

432.745



Int. Cl.: CO94

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Inven-
ción 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 Ashigare-
Shi - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR UN NUMERO DE HOJAS EN GRUPOS, ESPECIAL-
MENTE PARA LA OBTENCION DE HOJAS COPIADORAS SENSIBLES A LA PRESION"

El presente invento se refiere a un procedimiento para separar
un número de hojas en grupos y a una composición adhesiva para el
uso en el mismo.

Se describen procedimientos para separar un número de hojas,
5 por ejemplo, de papel copiator sensible a la presión, en grupos, en
las patentes de EE.UU. núms. 2.711.375; 2.712.507; 2.730.456; -
2.730.457; 3.418.250; 3.432.327, etc., por ejemplo, y composicio-
nes adhesivas para uso en los mismos se describen en detalle en la
publicación de patente japonesa nº 35.696/1971, en las solicitudes
10 de patentes japonesas núms. 30.795/1968 y 50.377/1968, etc.

**POOR
QUALITY**

En los métodos de la técnica anterior, se usan como componente adhesivo, gelatina, derivados de gelatina, productos de descomposición de gelatina o sus mezclas con emulsiones acuosas de una resina, es decir, de un látex polímero.

5 Sin embargo, puesto que las gelatinas tienden a degradarse y su viscosidad varia grandemente, dependiendo de la temperatura, los adhesivos conteniendo gelatinas no son satisfactorios en estabilidad de almacenaje, adhesividad y separabilidad. En la presente memoria el término de "separabilidad" designa que las hojas son separadas en grupos. Por lo tanto, cuando la separabilidad es buena, 10 las hojas son fácilmente separadas en grupos y cuando la separabilidad es pobre, las hojas son difíciles de separar en grupos. Los látices, que se añaden con el fin de mejorar la adhesividad, disminuyen la separabilidad y, por lo tanto, se desea mejorar todavía 15 más los adhesivos, que contienen los látices.

Un objeto del presente invento es procurar un procedimiento para separar simple y correctamente un número de hojas en grupos.

Otro objeto del presente invento es procurar una composición adhesiva, que es excelente en capacidad de almacenaje estable, adhesividad, separabilidad y régimen de secado y que se usa para separar en grupos un número de hojas. 20

Estos y otros objetos y ventajas del presente invento resultarán evidentes en la siguiente descripción.

Los objetos del invento se alcanzan usando un adhesivo, que 25 comprende (a) un producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído y (b) un miembro seleccionado del grupo consistente en

- (i) Una sal metálica soluble en agua,
- (ii) Un material polímero soluble en agua,
- 30 (iii) Una sal metálica soluble en agua y un material polímero

soluble en agua,

(iv) Un ácido orgánico,

(v) Una sal de metal de álcali de un ácido orgánico y

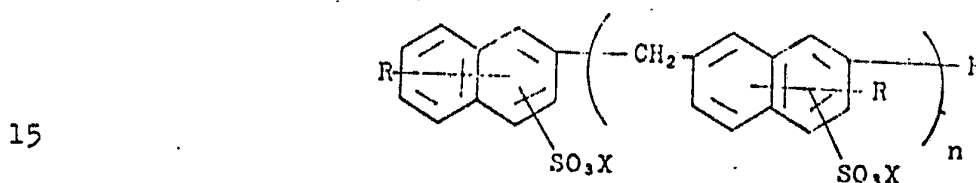
5 (vi) Un ácido orgánico y una sal de metal de álcali de un ácido orgánico.

Por el procedimiento para separar hojas en grupos según el presente invento, se pretende que, cuando el borde cortado de una pila de un número de hojas, es decir, un borde de una pila de hojas, se reviste con un adhesivo y se abanica o esparce, las
10 hojas de cada grupo se adhieren selectivamente. El procedimiento se explicará con referencia al caso, en que las hojas son papeles copiadores sensibles a la presión. En este caso, los papeles copiadores sensibles a la presión, son la combinación de una hoja producida por revestimiento de una capa de microcápsulas con
15 teniendo un formador de color sobre un soporte (al que se hará referencia seguidamente como una "Hoja A"), una hoja producida revistiendo una capa de agente revelador y la precedente capa de microcápsulas sobre la superficie y el anverso de un soporte, respectivamente (a que se hará referencia posteriormente como
20 una "Hoja B") y una hoja producida revistiendo una capa de agente revelador sobre un soporte (mencionada a continuación como una "Hoja C") o la combinación de una Hoja A y una Hoja C.

Estos papeles copiadores sensibles a la presión se reúnen en la secuencia de, por ejemplo, A-C, A-C, A-C,....., o A-B-B....
25 -B-C, A-B-B....-B-C, A-B-B....-B-C,....., y se cortan para producir por ella, por ejemplo, un fajo de tiras. Cuando se reviste una composición adhesiva sobre el plano de corte o sobre el borde de la pila y se seca, se adhiere selectivamente cada uno de los juegos A-C o A-B-B....-B-C y no ocurre ninguna adherencia entre C y A, La fuerza de adherencia de A-C o A-B-B....-B-C tiene
30

que ser por lo menos suficiente para que estas hojas no queden pe-
ladas y separadas con simple manipulación. Se prefiere al máximo
que no ocurra ninguna adherencia entre C y A en absoluto, es de-
cir que exista una buena separabilidad. Por lo tanto, aplicando
5 una composición adhesiva a papeles copiadores sensibles a la pre-
sión, los papeles copiadores sensibles a la presión son fácilmen-
te separados en grupos comprendiendo un cierto número de papeles,
que se necesitan para copiar.

Los productos de condensación de ácido naftaleno sulfónico-
10 formaldehido del presente invento, se representan preferentemente
por la siguiente fórmula general:



en que R que puede ser igual o diferente, (una pluralidad de gru-
pos R puede estar contenido en los núcleos de naftaleno), es un
átomo de hidrógeno o un grupo alquilo; X es un átomo de hidrógeno,
20 un átomo de metal de álcali o un grupo de amonio y n es un número
entero.

Aquellos productos de condensación, en que el grupo alquilo
contiene de 1 a 18 átomos de carbono, X es un átomo de sodio o
25 potasio, o un grupo de amoniaco y n es de 1 a 13, se usan conve-
nientemente y por ello se prefieren en el presente invento. Par-
ticularmente, aquellos productos de condensación, en que R es un
átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo conteniendo de 1 a 4, par-
ticularmente de 1 a 3 átomos de carbono, X es un átomo de sodio o
30 potasio y n es de 1 a 5, prefiriéndose particularmente 2 a 5. Son

ejemplos adecuados de grupos alquilo, teniendo de 1 a 18 átomos de carbono, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, hexilo, octilo, undecilo, hexadecilo, etc. Son ejemplos preferentes de estos grupos alquilo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, y n-butilo e hidrógeno se prefiere particularmente como R. Varios compuestos, representados por la fórmula general arriba indicada, son conocidos como agentes superficie-activos, aniónicos y están fácilmente disponibles.

El grado de polimerización y los sustituyentes del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído del presente invento, algunas veces influyen sobre el efecto del presente invento. Por lo tanto, mezclas de productos de condensación teniendo diferentes grados de polimerización y/o diferentes sustituyentes, algunas veces son útiles.

Las sales de metal solubles en agua, como se usan en el presente invento, incluyen aquellas sales, que tienen una solubilidad en agua a 25° C de por lo menos 0,1% de peso, preferentemente 0,2% de peso o más, por ejemplo, sales de amonio y sales de iones de metal univalentes, tales como K^+ , y Na^+ ; sales de iones de metal divalente, tales como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} y Sn^{2+} ; y sales de iones de metal trivalente, tales como Al^{3+} y Fe^{3+} . Son aniones, que forman sales solubles en agua junto con los arriba descritos iones de metal, Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, HSO_4^- , SO_3^{2-} , $B_{10}O_{16}^{2-}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $H_5(PO_4)_2^-$, $H_2PO_3^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , PO_3^{3-} y semejantes. Ejemplos específicos de sales adecuadas solubles en agua de estos iones y aniones de metal, son por ejemplo, $K_2B_{10}O_{16}$, KBr , K_2CO_3 , KCl , $KHCO_3$, $KH_5(PO_4)_2$, $KHSO_4$, KI , KNO_2 , KNO_3 , K_3PO_4 , K_2SO_3 , K_2SO_4 , $K_2S_2O_3$, $NaAl(SO_4)_2$, $NaBr$, Na_2CO_3 , $NaCl$, $NaHCO_3$, NaH_2PO_3 , Na_2HPO_3 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , $NaNO_3$, $NaNO_2$, Na_3PO_4 , Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , $Na_2B_{10}O_{16}$, $NaHSO_4$, NH_4Cl , NH_4HCO_3 , $NH_4H_2PO_3$, $NH_4H_2PO_4$,

NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, $MgBr_2$, $MgCO_3$, $MgCl_2$, MgI_2 , $Mg(NO_2)_2$, $Mg(NO_3)_2$,
 $MgSO_3$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CaBr_2$, $Ca(NO_2)_2$, $CaSO_4$, CaS_2O_3 , $SnCl_2$, $SnSO_4$,
 $ZnBr_2$, $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn_3(PO_4)_2$, $ZnSO_4$, $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$,
5 $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ y semejantes. De estas sales
se prefieren las sales de K^+ , Na^+ o Zn^{2+} , es decir, K_2SO_4 , Na_2SO_4 ,
 $ZnCl_2$, $ZnSO_4$ y semejantes, y en el presente invento se prefieren
particularmente N_2SO_4 y $ZnCl_2$.

El material polímero soluble en agua, es un material políme-
ro que es soluble en agua y capaz de formar una película cuando se
10 seca. Un peso molecular adecuado alcanza desde alrededor de 100
hasta alrededor de 500.000, preferentemente de 300 a 100.000. Son
ejemplos representativos de estos materiales polímeros solubles en
agua, los polímeros naturales, por ejemplo, gelatina, caseína, al-
búmina, goma laca, almidón, dextrina, agar agar, sales de ácido al-
15 gínico, goma arábica, pectina, goma tragacanto, gluten y semejan-
tes; polímeros semi-sintéticos, por ejemplo, carboximetil celulosa,
metil celulosa, etil celulosa, hidroxietil celulosa, almidón malea-
do, almidón de ácido fosfórico, almidón de cianoetilo carboximeti-
lo, almidón de hidroxietilo, almidón de dialdehído, almidón oxida-
20 do y semejantes; polímeros sintéticos, por ejemplo, polivinil alco-
hol, poliacril amida, polivinil pirrolidona, óxido de polietileno,
polivinil metil éter, copolímeros de ácido acrílico-acrilamida, co-
polímeros de estireno-ácido metacrílico, copolímeros de vinil aceta-
to-ácido acrílico, copolímeros de dimetil itaconato-ácido acrílico,
25 copolímeros de acrilonitrilo-ácido acrílico, copolímeros de acri-
lonitrilo-acrilamida-ácido acrílico, copolímeros de acrilamida-esti-
reno-ácido acrílico y semejantes; etc.

El componente de ácido orgánico de la composición adhesiva del
presente invento, es en general un compuesto orgánico ácido. El
30 ácido orgánico preferentemente es soluble en agua al preparar la

**POOR
QUALITY**

composición adhesiva. Por lo tanto, cuando el ácido orgánico sea soluble en agua, el ácido orgánico puede añadirse a la composición tal como está, y cuando el ácido orgánico sea insoluble en agua, se añade como una sal de metal de álcali, por ejemplo, una sal de sodio, una sal de potasio, una sal de litio, y semejantes. Huelga decir que cuando un ácido orgánico es convertido en su sal de metal de álcali, aún cuando el ácido orgánico en sí sea soluble en agua, su solubilidad es incrementada y las sales de metal de álcali de ácidos orgánicos, que son solubles en agua, así como aquellas que son insolubles en agua, se incluyen en el presente invento. Una adecuada solubilidad en agua a 25° C para el ácido orgánico o su sal, puede alcanzar desde no menos que alrededor de 1% de peso, preferentemente no menos de 5% de peso.

De los ácidos orgánicos se prefieren aquellos compuestos, que tengan por lo menos un grupo seleccionado de un grupo carboxi, un grupo sulfona o un grupo hidroxí (fenólico). Son adecuados, tanto compuestos alifáticos o aromáticos, como alicíclicos. Son ejemplos representativos de estos ácidos orgánicos los ácidos carboxílicos monobásicos o polibásicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cáprico, ácido pelargónico, ácido metoxiacético, ácido malónico, ácido benzóico, ácido toluílico, (orto, meta y para), ácido m-hidroxibenzóico, ácido m-aminobenzóico, ácido salicílico, ácido piromelítico, ácido anisilícico, ácido gálico, ácido ftálico y semejantes; ácidos sulfónicos, tales como ácido metano sulfónico, ácido bencino sulfónico, ácido p-tolueno sulfónico, ácido naftaleno sulfónico, (tanto α como β), y semejantes, y compuestos de ácido carboxílico heterocíclico conteniendo por lo menos un átomo de nitrógeno en el núcleo, tales como ácidos pirrolidona-carboxílicos, por ejemplo, ácido 1-fenil-2-pirrolidona-3-carboxílico, ácidos indol-carboxílicos, por ejemplo, ácido indol-

2-carboxílico, y ácido 1-metilindol-2,3-dicarboxílico, ácidos tiazol carboxílicos, por ejemplo, ácido 2-benzo-tiazolcarboxílico, ácidos imidazolcarboxílicos, por ejemplo, ácido 4-benzoimidazolcarboxílico, 4-isopropil prolina y semejantes. De estos ácidos orgánicos los ácidos carboxílicos alifáticos, tales como ácido fórmico y ácido acético, los compuestos de ácido carboxílico heterocíclico, tales como ácido pirrolidónacarboxílico y ácidos sulfónicos aromáticos, tales como ácido p-toluenosulfónico, son particularmente eficaces porque son altamente higroscópicos.

La adición de una emulsión polímera a la composición adhesiva del presente invento, produce resultados todavía más eficaces.

Preferentemente la composición adhesiva del presente invento contiene alrededor de 5 a 40% de peso, particularmente de 7 a 30% de peso del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído, y alrededor de 0,1 a 6% de peso, particularmente 0,2 a 4% de peso de la sal de metal soluble en agua; alrededor de 5 a 40% de peso, particularmente de 7 a 30% de peso del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído, y alrededor de 0,1 a 20% de peso, particularmente de 0,1 a 15% de peso, del material polímero soluble en agua; alrededor de 5 a 40% de peso, particularmente de 7 a 30% de peso del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído, alrededor de 0,1 a 20% de peso, particularmente 0,1 a 15% de peso del material polímero soluble en agua, y alrededor de 0,1 a 6% de peso, particularmente 0,2 a 4% de peso de la sal de metal soluble en agua; y alrededor de 5 a 40% de peso, preferentemente de 7 a 30% de peso, del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído, y alrededor de 1 a 100% de peso, preferentemente de 5 a 40% de peso del ácido orgánico o sal de metal de álcali, basado en el peso del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído.

La composición adhesiva puede contener, si se desea, un aglutinante polímero soluble en agua o dispersable en agua. En general, el uso de un aglutinante en una composición adhesiva para la separación de hojas en grupos, ha sido desventajosa, porque se
5 pierde separabilidad y se requiere un largo periodo de tiempo en la adherencia aunque se incrementa la fuerza de adherencia. Por el contrario, en el presente invento el uso de un aglutinante permite obtener una composición, que tiene excelente separabilidad y adhesividad y, por lo tanto, la composición puede extenderse a
10 una más amplia variedad de aplicaciones.

Por lo tanto, una composición adhesiva comprendiendo el producto de condensación y conteniendo (i) la sal de metal soluble en agua, (iv) el ácido orgánico, (v) la sal de metal de álcali de un ácido orgánico, o (vi) el ácido orgánico y la sal de metal de
15 álcali de un ácido orgánico, pueden contener en adición como aglutinante, tanto el polímero soluble en agua como el dispersible en agua; y conteniendo (ii) el material polímero soluble en agua e (iii) la sal de metal soluble en agua y el material polímero soluble en agua que pueden contener en adición un polímero dispersible
20 en agua como un aglutinante.

Los aglutinantes solubles en agua adecuados, incluyen compuestos polímeros naturales, tales como proteínas, por ejemplo, gelatina, goma arábiga, albúmina, caseína, y semejantes, celulosas, por ejemplo, carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa, y semejantes,
25 sacaruros, por ejemplo, agar, alginato sódico, almidón, carboximetil almidón y semejantes; compuestos polímeros sintéticos, tales como polivinil alcohol, polivinil pirrolidona, polímeros de ácido maléico, por ejemplo, un copolímero de estireno-ácido maléico, un copolímero de metil vinil éter-ácido maléico, un
30 polímero de ácido maléico modificado con rosina y semejantes, po-

limeros de ácido acrílico, por ejemplo, ácido poliacrílico y un co-
polímero de ácido acrílico-acrilamida y semejantes; etc. Entre los
aglutinantes dispersibles en agua adecuados se incluyen generalmen-
te látices y emulsiones con agua como un medio de dispersión, tal
5 como un látex basado en estireno-butadieno, un látex basado en bu-
tadieno-acrilonitrilo, un látex basado en cloropreno, un látex
basado en vinil acetato, un látex basado en acrílo, un látex basa-
do en cloruro de vinilo, o un látex de base semejante, según se
obtiene por polimerización de emulsión y una emulsión de polibuta-
10 dieno, una emulsión de poliisopreno, una emulsión de goma de buti-
lo y semejantes, que se producen dispersando polímeros producidos
por polimerización de ión en agua, usando un disolvente y un emul-
gante.

Los látices de material polímero, se describirán en detalle.
15 El látex de goma de estireno-butadieno comprende 25 a 75 partes
de peso de estireno y de 75 a 25 partes de peso de butadieno pre-
ferentemente de 40 a 65 partes de peso de estireno y 60 a 35 par-
tes de peso de butadieno y el látex puede ser más preferentemente
carboxi-modificado. El látex de goma de butadieno-acrilonitrilo,
20 comprende de 75 a 60 partes de peso de butadieno y de 25 a 40 par-
tes de peso de acrílonitrilo. Para el látex basado en acetato de
vinilo se prefieren acetato de polivinilo y copolímeros de aceta-
to de vinilo y ésteres de ácido acrílico, o ésteres de ácido meta-
crílico, por ejemplo, metil acrilato, etil acrilato y metil meta-
25 crilato y particularmente puede usarse un copolímero de acetato
de vinilo-ácido acrílico y un copolímero de acetato de vinilo-és-
ter de ácido metacrílico. Para el látex basado en acrílo, puede
usarse un copolímero de éster de etilo de ácido metacrílico-éster
de etilo de ácido acrílico, un copolímero de estireno-éster de
30 ácido acrílico, un copolímero de butadieno-éster de ácido acrílico

y semejantes. Puede usarse además un látex basado en cloruro de vinilo y un látex basado en cloruro de vinilideno, etc. Son látices de material polímero particularmente útiles, un látex basado en estireno-butadieno y un látex basado en acrílico y se prefieren particularmente látices carboxi modificados. La emulsión de material polímero, que puede usarse en el presente invento, generalmente tiene un contenido sólido de 10 a 70% de peso, un diámetro de partícula de 0,1 a 5,0 μ y una viscosidad de 0,5 a 1.000 poises.

Los aglutinantes solubles en agua o dispersibles en agua se usan para formar una película y además se prefiere que tengan adhesividad como un adhesivo y la capacidad de pasar selectivamente por permeación un adhesivo entre hojas. Tales aglutinantes incluyen carboximetil celulosa, polivinil alcohol y semejantes.

Cuando el adhesivo contenga opcionalmente un aglutinante soluble en agua o dispersible en agua, la composición adhesiva puede contener alrededor de 0,5 a 100% de peso, particularmente 0,5 a 10% de peso, del aglutinante soluble en agua, basado en el peso del arriba descrito producto de condensación y alrededor de 10 a 300% de peso, preferentemente de 50 a 200% de peso, basado en el peso del producto de condensación arriba descrito, respectivamente.

La composición adhesiva del presente invento puede contener, si se desea, agentes superficie activos catiónicos, no iónicos o anfotéricos tales como sodio dodecilsulfonato, cloruro de trimetiloctadecil amonio, oleato de sodio, un polioxietileno alquil-aril éter, polietileno glicol dodecilsulfonato, lignin sulfonato de sodio, monooleato de sorbitano, una alquil betaina, un alquil imidazol y semejantes. El agente superficie activo puede estar presente en una proporción de 0,1 a 5% de peso, basado en el peso del arriba descrito producto de condensación.

Las microcápsulas, para uso en los papeles copiadores sensibles a la presión, pueden ser fácilmente producidas usando procedimientos bien conocidos. Puesto que la concentración del formador de color puede ser fácilmente determinada al disolver el formador de color en el disolvente empleado en la producción de la microcápsula, el presente invento no está restringido en absoluto en términos de métodos de producción de microcápsulas. Pueden producirse microcápsulas de acuerdo, por ejemplo, con el método de concervación, según se describe en las patentes de EE.UU. núms. 2.800.457; 2.800.458; 3.041.289; 3.687.865; etc., el método de polimerización interfacial, según se describe en las patentes de EE.UU. números 3.492.380; 3.577.515; patentes británicas núms. 950.443; 1.046.409; 1.091.141, etc., por el método de polimerización interna, según se describe en la patente británica núm. 1.237.498, en las patentes francesas núms. 2.060.818; 2.090.862, etc., según el método de polimerización externa, según se describe en la patente británica núm. 989.264, en las publicaciones de patentes japonesas núms. 12.380/1962, 14.327/1962, 29.483/1970, 7.313/1971, 30.282/1971, etc. y semejantes.

Los disolventes para uso al disolver el formador de color en el presente invento, no están limitados y, por lo tanto, puede emplearse cualquier disolvente usado hasta ahora. Son ejemplos típicos de disolventes adecuados, aceites sintéticos aromáticos, tales como naftaleno alquilizado, bifenilo alquilizado, terfenilo hidrogenado, difenil metano alquilizado y semejantes (en que el número de átomos de carbono en el grupo alquilo es de alrededor de 1 a 5, y el número de grupos de alquilo es de 1 a 4), fracciones de petróleo, tales como queroseno, nafta, parafina y semejantes, aceites sintéticos alifáticos, tales como parafina clorada y semejantes, aceites vegetales, tales como aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de linaza y semejantes y sus mezclas. La concen-

tración de la solución formadora de color, no está particularmente restringida, y así pueden producirse fácilmente microcápsulas por los expertos en la materia empleando una concentración de la solución de formador de color (alrededor de 1 a 10%) como se usa en los papeles copiadore

5

El formador de color del presente invento es un compuesto sustancialmente incoloro, que forma un color cuando se pone en contacto con un ácido sólido y el formador de color puede ser definido como un compuesto orgánico incoloro sustancialmente, electrón donante. El tipo y las características del formador de color, no influyen materialmente sobre el presente invento, porque es la composición del adhesivo lo que es importante en el presente invento. Por lo tanto, puede usarse cualquier clase de formador de color. Por ejemplo, pueden usarse, compuestos de triarilmetano, compuestos de diarilmetano, compuestos de xanteno, compuestos de tiacina, compuestos de spiropirano y semejantes. Se enumeran más abajo ejemplos representativos de formadores de color.

10

15

Son ejemplos de compuestos de trifenilmetano, 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, 3-p-dimetilaminofenil-3-(1-metilpirrol-2-il)-6-dimetilaminoftaluro y semejantes.

20

25

Son ejemplos de compuestos de bifenilmetano, 4,4'-bis-dimetilaminobenzhidrina bencil éter, N-halofenil leuco auramina, N-2, 4,5-triclorofenil leuco auramina, y semejantes.

30

Son ejemplos de compuestos de xanteno, rodamina-B-anilino-lactamo, rodamina-(p-nitroanilino)lactamo, rodamina-B-(p-cloroanilino)lactamo, 7-dimetilamino-2-metoxifluorano, 7-dietilamino-2-metoxifluorano, 7-dietilamino-3-cloro-2-metilfluorano, 7-dietilamino-3-(acetilmetilamino)fluorano, 7-dietilamino-3-(dibencilamino)fluorano, 7-dietilamino-3-(metilbencilamino) fluorano, 7-dietilamino-3-(cloroetilmetilamino) fluorano, 7-dietilamino-3-(dietilamino)fluorano y semejantes.

Son ejemplos de compuestos de tiacina, azul de benzoil leuco metileno, azul de p-nitrobencil leuco metileno y semejantes.

Son ejemplos de compuestos spiro, 3-metil-spiro-dinaftopirano, 3-etil-spiro-dinaftopirano, 3,3-dicloro-spiro-dinaftopirano, 3-bencil-spiro-dinaftopirano, 3-metil-nafto-(3-metoxibenzo)-spiropirano, 3-propil-spiro-dibenzodipirano y semejantes.

Estos formadores de color pueden ser usados solos o como mezcla, comprendiendo dos o varios de ellos.

Por lo tanto, puede obtenerse un líquido revestidor de microcápsulas. Preferentemente, la microcápsula es mono-nuclear, pero los objetos del presente invento pueden alcanzarse con cápsulas multi-nucleares. El tamaño de las microcápsulas es generalmente de alrededor de 1 a 500 μ y preferentemente alrededor de 2 a 50 μ . En el presente invento pueden usarse cápsulas teniendo aproximadamente el mismo tamaño.

El líquido revestidor de microcápsulas puede revestirse sobre un soporte, tal como es, puesto que es generalmente un líquido de dispersión de cápsulas. Puede añadirse y revestirse un aglutinante, tal como un látex, por ejemplo, un látex de goma de estireno-butadieno y semejantes o compuestos polímeros solubles en agua, por ejemplo, almidón, carboximetil celulosa, polivinil alcohol, goma arábiga, caseína, gelatina y semejantes, con

o sin una separación de las microcápsulas desde la dispersión de cápsulas. Además puede añadirse un agente reforzador de cápsulas tal como un polvo fino de celulosa, según se describe en la patente de EE.UU. nº 2.711.375, un polvo fino de un polímero según se describe en la patente de EE.UU. nº 3.625.736, un polvo fino de almidón como se describe en la patente británica nº 1.232.347 y una microcápsula no conteniendo formador de color, según se describe en la patente británica nº 1.235.991, añadiéndose al líquido revestidor de cápsulas o a la capa de cápsulas. Es deseable que el agente reforzador de cápsulas esté presente esparcido en la capa de cápsulas o en su superficie en lugar de estar en una forma de capa.

Puede usarse como soporte, un papel, una película plástica, un papel revestido con resina, un papel sintético y semejantes. La capa de microcápsulas es revestida por lo menos sobre una cara del soporte o encima o debajo de la capa reveladora, según se describirá posteriormente, o en la cara del soporte opuesta a la capa reveladora.

En la presente memoria, el revelador designa un ácido sólido y más específicamente, un ácido sólido aceptante de electrones. Ejemplos de reveladores se describen en las patentes arriba citadas, que incluyen, por ejemplo, arcillas, por ejemplo, arcilla ácida, arcilla activada, atapulgita y semejantes, ácidos orgánicos, por ejemplo, compuestos carboxi aromáticos, tales como ácido salicílico, compuestos hidroxí aromáticos, tales como p-t-butilfenol, p-t-amilfenol, o-clorofenol, m-clorofenol, p-clorofenol y semejantes o sus sales metálicas, tales como la sal de zinc y semejantes, mezclas de un ácido orgánico y un compuesto de metal, por ejemplo, óxido de zinc, polímeros ácidos, por ejemplo, una resina de fenol-formaldehído y una resina de fenol-acetileno y semejantes. Revela

dores adecuados se describen en las patentes de EE.UU. números 3.501.331; 3.669.711; 3.427.180; 3.455.721; 3.516.845; 3.634.121; 3.672.935; 3.722.120; 3.772.052; solicitudes de patentes japonesas núms. 48.545/1970; 49.339/1970; 83.651/1970; 84.539/1970; 93.245/1970; 93.247/1970, 94.874/1970, 109.872/1970, 112.038/1970, 112.040/1970, 118.978/1970, 118.979/1970, 86.950/1971, etc.

El revelador puede ser revestido sobre el soporte, junto con un aglutinante. Los soportes adecuados están descritos arriba. Pueden usarse como aglutinantes látices tales como un látex de goma de estireno-butadieno, un látex de estireno-butadieno-acrílonitrilo, un látex de copolímero de estireno-ácido maléico y semejantes; compuestos polímeros naturales solubles en agua, tales como proteínas, por ejemplo, gelatina, goma arábiga, albúmina, caseína, etc., celulosas, por ejemplo, carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa etc., sacaruros, por ejemplo, agar, alginato sódico, almidón, almidón carboximetilo, etc. y semejantes; compuestos polímeros sintéticos solubles en agua, tales como polivinil alcohol, polivinil pirrolidona, ácido poliacrílico, poliacrilamida y semejantes; compuestos polímeros solubles en disolvente orgánico, tales como nitrocelulosa, etilcelulosa, una resina de poliéster, acetato de polivinilo, cloruro de polivinilideno, un copolímero de cloruro de vinil-cloruro de vinilideno y semejantes, etc. Estos aglutinantes también pueden ser usados como aglutinantes para el líquido de dispersión de cápsulas. Además, pueden añadirse a la capa reveladora, aditivos conocidos hasta ahora.

El producto de condensación de ácido naftaleno-sulfónico-formaldehído puede ser considerado como un componente bastante excelente, porque no solo está libre de los inconvenientes de la gelatina, sino que procura un adhesivo con separabilidad. El producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído solo, tiene insuficiente adhesividad, pero de acuerdo con una ejecución del

presente invento, la adhesividad se mejora considerablemente usando el producto de condensación en combinación con la sal de metal soluble en agua.

5 Por otra parte, el material polímero soluble en agua solo, procura elevada fuerza adhesiva, pero tiene insuficiente separabilidad. Así, mezclando el producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído y el polímero soluble en agua, de acuerdo con otra ejecución de este invento, puede obtenerse una composición adhesiva, que es bastante excelente en fuerza de adhesión y separabilidad en comparación con una gelatina o uno de sus
10 derivados, sistema de látex, producto solo de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído o solo el material polímero soluble en agua.

15 Como se ha descrito arriba, donde se use el producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído, junto con el material polímero soluble en agua, se incrementa la fuerza de adhesión en comparación con el caso, en que se use solo el producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído. Sin embargo, la fuerza de adherencia así incrementada, no es suficiente en los campos, en que se requiera una más elevada fuerza de adherencia. Por otra parte, usando el producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído en combinación con la sal de metal soluble en agua, puede incrementarse la fuerza de adherencia sin deteriorar la separabilidad. Sin embargo, la así incrementada
20 fuerza de adherencia no es suficiente en los campos, en que se requiera más alta fuerza de adherencia.

25 De acuerdo con una ejecución adicional del presente invento, usando la mezcla del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído, el material polímero soluble en agua y
30 la sal de metal soluble en agua, se ha encontrado sorprendentemente

te que puede obtenerse una composición adhesiva, que tiene una fuerza de adherencia bastante alta y es de separabilidad bastante excelente.

5 El producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formal-
maldehído, según se ha discutido arriba es un componente muy ex-
celente porque no solo está completamente libre de los inconvenientes de las gelatinas, sino que procura una fuerza adhesiva con separabilidad. Sin embargo, con solo el producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído, la fuerza de ad-
10 herencia no es suficiente. Es todavía otra ejecución del presente invento, la composición adhesiva conteniendo el producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído y el ácido orgánico, es bastante excelente en fuerza de adherencia y separabilidad en comparación con gelatina, derivados de gelatina,
15 látices, producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído y emulsiones de polímero, bien sea solas o en combinación. Es decir, que la composición adhesiva de esta ejecución es bastante superior a estos adhesivos y así puede aumentarse el alcance de uso.

20 El presente invento se explicará con mayor detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos. Las Hojas A, B y C, según se usaron en los ejemplos, fueron preparadas como sigue. A no ser que se indique de otro modo, son de peso todas las partes, tantos por ciento, proporciones y semejantes.

25 Preparación de la Hoja A₁

En 40 partes de agua a 40° C se disolvieron 6 partes de una gelatina tratada al ácido, teniendo un punto isoeléctrico de 8,2 y 4 partes de goma arábiga. A la solución resultante se añadieron 0,2 partes de aceite rojo de Turquía para preparar una solu-
30 ción coloidal. A la solución coloidal se añadieron con vigorosa

agitación, 45 partes de aceite de diisopropil naftaleno (un aceite formador de color) en que se había disuelto 30% de peso de lacto-
violeta cristal y 2,5% de azul de benzoil leuco metileno, pa-
ra preparar una emulsión de aceite en agua. Cuando el tamaño de
5 las gotitas de aceite llegó a ser de 8 a 12μ , se detuvo la agi-
tación. A la emulsión se añadieron 185 partes de agua caliente a
40° C. Con agitación se añadió una solución acuosa al 20% de áci-
do clorhídrico a gotas, para ajustar el pH a 4,4. La emulsión fue
enfriada exteriormente con agitación para gelizar por ello la pa-
red coloidal acumulada sobre la gotita de aceite. Cuando la tempe-
10 ratura del líquido alcanzó 10° C, se añadieron 1,5 partes de una
solución acuosa al 37% de formaldehído, continuando la agitación.
Después se añadieron 20 partes de una solución de 7% de peso de
la sal de sodio de carboximetil celulosa, teniendo un grado de
15 eterificación de 0,75. Se añadieron a gotas 10% de peso de una
solución de hidróxido sódico, para ajustar el pH del sistema a
10, y el sistema se calentó exteriormente y se mantuvo a 40° C
durante 1 hora. Así se obtuvo una solución de cápsulas conteni-
do formador de color. A la resultante solución de cápsulas se añ-
20 dieron 5 partes de polvo de celulosa, 3 partes de polvo de almi-
dón de trigo pasados a través de un tamiz de 15 a 25μ , y 80 par-
tes de una solución al 10% de almidón oxidado, para preparar por
ello un líquido A₁ de dispersión de cápsulas. La solución de cáps-
ulas fue revestida sobre un papel de 40 g/m² usando revestimien-
25 to de cuchilla de aire en una cantidad de revestimiento (conteni-
do sólido) de 5,5 g/m² y así se obtuvo la Hoja A₁.

Preparación de las Hojas B₁ y C₁

En 280 partes de agua, conteniendo 6 partes de una solución
acuosa de 40% de peso de hidróxido sódico, se dispersaron 100 par-
30 tes de una arcilla ácida tratada con ácido sulfúrico utilizando

un homogeneizador. Después se añadieron 50 partes de una solución acuosa al 10% de caseinato de sodio y 30 partes de látex de goma de estireno-butadieno. El líquido resultante fue revestido sobre un papel de 40 g/m² usando revestimiento de cuchilla de aire para
5 procurar un contenido sólido de 8 g/m² y se secó. El papel fue so-
metido a calandrado y así se obtuvo la Hoja O₁.

Sobre el dorso de una Hoja C₁ se revistió la arriba citada dispersión de cápsulas A₁ usando revestimiento de cuchilla de aire en una cantidad de 6 g/m² (contenido sólido) y se secó y así se
10 obtuvo la Hoja B₁.

Preparación de la Hoja B₂

A 150 partes de agua se añadieron 6 partes de una solución acuosa al 20% de hidróxido sódico. Con agitación se añadieron gradualmente 50 partes de arcilla activada. Después de agitar durante
15 30 minutos se añadieron 20 partes de un látex de estireno-butadieno (concentración: 48% de peso; pH: 8,5; viscosidad: 250 c.p; tamaño medio de partícula: 0,16μ) y la composición se mezcló uniformemente. El líquido revestidor resultante fue revestido sobre un papel de 40 g/m² en una cantidad de 8 g/m² (contenido sólido) que
20 después de secar se sometió a calandrado. Después, sobre el lado opuesto del soporte se revistió el mismo líquido A₁ revestidor de cápsulas, que se había usado para preparar la Hoja A₁ en una cantidad de 6 g/m² (contenido sólido) y se secó.

Preparación de la Hoja C₂

25 El mismo revelador (arcilla activada) del líquido revestidor que se había usado para preparar la Hoja B₂ se revistió sobre un papel de 110 g/m² en una cantidad de 8 g/m² (contenido sólido) y después de secar se sometió a calandrado.

Preparación de la Hoja A₂

30 En 400 partes de agua a 40° C se disolvieron 10 partes de ge-

latina de piel de cerdo tratada al ácido y 10 partes de goma arábiga y se añadieron como emulgante 0,2 partes de aceite rojo de Turquía. En la solución resultante se dispersaron y emulsionaron 40 partes de un aceite de formador de color. El aceite formador de color fue producido disolviendo 2% de lactona violeta cristal en un aceite comprendiendo 4 partes de isopropil naftaleno y 1 parte de queroseno.

Cuando el tamaño medio de las gotitas llegó a 5 micras, se detuvo la emulgación. Se añadió agua a 40° C para completar el peso total a 900 partes y se continuó la agitación. En este tiempo se cuidó de no disminuir la temperatura del líquido por debajo de 40° C. Se causó coacervación añadiendo una solución acuosa al 10% de ácido acético y ajustando el pH del líquido a 4,0 hasta 4,2. Se continuó todavía más la agitación y después de 20 minutos se enfrió el líquido con agua de hielo para gelizar por ello la película de coacervación depositada sobre las gotitas. Cuando la temperatura del líquido llegó a 20° C, se añadieron 7 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído. A 10° C se añadieron 40 partes de una solución acuosa al 7% de la sal de sodio de carboximetil celulosa y después se añadió una solución acuosa al 15% de hidróxido sódico para ajustar por ello el pH a 9. En este tiempo, se realizó con el máximo cuidado la adición de hidróxido sódico. El líquido se calentó durante 20 minutos mientras se agitaba para incrementar por ello la temperatura del líquido a 50° C.

El así obtenido líquido A₂ de microcápsulas, fue ajustado a 30° C y después el líquido fue revestido sobre un papel de 40g/m² en una cantidad (contenido sólido) de 6 g/m² y se secó para preparar la Hoja A₂.

Preparación de la Hoja B₃

A 150 partes de agua se añadieron 6 partes de una solución

acuosa al 20% de peso de hidróxido sódico y 50 partes de arcilla activada se añadieron gradualmente mientras se agitaba. Después de agitar durante 30 minutos, se añadieron y mezclaron uniformemente 20 partes de un látex de estireno-butadieno (concentración: 48% de peso; pH: 8,5; viscosidad: 250 cp; tamaño medio de partícula: $0,16\mu$).

El resultante líquido revestidor fue revestido sobre un papel de 40 g/m^2 en una cantidad (contenido sólido) de 8 g/m^2 y después de secar se sometió a calandrado. Después, en el lado opuesto del soporte, se revistió el mismo líquido A_2 revestidor de cápsulas, que se había usado para preparar la Hoja A_2 en una cantidad de 6 g/m^2 (contenido sólido) y se secó para preparar la Hoja B_3 .

Procedimiento de ensayo

50 juegos de Hojas A, B y C en el orden de A-B-B-C se apilaron y cortaron a tamaño de 3 cm x 5 cm. Sobre el borde cortado de la pila se aplicó un adhesivo en una cantidad de 5 g/100 cm^2 y se secó a temperatura ambiente (alrededor de $20\text{ a }30^\circ\text{ C}$). Una hora después del secado se midió la adhesividad y la separabilidad usando los siguientes métodos.

Medición de la adhesividad

La fuerza de adherencia (en g) se midió usando un aparato de ensayo de fuerza tensil (nombre de comercio: Strogaph tipo M, producido por Toyo Seiki Seisakujo). Las condiciones de medición fueron las siguientes:

25	Capacidad de carga	1 kg.
	Velocidad de tensión	150 mm. minuto
	Detector de carga	Convertidor de carga del tipo de calibre μ
30	Registrador	Velocidad de alimentación 200 mm/minuto

Medición de la Separabilidad

	Ninguna adherencia entre las Hojas C y A	100
	Ligeramente adheridas pero fácilmente peladas aparte	80
	Adheridas y peladas aparte con dificultad	60
5	Completamente adheridas y no peladas aparte en absoluto (separación imposible)	0

EJEMPLO 1

Una sal de sodio de un producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído ($n = 526$; $R = H$) se disolvió en agua caliente a $50^{\circ} C$ en las concentraciones indicadas en la Tabla 1. A las 10 soluciones resultantes se añadió sulfato sódico como sal de metal soluble en agua en las concentraciones indicadas en la Tabla 1 para preparar cuatro clases de composiciones adhesivas, según se indica en la Tabla 1. La adhesividad entre A_1-B_1 , B_1-B_1 y B_1-C_1 y la separabilidad se midieron. Los resultados obtenidos están indicados en 15 la Tabla 1.

TABLA 1

		<u>Composición adhesiva</u>			
	Concentración de producto de condensación (%)	8	8	20	20
20	Concentración de sulfato sódico (%)	0,5	2	0,5	2
	Adhesividad (g)				
	A_1-A_1	52	60	80	82
	B_1-B_1	93	95	100	95
25	B_1-C_1	110	120	110	120

Con composiciones adhesivas conteniendo la sal de sodio del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído y no conteniendo la sal de metal soluble en agua, se efectuó la medición de la adhesividad y separabilidad y los resultados obtenidos 30 se ilustran en la Tabla 2.

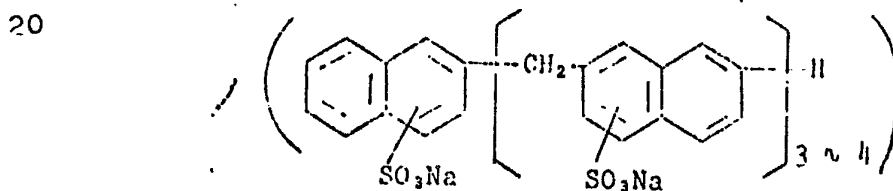
TABLA 2

Concentración de producto de condensación (%)	<u>Composición adhesiva</u>	
	8	20
Adhesividad (g)		
5 A ₁ -B ₁	2	21
B ₁ -B ₁	3	22
B ₁ -C ₁	2	19
Separabilidad	100	100

10 Como resulta evidente de los arriba citados resultados, las composiciones adhesivas del presente invento conteniendo la sal de sodio del producto de condensación de ácido naftaleno-sulfónico-formaldehído, y la sal de metal soluble en agua, según se indica en la Tabla 1, tiene una adhesividad bastante alta si se compara con las
15 composiciones adhesivas comparativas indicadas en la tabla 2.

EJEMPLO 2

En 85 g de agua a 50° C se disolvió una sal de sodio de un producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído.



25 A la solución resultante se añadieron 15 g de un látex de copolímero modificado de estireno-butadieno (contenido sólido: 49% de peso; pH: 6,8; viscosidad: 95 c.p. a 25° C; tamaño de partícula: 0,1 a 0,15 μ) y un gramo de sulfato sódico como sal de metal soluble en agua y se disolvió. La resultante composición adhesiva fue
30 ensayada y se obtuvo la adhesividad bastante alta siguiente. La

separabilidad fue de 100.

Adhesividad entre A_1-B_1	430 g.
Adhesividad entre B_1-B_1	550 g.
Adhesividad entre B_1-C_1	450 g.

5

EJEMPLO 3

Al usar cloruro de zinc en lugar de sulfato sódico, en el Ejemplo 1, se obtuvieron los siguientes resultados.

TABLA 3

		<u>Composición adhesiva</u>			
10	Concentración de producto de condensación (%)	8	8	20	20
	Concentración de cloruro de zinc (%)	0,5	2	0,5	2
	Adhesividad (g)				
	A_1-B_1	40	55	70	75
15	B_1-B_1	80	90	95	95
	B_1-C_1	105	110	110	120
	Separabilidad	100	100	100	100

Estos valores son bastante altos en comparación con los obtenidos con las composiciones adhesivas conteniendo el producto de condensación solo en la Tabla 2 del Ejemplo 1.

20

EJEMPLO 4

Al usar sulfato de aluminio en lugar de sulfato de sodio en el Ejemplo 1, se obtuvieron los siguientes resultados.

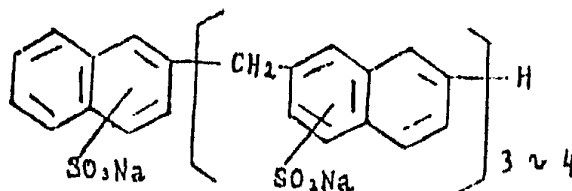
TABLA 4

		<u>Composición adhesiva</u>			
25	Concentración del producto de condensación (%)	8	8	20	20
	Concentración de cloruro de zinc (%)	0,5	2	0,5	2
	Adhesividad (g)				
	A_1-B_1	55	65	72	80
	B_1-B_1	80	103	93	90
	B_1-C_1	95	105	105	110
30	Separabilidad	100	100	100	100

EJEMPLO 5

La sal de sodio del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído, representada por la fórmula:

5



se disolvió en agua caliente a 50° C. A la solución resultante se añ
 10 dió polivinil alcohol (grado de polimerización: 500; grado de saponi-
 ficación: 88%) a una composición adhesiva. La proporción del producto
 de condensación al polivinil alcohol y sus concentraciones de sólidos,
 en la composición, se variaron según se indica en la Tabla 5 y se mi-
 dió la fuerza adhesiva y la separabilidad entre A₁-B₂, B₂-B₂ y B₂-C₂.
 15 Los resultados obtenidos se ilustran en la tabla 5.

TABLA 5

Concentración de sólidos	Propiedades	Partes de peso de Polivinil Alcohol por 3 partes de peso de producto de condensación			
		<u>0.05</u>	<u>0.1</u>	<u>0.5</u>	<u>1.0</u>
10%:	Fuerza adhesiva (g)				
	A ₁ -B ₂	90	118	290	280
	B ₂ -B ₂	105	195	387	380
	B ₂ -C ₂	115	280	500	450
	Separabilidad	100	100	100	90
15%:	Fuerza adhesiva (g)				
	A ₁ -B ₂	105	320	350	360
	B ₂ -B ₂	220	350	410	480
	B ₂ -C ₂	240	470	430	495
	Separabilidad	100	100	100	80
20%:	Fuerza adhesiva (g)				
	A ₁ -B ₂	95	320	350	300
	B ₂ -B ₂	100	450	480	480
	B ₂ -C ₂	87	470	380	290
	Separabilidad	100	100	80	70

30

EJEMPLO DE COMPARACION 1

La misma sal de sodio del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico que se utilizó en el Ejemplo 5, se disolvió en agua caliente en las concentraciones indicadas en la Tabla 6 para preparar composiciones adhesivas. Los resultados obtenidos para fuerza de adherencia y separabilidad se ilustran en la Tabla 2.

TABLA 6

Fuerza de adherencia (g)	Concentración de producto de condensación (%)			
	8	12	16	20
A ₁ -B ₂	2	5	10	21
B ₂ -B ₂	3	5	10	22
B ₂ -C ₂	2	5	9	19
Separabilidad	100	100	100	100

EJEMPLO DE COMPARACION 2

Al mismo material polímero soluble en agua (polivinil alcohol) utilizado en el Ejemplo 5, se añadió agua en las cantidades indicadas en la Tabla 3, para preparar composiciones adhesivas. Las propiedades medidas se ilustran en la Tabla 7.

TABLA 7

Fuerza adhesiva (g)	Concentración de Polivinil Alcohol (%)			
	2	6	10	14
A ₁ -B ₂	89	182	250	275
B ₂ -B ₂	75	205	300	315
B ₂ -C ₂	70	215	317	330
Separabilidad	50	0	0	0

Resulta evidente de los resultados de las Tablas 5 a 7, solo con el producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído, la separabilidad fue buena, pero la fuerza de adherencia fue baja y con solo el polivinil alcohol la separabilidad fue bastante po-

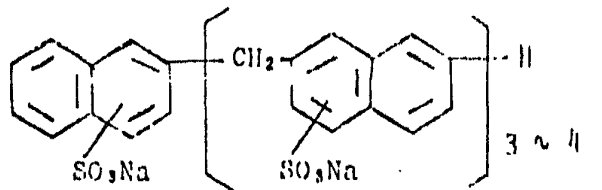
bre, mientras que con el producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído y el polímero soluble en agua, la fuerza de adhesividad y separabilidad se incrementaron ambas. El grado de mejora aparentemente indica un efecto sinérgico con los componentes.

5

EJEMPLO 6

26 partes de la sal de sodio del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído representado por la fórmula

10



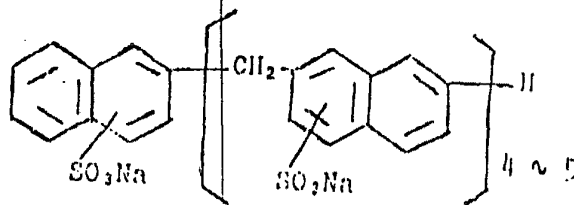
15

se disolvieron 3 partes de goma laca, y 0,5 partes de monostanolamina se disolvió en 71,5 partes de agua caliente a 50° C para preparar una composición adhesiva.

EJEMPLO 7

15 partes de sal de sodio de producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico representada por la fórmula:

20



25

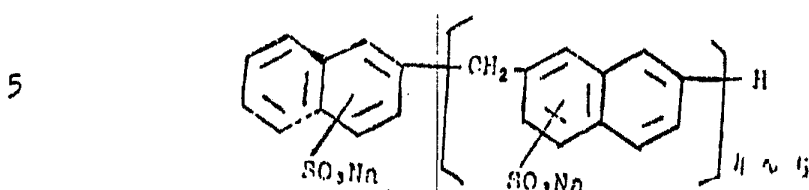
y 2 partes de Selogen 7A (nombre de comercio para la sal de sodio de carboximetil celulosa producida por Daiichi Seiyaku Co., Ltd.) se disolvieron en 82 partes de agua caliente a 50° C para preparar una composición adhesiva.

EJEMPLO 8

30

Después de haberse disuelto 10 partes de la sal sódica del pro

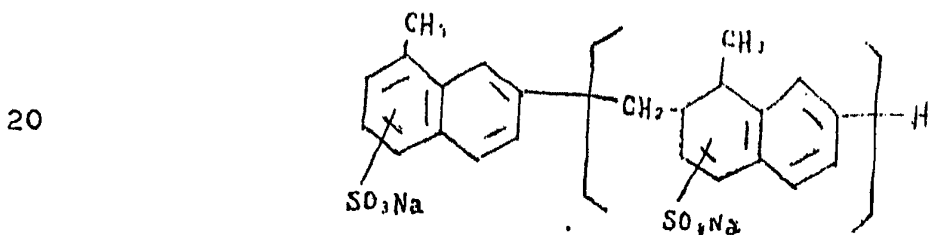
ducto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído re-
presentada por la fórmula:



10 en 80 partes de agua caliente a 50° C, se añadieron 5 partes de Mi-
pol LX 407 (nombre de comercio para un látex de copolímero modifi-
cado de estireno-butadieno, producido por Nippon Zeon Co., Ltd.; con
tenido sólido: 49%) y 2 partes de hidroxietil celulosa se añadieron
y mezclaron para preparar una composición adhesiva.

EJEMPLO 9

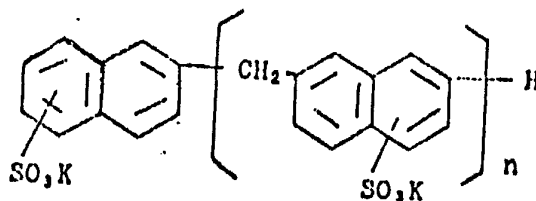
15 15 partes de la sal sódica del producto de condensación de
ácido metilnaftaleno sulfónico-formaldehído representada por la fór-
mula:



25 y 3 partes de polivinil alcohol (grado de saponificación: 88%; gra-
do medio de polimerización: 500) se disolvieron en 90 partes de
agua caliente a 60° C para preparar una composición adhesiva.

EJEMPLO 10

30 15 partes de la sal de potasio del producto de condensación
de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído representada por la fór-
mula:



5

<u>n</u>	<u>proporción</u>
3 ó menos	15%
4 a 6	50%
6 a 12	35%

y 0,5 partes de dimetildodecil amonio cloruro se disolvieron en 85 partes de agua caliente a 50° C y después se añadieron 8 partes de Primal Ha-16 (nombre de comercio para un látex copolímero modificado de metil metacrilato-etil acrilato producido por Nippon Acryl Co. Ltd; contenido sólido: 45%; pH: 3,0) y 2 partes de goma arábiga se añadieron para preparar una composición adhesiva.

Las propiedades de las composiciones adhesivas preparadas en los Ejemplos 6 a 10, se ilustran en la Tabla 8.

TABLA 8

Ejemplo	<u>Fuerza de Adherencia (g)</u>			<u>Separabilidad</u>
	<u>A₁-B₂</u>	<u>B₂-B₂</u>	<u>B₂-C₂</u>	
6	105	250	300	100
7	115	230	285	100
8	141	290	372	100
9	95	192	250	100
10	132	271	260	100

Puede comprenderse por los resultados de la Tabla 8, que la composición conteniendo el producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído y el material polímero soluble en agua, es bastante excelente como adhesivo para separar hojas en grupos.

EJEMPLOS DE COMPARACION 3 a 5

30

Los materiales polímeros solubles en agua, indicados en la Ta-

bla 9 de más abajo, solos se disolvieron en agua para preparar composiciones adhesivas.

Las composiciones adhesivas fueron ensayadas de acuerdo con los métodos arriba descritos y los resultados obtenidos se ilustran en la Tabla 9.

TABLA 9

	<u>Comparación Ejemplo 3</u>	<u>Comparación Ejemplo 4</u>	<u>Comparación Ejemplo 5</u>
	<u>Selogen 7A 5%</u>	<u>Hidroxietil Celulosa 8%</u>	<u>Goma arábica 30%</u>
10 Fuerza Adhesiva (g)			
A ₁ -B ₂	105	45	50
B ₂ -B ₂	90	60	55
B ₂ -C ₂	88	55	70
Separabilidad	0	0	10

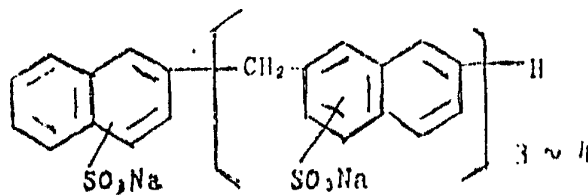
15 Como resulta evidente de los resultados de las Tablas 7 y 9, con solo los materiales polímeros solubles en agua, la fuerza de adherencia es bastante alta pero la separabilidad es pobre y así no pueden usarse como adhesivo para separar un número de hojas en grupos.

20 Como se ilustra por los resultados en la Tabla 6, con solo el producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído, la separabilidad es buena, pero la fuerza de adherencia es desventajosamente muy baja.

25 Por el contrario, la mezcla del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído y el material polímero soluble en agua, puede observarse que es bastante útil como composición adhesiva para separar un número de hojas en grupos.

EJEMPLO 11

30 La sal de sodio del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído representada por la fórmula:



5

se disolvió en agua caliente a 50° C en la concentración indicada en la Tabla 10 y además se añadió polivinil alcohol (grado de polimerización: 500; grado de saponificación: 88%) como material polímero soluble en agua y se añadió sulfato sódico como sal de metal soluble en agua, en las concentraciones indicadas en la Tabla 10 para preparar cuatro clases de composiciones adhesivas. La fuerza adhesiva y separabilidad entre A₂-B₃, B₃-B₃ y B₃-C₂ fueron medidas. Los resultados obtenidos se ilustran en la Tabla 10.

15

TABLA 10

		<u>Composición Adhesiva</u>			
	Concentración de Condensación Producto (%)	10	10	10	10
	Concentración de Polivinil Alcohol (%)	5	2	0.5	0.1
20	Concentración de Sodio Sulfato (%)	0.5	1	2	4
	Fuerza de Adherencia (g)				
	A ₂ -B ₃	600	580	520	470
	B ₃ -B ₃	320	410	440	390
25	B ₃ -C ₂	260	280	350	320
	Separabilidad	100	100	100	100

Con las composiciones adhesivas conteniendo el producto solo de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído se preparó una mezcla del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído y el material polímero soluble en agua y una mezcla del

30

producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído, se efectuó el mismo ensayo. Los resultados de fuerza adhesiva y separabilidad se ilustran en la Tabla 11.

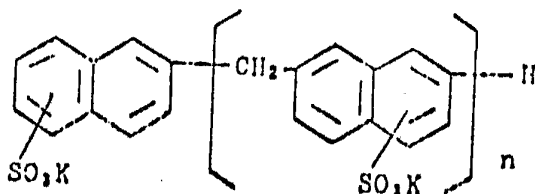
TABLA 11

		<u>Composición Adhesiva</u>					
5	Condensación Producto (%)	8	20	10	10	10	10
	Polivinil Alcohol (%)	0	0	5	0.1	0	0
	Sodio Sulfato (%)	0	0	0	0	4	0.5
10	Fuerza de Adherencia (g)						
	A ₂ -B ₃	2	21	240	120	70	65
	B ₃ -B ₃	3	22	180	70	120	100
	B ₃ -C ₂	2	19	80	60	150	120
	Separabilidad	100	100	90	100	100	100

15 Como resulta evidente de los resultados de las Tablas 10 y 11, con solo el producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído la separabilidad fue buena, pero fue baja la fuerza adhesiva; con una mezcla del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído y el material polímero soluble en agua, se incrementó la fuerza adhesiva, pero no suficientemente para algunos propósitos; y con una mezcla del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído y la sal de metal soluble en agua, puede incrementarse la fuerza de adherencia sin deteriorar la separabilidad, pero no suficientemente para algunos propósitos. Por el contrario, con la combinación del condensado de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído, el material polímero soluble en agua y la sal de metal soluble en agua, fue buena la separabilidad y la fuerza adhesiva fue bastante alta. El grado de mejora aparentemente indica un efecto sinérgico entre cada uno de los componentes.

Después de haberse disuelto 10 partes de la sal de potasio del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído representada por la fórmula:

5



10

n	Proporción
3 o menos	25%
4 a 6	40%
6 a 12	35%

en 80 partes de agua caliente a 50° C se añadieron 5 partes de un
 15 látex copolímero modificado de estireno-butadieno (contenido sólido: 49% de peso; pH: 6,8; viscosidad: 95 c.p. a 25° C; tamaño de partícula: 0,1 a 15 μ), 0,5 partes de polivinil alcohol (grado medio de polimerización: 1.700; grado de saponificación: 88%) como material polímero soluble en agua y 2 partes de sulfato sódico para
 20 preparar una composición adhesiva.

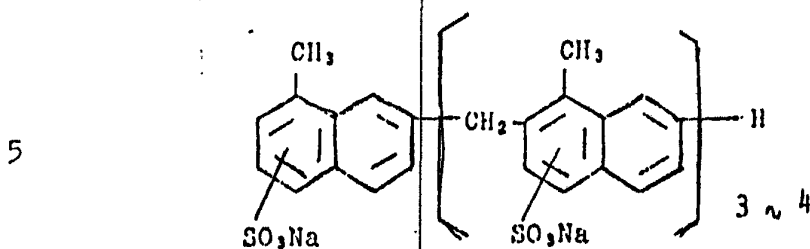
EJEMPLO 13

En 85 partes de agua caliente a 60° C se disolvieron, para preparar una composición adhesiva, 15 partes de sal de sodio de producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído,
 25 2 partes de sal de sodio de carboximetil celulosa y 0,5 partes de cloruro de zinc.

EJEMPLO 14

En 75 partes de agua caliente a 50° C se disolvieron para preparar una composición adhesiva, 20 partes de la sal de sodio del
 30 producto de condensación de ácido metilnaftaleno sulfónico-formal-

dehído, representada por la fórmula:



3 partes de goma laca, 0,5 partes de mono-etanolamina y 1 parte de sulfato de aluminio.

10 Las propiedades de las composiciones obtenidas según los Ejemplos 12 a 14 se ilustran en la Tabla 12.

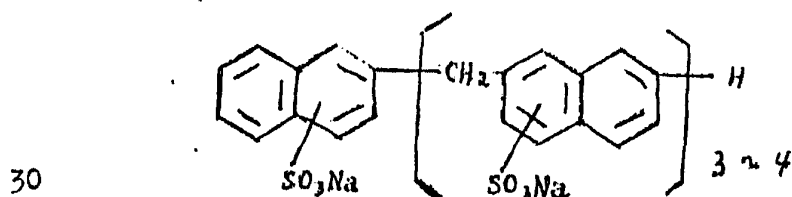
TABLA 12

Ejemplo	Fuerza de Adherencia (g)			Separabilidad	
	A ₂ -B ₃	B ₃ -B ₃	B ₃ -C ₂		
15	12	750	530	480	100
	13	430	320	280	100
	14	350	290	260	100

20 De los resultados de las Tablas 10, 11 y 12 puede verse que la composición adhesiva del presente invento conteniendo el producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-aldehído, el material polímero soluble en agua y la sal de metal soluble en agua, es bastante eficaz para separar un número de hojas en grupos.

EJEMPLO 15

25 A 10 partes de la sal de sodio del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído representada por la fórmula:



se añadieron 8 partes de un látex copolímero modificado de estireno-butadieno (contenido sólido: 48% peso; pH: 6,8; viscosidad: 97 c.p.a 25°C; tamaño de partícula: 0,1 a 0,15 μ). Después de añadir dos partes de sulfato sódico se añadió una solución acuosa al 20% de sal sódica de ácido pirrolidonacarboxílico en las cantidades indicadas en la Tabla 13 para preparar composiciones adhesivas. La fuerza de adherencia y separabilidad entre A₂-B₃, B₃-B₃ y B₃-C₂ se midieron por los arriba mencionados métodos de ensayo.

EJEMPLO DE COMPARACION 6

El procedimiento del Ejemplo 15 fue repetido con la excepción de que no se usó la sal de sodio de producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído y así se produjo una composición adhesiva para comparación.

EJEMPLO DE COMPARACION 7

La misma sal de sodio del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído, que se había usado en el Ejemplo 15, se añadió en las cantidades indicadas en la Tabla 13 para preparar composiciones adhesivas.

Los resultados sobre fuerza adhesiva y separabilidad en el Ejemplo 15 y Ejemplo de Comparación 6, se muestran en la Tabla 13 y los resultados de la fuerza de adherencia y separabilidad en el Ejemplo de Comparación 7, se ilustran en la Tabla 14.

TABLA 13

Sólido Concentración	Propiedades	Solución acuosa al 20% de sal de ácido pirrolidona carboxílico (partes)				
		5	10	15	20	0
25	20%					
	Fuerza de adherencia (g)					
	A ₂ -B ₃	428	441	496	544	365
	B ₃ -B ₃	397	424	509	545	317
	B ₃ -C ₂	291	351	448	518	201
30	Separabilidad	100	100	100	100	100

TABLA 14

Fuerza de adherencia (g)	Concentración de producto de condensación (% de peso)	
	<u>12.6</u>	<u>20</u>
A ₂ -B ₃	6	21
5 B ₃ -B ₃	6	22
B ₃ -C ₂	6	19
Separabilidad	100	100

EJEMPLO 18

Después de disolver 5 partes de una sal sódica de producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído (n = 5^v6; R = H) en 49 partes de agua, se añadió una parte de sulfato sódico y se disolvió. Después se añadieron 7,5 partes de un látex copolímero modificado de metil metacrilato-etil acrilato (contenido sólido: 45% de peso; pH: 3,0; viscosidad: 600 c.p.; tamaño de partícula: 0,05 a 0,15 μ). Además se añadieron para preparar una composición adhesiva, dos partes de un polivinil alcohol al 10% (grado medio de polimerización: 500; grado de saponificación: 89%) en solución acuosa y 11 partes de sal de sodio de ácido pirrolidona-carboxílico (contenido sólido: 15%).

EJEMPLO DE COMPARACION 8

Fue repetido el procedimiento del Ejemplo 18 excepto que no se utilizó ninguna sal sódica de ácido pirrolidona-carboxílico y así se obtuvo una composición adhesiva.

Los resultados sobre fuerza adhesiva y separabilidad en el Ejemplo 18, y Ejemplo de comparación 8 se ilustran en la Tabla 15.

25

TABLA 15

	<u>EJEMPLO 18</u>	<u>Ejemplo de Comparación 8</u>
Fuerza de Adherencia (g)		
A ₂ -B ₃	488	433
B ₃ -B ₃	476	405
B ₃ -C ₂	457	352
30 Separabilidad	100	100

Como resulta evidente de los resultados arriba enunciados, la sal de sodio de ácido pirrolidonacarboxílico es eficaz para incrementar la fuerza de adherencia particularmente entre B₃ y C₂. Así, puede obtenerse una pequeña diferencia en la fuerza adhesiva entre A₂ y B₃, B₃ y B₃ y B₃ y C₂ dando por resultado efectos bastante buenos.

EJEMPLO 16

El procedimiento del Ejemplo 15 fue repetido con la excepción de que se usaron 10 partes de una solución acuosa al 20% de acetato potásico en lugar de la sal de sodio del ácido pirrolidonacarboxílico y así se obtuvo una composición adhesiva. Más abajo se muestran la fuerza adhesiva y la separabilidad.

Fuerza de Adherencia (g)	
A ₂ -B ₃	430
B ₃ -B ₃	404
B ₃ -C ₂	336
Separabilidad	100

EJEMPLO 17

El procedimiento del Ejemplo 15 fue repetido con la excepción de que se usaron 5 partes de una solución acuosa al 20% de sodio p-tolueno sulfonato en lugar de la sal de sodio de ácido pirrolidona-carboxílico y así se obtuvo una composición adhesiva. Más abajo se muestran la fuerza adhesiva y la separabilidad.

Fuerza de Adherencia (g)	
A ₂ -B ₃	413
B ₃ -B ₃	380
B ₃ -C ₂	285
Separabilidad	100

Mientras que el invento ha sido descrito en detalle y con referencia a sus ejecuciones específicas, resultará aparente para alguien experto en la materia que pueden introducirse varios cambios



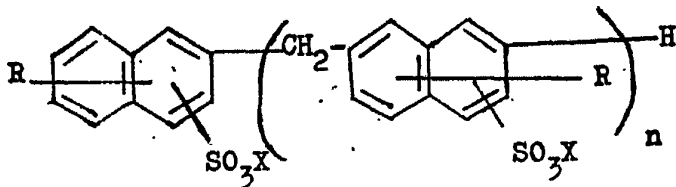
y modificaciones sin apartarse de su idea y alcance.

N O T A

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

1^a.- Procedimiento para separar un número de hojas en grupos, especialmente para la obtención de hojas copiadoras sensibles a la presión, caracterizado porque se reviste una composición adhesiva, que comprende (a) un producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído y (b) un miembro seleccionado del grupo consistente en (i) una sal de metal, soluble en agua, (ii) un material polímero soluble en agua, (iii) una sal de metal soluble en agua y un material polímero soluble en agua, (iv) un ácido orgánico, (v) una sal de metal de álcali de un ácido orgánico, y (vi) un ácido orgánico y una sal de metal de álcali de un ácido orgánico, sobre un borde de una pila de un conjunto de dichas hojas y las hojas se esparcen en forma de abanico.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído se representa por la fórmula:



en que R, que puede ser igual o diferente y una pluralidad del cual puede estar presente en los núcleos de naftaleno, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo; X es un átomo de hidrógeno, un átomo de metal de álcali, o un grupo de amonio; y n es un número entero.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado por que R es un grupo alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque X es un átomo de sodio.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque X es un átomo de potasio.

5 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque n es un número entero de 1 a 5.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la sal de metal soluble en agua es una sal de un metal univalente, un metal divalente o un metal trivalente.

10 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque la sal insoluble en agua está seleccionada del grupo consistente en K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $ZnCl_2$ y $ZnSO_4$.

15 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el material polímero soluble en agua se selecciona del grupo consistente en polímero natural, un polímero semi-sintético y un polímero sintético.

10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque el polímero natural se selecciona del grupo consistente en gelatina, caseína, albúmina, agar agar, goma laca, almidón, dextrina, una sal de ácido algínico, goma arábiga, pectina, tragacanto, goma y gluten.

11^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque el polímero semi-sintético se selecciona del grupo consistente en carboximetil celulosa, almidón de ácido fosfórico, almidón maleado, almidón de cianoetilo carboximetilo, almidón de hidroxietilo, almidón de dialdehído y almidón oxidado.

12^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque el polímero sintético se selecciona del grupo consistente en polivinil alcohol, poliacrilamida, polivinil pirrolidona, óxido de polietileno, polivinil metil éter, un copolímero de ácido acrílico-

acrilamida, un copolímero de estireno-ácido metacrílico, un copolí-
mero de vinil acetato-ácido acrílico, un copolímero de dimetil ita
consto-ácido acrílico, un copolímero de acrilonitrilo-ácido acríli
co y un copolímero de acrilamida-estireno-ácido acrílico.

5 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado
porque el ácido orgánico se selecciona del grupo consistente en un
ácido carboxílico mono o polibásico, un ácido sulfónico y un compue
to de ácido carboxílico heterocíclico conteniendo por lo menos un
átomo de nitrógeno en el núcleo heterocíclico.

10 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado
porque el ácido orgánico es un ácido carboxílico alifático.

15ª.- Procedimiento según la reivindicación 14ª, caracterizado
porque el ácido carboxílico alifático es ácido fórmico.

16ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado
15 porque el ácido orgánico es un compuesto de ácido carboxílico hete
rocíclico.

17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª, caracterizado
porque el compuesto de ácido carboxílico heterocíclico es ácido pi
rrolidona carboxílico.

20 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado
porque el ácido orgánico es un ácido sulfónico aromático.

19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18ª, caracterizado
porque el ácido sulfónico aromático es ácido p-toluenosulfónico.

25 20ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado
porque el producto de condensación de ácido naftalenosulfónico-for
maldehído comprende alrededor de 5 a 40% de peso de la composición
adhesiva.

21ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado
porque la sal de metal soluble en agua comprende alrededor de 0,1
30 a 6% de peso de la composición adhesiva.



22ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el material polímero soluble en agua comprende alrededor de 0,1 a 20% de peso de la composición adhesiva.

23ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la composición adhesiva incluye un agente superficie activo en una proporción de alrededor de 0,1 a 5% de peso, basado en el peso del producto de condensación de ácido naftaleno sulfónico-formaldehido.

24ª.- 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 SEPARAR UN NUMERO DE HOJAS EN GRUPOS, ESPECIALMENTE PARA LA OBTENCION DE HOJAS COPIADORAS SENSIBLES A LA PRESION"

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

Madrid, 10 de Diciembre de 1.974.

P.A.,

PE德罗 ELIJA MARRA

P.A.

[Handwritten signature of Pedro Eliza Marra]