

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		446.728	
		6 Abril 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
42.970/75	9 Abril 1975 15 FEB. 1976	Japón
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G03G	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HOJAS REGISTRADORAS"		
71 SOLICITANTE (S)		
FUJI PHOTO FILM CO., LTD.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Kanagawa (Japón), No 210, Nakanuma, Minami Ashigara-Shi		
72 INVENTOR (ES)		
Mr. Hajime Kato, Mr. Hiroharu Matsukawa y Mr. Takayuki Hayashi		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don Pedro Feliu Mañá		

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a una hoja registradora me-
jorada. Más particularmente, el presente invento concierne a -
una hoja registradora utilizando microcápsulas, que está mejo-
5 rada por tener capacidad copiadora múltiple, capacidad revela-
dora de color a baja presión y propiedades contra manchas.

Una hoja registradora, utilizando el revelado de color en-
tre componentes formadores de imagen de color, un compuesto or-
gánico casi transparente que revela color al procurar un elec-
10 trón o al recibir un protón, (mencionado a continuación como -
un formador de color) y un compuesto adsorbente o reactivo áci-
do, revelando color al ponerse en contacto con el arriba men-
cionado formador de color, (al que se hará referencia a conti-
nuación como un revelador) es generalmente bien conocida, en -
15 que los componentes formadores de imagen de color están separa-
dos entre sí, microencapsulando uno de ellos, y las microcápsu-
las se rompen al tiempo deseado para poner por ello en contac-
to los componentes formadores de imagen de color entre sí, por
lo que se causa revelado de color.

20 Una hoja registradora sensible a la presión, utiliza el -
fenómeno arriba indicado (véase, por ejemplo, las patentes de
EE.UU. 2.717.375, 2.712.507, 2.730.456, 2.730.457, 3.617.334,
patentes británicas números 759.800, 750.972, 1.252.858, 1.253.394
y publicaciones de patentes japonesas 18.317/1963, 1.178/1972,
25 20.972/1972). En este caso, la aplicación de presión es neces-
aria usando una pluma, una máquina de escribir o semejante.

En un método casi típico para producir una hoja registra-
dora sensible a la presión, se disuelve un formador de color -
en un disolvente, se microencapsula y después se reviste sobre
30 un soporte, tal como un papel, una hoja plástica, un papel sin

tético, un papel no tejido, un papel revestido de resina o semejante. En este caso, la hoja revestida con microcápsula y una hoja revestida con revelador, se colocan una sobre otra, de --
tal manera, que la superficie de microcápsulas y la superficie
5 de revelador, se enfrenten mutuamente y después se usa como --
una hoja copiadora de dos capas.

En otra ejecución, el número deseado de hojas registradoras, en que las microcápsulas están revestidas sobre una cara del soporte y el revelador es revestido sobre el otro lado, se
10 colocan una sobre otra, o se interponen entre hojas revestidas con microcápsulas y hojas revestidas con revelador y después --
se usan como una hoja copiadora de capas múltiples. En otra --
ejecución, las microcápsulas y el revelador se revisten en la misma cara del soporte, que se usa como una hoja registradora
15 de simple capa.

Estas hojas registradoras sensibles a la presión, ahora --
se encuentran en uso extendido, por ejemplo, como una hoja registradora para la salida de un ordenador, varios billetes de oficina, notas de aviso y albaranes y papel lineado. Aunque --
20 tienen muchas ventajas, adolecen de varios inconvenientes.

En efecto, recientemente se ha deseado mejorar las hojas registradoras sensibles a la presión en su capacidad copiadora, de modo que pudiera copiarse al mismo tiempo un número de ho--
jas y así el desarrollo de hojas copadoras de múltiples capas,
25 teniendo suficiente capacidad reveladora de color, a bajas presiones, aumentaría marcadamente el valor de las hojas registradoras sensibles a la presión. Sin embargo, cuando se intenta --
incrementar la capacidad reveladora de color a baja presión incrementando la cantidad de aceite formador de color incorporado en las microcápsulas o adelgazando las paredes de las micro
30

cápsulas es posible que se causen manchas debidas al revelado de color durante la elaboración o manipulación. Por lo tanto, estos intentos colectivamente disminuyen el valor del producto aunque incrementen la capacidad reveladora de color a bajas presiones.

5 Un objeto del presente invento es incrementar la capacidad copiadora múltiple.

Otro objeto del presente invento es incrementar la capacidad reveladora de color a baja presión.

Otro objeto del presente invento es disminuir manchas debi-
10 do al revelado de color durante el uso o la manipulación.

Todavía otro objeto del presente invento es procurar una hoja registradora satisfaciendo todos los objetos arriba citados.

Estos objetos se alcanzan usando como una capa de microcápsulas en una hoja registradora, una capa conteniendo cápsulas polinucleares en que el tamaño (d) medio de partícula de una gotita unitaria de aceite de emulsión, en cada microcápsula, es desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 10μ , y el tamaño (D) medio de partícula de la microcápsula conteniendo la gotita de aceite unitaria de emulsión es de alrededor de 3,0 hasta alrededor -
15 de 50μ , en que $D > 1,3 d$.

El uso de hojas registradoras, producidas usando microcápsulas del presente invento, hace posible efectuar el copiado por la aplicación de baja presión, es decir, 150 kg/cm^2 y así estas hojas registradoras son prácticamente utilizables para hacer copias múltiples.
25

Una hoja registradora, utilizando microcápsulas del presente invento, comprende fundamentalmente un soporte y microcápsulas previstas sobre el soporte, conteniendo las microcápsulas -- por lo menos un componente de un formador de color o un revelador más un disolvente seleccionado entre aquellos disolventes capaces de disolver el formador de color y/o el revelador.
30

Los siguientes son métodos para producir dispersiones de microcápsulas para uso al formar capas de microcápsulas del presente invento.

5 (1) Un procedimiento de coacervación, en que se forma -- una pared de cápsula separando una fase de polímero concentra-- do desde una solución del polímero en agua, y que se descri-- be, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. números 3.687.865, 3.789.015, 3.769.231 y 2.800.457.

10 (2) Un procedimiento de polimerización interfacial, en -- que se forma una pared de cápsula utilizando la reacción de -- polimerización interfacial en la cara intermedia de la gotita de aceite de emulsión entre un monómero hidrófobo A y un monó-- mero hidrófilo B según se describe en las patentes británicas 950.443 y 1.046.409 y en las publicaciones de patentes japone--
15 sas 2.883/1967 y 11.772/1969.

(3) Un procedimiento de polimerización in situ en que se alimentan monómeros y un catalizador de polimerización solamen-- te desde el interior de la gotita de aceite de emulsión o des-- de su exterior y ocurre polimerización en la superficie de la
20 gotita de aceite de emulsión, formando por ello una pared de cápsula según se describe en las publicaciones de patentes ja-- pones 9.168/1971, 13.412/1971 y 19.574/1973.

Al producir capas de microcápsulas del presente invento, pueden usarse en combinación mutua microcápsulas producidas --
25 no sólo por un método, sino por varios métodos de encapsula-- ción.

Entre estos métodos de encapsulación puede usarse de un modo especialmente eficaz el procedimiento de coacervación -- compleja en el presente invento, puesto que el tamaño de goti--
30 ta de aceite de emulsión se mantiene constante, y es fácil de

controlar el tamaño medio de partícula de las microcápsulas, que se desarrollan en cápsulas monucleares o en cápsulas poli nucleares. Por ejemplo, en coacervación compleja, el tamaño - medio de partícula de las microcápsulas puede ser controlado
5 cambiando adecuadamente el pH, la temperatura, la concentra-
ción de coloide, la proporción de coloide del sistema, la cla-
se de coloide, etc. Una coacervación compleja se basa en repa-
rar un sol conteniendo por lo menos dos clases de coloides hí-
drófilos en el mismo en una fase rica en coloide y en una fa-
10 se pobre en coloide. En este caso, es necesario que por lo me-
nos dos clases de coloides hidrófilos de carga eléctrica opues-
ta estén presentes y que por lo menos uno de los coloides pue-
da ser endurecido.

En un procedimiento, que puede usarse en el presente in-
15 vento, una primera etapa es una etapa emulsionadora. En esta
etapa, se emulsiona un aceite conteniendo un componente inmis-
cible con agua, que deba incorporarse dentro de las microcáp-
sulas, en una solución de por lo menos un coloide hidrófilo -
en agua (Sol 1), el coloide hidrófilo ionizando en agua, y se
20 emulsiona en una solución de un coloide hidrófilo en agua --
(Sol 2) teniendo una carga eléctrica opuesta al Sol 1. Las --
dos emulsiones resultantes entonces se mezclan, o el arriba -
citado aceite se emulsiona en una solución de por lo menos --
dos clases de coloides hidrófilos de cargas eléctricas opues-
25 tas en agua. Aunque no son importantes las temperaturas, a --
las que se efectúa la emulgación y la formación de gotitas de
aceite, las temperaturas deberían ser controladas de modo que
no puedan caer por debajo del punto de gelización de los coloi-
des hidrófilos usados, por ejemplo, de gelatina, y son tempe-
30 raturas preferidas aquellas, que están en la vecindad de alre-

dedor de 40° C. En esta etapa, el tamaño medio de partícula de las gotitas de aceite de emulsión del presente invento, es determinado. Son factores, que determinan el tamaño medio de partícula de las gotitas de aceite de la emulsión son el régimen de agitación, periodo de agitación, concentración del coloide, adición de agentes superficie-activos, etc., de una manera convencional. El régimen de agitación y su periodo se determinan por la eficacia del medio agitador usado y si la eficacia es alta, el deseado tamaño medio de partícula de las gotitas de aceite de emulsión, puede obtenerse en un breve periodo. La agitación es continuada hasta que se obtengan el deseado tamaño medio de partícula. La deseada concentración de coloide es desde alrededor de 1 hasta alrededor de 60% de peso y una concentración de coloide especialmente preferida es de 10 a 40% de peso.

Los agentes superficie-activos utilizables en el presente invento, incluyen agentes superficie-activos aniónicos, catiónicos y no iónicos. Estos agentes superficie-activos incluyen alquilsulfonatos de sodio, alquibenceno sulfonatos de sodio, sulfonato de lignina potasio, una sal de sodio de un condensado de ácido naftaleno sulfónico-formalina, polietileno glicol, oleato de sodio, cloruro de alquilpicolinio, aceite rojo de Turquía tratado con alquilimidazolina y semejantes. Estos agentes superficie-activos pueden añadirse en una cantidad desde 0 hasta alrededor de 10% de peso, preferentemente desde 0,1 a 5% de peso, del aceite.

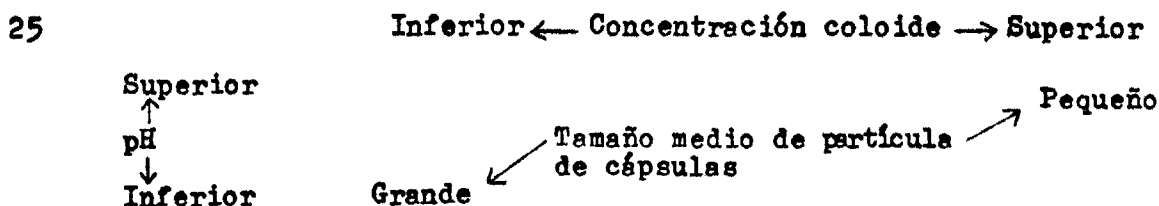
Durante la emulgación, el deseado tamaño (d) medio de partícula de las gotitas de aceite de la emulsión obtenido en la etapa emulgadora, es desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 10 μ , preferentemente de 1 a 8 μ y más preferentemente de 2 a -

6 μ . Cuando el tamaño (d) medio de partícula es inferior a alrededor de 0,5 μ , las microcápsulas obtenidas fallan en procurar una densidad de color prácticamente utilizable a bajas presiones como una hoja registradora, mientras que si el tamaño de partícula medio es de más de aproximadamente 10 μ , se forman manchas debidas a revelado de color, que hacen más que anular cualquier incremento en densidad de color, deteriorando por ello marcadamente el valor del producto. Respecto a la distribución de tamaño de las gotitas de aceite de emulsión, se prefiere que la mayoría, preferentemente no menos de 90%, de las gotitas, esté presente en el alcance de $d^{\pm} 5\mu$. Donde la distribución de tamaño sea amplia, los tamaños de las cápsulas se hacen irregulares y por ello manchan, debido a que es probable que se cause fricción. El término de "tamaño medio de partícula" tal como se utiliza aquí, designa el tamaño medio de partícula en volumen (medido por un Coulter Counter (Coulter Electronics, Inc.)).

En la siguiente etapa se efectúa la coacervación y, para determinar el tamaño medio de partícula de las cápsulas, controlando la forma de la cápsula (mono-nuclear o polinuclear), se añade agua o se ajusta el pH. Se añade agua en una cantidad suficiente para causar coacervación y para procurar los deseados tamaños medios de partícula de las cápsulas. La cantidad precisa puede ser determinada por medición del tamaño medio de partícula de las cápsulas después de efectuar ensayos conducidos convencionalmente.

Durante la coacervación varia la cantidad de agua añadida, dependiendo de la concentración de coloide. La deseada concentración de coloide es desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 10% de peso, preferentemente de 1 a 8% de peso y más

preferentemente de 3 a 7% de peso. El pH se determina según el tipo de coloide, que debe usarse. Por ejemplo, con gelatina, teniendo un punto isoeléctrico de 8,0, el alcance deseado de pH es desde alrededor de 3,0 hasta alrededor de 6,0, preferentemente desde 3,5 a 5,5 y el alcance más deseable de pH es de 4,0 a 5,0. Así, cambiando adecuadamente la concentración de coloide y el pH, pueden obtenerse cápsulas teniendo varios grados de polinucleación y varios tamaños medios de partículas. El tamaño (D) medio de partícula es de alrededor de 3,0 hasta alrededor de 50μ (en que $D > 1,3 d$), preferentemente desde 4 a 40μ (en que $D > 1,3 d$) siendo el tamaño medio de partícula más deseable de 5 a 30μ (en que $D > 1,3 d$). En el caso de $D \leq 1,3 d$, no puede obtenerse suficiente densidad de color y en el caso de $D \geq 10, d$, son marcadas las manchas debidas a revelado de color, lo que rebaja el valor del producto. Respecto a la distribución de tamaño de cápsula, se prefiere que la mayoría, preferentemente no menos de 90%, de las cápsulas presentes, esté en el alcance de $D \pm 10\mu$. Aquellas cápsulas que excedan del límite superior del alcance arriba indicado, son susceptibles de causar manchas, debido a fricción, y aquellas cápsulas por debajo del límite inferior contribuyen poco al revelado de color. La relación entre las condiciones de encapsulación y el tamaño medio de partículas de las cápsulas obtenidas, es como se ilustra más abajo.



Aunque la temperatura del sistema no está especialmente limitada, debería ser controlada para que no caiga por debajo

30

del punto de gelización de los coloides hidrófilos usados, es decir de la gelatina. Además, se prefiere que la temperatura del sistema se mantenga materialmente constante hasta que se complete la coacervación.

5 Cuando se use un ajuste del pH, el pH inicial del sistema y el cambio en pH, no están especialmente limitados. Ajustadores de pH adecuados incluyen ácidos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido acético y semejantes, y ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico y semejantes.

10 Después, los coacervados se enfrían y se causa la gelación.

 La temperatura inicial en la etapa de refrigeración es sustancialmente la misma que se ha usado en la etapa de coacervación. La temperatura, a la que se termina la etapa refrigeradora, debería controlarse para que no exceda del punto de gelización del coloide hidrófilo usado, por ejemplo, gelatina y para que no caiga por debajo del punto de congelación del agua, por ejemplo, usualmente a una temperatura por encima de alrededor de 5°C, típicamente alrededor de 10°C. El régimen de refrigeración no es especialmente importante y depende del volúmen, que deba enfriarse. Puede aplicarse refrigeración rápida, si se desea.

15

20

 Cuando las paredes de los coacervados se gelizan para procurar resistencia a la temperatura, se efectúan dos operaciones, adición de agentes endurecedores y conversión del pH hacia el lado alcalino, usando preferentemente un pH del orden de 8 a 11 empleando por ejemplo, un hidróxido de metal de álcali.

25

 Las arriba citadas dos operaciones, pueden realizarse al mismo tiempo o puede efectuarse alguna de ellas primeramente.

30

Para endurecer más efectivamente las paredes del coacervado después de los procedimientos arriba indicados, la temperatura del sistema puede ser elevada como un procedimiento opcional, más preferentemente a una temperatura del orden de 40 a 60°C.

Son ejemplos representativos de los agentes endurecedores usados, compuestos basados en aldehído, por ejemplo, formaldehído y ácido glutárico, compuestos de cetona, por ejemplo, diacetilo y ciclopentanodiona, compuestos conteniendo halógeno reactivo, por ejemplo, bis(2-cloroetil urea), 2-hidroxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina y aquellos descritos en las patentes de EE.UU. núms. 3.288.775 y 2.732.303 y patentes británicas números 974.723 y 1.167.207, compuestos conteniendo doble enlace reactivo, por ejemplo divinilsulfona, 5-acetil-1,3-diacriloilhexahidro-1,3,5-triazina y aquellos descritos en las patentes de EE.UU. núms. 3.635.718 y 3.232.773 y patente británica 994.869; N-hidroximetilftalimida y compuestos de N-metilol, según se describen en las patentes de EE.UU. números - 2.732.316 y 2.586.168; compuestos de isocianato según se describen en la patente de EE.UU. núm. 3.103.437, etc.; compuestos de aziridina, según se describen en las patentes de EE.UU. 3.017.280 y 2.983.611, etc.; derivados ácidos, según se describen en las patentes de EE.UU. 2.725.294 y 2.725.295, etc.; compuestos basados en carbodiimida, según se describen en la patente de EE.UU. 3.100.704, etc.; compuestos epoxi, según se describen en la patente de EE.UU. 3.091.537, etc.; compuestos basados en isooxazol, según se describen en las patentes de EE.UU. 3.321.313 y 3.543.292; halogenocarboxialdehídos, por ejemplo, ácido mucoclórico, derivados de dioxano, por ejemplo, dihidroxidioxano, diclorodioxano y análogos y agentes endure-

cedores inorgánicos, por ejemplo, alumbre de cromo, sulfato de circonio y semejantes, etc. En lugar de los compuestos arriba indicados, pueden usarse sus precursores, tales como aductos -
5 de aldehído de bisulfato de metal de álcali, derivados de metilol de hidantoína, nitro alcoholes alifáticos primarios y semejantes. Estos agentes endurecedores pueden añadirse de modo individual o en combinación entre sí (véase, por ejemplo, patente japonesa (OPI) 30.274/1974 y 35.278/1974).

Es práctico añadir el agente endurecedor en una cantidad
10 no menor de alrededor de 0,1% de peso del coloide hidrófilo usado, por ejemplo, gelatina, preferentemente en una cantidad de no menos de 0,5% de peso. La cantidad del agente endurecedor - que debe añadirse no está especialmente limitada, puesto que -
15 superior puede ser determinado por un experto en la materia -- desde el punto de vista económico.

Como coloides hidrófilos formando coacervado, pueden usarse aquellos naturales o sintéticos. Por ejemplo, pueden usarse proteínas, por ejemplo, gelatina, albúmina, caseína y semejantes,
20 celulosas, por ejemplo, carboximetil celulosa, sulfato de celulosa y semejantes, sacarosa, por ejemplo, goma arábica, agar, alginato sódico, carboximetil almidón y semejantes, copolímeros de ácido maléico, por ejemplo, un copolímero de estireno-ácido maléico y un copolímero de metil vinil éter-ácido maléico,
25 co, teniendo cada uno, una proporción de polimerización de 1:1 (molar) etc.

Al producir una solución revestidora de cápsula, pueden usarse varias clases de aglutinantes y agentes amortiguadores, cuyo uso permite evitar manchas debido a revelador de color, -
30 etc.

Los aglutinantes, que puedan emplearse aquí, incluyen aglu-
tinantes solubles en agua o dispersables en agua, tales como va-
rios látices, por ejemplo, un látex de goma de estireno-butadie-
no, un látex basado en acrilato, un látex basado en vinil aceta-
5 to, proteínas, por ejemplo, gelatina, albúmina, caseína y seme-
jantes, derivados de celulosa, por ejemplo, carboximetil celulo-
sa, hidroxietil celulosa, y semejantes, sacarosa, por ejemplo,
agar, alginato sódico, carboximetil almidón, goma arábiga, almi-
dón eterificado, almidón oxidado, almidón cationado, y semejan-
10 tes, polivinil alcohol, ácido poliacrílico, amida poliacrílica
y copolímero de ácido maléico-estireno, a una proporción de po-
limerización de 1:1 molar.

La cantidad de aglutinante añadido es desde alrededor de 1
hasta alrededor de 100 partes de peso por 100 partes de peso de
15 las microcápsulas, preferentemente de 5 a 40 partes de peso. --
Puesto que el aglutinante se añade según sea necesario, su can-
tidad a añadir debería hacerse lo menor posible.

Ejemplos de agentes amortiguadores que pueden usarse, son
celulosa finamente pulverizada (véase patente de EE.UU. número
20 2.711.375), partículas de almidón (véase patente británica núme-
ro 1.232.347), polímeros finamente pulverizados (véase patente
de EE.UU. 3.625.736), microcápsulas no conteniendo ningún forma-
dor de color (véase patente británica 1.235.991), etc. El agen-
te amortiguador se añade en una cantidad desde alrededor de 1 -
25 hasta alrededor de 200 partes de peso por 100 partes de peso de
las microcápsulas, preferentemente de 5 a 100 partes de peso.

En el método más típico para producir la hoja registradora
sensible a la presión, se disuelve o dispersa un formador de co-
lor en un disolvente como se mostrará más abajo, y después se -
30 incorpora en microcápsulas. Disolventes, que pueden usarse aquí,

son aceites minerales naturales, aceites animales, aceites ve
getales, aceites sintéticos, etc. Los aceites minerales natu
rales incluyen petróleo y sus fracciones, tales como querose
no, gasolina, nafta y aceite de parafina y ejemplos de acei--
5 tes animales son aceite de pescado, aceite de manteca y seme
jantes. Los aceites vegetales incluyen aceite de cacahuete, -
aceite de linaza, aceite de soja, aceite de ricino, aceite de
maiz, y semejantes. Los aceites sintéticos incluyen aceites -
sintéticos aromáticos, tales como alquil naftaleno, bifenilo
10 alquilizado, terfenilo hidrogenado, difenil metano, alquiliza
do conteniendo cada grupo alquilo, por ejemplo, de 1 a 5 áto
mos de carbono y siendo el número de grupos alquilo, por ejem
plo, de 1 a 4, y aceites sintéticos alifáticos, tales como pa
rafina clorada, etc. En general, el aceite se ha añadido en -
15 una cantidad de alrededor de 20 hasta alrededor de 1.500 par
tes de peso por 100 partes de peso del coloide hidrófilo, pa
ra constituir las paredes de microcápsula, y una cantidad pre
ferida es de 200 a 1.000 partes de peso.

Ejemplos representativos de formadores de color, que pue
20 den ser usados en el presente invento, se ilustran más abajo,
aunque el presente invento no está limitado a ellos. Por ejem
plo, pueden usarse como compuestos basados en triarilmetano,
3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftaluro, es decir,
lactona violeta cristal, 3,3-bis-(p-dimetilaminofenil)ftaluro,
25 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il)ftaluro, 3-
(p-dimetilaminofenil)-3-(2-metilindol-3-il)ftaluro, 3-(p-dime
tilaminofenil)-3-(2-fenilindol-3-il)ftaluro, 3,3-bis(1,2-dime
tilindol-3-il)-5-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis(1,2-dimetilin--
dol-3-il)-6-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis(9-etilcarbazol-3-il)
30 -5-dimetilaminoftaluro, 3,3-bis(2-fenilindol-3-il)-5-dimetila

mino-ftaluro, 3-p-dimetilaminofenil-3-(1-metilpirrol-2-il)-6-dimetilaminoftaluro y semejantes; como compuestos basados en difenilmetano, pueden usarse, 4,4'-bis-dimetilaminobenzhidrina bencil éter, N-halofenil-leuco Auramina, N-2,4,5-tricloro-
5 fenil leuco Auramina y semejantes; como compuestos basados en xanteno, pueden usarse, rodamina B-anilinolactamo, rodamina B-p-nitroanilinolactamo, rodamina B-p-cloroanilinolactamo, 3-dimetilamino-7-metoxifluorano, 3-dietilamino-7-metoxifluorano, 3-dietilamino-7-metoxifluorano, 3-dietilamino-7-clorofluorano, 3-
10 dietilamino-7-cloro-6-metilfluorano, 3-dietilamino-6,8-dimetilfluorano, 3-dietilamino-7-acetilmetilaminofluorano, 3-dietilamino-7-metilaminofluorano, 3,7-dietilaminofluorano, 3-dietilamino-7-dibencilaminofluorano, 3-dietilamino-7-metilbencilamino-
-fluorano, 3-dietilamino-7-cloroetilmetilaminofluorano, 3-dietilamino-7-dietilaminofluorano y semejantes; como compuestos -
15 basados en tiazina, pueden usarse azul de benzoil leuco metileno, azul de p-nitrobencil leuco metileno y semejantes; y como compuestos spiro pueden usarse, 3-metilspiro-dinaftopirano, 3-etil-spirodinaftopirano, 3,3'-dicloro-spiro-dinaftopirano, 3-bencilspiro-dinaftopirano, 3-metil-nafto-(3-metoxibenzo)spiro-
20 pirano, 3-propil-spiro-dibenzopirano y semejantes. Estos compuestos pueden usarse en combinación entre sí, si se desea.

Por otra parte, en el método más típico para usar el revelador, el revelador es disuelto o disperso en un medio tal como agua, en combinación con el aglutinante y después es revestido sobre un soporte. El revelador posee las propiedades arriba definidas. Reveladores útiles no están limitados e incluyen aquellos convencionales en la técnica, tales como arcillas, resinas de fenol, sales de metal de ácidos carboxílicos aromáticos y semejantes. Ejemplos de arcillas son, arcilla ácida, ar-
25
30

cilla activada, atapulgita, caolín y semejantes. De estas arcillas, pueden usarse con la máxima eficacia en el presente invento, aquellas arcillas que tengan una estructura de tres capas, es decir arcilla ácida, arcilla activada, etc., teniendo una alta capacidad reveladora de color. Con otras arcillas pueden obtenerse los efectos de este invento, pero son inferiores en capacidad reveladora de color a las arriba citadas arcillas de tres capas, es decir arcilla ácida y arcilla activada.

10 El término de "resina de fenol" designa aquellas resinas que liberan protones y que son generalmente bien conocidas en la técnica. En más detalle, puede usarse un polímero de fenolaldehído, es decir, un polímero del tipo de novolak y un polímero de fenol-acetileno.

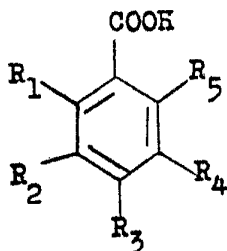
15 Son ejemplos representativos de estas resinas de fenol, - un polímero de p-fenilfenol-formaldehído, un polímero de p-fluorofenol-formaldehído, un polímero de p-clorofenol-formaldehído, un polímero de p-bromofenol-formaldehído, un polímero de p-yodofenol-formaldehído, un polímero de p-nitrofenol-formaldehído, un polímero de p-carboxifenol-formaldehído, un polímero de o-carboxifenol-formaldehído, polímeros de p-carboxialcoxifenol-formaldehído, polímeros de p-arcoilfenol-formaldehído, polímeros de p-inferior alcoxifenol-formaldehído, un p-alquil (C_1 a C_{12}) fenol -
20 (por ejemplo, p-metilfenol, p-etilfenol, p-n-propilfenol, p-isopropilfenol, p-n-amilfenol, p-isoamilfenol, p-ciclohexilfenol, p-1,1-dimetil-n-propilfenol, p-n-hexilfenol, p-isohexilfenol, p-1,1-dimetil-n-butylfenol, p-1,2-dimetil-n-butylfenol, p-n-heptilfenol, p-isoheptilfenol, p-5,5-dimetil-n-amilfenol,
25 fenol, p-1,1-dimetil-n-amilfenol, p-n-octilfenol, p-1,1,3,3-

tetrametilbutilfenol, p-isooctilfenol, p-n-nonilfenol, p-iso-
nonilfenol, p-1,13,3-tetrametilamifenol, p-n-decilfenol, p-iso
decilfenol, p-n-undecilfenol, p-iso-undecilfenol, p-n-dodecil
fenol) o sus isómeros (incluyendo mezclas comprendiendo dos o
5 más de tales polímeros de alquilfenol-formaldehído), etc. Aque-
llas resinas de fenol, en que las arriba indicadas resinas de
fenol p-sustituidas son ulteriormente sustituidas por uno o
varios sustituyentes-m se conducen similarmente y también pue-
den utilizarse.

10 Como sales metálicas de ácidos carboxílicos aromáticos,
se usan preferentemente aquellos ácidos carboxílicos aromáti-
cos, representados por la fórmula mostrada abajo.

Fórmula I

15



en que R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son hidrógeno, halógeno, nitro, al-
20 dehído, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo,
y alcoxi, en que cualquier átomo de carbono, conteniendo sus-
tituyente, contiene preferentemente de 1 a 20 átomos de carbo-
no y en que el número total de átomos de carbono de todos los
sustituyentes es con la máxima preferencia de 8 a 30, cuando
25 está presente más de un sustituyente de átomo de carbono. Ade-
más, los sustituyentes R₁ a R₅ pueden combinarse en posicio-
nes adyacentes para formar anillos, en que R₂ ó R₃ pueden for-
mar un cuerpo bis, a través de alquilenoaril sustituido, pre-
ferentemente alquileno conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono.

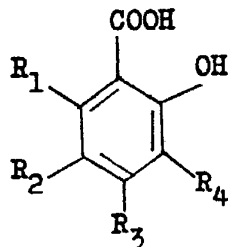
30

Entre los compuestos representados por la fórmula I, los

compuestos representados por la fórmula II, son de gran uso práctico en el presente invento.

Fórmula II

5



en que R₁, R₂, R₃ y R₄ son iguales como se ha definido arriba.

10

Las sales de metal de álcali de los arriba mencionados ácidos carboxílico aromáticos, usados como materiales de partida para formar las sales de metal usadas, incluyen sales de sodio, potasio, litio, y cesio.

15

Son ejemplos representativos de los ácidos carboxílicos aromáticos, ácido benzóico, ácido clorobenzóico (o, m, p), ácido nitrobenzóico (o, m, p), ácido tolúico (o, m, p), ácido 4-metil-3-nitro benzóico, ácido 2-cloro-4-nitro benzóico, ácido 2,3-dicloro benzóico, ácido 2,4-dicloro benzóico, ácido p-isopropil benzóico, ácido 2,5-dinitro benzóico, ácido p-terciario-butyl benzóico, ácido N-fenil antranílico, ácido 4-metil-3-nitrobenzóico, ácido salicílico, ácido m-hidroxi benzóico, ácido p-hidroxi benzóico, ácido 3,5-dinitro salicílico, ácido 5-terciario-butyl salicílico, ácido 3-fenil salicílico, ácido 3-metil-5-terciario-butyl salicílico, ácido 3,5-di-terciario-butyl salicílico, ácido 3,5-di-terciario-amil salicílico, ácido 3-ciclohexil salicílico, ácido 5-ciclohexil salicílico, ácido 3-metil-5-isoamil salicílico, ácido 5-isoamil salicílico, ácido 3,5-di-secundario-butyl salicílico, ácido 5-nonil salicílico, ácido 2-hidroxi-metil-benzóico, ácido 2-hidroxi-5-terciario-butyl benzóico, ácido 2,4-cresó-

20

25

30

co (o, m, p), ácido 2,4-dihidroxi benzóico, ácido 2,5-dihidroxi benzóico, ácido anacárdico, ácido 1-naftóico, ácido 2-naftóico, ácido 1-hidroxi-2-naftóico, ácido 2-hidroxi-3-naftóico, ácido 2-hidroxi-1-naftóico, ácido tiosalicílico, 2-carboxi-benzaldehído y semejantes.

Las sales de metal solubles en agua que reaccionaron con las sales de metal de álcali del ácido carboxílico aromático, para producir un revelador, incluyen las sales de ácido clorhídrico, sales de ácido sulfúrico, sales de ácido nítrico o sales semejantes de metales del grupo Ib de la tabla periódica de los elementos químicos, por ejemplo, cobre y plomo, metales del grupo IIa, por ejemplo, magnesio y calcio; metales del grupo IIb es decir, zinc, cadmio y mercurio; metales del grupo IIIa, por ejemplo, aluminio y galio; metales del grupo IVa, por ejemplo, estaño y plomo; metales del grupo VIb. por ejemplo, cromo y molibdeno; metales del grupo VIIb, por ejemplo, manganeso, y metales del grupo VIII, por ejemplo, cobalto y níquel. Entre estos compuestos son especialmente eficaces las sales del ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico de zinc, estaño, aluminio, magnesio y calcio.

Al preparar la arriba citada solución reveladora de revestimiento, pueden usarse látices y aglutinantes, tales como materiales formadores de película solubles en agua. Por ejemplo, puede usarse como látices, un látex basado en acrilato, un látex basado en vinil acetato, un látex copolímero de estireno-butadieno y semejantes; y como aglutinantes solubles en agua, pueden emplearse compuestos polímeros naturales solubles en agua, tales como proteínas, por ejemplo, gelatina, albúmina, caseína, etc., celulosas, por ejemplo, carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa, etc., sacarosa, por ejemplo, agar, algina-

to sódico, carboximetil almidón, goma arábiga, etc. y compuestos polímeros sintéticos solubles en agua, tales como polivinil alcohol, polivinil pirrolidona, ácido poliacrílico, poliacrilamida, etc. La cantidad del aglutinante usado es de alrededor de 5 hasta alrededor de 50 partes de peso por 100 partes de peso del revelador, preferentemente de 10 a 40 partes de peso. La adición de aglutinante de más de 40 partes de peso, no es deseable desde el punto de vista de una reducción en capacidad reveladora de color y coste incrementado.

El revestimiento de la arriba mencionada solución revestidora de microcápsulas y solución revestidora reveladora se pone en práctica utilizando métodos convencionalmente empleados en la técnica. Pueden usarse, por ejemplo, los procedimientos de revestimiento por cuchilla de aire, revestimiento de rodillo, revestimiento de hoja, revestimiento de prensa, de tamaño, revestimiento de brocha, revestimiento de cortina, etc.

Las cantidades de revestimiento de estas soluciones varían dependiendo de la clase de formador de color, de la clase de disolvente y de la clase de revelador. Las microcápsulas son revestidas en una cantidad (como sólidos) de no menos de alrededor 1 g/m^2 , preferentemente de 2 a 10 g/m^2 . Respecto a los reveladores, cuando se usen arcillas como reveladores, la cantidad de arcilla no será menor de alrededor de 2 g/m^2 , preferentemente de 3 a 8 g/m^2 y cuando se usen resinas de fenol o sales de metal de ácidos carboxílicos aromáticos, se revestirán en una cantidad no menor de alrededor de $0,5 \text{ g/m}^2$, preferentemente $0,8$ a 3 g/m^2 . Por debajo del límite inferior del arriba citado importe de revestimiento, puede obtenerse insuficiente capacidad reveladora de color, mientras que el límite superior es determinado desde el punto de vista de rendimien-

to, principalmente económico.

El presente invento ahora será ilustrado con mayor detalle por los siguientes ejemplos, en que todas las partes son de peso.

5

EJEMPLO 1

En 600 partes de agua a 40° C se disolvieron con agitación 100 partes de gelatina tratada al ácido, teniendo un punto isoelectrico de 8,2 y 100 partes de goma arábica. A la solución resultante se añadieron 2 partes de aceite rojo de Turquía como un agente emulgador, y después se añadieron con vigorosa agitación 500 partes de un formador de color disuelto en aceite, para emulsionar la solución. El aceite formador de color fue preparado disolviendo lactona violeta cristal y azul de benzoil -- leuco metileno, cada uno en una cantidad de 2,0% de peso en diisopropil naftaleno.

15

Mientras se comprobó el tamaño de la gotita de emulsión -- con un Coulter Counter durante la emulgación, se continuó la -- agitación hasta que el tamaño medio de partícula de las gotitas de aceite de la emulsión alcanzaron 2,0 μ . Después de haber añadido 3.200 partes de agua dispersante a 40° C, se continuó la -- agitación durante 10 minutos. En este tiempo se prestó atención a que la temperatura de la solución no bajase de 40° C. Entonces se añadió una solución al 80% de peso de ácido acético en -- agua para ajustar el pH de la solución a 4,5 y así se establecieron las condiciones para la coacervación.

20

25

Después se agitó continuamente durante 20 minutos, las películas de coacervado depositadas alrededor de las gotitas de -- aceite se gelizaron enfriando con agua de hielo. Cuando la temperatura de la solución alcanzó 20° C, se añadieron 70 partes -- de una solución al 37% de peso de formaldehído en agua. Cuando

30

la temperatura alcanzó 100 C se añadieron 250 partes de una solución al 10% de peso de carboximetil celulosa (grado de eterificación 0,73, peso molecular medio 50.000) en agua, y además se añadió una solución al 15% de peso de hidróxido sódico en agua para ajustar el pH a alrededor de 10.

Durante el arriba citado procedimiento, se continuó la agitación durante 10 minutos. La temperatura de la solución se elevó a 500 C por calentamiento mientras se agitaba. Después la dispersión de microcápsulas, así obtenida, se rebajó en temperatura a 300 C, se midió el tamaño medio de partícula de las microcápsulas obtenidas. Fué de 4,2 μ .

A la resultante solución de microcápsulas se añadieron 500 partes de una solución al 10% de peso de polivinil alcohol en agua como un aglutinante y 50 partes de celulosa finamente pulverizada (teniendo un tamaño de partícula de 5-100 μ) como un agente amortiguador y el sistema fue bien agitado, por lo que se obtuvo una solución revestidora de cápsulas según el presente invento. Esta solución revestidora fue revestida sobre papel de 40 g/m² con un revestidor de cuchilla de aire de modo que la cantidad del aceite formador de color revestida fué de 3 g/m², por lo que se obtuvo una hoja de cápsulas según el presente invento.

EJEMPLO 2

El procedimiento del Ejemplo 1 fue repetido, excepto que el tamaño de la gotita de aceite fue fijado a 2,0 μ de la misma manera que en el Ejemplo 1, la cantidad del agua dispersora fue establecida en 3.300 partes y el ajuste del pH usando ácido acético fue fijado en 4,3 y así se obtuvo una hoja de cápsula del presente invento. En este caso el tamaño medio de partícula de las microcápsulas obtenidas fue de 10,5 μ .

EJEMPLO 3

El procedimiento del Ejemplo 1 fue repetido, excepto que el tamaño de la gotita de emulsión se fijó en $2,0\mu$ de la misma manera que en el Ejemplo 1, la cantidad de goma arábiga añada y el importe del agua dispersora se cambiaron a 80 partes y $3.5^{(10)}$ partes respectivamente, y el ajuste del pH se fijó en 4,2 y se obtuvo una hoja de cápsulas según el presente invento. En este caso, el tamaño medio de partícula de las microcápsulas obtenidas fue de $19,8\mu$.

5

Ejemplo de Comparación 1

El procedimiento del Ejemplo 1 fue repetido, excepto que el tamaño de gotita de emulsión se fijó en $2,0\mu$, de la misma manera que en el ejemplo 1, la cantidad del agua dispersora se varió a 3.000 partes y el ajuste del pH usando ácido acético, se fijó en 4,5 y así se obtuvo una hoja de cápsulas para comparación. En este caso, el tamaño medio de partícula de las microcápsulas obtenidas fue de $2,3\mu$.

10

EJEMPLO 4

En 500 partes de agua a 40°C se disolvieron 100 partes de gelatina tratada al ácido teniendo un punto isoeléctrico de 8,0 y 35 partes de un copolímero de acrilamida-ácido acrílico (contenido de ácido acrílico 15% de peso, peso molecular medio 100.000) con agitación. A la solución resultante se añadieron 3 partes de aceite rojo de Turquía como agente emulgador, y después se añadieron con vigorosa agitación 500 partes de un formador de color disuelto en aceite, para emulsionar la solución.

15

El aceite formador de color fue preparado disolviendo lactona violeta cristal y azul de benzoil leuco metileno, cada uno en una cantidad de 2,0% de peso en terfenilo hidrogena

20

25

30

do.

Mientras se comprobaba el tamaño de la gotita de aceite de la emulsión con un Coulter Counter (Coulter Electronics, Inc.) durante la emulgación, se continuó la agitación durante 10 minutos hasta que el tamaño medio de partícula de las gotitas de --
5 aceite alcanzó $1,0\mu$. Después se añadieron 3.100 partes de agua dispersora a 40°C , continuándose la agitación. En este tiempo se prestó atención a que la temperatura de la solución no bajase de 40°C . Entonces se añadió una solución al 80% de peso de
10 ácido acético en agua para ajustar el pH de la solución a 4,6 y así se establecieron las condiciones para la coacervación. Las películas de coacervado depositadas alrededor de las gotitas de aceite entonces fueron gelizadas.

Después de ello, de la misma manera que en el Ejemplo 1 se
15 obtuvo una hoja de cápsulas del presente invento. En este caso el tamaño medio de partícula de las microcápsulas obtenidas fue de $4,3\mu$.

EJEMPLO 5

El procedimiento del Ejemplo 4 fue repetido, excepto que -
20 el tamaño de la gotita de emulsión se estableció en $1,0\mu$ de la misma manera que en el Ejemplo 4, la cantidad del agua dispersora fue cambiada a 3,600 partes y el ajuste del pH usando ácido acético se fijó en 4,5 y así se obtuvo una hoja de cápsulas del presente invento. En este caso, el tamaño medio de partícula de
25 las microcápsulas obtenidas fue de 21μ .

Ejemplo de Comparación 2

El procedimiento del Ejemplo 4 fue repetido, excepto que -
el tamaño de la gotita de emulsión fue fijado en $1,0\mu$, la cantidad del agua dispersora fue cambiada a 2.900 partes y el ajuste de pH usando ácido acético fue establecido en 4,7 y así se -
30

obtuvo una hoja de cápsulas para comparación. En este caso, el tamaño medio de partícula de las microcápsulas obtenidas fue de $2,1\mu$.

Ejemplo de Comparación 3

5 El procedimiento del Ejemplo 4 fue repetido, excepto que el tamaño de la gotita de emulsión fue establecido en $1,0\mu$, la cantidad del agua dispersante fue cambiada a 4.000 partes y el ajuste del pH usando ácido acético fue fijado en 4,4, y así se obtuvo una hoja de cápsulas para comparación. En este caso, el tamaño medio de partícula de las microcápsulas obtenidas fue -
10 de 62μ .

Ejemplo de Comparación 4

El procedimiento del Ejemplo 4 fue repetido, excepto que la cantidad de aceite rojo de Turquía como un agente emulgador fue de 4 partes, el tamaño de la gotita de emulsión se fijó en
15 $0,1\mu$, la cantidad del agua dispersora fue modificado a 3.800 partes y el ajuste del pH usando ácido acético fue fijado en - 4,4, y así se obtuvo una hoja de cápsulas para comparación. En este caso el tamaño medio de partículas de las microcápsulas - obtenidas fue de 18μ .

EJEMPLO 6

20 El procedimiento del Ejemplo 1 fue repetido, excepto que fué usada una mezcla de 30 partes de goma arábiga y 15 partes de un copolímero de acrilamida-ácido acrílico (contenido de áci
do acrílico 20% de peso, peso molecular medio 150.000), en lu-
25 gar de 100 partes de goma arábiga, el tamaño de la gotita de - emulsión se fijó en $6,0\mu$, la cantidad de agua dispersora fue cambiada a 3.100 partes y el ajuste de pH, usando ácido acéti- co, fue fijado en 4,6 y se obtuvo una hoja de cápsulas del pre
30 sente invento. En este caso el tamaño medio de partícula de -- las microcápsulas obtenidas fue de $8,2\mu$.

EJEMPLO 7

El procedimiento del Ejemplo 6 fue repetido, excepto que el tamaño de la gotita de emulsión fue fijado en $6,0\mu$ de la misma manera que en el Ejemplo 6, la cantidad del agua dispersora se modificó a 3.500 partes y el ajuste del pH usando ácido acético fue fijado a 4,5 y así se obtuvo una hoja de cápsulas del presente invento.

En este caso, el tamaño medio de partículas de las microcápsulas obtenidas fue de $11,0\mu$.

10

EJEMPLO 8

El procedimiento del Ejemplo 6 fue repetido, excepto que el tamaño de la gotita de emulsión se fijó en $6,0\mu$ de la misma manera que en el Ejemplo 6, la cantidad del agua dispersora fue cambiada a 3.800 partes y el ajuste de pH usando ácido acético fue fijado en 4,3 y así se obtuvo una hoja de cápsulas según el presente invento. En este caso, el tamaño medio de partícula de las microcápsulas obtenidas fue de 42μ .

Ejemplo de Comparación 5

El procedimiento del Ejemplo 6 fue repetido excepto que el tamaño de la gotita de emulsión fue fijado en $6,0\mu$ de la misma manera que en el Ejemplo 6, la cantidad del agua dispersora se cambió a 4.100 partes y el ajuste del pH usando ácido acético fue fijado a 4,5 y así se obtuvo una hoja de cápsulas para comparación. En este caso el tamaño medio de partícula de las microcápsulas obtenidas fue de 65μ .

25

EJEMPLO 9

El procedimiento del Ejemplo 6 fue repetido excepto que el tamaño de la gotita de emulsión fue fijado en $8,0\mu$ de la misma manera que en el Ejemplo 6, la cantidad del agua dispersante fue cambiada a 3.500 partes y el ajuste del pH usando -

30

aceite acético fue fijado en 4,5 y así se obtuvo una hoja de cápsulas del presente invento. En este caso el tamaño medio de partícula de las microcápsulas obtenidas fué de 17μ .

Ejemplo de Comparación 7

5 El procedimiento del Ejemplo 6 fue repetido excepto que el tamaño de la gotita de emulsión fue fijado en $8,0\mu$ de la misma manera que en el Ejemplo 6, la cantidad del agua dispersante fué cambiada a 30.000 partes, y el ajuste del pH usando ácido acético fue ajustado a 4,6 y se obtuvo una hoja de cápsulas del
10 presente invento. En este caso, el tamaño medio de partícula de las microcápsulas obtenidas fue de $9,2\mu$.

Ejemplo de Comparación 8

El procedimiento del Ejemplo 6 fue repetido, excepto que el tamaño de la gotita de emulsión se fijó en $12,0\mu$ de la misma
15 manera que en el Ejemplo 6, la cantidad del agua dispersante se cambió a 3.100 partes y el ajuste del pH usando ácido acético se ajustó a 4,6 y así se obtuvo una hoja de cápsula para comparación. En este caso, el tamaño medio de partícula fué de 21μ .

Producción de la Hoja Reveladora 1

20 En 800 partes de agua se dispersaron 200 partes de arcilla activada y entonces el pH fue ajustado a 10,0 usando una solución al 20% de peso de hidróxido sódico en agua. A la masa resultante se añadieron 40 partes (como sólidos) de un látex de
25 copolímero de estireno-butadieno (Naugatex, Sumitomo Naugatack Co.) y 60 partes de una solución al 10% de peso de almidón en agua para producir por ello una solución revestidora de revelador. Esta solución revestidora fue revestida sobre papel de 50 g/m^2 con un revestidor de cuchilla de aire, de modo que el
30 contenido de sólidos fue de $6 g/m^2$ y después se secó.

Producción de Hoja Reveladora 2

Una mezcla de 40 partes de un condensado de parafenil fenol-formaldehído, 6 partes de condensado de ácido naftaleno-sulfónico-formaldehído, y 54 partes de agua, se sometió a molienda con bolas durante un día. Entonces 100 partes de la --
5 arriba citada solución de fenil resina-dispersa, 160 partes -
de caolín (tamaño medio de partícula 1-20 μ) y 40 partes (co-
mo sólidos) de un látex copolímero de estireno-butadieno (Nau-
gatex, Sumitomo Naugatack Co.) como un aglutinante, se añadie-
10 ron a 500 partes de agua, que entonces se agitó suficientemen-
te y se mezcló. Así se obtuvo una solución revestidora de re-
velador. Esta solución revestidora fue revestida sobre papel
de 50 g/m² con un revestidor de cuchilla de aire, de modo que
el contenido de sólidos fue de 6 g/m² y después se secó.

15 Ensayos de Comparación

Usando las hojas de cápsulas obtenidas en los Ejemplos
1 a 9 y Ejemplos de Comparación 1 a 8, y Hojas Reveladoras 1
y 2, se efectuaron las siguientes pruebas de comparación.

(a) Una hoja de cápsulas y una hoja reveladora se coloca-
20 ron una sobre otra, de tal manera que la capa de cápsulas y -
la capa de revelador se enfrentaron recíprocamente y entonces
se midió la capacidad copiadora con máquina de escribir y con
escritura manual usando una presión de alrededor de 100 kg/cm².

(b) Una hoja de cápsulas y una hoja reveladora se coloca-
25 ron una sobre otra de tal manera que la capa de cápsulas y la
capa de revelador se enfrentasen mutuamente y se frotaron en-
tre sí aplicando una carga de 50 g/cm². La densidad de mancha
debida al revelado de color de la superficie reveladora enton-
ces se midió con un espectrofotómetro.

30 Los resultados obtenidos se ilustran en la Tabla 1.

Tabla 1

No.	*1	*2	*3	*4	Hoja Reveladora 1			Hoja Reveladora 2			*8	
					*5	*6	*7	*5	*6	*7		
5	1	Ejemplo 1	2.0 μ	4.2 μ	2.1	○	○	0.06	○	○	0.05	○
	2	" 2	2.0	10.5	5.3	⊙	⊙	0.09	⊙	⊙	0.09	⊙
	3	" 3	2.0	19.8	9.9	⊙	⊙	0.10	⊙	⊙	0.09	⊙
	4	" 4	1.0	4.3	4.3	○	○	0.04	○	○	0.04	○
	5	" 5	1.0	21	21	○	○	0.07	○	○	0.06	○
10	6	" 6	6.0	8.2	1.4	○	○	0.10	○	○	0.09	○
	7	" 7	6.0	11.0	1.8	⊙	⊙	0.11	⊙	⊙	0.11	⊙
	8	" 8	6.0	42	7.0	⊙	⊙	0.12	⊙	⊙	0.11	⊙
	9	" 9	8.0	17	2.1	⊙	⊙	0.14	⊙	⊙	0.13	○
15	10	Ejemplo de Comparación 1	2.0	2.3	1.2	△	△	0.04	△	△	0.04	△
	11	" 2	1.0	2.1	2.1	△	△	0.03	△	△	0.03	△
	12	" 3	1.0	62	62	○	○	0.22	○	○	0.21	×
	13	" 4	0.0	18	180	×	×	0.09	×	×	0.08	×
	14	" 5	6.0	7.1	1.2	△	△	0.10	△	△	0.09	△
20	15	" 6	6.0	65	10.8	⊙	⊙	0.32	⊙	⊙	0.30	×
	16	" 7	8.0	9.2	1.2	△	△	0.11	△	△	0.10	△
	17	" 8	12.0	21	1.8	○	○	0.18	○	○	0.17	△

*1 Ejemplo o Ejemplo de Comparación

*2 Tamaño medio de partícula de Gotita de Emulsión (d)

25 *3 Tamaño medio de partícula de cápsula (D)

*4 D/d

*5 Capacidad copiadora mecanográfica

*6 Capacidad copiadora de escritura manual

*7 Mancha debida al revelado de color causado por Fricción

30 *8 Evaluación general

Nota: Orden de evaluación

⊙ = excelente

○ = buena

△ = aceptable

5 X = mala

Como se comprenderá de los resultados de los Ejemplos de Comparación 3, 5 y 8, en el caso de que las condiciones específicas de este invento no fueran satisfechas ocurrieron inconvenientes en la hoja registradora, aunque se incrementara la densidad de color.

Por ejemplo, el hecho de que la mancha debida a revelado de color, causado por fricción fuera de 0,32 significa que la proporción de señal/ruido es de alrededor de 3, donde la densidad de señal es de alrededor de 0,9 (a 600 kg/cm²). Las hojas teniendo tal proporción no pueden usarse prácticamente como papeles registradores.

De estos resultados también puede comprenderse que microcápsulas producidas de gotitas de aceite de emulsión unitarias de d = alrededor de 0,5 hasta alrededor de 10μ y ajustadas a D = alrededor de 3,0 hasta alrededor de 50μ son eficaces para papel copiador y aquellas que cumplan con la relación de $D > 1,3$ d son especialmente eficaces.

Mientras que el invento ha sido descrito en detalle y con referencia a sus ejecuciones específicas, resultará evidente para los expertos 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:

12.- Procedimiento para la producción de hojas registradas, caracterizado porque se aplica, una mezcla de microcápsulas preparadas por un procedimiento que comprende la operación de endurecer gotitas de aceite conteniendo por lo menos una --
5 clase de sustancia oleosa en que el tamaño medio de partícula (d) del total de las gotitas de aceite es desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 10μ , cumpliendo el tamaño medio de partícula (D) de las microcápsulas la limitación de $10 d > D > 1,3d$, y D es desde alrededor de 3,0 hasta alrededor de 50μ , más un
10 aglutinante, a un soporte y porque el aglutinante es utilizado en una cantidad desde alrededor de 1 a 100 partes de peso por cada 100 partes de peso de las microcápsulas.

22.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se añade además un agente amortiguador a dichas microcápsulas y al citado aglutinante, añadiéndose el agente amortiguador en un importe desde alrededor de 100 hasta alrededor de 200 partes de peso por 100 partes de peso de las microcápsulas.
15

32.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la hoja registradora comprendiendo un soporte y una capa de microcápsulas sobre dicho soporte, la capa de microcápsulas cuando se rompe, forma imágenes por revelado de color entre un formador de color y un revelador adsorbente o reactivo a ácido y porque dicha capa de microcápsulas comprende cápsulas polinucleares en que el tamaño medio de partícula (d) de una gotita de aceite de emulsión unitaria de cada microcápsula, es desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 10μ , y el tamaño medio de partícula (D) de las microcápsulas, es desde alrededor de 3,0 hasta 50μ , en que $D > 1,3 d$.
20
25

42.- Procedimiento según la reivindicación 32, caracteriza
30

do porque la gotita de aceite de emulsión es un disolvente con un formador de color disuelto en el mismo.

5 5a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende las operaciones de endurecer go-
titas de aceite conteniendo por lo menos una clase de sustancia oleosa, en la que el tamaño medio de partícula (d) de las goti-
tas de aceite, es desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 10µ, cumpliendo el tamaño medio de partícula (D) de las microcápsu-
las la limitación de $10 d > D > 1,3 d$ y D es desde alrededor de
10 3,0 hasta alrededor de 50µ.

6a.- Procedimiento según la reivindicación 5a, caracteri-
zado porque el procedimiento es de coacervación compleja.

7a.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha
de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años
15 se solicita registrar para España, -- -- -- -- --

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HOJAS REGISTRADORAS "

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Des-
criptiva que consta de treinta y dos hojas foliadas y escritas
20 a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 de Abril de 1.976.

P.A.,

LEERIO VALLE MORA
75