas terciarias, trialquil - fosfina, dialquibencilfosfina, etc.

15 Como compuestos de metal de álcali, pueden usarse hidróxi- dos de metal de álcali o sales de metal de álcali de ácidos gra- sos.

Son adecuados agentes productores de radicales libres, pe-
róxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, azobisisobutironitrilo,
etc.

20 Estos catalizadores pueden ser usados solos o en combina- ción. En particular, el uso combinado de una amina y un compues- to organo-metálico o una sal metálica de un ácido orgánico, ace- lera la microencapsulación en mayor extensión. También, la tem- peratura del sistema de reacción puede elevarse calentando, con el fin de acelerar la reacción entre el primer material formador
25 de película de pared y el segundo material formador de película de pared y la reacción entre el primer material formador de pelí- cula de pared y el tercer material formador de película de pared. En este caso, es necesario calentar el sistema de reacción a una temperatura inferior a la del punto de ebullición del líquido po-
30 lar formador de fase continua y del punto de ebullición del lí-



quido oleoso, que deba ser encapsulado. El alcance de temperaturas que pueden usarse generalmente, es de alrededor de 0°C hasta alrededor de 100°C.

Las así obtenidas microcápsulas, conteniendo un aceite formador de color, son aplicadas a un soporte o a una capa de revelador de color, revestida sobre un soporte. El orden estructural de la capa de microcápsulas y de la capa de revelador de color, no está particularmente limitado, y el orden puede variarse libremente. Es decir, con microcápsulas convencionales tiene -
5 que aplicarse a un soporte, una capa reveladora de color y después una capa de microcápsulas para reducir en lo posible la formación de niebla de color. Sin embargo, en el presente invento es posible una disposición física opuesta, puesto que se suprime la desventaja. En adición, con el invento, pueden aplicarse tanto
10 microcápsulas como el revelador de color, simultáneamente a un soporte, por ejemplo, como una mezcla de los mismos.

El aceite formador de color, encapsulado en las microcápsulas, es un aceite que tiene disuelto en el mismo un compuesto formador de color, capaz de reaccionar con un revelador de color para formar color. La cantidad del compuesto formador de color,
15 dependerá de la densidad de color deseada en la formación de color. Generalmente se usa desde alrededor de 1 a 10% de peso, basado en el aceite.

En la puesta en práctica del invento, el formador de color no está limitado particularmente, pero son ejemplos del mismo; -
25 compuestos del tipo de triarilmetano, tales como 3, 3-bis (p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftaluro, es decir, lactona violeta cristal, 3, 3-bis- (p-dimetilaminofenil) ftaluro, 3(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il) ftaluro, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(2-metilindol-3-il) ftaluro, 3-(p-dimetilaminofenil)-3-



(2-fenilindol-3-il) ftaluro, 3,3-bis-(1,2-dimetilindol-3-il)-5-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis (1,2-dimetilindol-3-il)-6-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis (9-etilcarbazol-3-il)-5-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis (2-fenilindol-3-il)-5-dimetilaminoftaluro y 3-p-dimetilaminofenil-3-(1-metilpirrol-2-il)-6-dimetilaminoftaluro, compuestos del tipo difenilmetano, tales como 4,4'-bis-dimetilaminobenzhidrinbencil éter, N-halofenil-leuco auramina y N-2,4,5-triclorofenil leuco auramina, compuestos del tipo xantenó, tales como rodamina B-anilinolactamo, rodamina B-p-nitroanilino-lactamo, rodamina B-p-cloroanilinolactamo; 7-dimetilamino-2-metoxifluorano, 7-dietilamino-2-metoxifluorano, 7-dietilamino-3-metoxifluorano, 7-dietil-amino-3-clorofluorano, 7-dietil-amino-3-cloro-2-metilfluorano, 7-dietilamino-2-, 3- dimetilfluorano, 7-dietilamino-3-acetilmetilaminofluorano, 7-dietil-amino-3'-metilaminofluorano, 3,7-dietilaminofluorano, 7-dietilamino-3-dibencilaminofluorano, 7-dietilamino-3-metilbencilaminofluorano, 7-dietilamino-3-cloroetilmetilaminofluorano y 7-dietilamino-3-dietilaminofluorano, compuestos del tipo tiacina, tales como azul de leucometileno de benzoilo y azul de leucometileno de p-nitrobencilo; compuestos espiro, tales como 3-metil-spiro-dinaftopirano, 3-etil-spiro-dinaftopirano, 3,3'-dicloro-spiro-naftopirano, 3-bencilspirodinaftopirano, 3-metilnafto-(3-metoxi-benzo) -spiro-pirano y 3-propil-spiro-dibenzopirano.

Como aceite, pueden usarse cualesquiera de aquellos, que tengan la propiedad de disolver y retener el formador de color, como es bien conocido en la técnica. Son ejemplos adecuados de estos, los aceites de material con punto de ebullición mediano o alto (es decir, más alto que aproximadamente 170°C), aceites sintéticos, disolventes, etc. tales como aceite de parafina, aceite de semilla de algodónero, aceite de soja, aceite de maiz,



aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de pescado, aceite de manteca, parafina clorada, difenilo clorado, dibutilftalato, dioc
til ftalato, tributil fosfato, tricresil fosfato, dibutil malea
to, o-diclorobenceno, alquilnaftaleno, alquilbifenilo, alquildi
5 fenilmetano, hexahidroterfenilo, tolueno, bencil alcohol, etc.
Adecuados alquilnaftalenos, alquilbifenilo y alquildifenilmeta
nos, se describen en la solicitud de patente de EE.UU. serie -
núm. 174.518, presentada el 24 de agosto de 1971; 172.593, pre
sentada el 17 de agosto de 1971 y 193.152, presentada el 27 de
10 octubre de 1971. El aceite formador de color puede contener va
rios aditivos, que son bien conocidos en la técnica, tales como
agente absorbente de luz ultravioleta, agente aclarador fluores
cente, un antioxidante, etc.

Entonces, las microcápsulas, conteniendo aceite formador -
15 de color, son aplicadas a un soporte como tales o conjuntamente
con un aglutinante, tal como polivinil alcohol, carboximetil ce
lulosa, gelatina, goma arábica, almidón o sus mezclas. Una can
tidad adecuada de aglutinante, puede alcanzar de 0 a 100% de pe
so basado en el peso de la dispersión de microcápsulas. Son so
20 portes adecuados, aquellos usados convencionalmente, tales como
papeles, películas plásticas u hojas.

Como revelador de color, pueden usarse todos aquellos, que
sean capaces de reaccionar con el formador de color para procu
rar un material coloreado. Es decir, que pueden emplearse to
25 dos aquellos reveladores de color, que son conocidos y usados -
convencionalmente como un revelador de color para el uso en pa
peles registradores sensibles a la presión. Estos reveladores
de color son generalmente materiales ácidos e incluyen materia
les de arcilla activa (por ejemplo, arcilla ácida, atapulgita,
30 ceolita, bentonita, etc.) materiales ácidos orgánicos (por ejem

417857

- 19 -



plo, ácido succínico, ácido tánico, ácido gálico, pentaclorofenol, resinas de fenol, etc.), sales metálicas de ácidos aromáticos, (por ejemplo, salicilato de zinc, 1-hidroxi-3-naftoato de zinc, salicilato de estaño, 2-hidroxi-3-naftoato de estaño, 3,5-di-terciario-butilsalicilato de zinc, etc.), mezclas de un ácido aromático y un compuesto de metal (por ejemplo, mezcla de ácido 2-hidroxi-3-naftóico y óxido de zinc, mezcla de ácido p-terciario-butilsalicílico e hidróxido de zinc, etc.) o sus mezclas. Reveladores de color adecuados y la preparación de tales capas se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 2.730.457.

El revelador de color es aplicado, si fuera necesario, conjuntamente con varios aditivos, o con un aglutinante tal como látex de copolímero de estireno-butadieno (proporción molar 1:1; peso molecular de alrededor de 1.000). La capa reveladora de color puede ser aplicada de cualquier manera convencional y bien conocida en la técnica.

Las microcápsulas obtenidas por el antedicho procedimiento, tienen una permeabilidad de pared extremadamente baja y son muy estables a la presión, fricción o fuerzas semejantes. Por lo tanto, cuando un aceite oleoso, teniendo disuelto en el mismo un formador de color, es encapsulado como microcápsulas, y aplicado conjuntamente con un revelador de color a la misma superficie, el formador de color y el revelador de color no reaccionan entre sí a través de la pared de la cápsula, para colorear la superficie entera de la hoja, y dicha hoja ni siquiera es coloreada parcialmente, ni por una ligera presión o fricción durante la manipulación.

En efecto, pueden obtenerse por el presente invento hojas auto-registradoras teniendo un valor comercial extremadamente elevado. Además, en el procedimiento del presente invento, no



ocurre ninguna formación de niebla, aún cuando se incremente -
la concentración de formador de color en el líquido oleoso. Por
lo tanto, pueden obtenerse hojas registradoras mostrando una den-
sidad de color extremadamente alta en la aplicación de una pre-
5 sión localizada, por ejemplo, escribiendo a mano o a máquina.

Además, aún cuando se mezclen y apliquen a un soporte con -
juntamente las arriba descritas microcápsulas, conteniendo forma-
dor de color y el revelador de color, no ocurre ninguna formación
de niebla de color. Así, pueden obtenerse las deseadas hojas re-
10 gistradoras auto-colorantes, usando un procedimiento de revesti-
miento.

El presente invento se describirá ahora con mayor detalle, -
haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitadores, de
las ejecuciones preferidas del invento. A no ser que se indique
15 de otro modo, todas las partes y tantos por ciento son de peso.

Las soluciones de revelador de color conteniendo arcilla -
ácida, 3,5-di-terciario-butyl salicilato de zinc o resina de fe-
nol, que se utilizaron en los ejemplos siguientes como revelado-
res de color representativos adecuados, se prepararon como sigue.

20 8 cc de una solución acuosa al 20% de hidróxido sódico, se
añadieron como agente dispersor a 300 g. de agua. A esto se añ-
dieron 100 g. de arcilla ácida, seguido de vigorosa agitación pa-
ra dispersar. Entonces, se añadieron a ello, como aglutinante -
40 g. de látex SBR (un látex de estireno-butadieno-goma, de pro-
25 porción molar igual, 50% de contenido de sólidos). Así se prepa-
ró una solución de revelador de color conteniendo arcilla ácida.

10 gramos de plivinil alcohol (grado medio de polimerización:
500; grado de saponificación: 87%) se disolvieron en 90 g. de -
agua. A esto se añadieron 60 g. de 3,5-di-terciario butilsalici-
30 lato de zinc en polvo seguido de agitación vigorosa para disper-

417857

- 21 -



sar. Así se obtuvo una solución de revelador de color conteniendo 3,5-di-terciario butilsalicilato de zinc.

20 g. de un condensado entre p-~~fenil~~fenol y formaldehído (proporción molar 1:1; grado de condensación: 1-8 (mezcla)), como un aglutinante, 8 g. de copolímero de estireno-anhídrido maléico (proporción molar: 1:1) se añadieron a 200 g. de agua y los sólidos en ello se pulverizaron usando un molino de bolas durante 24 horas. Así se preparó una solución reveladora de color conteniendo resina de fenol.

10

EJEMPLO 1

0,7 g. de lactona violeta cristal y 0,5 g. de azul de leuco metileno de benzoilo, se disolvieron como formador de color en 30 g. de un líquido oleoso, diisopropil naftaleno, con calentamiento a 80°C, y la mezcla resultante fue enfriada a temperatura ambiente (aproximadamente 20-30°C). A este líquido oleoso, conteniendo los formadores de color se añadieron 7 g. del aducto de 3 moles de hexametilendiisocianato y 1 mol de trimetilol propano, conteniendo grupos residuales de isocianato, como primer material formador de película de pared y 1 g. de un compuesto polihidroxi, polioxipropileno poliol (peso molecular medio: 560; valor de hidroxilo: 530), como segundo material formador de película de pared, seguido de agitación para mezclar. Como catalizador para acelerar la reacción entre el primero y segundo materiales formadores de película de pared, se añadió a ello 0,1 g. de dibutil-estaño laurato. La solución oleosa resultante fue añadida con agitación vigorosa a 60 g. de agua a 20°C conteniendo 2 g de carboximetil celulosa y 2 g. de polivinil alcohol (grado medio de polimerización: 500; grado de saponificación: 87%) para formar gotitas de aceite de un diámetro de 4-10 micras. Después de ello, se añadieron 80 g. de agua para diluir la solución. Co

30



mo tercer material formador de película de pared se añadieron a
ello 6 g. de agua para diluir la solución. Como tercer material
formador de película de pared, se añadieron 6 g. del aducto de -
poliamina (contenido de N 18-21%) y un compuesto epoxi al agua,
5 que formaba la fase continúa.

Durante las operaciones arriba descritas, la temperatura -
del sistema fue mantenida a temperaturas no superiores a 20°C de
modo que la reacción prosiguiese moderadamente. Con el fin de -
acelerar la reacción entre el primer material formador de pelícu
10 la de pared y el segundo material formador de película de pared,
y la reacción entre el primer material formador de película de -
pared y el tercer material formador de película de pared, la tem
peratura del sistema fue aumentada a 85°C para calentar con el -
fin de completar la encapsulación. Como resultado, se obtuvie --
15 ron microcápsulas, envueltas con una fuerte pared de cápsula, y
conteniendo dipropilnaftaleno.

Esta solución de microcápsulas fue aplicada a un papel re -
vestido con arcilla ácida y se secó con calor a 50°C para obte --
ner una hoja registradora auto-colorante. La hoja resultante, -
20 era blanca, no sufría ninguna formación de niebla de color y fue
coloreada en azul solamente al escribir con presión.

Además, esta hoja, era marcadamente estable a las ligeras -
presiones o fricciones durante la manipulación y era particular -
mente resistente a mancharse de color.

25 La densidad de la niebla de color en esta hoja auto-regis -
tradora, fue medida usando un espectrofotómetro para obtener el
gráfico ilustrado en la fig. 1 (a). En la fig. 1 (a) la densi -
dad de niebla a una longitud de onda de 610 $m\mu$ correspondiente -
al azul, fue tan baja como 0,04, que demuestra que la hoja auto-
30 registradora del presente invento, no exhibía ninguna niebla de



Por otra parte, una hoja auto-registradora comprendiendo -
una hoja registradora sensible a la presión, de una lámina, pre-
parada de la misma manera que arriba, pero usando microcápsulas
5 producidas por la coacervación compleja de gelatina y goma arábi-
ga, empleando el método más ampliamente aplicado, usado en el cam-
po de la fabricación de papel copiator sensible a la presión, se-
gún se describe en la patente de EE.UU. 2.800.457, se coloreó -
de azul enteramente en una extensión tal, que la hoja no era de
10 uso práctico.

Es decir, 0,7 g. de lactona violeta cristal y 0,5 g. de -
azul de leucometileno de benzoilo, se disolvieron en 30 g. de -
diisopropil naftaleno. La solución oleosa resultante fue añadi-
da a 30 g. de un agua a 50°C. conteniendo 6 g. de gelatina elabo-
15 rada al ácido, y 6 g. de goma arábiga con vigorosa agitación pa-
ra emulgación, con el fin de formar gotitas de aceite de 4-10 mi-
cras de diámetro, 200 g. de agua a 50°C se agregaron a la emul-
sión para dilución y se añadieron a ello 80% de ácido acético pa-
ra ajustar el pH del sistema a 4,5. En esta ocasión ocurrió coa-
20 cervación compleja de gelatina y goma arábiga y comenzó a deposi-
tarse alrededor de las gotitas de aceite una película de gelati-
na y goma arábiga. La temperatura del sistema se redujo a 10°C
para efectuar ulteriormente la coacervación compleja y para geli-
zar la gelatina de la película. Entonces se añadieron a ello -
25 2 cc de formalina al 37% para endurecer la gelatina y, con el -
fin de acelerar el endurecimiento, se añadieron a gotas a ello -
hidróxido sódico al 20% para incrementar el pH del sistema a 11.
El sistema entonces fue calentado a 60°C con el fin de completar
el endurecimiento. Así se produjo una solución de cápsulas. Co-
30 mo resultado, se obtuvieron microcápsulas teniendo una pared de



gelatina-goma arábica y conteniendo un líquido oleoso, teniendo disueltos en el mismo formadores de color para uso en papel copia-
dor sensible a la presión. Esta solución de microcápsulas fue -
aplicada a un papel y secada con calor. Además, se aplicó una -
5 solución reveladora de color conteniendo arcilla ácida, a la mis-
ma superficie a la que se había aplicado la solución de microcap-
sulas y se secó con calor. La hoja registradora así obtenida, -
fue coloreada de azul sobre la hoja enteramente después de secar,
en una extensión tal que no era de uso práctico. La densidad de
10 niebla de color de esta hoja, fue medida usando un espectrofotó-
metro, para obtener el gráfico ilustrado en la fig. 1 (b). En -
este gráfico, la densidad de niebla, a una longitud de onda de -
610 $m\mu$, correspondiente al azul, fue de 0,54, que es más de 12 -
veces la obtenida en el presente invento, que era de 0,04.

15 Tampoco, cuando la solución de cápsulas, obtenida por los arri-
ba mencionados dos procedimientos, respectivamente, fue mezclada
con una solución reveladora de color, conteniendo arcilla ácida,
preparada según se describe arriba y aplicada al papel, seguido
de desecación, la hoja usando las microcápsulas del presente in-
20 vento, sufrió formación de niebla de color azul, mientras que la
hoja usando microcápsulas, teniendo una pared de gelatina-goma -
arábica, que se usa comunmente para la producción de papeles re-
gistradores sensibles a la presión, fue coloreada de azul entera-
mente en una extensión tal que no era de ningún uso práctico.

25 Similarmente, cuando cada una de estas soluciones de micro-
cápsulas fue aplicada a la superficie, a la que se había aplica-
do una solución reveladora de color, conteniendo arcilla ácida,
la hoja usando las microcápsulas del presente invento no sufrió
ninguna formación de niebla de color, mientras que la hoja, usan-
30 do las microcápsulas convencionales teniendo una pared de gelati-

417857

- 25 -



na-goma arábica, fue coloreada de azul enteramente en una extensión, en que no era de uso práctico.

EJEMPLO 2

Una solución de microcápsulas del presente invento, según -
5 se preparó en el ejemplo 1, fue aplicada a un papel y secada. -
Entonces una solución reveladora de color, conteniendo 3,5-di- -
terciario-butilsalicilato de zinc, preparada como se ha descrito
anteriormente, fue aplicada a la misma superficie, a la que se -
había aplicado la solución de microcápsulas y después se secó.
10 Esta hoja registradora sensible a la presión, no sufrió de ningun
na formación de niebla de color, aparecía blanca y fue coloreada
de azul solamente cuando se escribió encima a presión. La densi
dad de niebla de color de esta hoja registradora fue medida usan
do un espectrofotómetro, para obtener el gráfico ilustrado en la
15 fig. 2 (a). En esta tabla, la densidad de niebla a la longitud
de onda de 600 $m\mu$, correspondiente al azul, fue tan baja como -
0,04, lo que demuestra que no se formó casi ninguna niebla en la
hoja registradora del presente invento.

Por otra parte, una hoja obtenida de la misma manera arriba
20 descrita, usando la solución de microcápsulas teniendo pared de
gelatina-goma arábica, según se había obtenido en el ejemplo 1,
fue enteramente coloreada de azul en una extensión, que no era -
de uso práctico.

La densidad de niebla de color de esta hoja registradora, -
25 fue medida usando un espectrofotómetro para obtener el gráfico -
mostrado en la fig. 2(b). En este gráfico, la densidad de absor
ción máxima a 600 $m\mu$, era tan grande como 0,66, lo que era más -
de 14 veces la densidad de niebla de la hoja registradora del in
vento.

30 Además, cuando estas soluciones de cápsulas fueron aplicadas



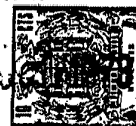
como una mezcla con una solución reveladora de color o cuando estas soluciones de cápsulas fueron aplicadas a la superficie revestida con solución reveladora de color, la niebla formada sobre la hoja usando microcápsulas del presente invento, era marcadamente inferior a la de la hoja usando microcápsulas empleadas convencionalmente, teniendo pared de gelatina-goma arábica.

EJEMPLO 3

Una solución de microcápsulas del presente invento, según se preparó en el ejemplo 1, fue aplicada a papel y secada. Después, una solución reveladora de color, conteniendo una resina de fenol, como se ha descrito anteriormente, fue aplicada a la misma superficie, a la que se había aplicado las microcápsulas, y después se secó. Esta hoja registradora sensible a la presión, no sufrió deformación de niebla de color, apareció blanca y se coloreó de azul sólo cuando se escribió en ella a presión. La densidad de niebla de color de esta hoja registradora fue medida usando un espectrofotómetro para obtener el gráfico mostrado en la fig. 3 (a). En este gráfico la densidad de niebla a una longitud de onda de 600 $m\mu$, correspondiente al azul, fue tan baja como 0,025 lo que demostró que no se había formado casi ninguna niebla sobre la hoja registradora del presente invento.

Aún cuando se expuso a la luz solar, la hoja registradora sensible a la presión del presente invento, fue sólo ligeramente coloreada de azul, pero no amarilleó seriamente. Cuando esta hoja, expuesta a la luz solar, fue sometida a escritura a presión, se obtuvieron marcas de color distinguibles. Así, la habilidad coloreadora de la hoja no se perdió por exposición a la luz solar.

En adición, la densidad de color de esta hoja fue marcadamente alta.



Por otra parte, una hoja obtenida de la misma manera arriba descrita, usando las microcápsulas teniendo una pared de gelatina-goma arábiga, obtenida según se describió en el ejemplo 1, fue coloreada de azul enteramente en una extensión, tal que no era de uso práctico.

La densidad de niebla de color de esta hoja registradora fue medida usando un espectrofotómetro para obtener el gráfico mostrado en la fig. 3(b). En esta tabla la densidad de absorción máxima a 600 *m μ* , fue de 0,0135, que era más de cinco veces la densidad de niebla en la hoja auto-registradora del presente invento. Así, la niebla de la hoja auto-registradora del presente invento, fue encontrada que era notablemente baja.

EJEMPLO 4

0,5 g. de 2,4-dimetil-7-dimetilaminofluorano y 0,2 g. de rodamina B-p-nitroanilinolactamo se disolvieron como formadores de color, en 30 g. de dipropildifenilmetano, como un líquido oleoso calentando a 90°C. Después de enfriar esta solución oleosa a 20°C, 5 g. de aducto de 3 moles de toliilenodiisocianato y 1 mol de trimetilol propano y 2 g. de aducto de 2 moles de toliilenodiisocianato y 1 mol de dipropileno glicol, para disolver estos primeros materiales formadores de película de pared. A esta solución después se añadieron 0,5 g. de aducto de etileno diamina-óxido de propileno; valor del grupo hidroxil: 500 mgKOH/g; como segundo material formador de película. La resultante solución oleosa, fue añadida con vigorosa agitación, a 60 g. de agua a 18°C, teniendo disuelta en la misma 3 gotas de aceite rojo de turquí, 3 g. de goma arábiga y 2 g. de polivinil alcohol, como se describe en el ejemplo 1, para formar gotitas de aceite de 6-10 micras de diámetro. Después se añadieron a ello 100 g. de agua para dilución, 3 g. de aducto de poliamina y compuesto epoxi, co

417857



mo tercer material formador de película de pared y 2 g. de un endurecedor de resina epoxi, se añadieron al agua formando la fase continua. Durante los procedimientos arriba descritos, la temperatura del sistema se mantuvo a temperaturas de no más de 20°C.

5 El sistema fue agitado durante 24 horas a temperatura ambiente - para completar por ello la encapsulación. Como resultado, se obtuvieron microcápsulas teniendo una fuerte pared de cápsulas y conteniendo líquido oleoso conteniendo formador de color. Esta solución de microcápsulas fue mezclada con una solución reveladora de color conteniendo arcilla ácida, una solución reveladora de color conteniendo 3,5-di-terciario-butilsalicilato de zinc, o con una solución reveladora de color conteniendo resina de fenol en la proporción de mezcla de 1:1, aplicada a un papel, después secada para obtener 3 muestras de hojas auto-registradoras, respectivamente. -
10 Todas estas hojas aparecieron blancas y procuraron marcas rojas - distinguibles sólo en el área, en que se había escrito a presión.

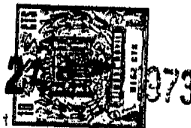
También, la arriba mencionada solución de cápsulas, fue aplicada a la superficie, a la que se había aplicado la solución reveladora de color conteniendo 3,5-di-terciario-butilsalicilato de zinc, la solución reveladora de color conteniendo resina de fenol o la solución reveladora de color conteniendo arcilla ácida, y después se secó. Todas las hojas resultantes, aparecieron blancas y produjeron marcas rojas distinguibles sólo en el área sobre la que se había escrito a presión.

25 EJEMPLO 5

3 gotas de aceite rojo de turquí, 1 g. de carboximetil celulosa y 2 g. de polivinil alcohol se disolvieron en 80 g. de agua y, como tercer material formador de película de pared, se añadieron a ello 2 g. de endurecedor de resina epoxi, el aducto de 3,9-bis-aminopropil 2,4,8,10-tetraoxaspiro-(5,5)-undecano y -
30

417857

- 29 -



acrilonitrilo (proporción molar 2:1; equivalente de hidrógeno activo 85, viscosidad 20 cp (20°C)).

Separadamente se disolvieron 0,8 g. de lactona violeta cristal en 300 g. de dipropilnaftaleno como un líquido oleoso con calentamiento, y entonces la solución fue enfriada a 15°C. En esta solución oleosa se disolvieron 7 g. de aducto de poliisocianato alifático teniendo grupos residuales de isocianato, el aducto de ciclohexanódiisocianato y trimetilolpropano (proporción molar 3:1) como primer material formador de pared de película, y 2 g. de compuesto epoxi (equivalente epoxi 190; peso molecular 380) como segundo material formador de película de pared. Esta solución oleosa fue añadida a la antes mencionada solución acuosa - conteniendo el tercer material formador de pared de película, con vigorosa agitación para formar gotitas de aceite de 5-15 micras de diámetro. Durante los procedimientos arriba descritos, la temperatura del sistema se mantuvo a no más de 15°C. Después de añadir a ello 100 g. de agua a 30°C, el sistema fue calentado a 80°C y se continuó la agitación durante 4 horas para completar la encapsulación. La resultante solución de cápsulas fue aplicada a un papel y se secó, y se aplicó a la misma superficie, a la que se había aplicado la solución de microcápsulas, una solución reveladora de color conteniendo arcilla ácida y después se secó. Así, se obtuvo una hoja auto-registradora. Esta hoja apareció - blanca y produjo marcas rojas distinguibles solamente en el área, sobre la que se había escrito a presión.

EJEMPLO 6

1 g. de 3,7-bis(dimetilamino) fluorano se disolvió como formador de color en 30 g. de hexahidroterfenilo, como líquido oleoso con calor, después se enfrió a temperatura ambiente, 8 g. de resina epoxi, como pintura, se disolvieron en ello como primer -



material formador de película de pared y después se añadió a —
ello 1 g. de o-fenilenodiamina como segundo material formador de
película de pared.

5 La resultante solución oleosa, fue añadida, con vigorosa —
agitación, a 50 g. de agua, teniendo disueltos en ella 2 g. de —
gelatina y 3 g. de polivinil alcohol, como se ha descrito en el
ejemplo 1, para formar por ello gotitas de aceite de un diámetro
medio de 8 micras. Además, se añadieron a ello 100 g. de agua.
Después se añadieron a la fase continua 6 g. de dietileno triami-
10 na, como tercer material formador de película de pared y, con el
fin de acelerar la reacción formadora de película de pared, la —
temperatura del sistema fue aumentada a 85°C y la agitación fue
continuada durante 24 horas para completar la encapsulación. —
Las microcápsulas resultantes fueron separadas de la fase conti-
15 nua por filtración. Después de separar la dietileno triamina no
reaccionada, presente en la fase continua, se añadieron 100 g. —
de agua, teniendo disueltos en la misma 3 g. de polivinil alco-
hol, para preparar una solución revestidora. Esta solución re-
vestidora, conteniendo microcápsulas, fue aplicada a un papel y
20 secada. Después de ello, se revistió encima una solución revela-
dora de color, conteniendo resina de fenol, y se secó para prepá-
rar una hoja auto-colorante. Esta hoja apareció blanca y fue co-
loreada de verde oscuro sólo en el área escrita a presión.

25 Aunque el invento ha sido descrito en detalle y con referen-
cia a sus ejecuciones específicas, resultará evidente para al-
guien experto en la materia, que pueden hacerse en el mismo, va-
rios cambios y modificaciones sin apartarse de la idea y del al-
cance del mismo.

N O T A

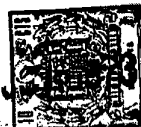
30

La presente Patente de Invención que por veinte años se so-

417857

- 31 -

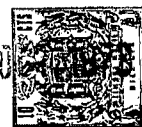
24



licita para España, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

1.^a.- Procedimiento para la fabricación de hojas auto-registradoras sensibles a la presión, caracterizado porque sobre un soporte se aplica una capa de microcápsulas y una capa de revelador de color en su misma superficie, preparándose dichas microcápsulas emulsionando un líquido oleoso conteniendo un formador de color capaz de reaccionar con dicho revelador de color para formar color, un primer material formador de pared de película y un segundo material formador de pared de película capaz de reaccionar con dicho primer material formador de pared de película para formar un compuesto de alto peso molecular, en un líquido polar, capaz de formar una fase continua, un tercer material formador de pared de película, capaz de reaccionar con dicho primer material formador de pared de película para formar un compuesto de alto peso molecular, añadiéndose a dicho líquido polar antes o después de la emulgación, y formando una pared de cápsula alrededor de las gotitas de aceite de dicho líquido oleoso, formándose la pared de cápsula desde el interior de las gotitas de aceite por la reacción del primer material formador de pared de película y el segundo material formador de pared de película y, simultáneamente por la reacción en la superficie de las gotitas de aceite entre el primer material formador de pared de película y el tercer material formador de pared de película en dicho líquido polar.

2.^a.- Procedimiento según la reivindicación 1.^a, caracterizado porque dicho primer material formador de película y dicho segundo material formador de pared de película en cada caso es un compuesto teniendo dos o más grupos funcionales seleccionados del grupo consistente en grupos isocianato, grupos isotiocianato,



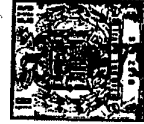
grupos epoxi, grupos de cloruro ácido, grupos de cloroformato, -
grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos mercapto y grupos ami
no.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracteriza-
do porque dicho tercer material formador de pared de película es
un compuesto teniendo dos o más grupos funcionales seleccionados
del grupo consistente en grupos amino, grupos hidroxilo, grupos
carboxilo y grupos mercapto o es una sal de metal de álcali de un
grupo hidroxilo conteniendo compuesto aromático.

10 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracteriza-
do porque dicho primer material formador de pared de película es
un poliisocianato, un aducto de poliisocianato conteniendo gru-
pos residuales de isocianato, un poliisotiocianato, un poliisoti-
cianato aducto conteniendo grupos residuales de isotiocianato, -
15 un compuesto epoxi, un cloruro de poliácido, un policloroformato,
o epiclorohidrina, porque dicho segundo material formador de pa-
red de película es un compuesto polihidroxi, un compuesto epoxi,
un ácido policarboxílico, un politiol, una poliamina, una polia-
mina modificada, una resina de fenol-formaldehído, un compuesto
20 polihidroxi, un poliisocianato, un aducto de poliisocianato con-
teniendo grupos residuales de isocianato, un poliisotiocianato y
un aducto de poliisotiocianato conteniendo grupos residuales de
isotiocianato y porque dicho material tercer formador de pared -
de película es una poliamina, una poliamina modificada, un com-
25 puesto polihidroxi, un ácido policarboxílico, un politiol, una -
sal de metal de álcali de un condensado de fenol-formaldehído, o
una sal de metal de álcali de un compuesto polihidroxi aromático.

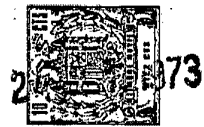
30 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracteriza-
do porque dicho poliisocianato es un diisocianato, un triisocia-
nato, o un tetraisocianato, porque dicho aducto de poliisociana-

417857



to conteniendo grupos residuales de isocianato es un aducto de un diisocianato, un triisocianato o un tetraisocianato con una poliamina, un ácido policarboxílico, un politiol, un polihidroxi compuesto o un compuesto epoxi, porque dicho poliisotiocianato es un polidiisotiocianato, porque dicho aducto de poliisotiocianato conteniendo grupos residuales de isotiocianato es un aducto de un polidiisotiocianato con una poliamina, un ácido policarboxílico, un politiol, un compuesto polihidroxi o un compuesto epoxi, porque dicho compuesto epoxi es un glicidil -
5 eter alifático, un éster glicidil alifático o una mezcla de éter/éster glicidil alifático, porque dicho cloruro de ácido policarboxílico es un cloruro de ácido policarboxílico alifático o un cloruro de ácido policarboxílico aromático, porque dicho policloroformato es un cloroformato de alquileo o un cloroformato de arileno, porque dicho compuesto polihidroxi es un alcohol polihídrico alifático, un alcohol polihídrico aromático, un hidroxipoliéster o un hidroxipolialquileo éster, porque dicho ácido carboxílico es un ácido policarboxílico alifático, o un ácido policarboxílico aromático, y porque dicho compuesto de poliamina es una poliamina aromática, una poliamina alifática o un compuesto conteniendo grupo amino polimérico.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque dicho poliisocianato es n-fenilenodiisocianato, -p-fenilenodiisocianato, 2,6-tolilenodiisocianato, 2,4-tolileno diisocianato, naftaleno-1,4-diisocianato, dialquilfenilmetano-
25 -4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, -3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, xilileno-1,4 diisocianato, xilileno-1,3 diisocianato, 4,4'-difetilpropano-diisocianato, trimetilenodiisocianato, hexametilenodiisocianato, propileno-1,2-diisocianato, butileno-1,2-diisocianato, etilidindi-



socianato, ciclohexileno-1,2-diisocianato, ciclohexileno-1,4-
 diisocianato, 4,4',4''-trifenilmetanotriisocianato, tolueno-2,4,6-
 triisocianato, polimetilenopolifenilisocianato, o 4,4'-dimetildi
 fenil-metano-2,2',5,5'-tetraisocianato, porque dicho aducto de -
 5 poliisocianato conteniendo grupo residual de isocianato, es un -
 aducto de dichos poliisocianatos con una poliamina, un ácido poli
 carboxílico, un politiol, un compuesto polihidroxi o un compues
 to epoxi, porque dicho poliisocianato es xilileno-1,4-diisotio
 cianato, etilideno diisotiocianato, o hexametileno-diisotiociana
 10 to, porque dicho compuesto epoxi es diglicidil éter, glicerín -
 triglicidil éter, polialil glicidil éter, diglicidil éster de di
 mero de ácido linoléico, bisfenol-A diglicidil éter, trihidroxi
 fenil-propano triglicidil éter, tetrafenileno-etano tetraglici -
 dil éter, ó 4,4'-bis(4-hidroxifenil) ácido pentanóico diglicidil
 15 éter éster, porque dicho cloruro de ácido policarboxílico es clo
 ruro de adipoilo, cloruro de sebacoilo, cloruro de ftalóilo o -
 cloruro de tereftaloilo, porque dicho policloroformato es hexame
 tilenobis-(cloroformato), ó p-fenileno-bis(cloroformato), porque
 dicho compuesto polidroxido es catechol, resorcinol, hidroquinona,
 20 1,2-dihidroxi-4-metilbenceno, 1,3-dihidroxi-5-metilbenceno, 3,4-
 dihidroxi-1-metilbenceno, 3,5-dihidroxi-1-metilbenceno, 2,4-di -
 hidroxi-etilbenceno, 1,3-naftalenodiol, 1,5-naftalenodiol, 2,7-
 naftalenodiol, 2,3-naftalenodiol, o,o'-bifenil, p,p'-bifenil, -
 1,1'-bis-2-naftol, bisfenol-A, 2,2'-bis(4-hidroxifenil) butano,
 25 2,2'-bis(4-hidroxifenil) isopentano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-
 ciclopentano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 2,2'-bis
 (4-hidroxi-3-metilfenil)-propano, bis-(2-hidroxifenil)-metano,
 xililenodiol, etilenoglicol, 1,3-propileno glicol, 1,4-butile-
 no glicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-heptanodiol, 1,7-heptanodiol,
 30 1,8-octanodiol, 1,1,1-trimetilol propano, hexanotriol, pentaeri

417857

- 35 -



5 tritol, glicerina, sorbitol, o el producto de reacción de un ácido policarboxílico y por lo menos uno de dichos compuestos polidroxí, seleccionándose dicho ácido policarboxílico del grupo consistente en ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido maléico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, y ácido glucónico, porque dicho ácido policarboxílico es ácido pimélico, ácido subérico, ácido aceláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico ó 4,4'-ácido sulfonil**di** benzóico, porque dicho politol es el producto de condensación de tioglicol o el producto de reacción entre un alcohol polihídrico y un tioéter glicol, porque dicho compuesto de poliamina es o-fenilenodiamina, p-fenilenodiamina, diamincnaftaleno, 1,3-propilenodiamina, dietilenotriamina, hexametilenediamina, aductos de estas poliaminas con un compuesto epoxi o gelatina y porque dicha sal de metal de álcali de un compuesto hidroxiaromático es la sal de sodio o potasio de bisfenol A, o la sal de sodio o potasio de un condensado de fenol-formaldehído.

20 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción molar de dicho primer material formador de pared de película respecto a dicho segundo material formador de pared de película es tal que dicho primer material formador de pared de película esté presente en un exceso o en una base de equivalencia.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho líquido polar adicionalmente contiene un colorante de protector o un agente superficie activo.

30 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho líquido oleoso o dicho líquido polar, contiene

417857

- 36 -



adicionalmente un catalizador para catalizar la reacción entre dichos materiales formadores de película.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho formador de color es un compuesto de triarilmetano, un compuesto difenilmetano, un compuesto de xanteno, - un compuesto de tiacina, un compuesto espiro o sus mezclas y - porque dicho revelador de color, en la citada capa de revelador de color, es un material de arcilla activa, un material de ácido orgánico, una sal de metal de un ácido aromático, una mezcla de un ácido aromático y un compuesto de metal o sus mezclas.

11ª.- 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

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HOJAS AUTO-REGISTRADORAS SENSIBLES A LA PRESION."

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

Madrid, 24 OCT. 1973

P.A.,

PEDRO FELIX
E.P.

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to read "Pedro Felix".

B/

417857

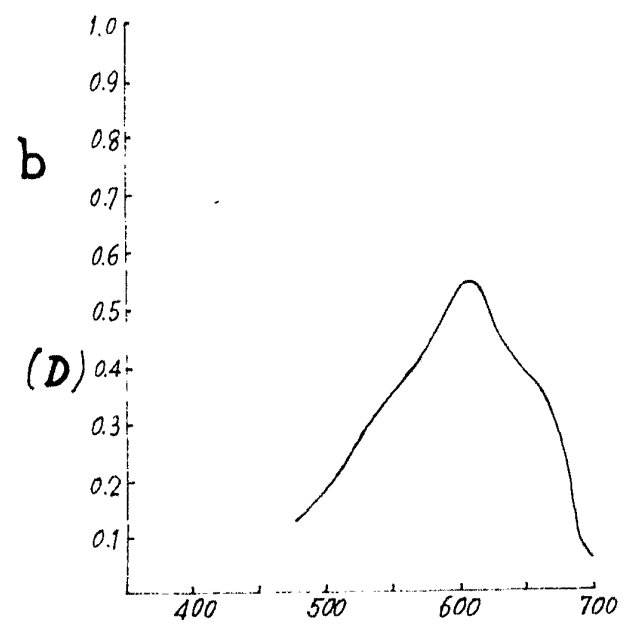
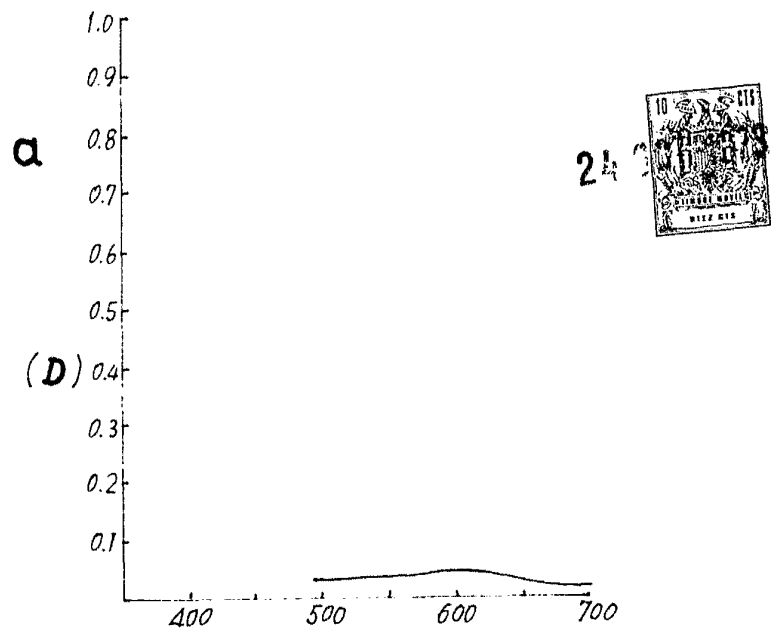


FIG. 1

Escala variable

Madrid, 21 de Mayo de 1973
P. A. PEDRO ECHE...

417857

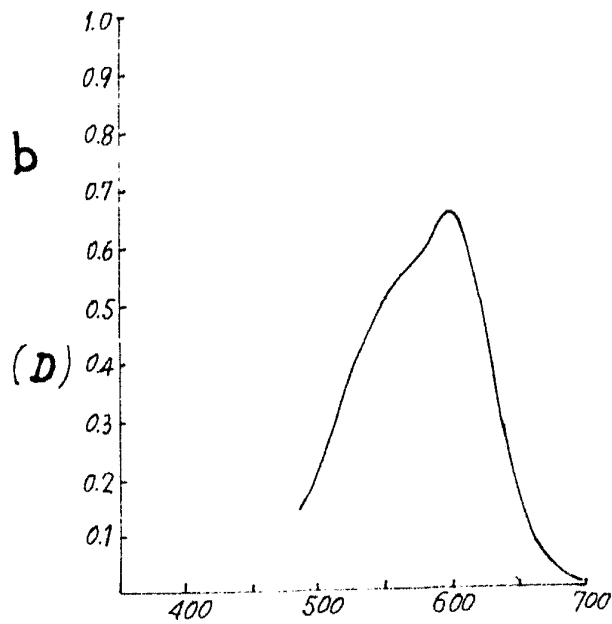
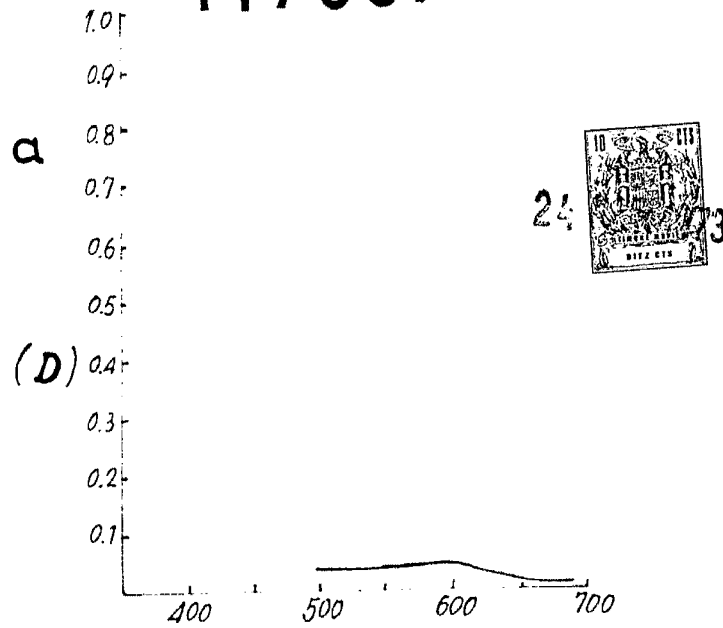


FIG. 2

Escala variable

Madrid.
P.A.

FUJI PHOTO FILM CO., LTD.
Tokyo, Japan

417857

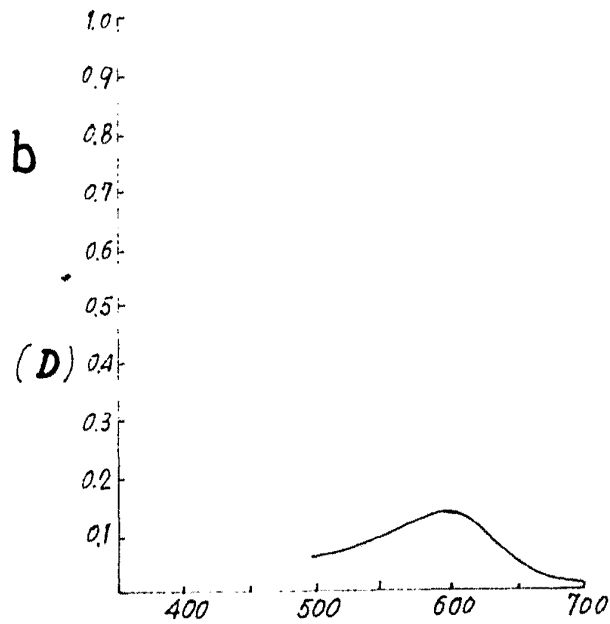
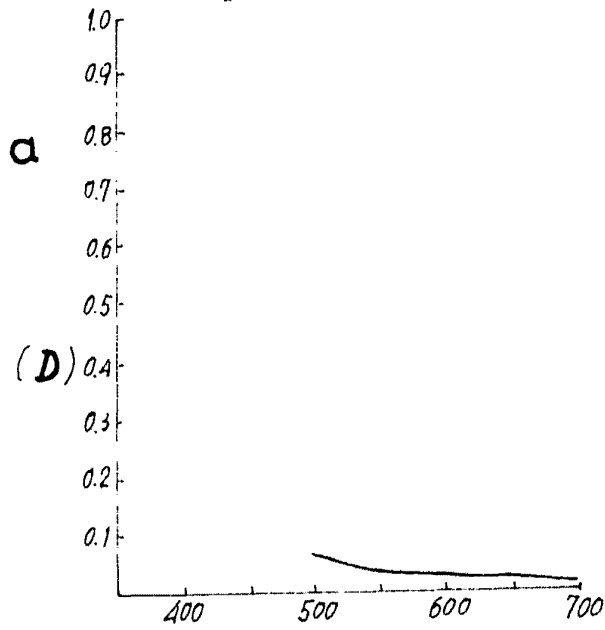


FIG. 3

Escala variable

Madrid, 24.01.73
P.A. 1