



15 FEB. 1978

ES

11	NUMERO	455 141
21	FECHA DE PRESENTACION	
22		

A 1

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	2031/76		19 de Enero de 1.976		GRAN BRETAÑA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B41M		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"METODO DE PRODUCCION DE LAMINAS COPIADORAS SENSIBLES A LA PRESSION, DE TIPO INTEGRAL, Y LAMINA COPIADORA ASI OBTENIDA"

71	SOLICITANTE (S)
	WIGGINS TEAPE LIMITED

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Gateway House, Basing View, Basingstoke, HAMPSHIRE RG21 2EE (Inglaterra)

72	INVENTOR (ES)
	D. Paul Richard Raine y D. Lawrence Westcott

73	TITULAR (ES)
	el solicitante

74	REPRESENTANTE
	VICTOR GIL VEGA

Memoria Descriptiva

Esta invención se relaciona con material de copia sensible a la presión, por ejemplo papel de copia sensible a la presión.

5. Según un sistema de copia sensible a la presión ampliamente utilizado, conocido habitualmente por sistema de transferencia, se recubre una lámina superior, en su superficie inferior, con microcápsulas que contienen una solución de formador cromático incoloro y una lámina inferior se recubre en su superficie superior con material de revelado cromático, por ejemplo una arcilla ácida o una resina fenólica. Para la mayoría de las aplicaciones se disponen también una serie de láminas intermedias, cada una de las cuales está revestida en su superficie inferior con microcápsulas y en su superficie superior con revelador cromático. La presión ejercida sobre las láminas por la escritura o mecanografiado rompe las microcápsulas, liberando así la solución formadora de color sobre el material de revelado cromático de la lámina inmediatamente inferior y dando lugar a una reacción química que revela el color del formador cromático.

15 Tal sistema tiene la desventaja de que es necesario producir por lo menos dos, y ordinariamente tres, tipos de lámina revestida, es decir, las láminas superior, inferior e intermedias antes citadas.

25 Para vencer tales desventajas, se ha pro-

5 puesto el uso de un sistema denominado integral. Según este sistema los revestimientos de microcápsulas y de material de revelado cromático se aplican sobre la misma superficie de una lámina y la escritura o mecanografiado sobre otra lámina colocada encima de la anterior determina la ruptura de las cápsulas y la liberación del formador cromático, que reacciona entonces con el material de desarrollo cromático dispuesto sobre la lámina, para producir un color.

10 Una desventaja del sistema integral es la de que hasta ahora ha sido necesario fabricar la lámina mediante una operación de revestimiento en dos etapas. La primera etapa incluye la aplicación a la lámina de una composición que contiene microcápsulas y la segunda etapa la aplicación de un revestimiento de material de revelado cromático a la lámina recubierta producida en la primera etapa.

20 Evidentemente sería más sencillo y por consiguiente más económico aplicar las microcápsulas y el material de revelado cromático simultáneamente en una sola operación de recubrimiento. Se ha propuesto este sistema, por ejemplo, en la patente estadounidense nº 2.730.457. Sin embargo, muestra experiencia ha demostrado que tiene lugar un prematuro revelado cromático si ésto se realiza al mezclar una suspensión de microcápsulas con una dispersión de material de revelado cromático antes de la operación de recubrimien-

to o después de haberse efectuado éste último.

Los motivos del prematuro desarrollo cromático son complejos y no del todo comprendidos. Uno de tales motivos se supone es el de que las sus-
5 pensiones de microcápsulas tal como generalmente se fabrican contienen cierta cantidad de solución formadora de color no encapsulada, que reacciona rápidamente con el material de revelado cromático presente en el sistema, produciendo un color. Sin embargo,
10 se ha comprobado que también puede producirse un revelado cromático prematuro aun cuando no exista la presencia de solución formadora de color no encapsulada, por ejemplo si se retira antes de la mezcla - con el material de revelado cromático, lo que en -
15 cualquier caso es probable que resultase prohibitivamente costoso a escala de producción industrial. El motivo del prematuro desarrollo cromático que tiene lugar de esta manera no se comprende plenamente, pero nuestras investigaciones han sugerido que puede
20 obedecer a una mutua atracción entre las cápsulas y las partículas de material de revelado cromático. Se desconoce exactamente cómo tal atracción causa un - azulamiento prematuro.

Tal como se indica anteriormente, se ha
25 descubierto también que aun cuando pueda obtenerse una composición recubridora incolora, el papel recubierto con la composición puede resultar coloreado,

inmediatamente después del secado o durante los pocos días siguientes al recubrimiento. Tampoco se conoce plenamente el motivo del prematuro desarrollo cromático.

5 Se ha descubierto ahora que en el caso de un material mineral desmenuzado de revelado cromático, pueden evitarse sustancialmente los efectos prematuros antes descritos, o por lo menos reducirse, -
10 tratando químicamente en forma adecuada el material de revelado cromático y discrecionalmente también las microcápsulas. El material usado en tal tratamiento se denominará en adelante agente protector.

 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se establece un método de producción de ma
15 terial de copia integral y sensible a la presión, que comprende la operación de recubrir material laminar, por ejemplo papel, con una composición de revestimien
20 to que contenga un material mineral desmenuzado de revelado cromático y microcápsulas que encierren una so
 lución de un formador cromático incoloro que reaccio
 ne con el material antes citado para dar un producto coloreado, caracterizándose porque las partículas de
 material cromatizador, y discrecionalmente las micro
25 cápsulas también, se han tratado con un agente protec
 tor en una proporción eficaz para inhibir el prematuro revelado cromático, compatible con las microcápsulas y que no debilita sustancialmente las propiedades

cromatizadoras del material de revelado cromático.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona material de copia sensible a la presión e integral que comprende material laminar recubierto con un material cromatizador mineral desmenuzado y con microcápsulas que encierran una solución de formador cromático incoloro que es reactivo con el material cromatizador para dar un producto coloreado, caracterizándose porque las microcápsulas y el material cromatizador se hallan presentes en una sola capa de recubrimiento y porque esta capa contiene también un agente protector en una proporción efectiva para inhibir el prematuro revelado cromático, compatible con las microcápsulas y que no debilita sustancialmente las propiedades cromatizadoras del material de revelado cromático.

Ciertos materiales utilizables con algunos tipos de microcápsulas producen un lixiviado del contenido de otros tipos de aquéllas. Es por consiguiente importante asegurarse de que el agente protector sea compatible con el tipo de microcápsulas usado. Ejemplos de combinaciones incompatibles de agente protector y microcápsulas se ofrecen más adelante.

El material mineral desmenuzado cromatizador es preferiblemente una arcilla ácida, por ejemplo como la existente en Japón y conocida a veces por arcilla ácida japonesa.

El material mineral desmenuzado cromatizador puede tratarse con el agente protector mezclando simplemente una suspensión del material con tal agente. Luego puede dejarse en reposo la mezcla, dis
5 crecionalmente con agitación.

El agente protector puede ser un polímero autoenlazable transversalmente, en cuyo caso puede ser deseable calentar la mezcla de polímero y material cromatizador antes de mezclar con las microcápsulas.
10 cápsulas.

Es preferible tratar el material cromatizador, y las microcápsulas si se desea, antes de mezclar ambos. Sin embargo, en casos en que no tenga lugar un revelado cromático prematuro inmediatamente después de realizarse la mezcla, puede resultar posi
15 ble añadir el agente protector después del mezclado, obteniéndose también el resultado deseado.

La expresión "polímero enlazable transversalmente", cuando se use en esta descripción, abarca no sólo polímeros dotados de un gran número de unidades repetidas, sino también los denominados pre
20 polímeros o precondensados, que tienen sólo un pequeño número de unidades repetidas.

El polímero autoenlazable transversalmente puede ser una resina o precondensado, como los usados en la industria del papel para comunicar solidez
25 en estado húmedo a una lámina de papel. Son pre-

feribles la epíclorohidrina y las resinas o precon-
densados aminoplásticos. Ejemplos de adecuadas epí-
clorohidrinas son la "Nadavin" FP y la "Nadavin"FPN,
ambas resinas de poliaminoepíclorohidrina, y la "Na-
5 davin" LT, que es una resina de poliamida/poliaminoe-
píclorohidrina, la totalidad de cuyos productos son
suministrados por Bayer U.K. Ltd. Es preferible la
"Nadavin" FP. Ejemplos de aminoplásticos adecuados
son las resinas o precondensados de melamina-formal-
10 dehído o precondensados o resinas de urea-formaldehí-
do. De los aminoplásticos, los materiales de melamina-
formaldehído han resultado ser generalmente más efica-
ces en la prevención del revelado cromático prematuro.
Un ejemplo de adecuada resina de melamina-formaldehí-
15 do es la Beetle Resin BC 27, vendida por British Indus-
trial Plastics Limited. La BC 27 se suministra con un
contenido en resina reactiva del 100% aproximadamente
y un contenido sólido del 93% aproximadamente. Ejemplos
de precondensados adecuados de melamina-formaldehído -
20 son las resinas Beetle BC 71, BC 309 y BC 336, todas
ellas vendidas también por British Industrial Plastics
Limited y que son precondensados de melamina-formalde-
hído modificados y metilados. La BC 71 se suministra
con un contenido en resina reactiva del 80% y un con-
25 tenido sólido del 69%, aproximadamente. La BC 309 se
suministra con un contenido en resina reactiva del 90%
y un contenido sólido del 80%, aproximadamente. La BC

336 se suministra con un contenido en resina reactiva del 76% y un contenido sólido del 71%, aproximadamente.

Otros aminoplásticos que pueden usarse son los precondensados de urea-formaldehído L 5084 y BC 6, ambos vendidos también por British Industrial Plastics Limited. Tal como se suministran, el primero posee un contenido en resina reactiva del 70% y un contenido sólido del 68%, aproximadamente, y el segundo un contenido en resina reactiva del 50% y un contenido sólido del 45%, aproximadamente. Otros polímeros autoenlazables transversalmente que pueden usarse como agentes protectores son los vendidos como Kymene 709 y Kymene 557 por Hercules Powder Company y el vendido como Nopcobond SWS-10 por Diamond Shamrock Corporation.

Cuando el agente protector es un polímero autoenlazable transversalmente, el modo de tratamiento del material cromatizador depende grandemente de la naturaleza del polímero. La selección de unas adecuadas condiciones de tratamiento es perfectamente asequible a un técnico experto en esta materia. En el caso del material cromatizador de arcilla ácida y de los materiales de melamina-formaldehído BC 27 y BC 71 antes citados, un adecuado tratamiento consiste en calentar la suspensión de arcilla con un 10% de solución de resina o precondensado (basado en la relación

de pesos de la resina y de la arcilla ácida seca) du
rante unas dos horas, a 90°C. En el caso de resinas
de poliaminoepiclorohidrina y material cromatizador
de arcilla ácida, un tratamiento adecuado consiste
5 en mezclar la arcilla con una solución acuosa de re
sina al 10% y agitar durante unos minutos a un PH de
7 u 8. El calentamiento es innecesario.

Las cápsulas pueden tratarse también
ventajosamente en algunos casos con polímero autoen
10 lazable transversalmente, convenientemente con el -
mismo polímero transversalmente enlazable, tal como
se hace en el tratamiento del material cromatizador.

También pueden usarse como agentes pro-
tectores unos agentes reforzadores del papel en con-
15 dición húmeda que no sean polímeros autoenlazables
transversalmente, por ejemplo resinas de polietileno-
imina, tales como la vendida con el nombre de Polymin
P por BASF.

Otros materiales que pueden usarse como
20 agentes protectores son surfactantes aniónicos, par-
ticularmente los que contienen grupos sulfatos o sul-
fonatos. Un ejemplo de surfactante aniónico que con-
tiene un grupo sulfato es una sal laurilsulfato, tal
como laurilsulfato sódico. Entre los surfactantes que
25 contienen sulfonatos figuran las sales sulfónico-áci-
das dodecibencénicas, el éster dibutílico del ácido
sulfosuccínico (por ejemplo, el vendido como Manoxol

1B por BDH Chemicals Limited); el éster dioctílico del ácido sulfosuccínico (por ejemplo, el vendido como Manoxol OT por BDH Chemicals Limited o el vendido como Triton GR5 por Rohm & Haas) y derivados sulfonados del ácido ricinoleico (por ejemplo, el vendido como Glanzol CFD ó Glanzol 100 por Zschimmer and Schwarz, de Lahnstein, República Federal Alemana). El Glanzol CFD es ofrecido de hecho a la venta principalmente como plastificador para composiciones de revestimiento, pero también es un surfactante. Un ejemplo de surfactante aniónico que es utilizable como agente protector pero que no contiene grupos sulfatos o sulfonatos, es el ácido etileno-diamino-tetraacético.

15 También son eficaces como agentes protectores otros plastificadores, aparte del Glanzol CFD, que sean surfactantes aniónicos, por ejemplo el ftalato dibutílico, adipato di-2-etilhexílico, maleato dibutílico y Tris (livenol 7-9)-trimetilato. Sin embargo, éstos presentan la desventaja de que dan lugar a manchas oleosas en la lámina recubierta, por lo que no se recomienda su uso.

25 Otra clase de materiales que pueden usarse como agentes protectores son los agentes encoladores para el papel que contienen flúor y que se destinan a comunicar hidrofobicidad. Ejemplos de tales materiales son el Zonyl RP ó Zonyl NF, vendidos por DuPont,

y el Scotchban FC 807, vendido por 3M.

Si se desea, pueden usarse mezclas de diferentes agentes protectores. En algunos casos, el uso de una mezcla proporciona ventajas sobre el uso de los componentes de la mezcla aisladamente. Mezclas de agentes encoladores que contengan flúor y de las resinas Kymene antes mencionadas han resultado poseer unas mejores propiedades protectoras que los agentes encoladores o las resinas Kymene aisladamente utilizadas.

La cantidad de agente protector a usar depende de las cápsulas y del material cromatizador que se empleen. La cantidad óptima puede establecerse sin dificultad por un experto. Puede obtenerse una guía con las cantidades señaladas en los Ejemplos que más adelante se ofrecen.

Convenientemente, las microcápsulas a utilizar en un sistema de copia sensible a la presión e integral han tenido que ser de pared más gruesa, es decir, más sólidas, que las usadas en el sistema de transferencia, más ampliamente empleado, antes descrito. Análogamente, en el presente sistema, que es naturalmente integral, las cápsulas deben ser de igual modo más fuertes que las normalmente usadas en un sistema de transferencia sensible a la presión, si ha de obtenerse un producto aceptable. La producción de fuertes cápsulas para su uso en papel de copia sensible a

la presión e integral es bien conocida en la técnica, pero en cualquier caso se ejemplificará más adelante.

Aunque es preferible usar cápsulas más fuertes que las normalmente empleadas en un sistema de transferencia sensible a la presión, puede observarse no obstante una ligera reducción en el prematuro desarrollo cromático con cápsulas del tipo de transferencia si se trata el material cromatizador desmenuzado con polímero autoenlazable transversalmente antes de mezclarse con una suspensión de microcápsulas para producir la composición de revestimiento. Sin embargo, el producto resultante es susceptible de resultar demasiado coloreado para su uso.

Las cápsulas a utilizar en la presente invención pueden tener paredes sintéticas, por ejemplo de resina de melamina-formaldehído, resina de urea formaldehído y un copolímero de acrilamida/ácido acrílico, tal como se describe en nuestra copendiente solicitud de patente británica nº 48616/75, o de polímero de urea-formaldehído, tal como se describe en la patente alemana nº 2.529.427. Otros materiales sintéticos que pueden usarse incluyen poliacrilatos, poliretanos, poliureas o aminoplásticos distintos a los citados anteriormente. Como variante, las cápsulas pueden tener paredes de coloides hidrofílicos coacervatados, por ejemplo una mezcla de gelatina, goma arábiga o celulosa carboximetílica y copolímero de éter

polivinil-metílico/anhídrido maleico, como se descri-
be en la patente británica nº 870.476. A fin de que
tales cápsulas sean suficientemente fuertes para su
uso en papel integral, la relación de fases con que
5 se producen deberá ser preferiblemente inferior a la
de cápsulas destinadas a utilizarse en un tipo de -
transferencia en los sistemas de copia sensibles a
la presión (la relación de fases es la relación en
peso entre la solución formadora de color y el mate-
10 rial para las paredes de las cápsulas en la solución
acuosa a partir de la cual se forman aquéllas). El
uso de una inferior relación de fases tiene por re-
sultado unas cápsulas de paredes más gruesas que si
se usa una elevada relación de fases. Si se emplean
15 cápsulas del tipo de transferencia, el uso de la pre-
sente invención tiene por resultado un menor azul-
amiento que si no se halla presente ningún agente pro-
tector, pero el grado de azulamiento es susceptible
de resultar demasiado grande para ser aceptable.

20 Las cápsulas que tienen paredes sintéti-
cas, por ejemplo de materiales aminoplásticos, tien-
den a ser más fuertes y menos permeables que las del
tipo de coacervatos de gelatina. Por consiguiente,
hay menos tendencia a un azulamiento prematuro con
25 cápsulas sintéticas que con cápsulas del tipo de co-
cervatos de gelatina. Sin embargo, hasta ahora ha re-
sultado ser deseable proteger las cápsulas de paredes

sintéticas, aun cuando la diferencia de blancura entre el papel de copia protegido y no protegido pueda ser pequeña. Unas pequeñas diferencias de blancura son advertibles a simple vista y, como resultado de ello, pueden afectar grandemente a la aceptabilidad comercial del papel.

No todos los agentes protectores antes citados son utilizables con todos los tipos de cápsulas. Por ejemplo, los surfactantes aniónicos lixivian el contenido de cápsulas que tienen paredes del tipo de coacervatos de gelatina, pero son utilizables con cápsulas de paredes sintéticas aminoplásticas. El experto no tendrá dificultad alguna en seleccionar un agente protector que sea compatible con las cápsulas que desee usar.

Algunos materiales que podrían considerarse adecuados para su uso como agentes protectores son de hecho inadecuados. Los surfactantes catiónicos y no iónicos, de los que cabría esperar ejerciesen el mismo efecto que los surfactantes aniónicos, han demostrado hasta ahora en la práctica que "contaminan" el material cromatizador, es decir, que impiden su satisfactorio funcionamiento como cromatizador. Los auxiliares de retención utilizables en la fabricación de papel, que en algunos aspectos son químicamente similares a los agentes de reforzamiento ante humedad, pudieran considerarse efectivos, pero en la práctica

hasta ahora han demostrado causar floculación en la composición de revestimiento. Existen medios posibles con los que los citados problemas podrían vencerse.

5 La invención no se limita al uso de determinados formadores de color o disolventes de los mismos. Ejemplos de formadores de color que pueden usarse son los derivados ftaluros, tales como la lactona violeta de cristal, derivados fluoranos, derivados difenilaminos, derivados espiropiranos, derivados ftalimidinos y leucoderivados benzofílicos de varios tintes. Como es bien sabido en la técnica, pueden usarse mezclas de formadores de color. Ejemplos de disolventes que pueden usarse son mezclas de terfenilos parcialmente hidrogenados, parafinas cloradas
10 derivados bifenilos, derivados diaril-metánicos, naptalenos alquilos, mezclas de bencenos dibencílicos, ésteres ftalatos o fosfatos o alquil-bencenos lineales, que tengan de 10 a 14 átomos de carbono. Los disolventes pueden usarse en mezcla con diluentes tales
15 como queroseno.

20 Si se desea tratar las cápsulas con agente protector, así como el material cromatizador, las condiciones de tratamiento de las cápsulas dependen de los materiales usados. La selección de condiciones está al alcance del técnico experimentado. En algunos
25 de los siguientes Ejemplos se ofrece una guía.

La composición de revestimiento puede con

tener también un rellenedor para mejorar la reología de aquélla y para incrementar la blancura de la lámina revestida. Rellenadores adecuados incluyen arcilla de china y carbonato cálcico. Tales rellenedores tienen a veces un efecto cromatizador muy ligero, como es bien sabido. Tal efecto puede no ser suficientemente importante para justificar una atención, pero si se desea, el rellenedor puede tratarse con agente protector de manera similar a como se trata el propio material cromatizador. Las condiciones para tratar arcilla de china, por ejemplo, serían muy similares a las del tratamiento de arcilla cromatizadora ácida.

Ha de ponerse cuidado en seleccionar un adecuado aglutinante para la composición de revestimiento. Ciertos aglutinantes que se usan convencionalmente en papel de copia sensible a la presión, del tipo de transferencia, pueden ejercer un efecto cromatizador o presentar otras propiedades indeseables, no siendo por consiguiente adecuados para su uso. Por ejemplo, un aglutinante de almidón puede disminuir la reactividad del material cromatizador, posiblemente porque forma una película sobre la superficie de las partículas del mismo. Los solicitantes han descubierto que un alcohol polivinílico altamente hidrolizado es particularmente adecuado para su uso como aglutinante en la presente composición de revestimiento.

La composición de revestimiento puede
contener también un dispersante, preferiblemente -
uno que sirva también para controlar el pH de aque-
lla. Tales dispersantes son bien conocidos en su -
5 empleo en composiciones cromatizadoras utilizables
en papel de copia sensible a la presión, siendo -
ejemplos de ellos el silicato sódico y el hidróxi-
do sódico, los cuales sirven también para el control
del pH. El pH óptimo se selecciona preferiblemente
10 de modo que sea el que mejor conduzca a la reacción
de desarrollo cromático. Por ejemplo, si la lactona
violeta de cristal es uno de los formadores de color
y la arcilla ácida es el material cromatizador, un
pH adecuado para la composición de revestimiento se-
15 rá de 10,0 aproximadamente.

La composición de revestimiento puede
contener también un agente para proteger las cápsulas
contra una rotura prematura durante el almacenamiento
y manipulación de la lámina revestida. El uso de tal
20 agente protector (a menudo conocido por material de
apoyo) es bien conocido en la técnica de producción
de papel de copia sensible a la presión, por lo que
no se describirá aquí con más detalle. Dos ejemplos
de adecuados materiales de apoyo son la vadeja de fi-
25 bras celulósicas y los gránulos de almidón de trigo.

Un típico peso en seco del revestimien-
to para el presente papel recubierto es de 10 a 15g/m².

Las técnicas de revestimiento usadas en la producción del presente papel pueden ser convencionales, tales como mediante espátula, cuchilla de aire o a rodillo. Hasta ahora no ha sido convencional el revestimiento con espátula a escala comercial con composiciones que contengan cápsulas, puesto que no podría aplicarse con suficiente uniformidad un peso de revestimiento económicamente bajo, La presente invención facilita el revestimiento con espátula, -
5
10
15
puesto que el material cromatizador presente en la composición con las microcápsulas significa que el peso de revestimiento a aplicar es mayor que en el caso de microcápsulas solamente. La posibilidad de un recubrimiento con espátula ofrece considerables ventajas en cuanto a la velocidad de la operación y al tonelaje potencial del papel de copia que pueda producirse en un tren de recubrimiento.

No se comprende plenamente el mecanismo mediante el cual el agente protector impide un prematuro revelado cromático en una composición de revestimiento para un papel integral. Se supone que la acción del agente protector consiste en reducir la atracción mutua del material cromatizador y de las cápsulas, pero a este respecto no deseamos limitarnos -
20
25
con ninguna teoría determinada.

Para que pueda entenderse mejor la invención, se hará seguidamente referencia a los adjun

tos dibujos, en los cuales:

La figura 1 es una sección esquemática de una lámina del presente papel de copia sensible a la presión, a escala ampliada, y

5

La figura 2 es un esquema de operaciones sucesivas que ilustra un método ejemplificativo de producción del papel mostrado en la figura 1.

10

Con referencia en primer lugar a la figura 1, una lámina de papel de copia integral y sensible a la presión comprende una base 1, portadora de un revestimiento 2 que contiene microcápsulas 3 y partículas 4 de material cromatizador. Los restantes constitutivos del revestimiento no se muestran a efectos de claridad. Uno de tales constitutivos es el agente protector, pero no se sabe exactamente dónde se sitúa.

15

20

Con referencia ahora a la figura 2, se mezclan cromatizador desmenuzado, una suspensión de microcápsulas, rellenedor, dispersante del aglutinante y agente controlador del pH, para formar una composición de revestimiento. Antes de mezclar, se trata con agente protector el cromatizador y, discrecionalmente, las microcápsulas y/o el rellenedor. Si se desea, el rellenedor puede mezclarse con el cromatizador antes del tratamiento con el agente protector. En la figura 2 se muestran otras alternativas opcionales mediante líneas discontinuas. Luego se aplica

25

la mezcla sobre un sustrato de papel y se seca, para dar una hoja o lámina de papel como la mostrada en la figura 1.

Se ilustrará la invención con los siguientes Ejemplos.

Ejemplo I

(a) Preparación de las cápsulas

Se colocaron 382 g de solución de gelatina al 9,1% y a un pH de 6,4 en una mezcladora Waring. Funcionando esta mezcladora a baja velocidad, se añadieron 274 g de fase interna, es decir, de material a encapsular. Esta fase interna era una mezcla 9:1 de Dobane JN (mezcla de bencenos alquílicos lineales que tienen de 10 a 14 átomos de carbono por molécula, vendida por Shell) y Santicizer 711 (material ftalato vendido por Monsanto) conteniendo un 1,8% (p/p) de lactona violeta de cristal y un 1,4% (p/p) de azul de leucometileno benzoílico. La mezcladora funcionó hasta que el tamaño de gota fue inferior a 3 μ m.

Se añadieron 58 g de una solución acuosa al 17,6% (p/p) de goma arábiga y 422 g de agua desionizada, a 218 g de la emulsión de solución de gelatina/fase interna. Se ajustó el pH a 8,7 con NaOH y se añadieron lentamente 8 g de solución acuosa al 5% (p/p) de éster polivinil-metílico/anhídrido maleico.

Luego se usó ácido acético en un 14,7%

para reducir el pH uniformemente a 4,3; mientras tanto se separó el coacervato y se dispuso alrededor de las gotitas de fase interna. Luego se enfrió la emulsión a 10°C y se usaron 3,3 ml de glutaraldehído al 50% para enlazar transversalmente el coacervato.

Se agregaron otros 10 g de éster polinilmetílico/anhídrido maleico para impedir la aglomeración de las cápsulas. Se añadieron 6,0 g de solución acuosa al 12,5% (p/p) de carbonato sódico como neutralizador del pH. Luego se elevó éste muy lentamente con hidróxido sódico hasta 10,0.

(b) Preparación y aplicación de la composición de revestimiento

Luego se dispersaron 30 g de arcilla cromatizadora ácida (Silton M-AB, suministrada por Mizusawa, de Japón) en agua para dar una mezcla con un contenido de sólidos del 36% aproximadamente. Se añadieron 3 g de precondensado de melamina-formaldehído BC 71 como agente protector. Se calentó la suspensión resultante con agitación a 90°C, se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas y luego se enfrió.

Seguidamente se dispersaron 10 g de arcilla Dinkie "A" en agua suficiente para dar una mezcla de un contenido aproximado de sólidos del 36%. Se añadió 1 g de precondensado de melamina-formaldehído BC 71 como agente protector y se calentó la suspensión a 90°C; se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas

y luego se enfrió.

Se mezclaron las arcillas Siltón y Dinkie así tratadas y se ajustó el pH de la mezcla en 10 con solución de NaOH.

5 Luego se añadieron 132 ml de una suspensión de cápsulas, preparada como se describe anteriormente, a la suspensión de arcilla, seguidos de 30 g de aglutinante de PVOH al 10% (MOVIOL 56-98, suministrado por Harlow Chemical Co. Ltd.). Luego se aplicó
10 la mezcla resultante a razón de 9 g/m² sobre un papel básico de 49 g/m² mediante un revestidor de laboratorio y, después del secado, se probó la blancura del papel usando un opacímetro (por ejemplo, un opacímetro Bausch and Lomb como el descrito en la patente es
15 tadounidense nº 1.950.975 ó un opacímetro Diano BNL2). La prueba incluye la medición de la reflectancia de la lámina y una comparación del resultado obtenido con la reflectancia de una superficie blanca patrón (una superficie revestida con polvo de óxido magnésico). El
20 resultado se expresa como un porcentaje igual a (reflectancia de la lámina) x 100, dividida por (reflectancia de la superficie blanca patrón). Así, cuanto más elevada sea la cifra obtenida, más blanco será el fondo. La prueba se lleva a cabo en varios lugares di
25 ferentes del papel y luego se promedian los resultados. Una diferencia de sólo un pequeño porcentaje puede parecer a primera vista insignificante, pero tal

diferencia es fácilmente evidente a simple vista y puede afectar grandemente a la aceptabilidad comercial del papel.

5 Se obtuvo un resultado medio del 93% y la lámina aparecía blanca. Al colocarse una lámina de papel ordinaria sobre la lámina así revestida y al escribirse sobre ella, se produjo una imagen azul bien visible sobre la lámina revestida.

10 Para demostrar el efecto del precondensado de melamina-formaldehído, se efectuó un experimento similar en el que no se pretrató la arcilla Siltón ni la Dinkie con precondensado de melamina-formaldehído.

15 Se dispersaron 30 g de arcilla Siltón M-AB y 10 g de arcilla Dinkie "A" en agua suficiente para dar una mezcla de un contenido de sólidos del 40% aproximadamente. Se ajustó el pH de la mezcla en 10, con solución de hidróxido sódico.

20 Se añadieron 132 ml de una suspensión de cápsulas preparada como se describe anteriormente, junto con 30 g de aglutinante de PVOH al 10% ("Gohsenol NH 26", suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd., de Japón).

25 La mezcla resultante era azul pálido y cuando se aplicó sobre papel a razón de 9 g/m², la lámina resultó azul pálido, con una reflectancia de

fondo media del 81%.

Ejemplo II

5 Este ejemplo ilustra el uso de otro polímero autoenlazable transversalmente.

Se disolvieron 3 g de Nadavin FP en 60g de agua, para uso como agente protector. Se dispersaron en esta solución 30 g de arcilla cromatizadora ácida Siltan M-AB y 10 g de arcilla Dinkie "A". Se
10 añadieron 2 g de solución Dispex N40 al 1% (dispersante suministrado por Allied Colloids Ltd. como solución al 1%) para impedir la floculación. Se ajustó el pH lentamente en 10, con solución de hidróxido sódico.

15 Se añadieron 132 ml de suspensión de cápsulas, preparada como se describe en el Ejemplo I, y a renglón seguido 30 g de aglutinante de PVOH al 10% (MOVIOL 56-98).

20 El color de la mezcla resultante era un azul muy pálido y al recubrirse el papel con un peso de revestimiento de 8 g/m², se obtuvo una lámina azul pálido, que tenía una reflectancia de fondo media del 87%. Esto representa una mejora sobre el Siltan sin tratar, que, como se indica en el Ejemplo I, dió una
25 reflectancia de fondo del 81%. Al repetir el procedimiento usando una solución cromatizadora diferente, la lámina de Siltan tratada presentaba una reflectan

cia media de fondo del 88%.

Al colocarse una hoja de papel ordinario sobre las láminas revestidas producidas con el uso de los procedimientos de tratamiento descritos anteriormente y al escribirse sobre ella con presión ordinaria de escritura, se produjo una imagen azul bien visible en ambas láminas revestidas.

Ejemplo III

10 (a) Preparación de las cápsulas

Se mezcló lo siguiente:

i) 19 g de resina de urea-formaldehído catiónica BC 77 que poseía un contenido de resina reactiva del 45% aproximadamente y un contenido de sólidos del 35% aproximadamente (la BC 77 es suministrada por British Industrial Plastics Limited);

15 ii) 42 g de R1144 (solución al 20% de un copolímero de acrilamida/ácido acrílico, suministrada por Allied Colloids Limited, que tiene un peso molecular medio en estado viscoso de 40.000 y un contenido de ácido acrílico del 42%).

iii) 200 g de agua desionizada.

Luego se calentó la mezcla a 55°C y se mantuvo a esta temperatura durante 45 minutos. Seguidamente se añadieron 12 g de precondensado de melamina-formaldehído BC 336 y se descendió luego el pH a 4,4 con ácido acético.

A continuación se añadieron 89 g de solución formadora de color y la dispersión así formada se desmenuzó hasta un tamaño de gotitas de 4 a 5 μm , añadiéndose luego 20 g de agua desionizada. Seguidamente se agitó la mezcla durante una hora a 35°C y luego durante otras dos horas a 55°C, después de lo cual se dejó enfriar a la temperatura ambiente durante toda la noche. A la mañana siguiente se elevó el pH a 10,0 con solución de hidróxido sódico al 10%. El contenido de sólidos de la suspensión de cápsulas resultante era aproximadamente del 30% y la relación de fases de 3,4:1.

(b) Preparación y aplicación de la composición de revestimiento

Se dispersaron 15 g de arcilla cromatizadora ácida Siltan M-AB en agua suficiente para producir una mezcla con un contenido de sólidos del 40% aproximadamente y se agregaron luego 1,5 g de precondensado de melamina-formaldehído BC 71 como agente protector. A continuación se calentó la mezcla a 90°C, se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas y se dejó enfriar. Luego se ajustó el pH a 10 con silicato sódico.

Seguidamente se mezclaron 20 ml de la suspensión de cápsulas (peso en seco de cápsulas, 5,5g) con 0,55 g de resina de melamina-formaldehído BC 71 como agente protector y se calentó la mezcla a 70°C;

se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora y se dejó enfriar.

5 Luego se mezclaron la dispersión de arcilla cromatizadora tratada y la suspensión de cápsulas tratada y se añadieron 15 ml de alcohol polivinílico al 10% ("Gohsenol NH 26") con agitación, seguidos de 15 g de arcilla de china (Dinkie "A"), también con agitación.

10 Luego se aplicó la mezcla resultante sobre una lámina de papel como se describe en los Ejemplos I y II, con la diferencia de que el peso de revestimiento fué de 12,5 g/m². Se probó la blancura de la lámina y se obtuvo un resultado medio del 93,5%. Al colocarse una hoja de papel ordinario sobre la hoja así revestida y escribirse sobre aquélla con presión ordinaria de escritura, se obtuvo una imagen azul bien visible en la lámina revestida.

15 Al cabo de 10 días, se repitió la medición de la blancura de la lámina y se obtuvo una cifra media del 88%.

Ejemplo IV

(a) Preparación de cápsulas

25 Se realizó como en el Ejemplo III, salvo que después de que se hubo añadido y desmenuzado la solución formadora de color, se agregaron 40 g de agua desionizada y 10 g de BC 336. Las etapas res

tantes fueron tal como se describen en el Ejemplo III.

(b) Preparación y aplicación de la composición de revestimiento

5 Se dispersaron 20 g de arcilla cromatizadora ácida Siltan M-AB en agua suficiente para producir una mezcla con un contenido de sólidos del 40% aproximadamente y luego se añadieron 2,0 g de precondensado de melamina-formaldehído BC 71 como agente protector. Seguidamente se calentó la mezcla a 90°C, se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas y se dejó enfriar. A continuación se ajustó el pH en 10 con silicato sódico.

10 Se dispersaron 15 g de arcilla de china (Dinkie "A") en agua suficiente para producir una mezcla con un contenido de sólidos del 50% aproximadamente y se agregaron seguidamente 1,5 g de precondensado de melamina-formaldehído BC 71 como agente protector. Se calentó la mezcla a 90°C, se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas y se dejó enfriar.

20 Luego se mezclaron la dispersión de arcilla cromatizadora tratada y la dispersión de arcilla de china tratada.

25 Seguidamente se mezclaron 25 ml de suspensión de cápsulas (peso en seco de cápsulas, 5,8 g) con 0,58 g de precondensado de melamina-formaldehído BC 71 como agente protector y se calentó la mezcla a

70°C; se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora y se dejó enfriar. La suspensión de cápsulas así tratada se añadió luego a la dispersión de arcilla tratada.

5 Después se añadieron 15 ml de alcohol polivinilo al 10% ("Gohsenol NH 26"), con agitación.

 La resultante composición se aplicó -
luego sobre una lámina de papel como se describe en
los anteriores ejemplos, con la diferencia de que -
10 el peso de revestimiento fue de 14 g/m². Se probó -
la blancura de la lámina y se obtuvo un resultado -
medio del 97%. Al colocarse una lámina ordinaria de
papel sobre la lámina así tratada y escribirse sobre
aquella con presión ordinaria de escritura, se produ-
15 jo una imagen azul bien visible sobre la lámina reves-
tida.

 Al cabo de 10 días se repitió la medición
de la blancura de la lámina y se obtuvo un valor medio
del 96%.

20

Ejemplo V

 Las cápsulas usadas en este ejemplo fue-
ron como las descritas en el Ejemplo IV, pero no se
trataron con melamina-formaldehído.

25

 Se dispersaron 15 g de arcilla chromati-
zadora ácida Siltan M-AB en agua suficiente para pro-
ducir una mezcla con un contenido de sólidos del 40%

aproximadamente y luego se añadieron 1,5 g de resina de melamina-formaldehído BC 27 como agente protector. Se calentó la mezcla a 90°C, se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas y se dejó enfriar. Luego se ajustó el pH en 10 con silicato sódico.

Se agregaron 25 ml de suspensión de cápsulas (peso en seco, de cápsulas, 5,8 g), seguidos de 15 ml de alcohol polivinilo al 10% ("Gohsenol NH 26") y 15 g de arcilla de china (Dinkie "A"), ambas de agitación.

Luego se aplicó la composición resultante sobre una lámina de papel como se describe en los anteriores ejemplos, salvo que el peso de revestimiento fue de 13,6 g/m². Se probó la blancura de la lámina y se obtuvo un resultado medio del 96,5%. Al colocarse una lámina de papel ordinario sobre la lámina así revestida y escribirse sobre aquélla con presión normal, se produjo una imagen azul bien visible sobre la lámina revestida.

Al cabo de 10 días se repitió la medición de la blancura de la lámina y se obtuvo un valor medio del 96%.

Ejemplo VI

Las cápsulas usadas en este ejemplo se prepararon como queda descrito en el Ejemplo IV, pero no se trataron subsiguientemente con melamina-formal-

dehído.

Se dispersaron 30 g de arcilla Siltón M-AB en agua suficiente para producir una mezcla con un contenido de sólidos del 40% aproximadamente. Luego se ajustó el pH en 10 con silicato sódico. Se seguidamente se dividió la dispersión en dos cargas, una de las cuales se trató con precondensado de me lamina-formaldehído BC 71 como agente protector, tal como se describe en el Ejemplo IV.

Se añadieron 22 ml de suspensión de cápsulas (peso en seco de éstas, 7 g aproximadamente) a cada carga de dispersión de arcilla, seguidos de 15 ml de PVOH al 10% ("Gohsenol NH 26"), con agitación. Las resultantes composiciones, que eran incoloras, se aplicaron a una lámina de papel como se describe en los anteriores ejemplos, a razón de 8g/m². El color de la composición de arcilla tratada en la lámina era blanco y produjo un valor de reflectancia de fondo medio del 95%, en tanto que para la composición de arcilla sin tratar se obtuvo una reflectancia de fondo media del 91%.

Al colocarse láminas de papel ordinarias sobre ambas láminas así tratadas y escribirse sobre aquéllas con presión normal, se produjo una imagen azul bien visible en ambas láminas, pero la obtenida en la lámina recubierta de arcilla tratada fué más marcada.

Después de 10 días se repitieron las mediciones de reflectancia de fondo y se obtuvo un valor medio del 85% para la lámina de arcilla sin tratar, siendo del 92% el valor correspondiente a la lámina de arcilla tratada.

Ejemplo VII

Este ejemplo ilustra el uso de una resina de aminoepiclorohidrina como agente protector, en lugar de un precondensado o resina de melamina-formaldehído.

Las cápsulas usadas en este ejemplo se prepararon como se describe en el Ejemplo IV, pero no se trataron con melamina-formaldehído.

Se dispersaron 15 g de arcilla cromatizadora ácida Siltón M-AB en una suficiente cantidad de agua, que contenía 1,5 g de resina de aminoepiclorohidrina Nadavin FP como agente protector, para dar una mezcla de un contenido de sólidos del 30% aproximadamente. Se ajustó el pH en 8 con hidróxido sódico y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante unos minutos. Luego se ajustó el pH en 10 con hidróxido sódico.

Se añadieron 22 ml de suspensión de cápsulas (peso en seco, 7 g), seguidos de 15 ml de alcohol polivinilo al 10% ("Gohsenol NH 26"), con agitación. Luego se aplicó la resultante composición -

sobre una lámina de papel a razón de 8 g/m². El color de la lámina era blanco y al probarse su blancura se obtuvo una reflectancia media del 93%.

5 Al colocarse una lámina de papel ordinaria sobre la lámina revestida y escribirse sobre aquélla con presión normal, se produjo una imagen azul bien visible sobre la lámina revestida.

10 Pasados 10 días se repitió la medición de la blancura de la lámina y se obtuvo un valor medio del 92,1%.

15 Se observará que es innecesario calentar la resina Nadavin, como se hizo con las resinas de melamina-formaldehído anteriormente expuestas. Además, se reduce al mínimo toda posibilidad de desprendimiento de humos del formaldehído.

Ejemplo VIII

20 Este ejemplo ilustra la producción del presente papel de copia sensible a la presión mediante una operación de revestimiento efectuada en un recubridor de gran tamaño en lugar del tipo de laboratorio.

(a) Preparación de las cápsulas

25 Se efectuó con una relación de fases de 2,7:1, como sigue.

Se mezclaron 80,0 kg de agua desioniza-

da caliente con 16,8 kg de copolímero de acrilamida/
ácido acrílico, R1144, y se elevó la temperatura a
55°C. Se añadieron 7,6 kg de resina de urea-formal-
dehído BC 77 y se agitó la mezcla durante 40 minutos
5 mientras se mantenía una temperatura de 55°C. Luego
se añadieron 8,9 kg de precondensado de melamina-for-
maldehído BC 336 y se ajustó el pH en 4,4 con ácido
acético. A continuación se añadieron 36,4 kg de una
solución formadora de color y la dispersión así pro-
10 ducida se desmenuzó hasta un tamaño de gotitas de 4
a 5 µm. Luego se ajustó el pH a 4,0 con ácido acéti-
co y se calentó la mezcla a 55°C, manteniéndose a -
esta temperatura durante 3 horas. Luego se elevó el
pH a 10,0 y se dejó en agitación la mezcla durante
15 toda la noche. El contenido de sólidos de la resul-
tante emulsión capsular era del 29,5%.

(b) Preparación y aplicación de la com-
posición de revestimiento

20 Se añadieron 22 galones de agua a un re-
cipiente de caseína y se dispersaron en este agua 50kg
de arcilla Siltón M-AB. Luego se agregaron 5 kg de -
precondensado de melamina-formaldehído BC 71 como a-
gente protector y se mantuvo la mezcla a una tempera-
25 tura superior a 90°C durante 2 horas, con agitación.
Luego se transfirió la mezcla a un molino de barras
y se repitió el procedimiento con otros 50 kg de ar-

cilla Siltón M-AB.

Se trataron 100 kg de Dinkie "A" del mismo modo que se describe en relación con la arcilla Siltón M-AB y la resultante mezcla se transfirió luego al molino de barras.

Seguidamente se agregaron 13 kg de silicato sódico con una concentración del 50% y la suspensión arcillosa resultante se transfirió a una cubeta de almacenamiento.

Se añadieron 11 kg de PVOH ("Gohsenol NH 26") a 30 galones de agua en un recipiente de caseína. Se calentó el agua a 90°C para disolver el PVOH y luego se transfirió la solución a otro molino de barras.

Seguidamente se añadieron 32 galones (47 kg de peso en seco de cápsulas) de suspensión capsular producida como se describe en el anterior apartado a), a un recipiente de caseína. Se agregaron 4,7 kg de precondensado de melamina-formaldehído BC 71 y se mezclaron, calentándose la mezcla a 70°C durante una hora, con agitación. Luego se añadió la mezcla al PVOH en el molino de barras. Después de mezclar, se añadió la mezcla resultante a la suspensión de arcilla en la cubeta de almacenamiento.

Después de un almacenamiento durante toda la noche, se aplicó la mezcla sobre papel por

medio de un recubridor de cuchilla de aire, con una variedad de diferentes pesos de revestimiento. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla VIII.

TABLA VIII

5

	Peso de revestimiento (g/m ²)	17.0	17.0	16.7	8.3	16.7	14.0	14.7
10	Reflectancia media de fondo, %	95.9	96.2	97.0	96.4	96.9	95.3	96.7

Al colocarse una lámina de papel ordinario sobre la lámina revestida y escribirse sobre áqulla con presión normal, se produjo sobre la lámina revestida una imagen azul bien visible.

Pasados 10 días se repitió la medición de blancura de la lámina sobre la muestra de 14,0 g/m² y se obtuvo un valor medio del 94,0%.

Al cabo de 14 meses se repitió la medición de blancura de la lámina sobre la muestra de - 14,0 g/m² y se obtuvo un valor medio del 93,4%.

Ejemplo IX

Este ejemplo ilustra la producción del presente papel de copia sensible a la presión mediante una operación de revestimiento en un revestidor -

25

o recubridor de tamaño grande, pero usando un polí-
mero de enlace transversal diferente al empleado en
el anterior ejemplo.

5

a) Preparación de las cápsulas

Las cápsulas usadas en este ejemplo se
prepararon como se describe en el Ejemplo VIII.

10

b) Preparación y aplicación de la com-
posición de revestimiento

15

Se disolvieron 10 kg de Nadavin FP co-
mo agente protector y 50 g de Dispex N40 en 46 galo-
nes de agua en un molino de barras. Se dispersaron
75 kg de arcilla Siltan M-AB y 25 kg de arcilla Din-
kie "A" en este agua. Se ajustó lentamente el pH a
10 con solución de hidróxido sódico al 14%.

20

Se agregaron a la suspensión de arcia-
lla aproximadamente 178 kg (55 kg de peso en seco
de cápsulas) de suspensión capsular producida como
se describe en el anterior apartado a). Luego se a-
gregaron 30 kg de aglutinante látex Dow 620 (15 kg
de peso en seco) y después de mezclar, se transfirió
la mezcla a una cubeta de almacenamiento.

25

Se aplicó la mezcla sobre papel por me-
dio de un recubridor de cuchilla de aire, mostrándo-
se los resultados en la siguiente Tabla IX.

TABLA IX

5

Peso de revestimiento (g/m ²)	5	4	6
Reflectancia media de fondo, %	96	96	97

10

Al colocarse una hoja de papel ordinario sobre la lámina revestida y escribirse sobre aquélla con presión normal, se produjo una imagen azul bien visible en la lámina revestida.

15

Después de 12 días se repitió la medición de blancura de la lámina sobre una de 6 g/m² y se obtuvo un valor medio del 96%.

Al cabo de 10 semanas se repitió la misma medición sobre la citada lámina de 6 g/m² y se obtuvo un valor medio del 96%.

20

Ejemplo X

25

Se dispersaron 10 g de arcilla Silton - M-AB y 3 g de arcilla de china Dinkie "A" en 20 ml de agua y se añadió agente protector. Se ajustó lentamente el pH a 10 con solución de hidróxido sódico. Seguidamente se agregaron 38 ml de suspensión de microcápsulas con un contenido de sólidos del 17,5% (preparada en general como se describe en el Ejemplo I) y tam

bién se añadieron 10 g de aglutinante de PVOH al
 10% (MOVIOL 56-98). Luego se aplicó la resultante
 mezcla con un peso de revestimiento de 10 g/m² a-
 proximadamente sobre papel básico de 49 g/m². Des-
 pués de secar, se midió la reflectancia de fondo en
 varias partes de la lámina por medio de un opacíme-
 tro, como se describe anteriormente y se obtuvo un
 valor medio. Los resultados, junto con el de un ex-
 perimento de control en el que no se usó ningún a-
 gente protector, se muestran en la siguiente Tabla X.

TABLA X

Agente protector y cantidad usada (basada en peso de arcilla)	Reflectancia de fondo (%)	
	Inicial	Después de 10 días
Ninguna (control)	84.5	81.8
Nadavin FP (10%)	87.8	85.1
Polyamin P (10%)	91.3	90.7
Zonyl RP (10%)	91.2	89.7
Manoxol IB (10%)	89.4	83.5
Kymene 709 (5%) + + Zonyl RP (0.5%)	88.8	84.2

Cada una de las láminas revestidas y tra-
 tadas con protector se colocó debajo de una lámina de

papel ordinaria, sobre la que se escribió luego. Se obtuvo una imagen azul bien visible sobre la lámina revestida, en cada caso.

Ejemplo XI

5

a) Preparación de las cápsulas

Se añadieron 42 g de copolímero R1144 a 170 g de agua desionizada y se calentó la mezcla a 55°C. Se agregaron 19 g de resina BC 77 y se man
10 tuvo la mezcla a 55°C durante 40 minutos. Seguidamente se añadieron 105 g de agua desionizada, segu
idos de 179 g de solución formadora de color. La resultante dispersión se desmenuzó hasta un tamaño de gotitas de 4 a 5 µm y luego se enfrió a 15°C. Luego
15 se añadieron 40 g de precondensado BC 336 y 125 g de agua desionizada y se ajustó el pH de la dispersión a 4,15 con ácido acético. Se mantuvo la temperatura a 15°C durante una hora y luego se elevó a 55°C y se mantuvo a este nivel durante otras dos ho
20 ras. Finalmente, se elevó el pH a 8,5 con solución de hidróxido sódico.

b) Preparación y aplicación de la composición de revestimiento

25 Se dispersaron 22,5 g de arcilla Siltan M-AB y 7,5 g de arcilla de china Dinkie "A" en 40 ml de agua y se añadió agente protector. Se ajustó len-

tamente el pH a 10 con solución de hidróxido sódico. Se añadieron 65 ml de una suspensión de microcápsulas con un contenido de sólidos del 30% aproximadamente (preparada como se describe anteriormente) y se agregaron también 22,5 g de gránulos de fécula - de trigo (Keestar 328, suministrado por Staley Starch Company) para proteger las cápsulas contra una ruptura prematura, como se dijo anteriormente, junto con 15 g de un aglutinante látex (620 Latex, suministrado por Dow Chemical). La mezcla resultante se aplicó luego con un peso de revestimiento de 10 g/m² aproximadamente sobre papel básico de 49 g/m². Después de secar (aproximadamente a 105°C durante unos 20 segundos), se midió la reflectancia de fondo por medio de un opacímetro en varias partes de la lámina y se obtuvo un valor medio. Los resultados, junto con el de un experimento de control en el que no se usó ningún agente protector, se muestran en la siguiente Tabla XI.

TABLA XI

Agente protector y cantidad usada (basada en peso de arcilla)	Reflectancia de fondo (%)	
	Inicial	Después de 10 días
Ninguno (control)	93.2	92.6
Nadavin FP (10%)	95.0	93.9
Glanzol CFD (10%)	95.1	94.1

TABLA XI (Continuación)

Agente protector y cantidad usada (basada en peso de arcilla)	Reflectancia de fondo (%)	
	Inicial	Después de 10 días
Kymene 557 (5%) + Zonyl RP (0.5%)	94.7	93.3
Emulsión polietileno (10% polietileno en seco)	95.1	93.9

5

10

Cada una de las láminas revestidas y tratadas con protector se solocó debajo de una lámina de papel ordinaria, sobre la que se escribió luego. Se produjo una imagen azul bien visible sobre la lámina revestida, en cada caso.

15

Ejemplo XII

20

Se repitió el Ejemplo XI usando una diversidad de surfactantes aniónicos como agentes protectores. A efectos comparativos se repitieron también el Nadavin FP y el Glanzol CFD, efectuándose así mismo un experimento de control en el que no se usó ningún agente protector. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla XII.

TABLA XII

	Agente protector y cantidad usada (basada en peso de arcilla)	Reflectancia de fondo (%)	
		Inicial	Después de 10 días
5	Ninguno (control)	93.3	92.1
	Nadavin FP (10%)	95.3	94.5
	Sal sódica del ácido dodecil-benceno-sulfónico (10%)	95.1	94.4
10	EDTA (10%)	95.9	94.3
	Manoxol 1B (10%)	95.9	95.3
	Manoxol 1T (10%)	95.1	94.5
15	Laurilsulfato sódico (10%)	95.3	94.7
	Triton GR5 (10%)	96.3	95.9
	Nopcote C104 (10%)	94.7	94.1

20

Cada una de las láminas revestidas y tratadas con protector se colocó debajo de una lámina de papel ordinario, sobre la que se escribió luego. Se produjo una imagen azul bien visible sobre la lámina revestida, en cada caso.

25

Ejemplo XIII

Se dispersaron 22,5 g de Siltón M-AB y 7,5 g de arcilla de china Dinkie "A" en agua y se añadió agente protector. Se ajustó lentamente el pH a 10 con solución de hidróxido sódico. Luego se agregaron 65 ml de una suspensión de microcápsulas con un contenido de sólidos del 30% aproximadamente (preparada como se describe en el Ejemplo XI). También se añadieron 22,5 g de granulos de fécula de trigo keestar 328 y 15 g de aglutinante látex Dow 620. Seguidamente se aplicó la mezcla resultante a razón de 10 g/m² a un papel básico de 49 g/m². Después del secado se midió la reflectancia de fondo en varias partes de la lámina por medio de un opacímetro, como se describe anteriormente, y se obtuvo un valor medio. Los resultados, junto con el de un experimento de control en el que no se usó ningún agente protector, se muestran en la siguiente Tabla XIII.

TABLA XIII

Agente protector y cantidad usada (basada en peso de arcilla)	Reflectancia de fondo (%)	
	Inicial	Después de 10 días
Ninguno (control)	95.2	94.3
Nadavin FP (10%)	96.3	95.8
Nadavin LT (10%)	95.9	94.9

TABLA XIII (Continuación)

	Agente protector y cantidad usada (basada en peso de arcilla)	Reflectancia de fondo(%)	
		Inicial	Después de 10 días
5	Kymene 709 (10%)	95.9	95.1
	Kymene 557 (15%)	95.9	95.2
	Kymene 557 (5%) + Zonyl RP (0.5%)	95.7	94.9
10	Glanzol CFD (10%)	96.1	95.3
	Kymene 557 (3%) + Glanzol CFD (3%) + Zonyl RP (0.3%)	95.9	95.4
	Nopcobond SWS 10 (10%)	95.8	95.2

15

Cada una de las láminas revestidas y tratadas con protector se colocó debajo de una lámina de papel ordinario, sobre la que se escribió luego. Se produjo una imagen azul bien visible sobre la lámina revestida, en cada caso.

20

Ejemplo XIV

En este ejemplo, las cápsulas usadas se prepararon como se describe en la patente alemana nº 2.529.427.

25

Se mezclaron 22,5 g de arcilla Siltan M-AB, 7,5 g de Dinkie "A", agente protector, y 40 g

de agua y se ajustó el pH de la mezcla en 10 con solución de hidróxido sódico. Luego se añadieron 50 g de suspensión de cápsulas de un contenido de sólidos del 40% aproximadamente, seguidos de 22,5 g de fécula de trigo Keestar 328 y 15 g de látex Dow 620. Se aplicó la mezcla a un papel base de 49 g/m², con un peso de revestimiento de 10 g/m² aproximadamente, - secándose luego a 105°C durante unos 20 segundos. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla XIV, junto con el correspondiente a un experimento de control en el que no se usó ningún agente protector.

TABLA XIV

Agente protector y cantidad usada (basada en peso de arcilla)	Reflectancia de fondo (%)	
	Inicial	Después de 10 días
Ninguno (control)	76.4	64.3
Nadavin FP (10%)	90.0	85.9
Polymin P (10%)	84.8	81.8
Zonyl RP (10%)	85.7	79.5
Glanzol CFD (10%)	85.7	79.9
Laurilsulfato sódico (10%)	87.0	72.3
Teepol 610 (10%)	86.4	78.0
Teepol GD53 (10%)	85.8	73.0

El Teepol 610 es un surfactante anióni
co suministrado por Shell y consiste en una sal sódica de un sulfato alquílico secundario. El Teepol
GD 53 es también un surfactante aniónico vendido -
5 por Shell y consiste en una mezcla de sulfonato alquil-bencénico-sódico, etoxisulfato alcohólico sódico y un etoxilato alcohólico no iónico.

Cada una de las láminas revestidas y
tratadas con protector se colocó debajo de una lámina de papel ordinaria, sobre la que se escribió
10 luego. Se produjo una imagen azul bien visible sobre la lámina revestida, en cada caso.

Ejemplo XV

15 Se siguió el procedimiento del Ejemplo XIV, con la diferencia de usarse 65 ml de cápsulas preparadas como se describe en el Ejemplo XI, en lugar de la suspensión de cápsulas empleada en el Ejemplo XIV. Los resultados se muestran en la si-
20 guiente Tabla XV.

TABLA XV

	Agente protector y cantidad usada (basada en peso de arcilla)	Reflectancia de fondo (%)	
		Inicial	Después de 10 días
5	Ninguno (control)	94.9	94.3
	Nadavin FP (10%)	95.4	95.0
	Glanzol CFD (10%)	96.1	95.6
10	Teepol 610 (10%)	96.2	95.5
	Tergitol 7 (10%)	96.5	95.8

El Tergitol 7 es un surfactante aniónico suministrado por BDH Chemicals Limited y consiste en una sal sódica de un sulfato alquílico secundario - que contiene 17 átomos de carbono.

Cada una de las láminas revestidas y tratadas con protector se colocó debajo de una lámina ordinaria de papel, sobre la que se escribió luego. En cada caso se produjo una imagen azul bien visible sobre la lámina revestida.

Ejemplo XVI

Este ejemplo ilustra la producción del presente papel usando un revestidor de hoja de tamaño grande. Las cápsulas usadas se prepararon en general como se describe en el Ejemplo XI, pero las

cantidades empleadas se incrementaron y la mezcla se mantuvo a 55°C durante toda la noche después - de haberse enfriado a 15°C.

Se colocaron 22,5 kg de Nadavin FP y 296
5 litros de agua en una mezcladora y se dispersaron -
225 kg de Siltan M-AB en la mezcla. Luego se elevó
el pH a 8, mediante la adición de 13,7 g de solución
de hidróxido sódico al 47%. Luego se añadieron 500kg
(139 kg de peso en seco) de suspensión de cápsulas.
10 Seguidamente se dispersaron 225 kg de fécula de tri-
go Keestar 328 y 75 kg de arcilla Dinkie "A" en la
mezcla, seguidos de 150 kg de aglutinante látex Dow
620 (75 kg de peso en seco). Luego se aplicó la mez-
cla en papel básico de 47 g/m² con un peso de reves-
15 timiento de 14 g/m² aproximadamente. La reflectancia
de fondo de la lámina revestida fue del 96,1 % inme-
diatamente después del revestimiento, del 96,0 % des-
pués de 10 días y del 94,5 % al cabo de 7 meses.

Al colocarse una lámina de papel ordina-
20 rio sobre la lámina revestida y escribirse sobre ella
con presión normal, se produjo una imagen azul bien
visible sobre la lámina revestida.

Ejemplo XVII

25 Este ejemplo ilustra el uso del presente
método con cápsulas del tipo de transferencia en lu-
gar de las del tipo integral. Como anteriormente se

indica, el uso de tales cápsulas no tiene por resultado normalmente una lámina aceptablemente clara. Sin embargo, los resultados ilustran que el presente método proporciona una incrementada resistencia al desarrollo cromático prematuro, cualquiera que sea el grosor de pared usado en las cápsulas.

Las cápsulas empleadas en este ejemplo se produjeron generalmente como queda descrito en el Ejemplo I de la patente británica nº 1.053.935, con la diferencia de que se usó celulosa carboximética en lugar de goma arábiga. La suspensión de cápsulas se dividió en tres cargas, a), b) y c).

Carga a)

Se trató la suspensión de cápsulas con una solución al 13% de precondensado de melamina-formaldehído BC 71 como agente protector, a 60°C durante media hora, dejándose enfriar luego.

Se dispersaron 40 g de arcilla Siltón M-AB en agua suficiente para formar una mezcla con un contenido de sólidos del 40% y se ajustó el pH en 10 con silicato sódico.

Luego se agregaron con agitación 100 ml de suspensión de cápsulas y la resultante composición se aplicó sobre una lámina de papel. Se obtuvo una lámina azul oscuro, de una reflectancia del 19%.

Carga b)

Se trató la suspensión de cápsulas tal

como se describe para la carga a).

Se dispersaron 40 g de arcilla Siltan M-AB en agua suficiente para formar una mezcla de un contenido de sólidos del 40 %. Se añadieron 4 g de precondensado de melamina-formaldehído BC 71 como agente protector y se calentó la mezcla hasta el punto de ebullición, dejándose enfriar luego. Seguidamente se ajustó el pH en 10 con silicato sódico.

A continuación se añadieron 100 ml de suspensión de cápsulas con agitación y la resultante composición se aplicó sobre un papel de igual manera a como se describe anteriormente. La lámina de papel resultó también de color azul, con una reflectancia del 30%, que es considerablemente más elevada que la del 19 % anotada en ausencia del pretratamiento de arcilla.

Carga c)

En este caso no se pretrató la suspensión de cápsulas.

Se disolvieron 4 g de resina Nadavin FP como agente protector en 60 g de agua. Se dispersaron 40 g de arcilla Siltan M-AB en esta solución para formar una mezcla de un contenido de sólidos del 40 % aproximadamente. Se ajustó el pH con agitación durante un período de varios minutos con solución de hidróxido sódico.

Luego se agregaron 100 ml de suspensión de cápsulas con agitación y la composición resultante se aplicó sobre una lámina de papel de igual manera a como se describe anteriormente. También ahora resultó azul la lámina, con una reflectancia del 39%, que también es considerablemente más elevada - que la del 19 % anotada en ausencia del pretratamiento de arcilla.

Los términos en que se ha redactado esta memoria deberán ser tomados siempre en sentido amplio, no limitativo.

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de propia y nueva -
invención, a favor de WIGGINS TEAPE LIMITED, domi-
ciliada en Gateway House, Basing View, Basingsto-
5 ke, HAMPSHIRE RG21 2EE (Inglaterra), lo especifica
do en las siguientes reivindicaciones:

1.- Método de producción de láminas -
copiadoras sensibles a la presión de tipo integral,
que comprende la operación de revestir un material
10 laminar, por ejemplo papel, con una sola capa de una
composición de revestimiento que contenga un material
cromatizador mineral desmenuzado y microcápsulas que
encierren una solución de un formador cromático inco-
loro reactivo con el material cromatizador para dar
15 un producto coloreado, caracterizado porque las par-
tículas del material cromatizador, y discrecionalmen-
te también las microcápsulas, son tratadas con un -
agente protector en cantidad efectiva para inhibir -
el revelado cromático prematuro, compatible con las
20 microcápsulas y que no reduzca sustancialmente las -
propiedades de revelado cromático del material cromatizador.

2.- Método de producción de láminas co-
piadoras sensibles a la presión de tipo integral,
25 según la reivindicación 1, caracterizado porque di-
cho agente protector es un polímero autoenlazable -
transversalmente, por ejemplo un agente de resisten-

cia a la humedad, autoenlazable transversalmente, para el papel.

5 3.- Método de producción de láminas co-
piadoras sensibles a la presión de tipo integral,
según la reivindicación 2, caracterizado porque di-
cho polímero autoenlazable transversalmente es un
polímero aminoplástico, por ejemplo un polímero de
urea-formaldehído o de melamina-formaldehído.

10 4.- Método de producción de láminas co-
piadoras sensibles a la presión de tipo integral,
según la reivindicación 2, caracterizado porque di-
cho polímero autoenlazable transversalmente es un
polímero de epíclorohidrina, por ejemplo un políme-
ro de aminoepíclorohidrina o un copolímero de ami-
da/aminoepíclorohidrina.

15 5.- Método de producción de láminas co-
piadoras sensibles a la presión de tipo integral,
según la reivindicación 1, caracterizado porque di-
cho agente protector es un surfactante aniónico.

20 6.- Método de producción de láminas co-
piadoras sensibles a la presión de tipo integral,
según la reivindicación 5, caracterizado porque di-
cho surfactante contiene sulfato, por ejemplo una
sal laurilsulfato, o sulfonato, por ejemplo un deri-
vado sulfonatado del ácido ricinoleico, una sal sul-
fonato de dodecílbenzeno o un éster dibutílico o -
25 dioctílico del ácido sulfosuccínico.

7.- Método de producción de láminas copiado-
ras sensibles a la presión de tipo integral, según la -
reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente pro-
tector es un agente encolador de papel que contiene flúor.

15

8.- Método de producción de láminas copia-
doras sensibles a la presión de tipo integral, según
la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agen-
te protector es un agente de resistencia a la humedad
no autoenlazable transversalmente, para el papel, por
ejemplo una resina polietileno-imina.

10

9.- Método de producción de láminas copiado
ras sensibles a la presión de tipo integral, según la
reivindicación 1, caracterizado porque el agente pro-
tector es un material eficaz para reducir la atracción
mutua entre las microcápsulas y las partículas de mate-
rial cromatizador.

15

10.- Lámina copiadora sensible a la presión
de tipo integral, revestida con un material cromatiza-
dor mineral desmenuzado y con microcápsulas que encie-
rran una solución de un formador cromático incoloro
reactivo con el material cromatizador para dar un pro-
ducto coloreado, en el que las microcápsulas y el ma-
terial cromatizador se hallan presentes en una sola -
capa, caracterizada en que las partículas de material
cromatizador y opcionalmente también las microcápsulas
han sido tratadas con un agente protector en una can-
tidad efectiva para inhibir un prematuro desarro-

20

25

llo cromático, compatible con las microcápsulas y que no reduce sustancialmente las propiedades de revelado cromático del material cromatizador.

5 11.- Lámina copiadora sensible a la presión, de tipo integral, según la reivindicación 10, caracterizada porque dicho agente protector es un polímero autoenlazable transversalmente, por ejemplo un agente de resistencia a la humedad, autoenlazable transversalmente, para el papel.

10 12.- Lámina copiadora sensible a la presión, de tipo integral, según la reivindicación 11, caracterizada porque dicho polímero autoenlazable transversalmente es un polímero amino-plástico, por ejemplo un polímero de urea-formaldehído o de melamina-formaldehído.

15 13.- Lámina copiadora sensible a la presión, de tipo integral, según la reivindicación 11, caracterizada porque dicho polímero autoenlazable transversalmente es un polímero de epíclorohidrina, por ejemplo un polímero de aminoepíclorohidrina o un copolímero de amida/aminoepíclorohidrina.

20 14.- Lámina copiadora sensible a la presión, de tipo integral, según la reivindicación 10, caracterizada porque dicho agente protector es un surfactante aniónico.

25 15.- Lámina copiadora sensible a la presión, de tipo integral, según la reivindicación 14,

5 caracterizada porque el citado surfactante contiene sulfato, por ejemplo una sal laurilsulfato, o sulfonato, por ejemplo un derivado sulfonatado del ácido ricinoleico, una sal sulfonato de dodecil-benceno o un éster dibutílico o dioctílico del ácido sulfosuccínico.

10 16.- Lámina copiadora sensible a la presión, de tipo integral, según la reivindicación 10, caracterizada porque dicho agente protector es uno para encolado de papel que contiene flúor.

15 17.- Lámina copiadora sensible a la presión, de tipo integral, según la reivindicación 11, caracterizada porque dicho agente protector es un agente de resistencia a la humedad, no autoenlazable transversalmente, para el papel, por ejemplo una resina polietileno-imina.

20 18.- Lámina copiadora sensible a la presión, de tipo integral, según la reivindicación 10, caracterizada porque dicho agente protector es un material efectivo para reducir la atracción mutua entre las microcápsulas y las partículas de material cromatizador.

25 19.- "METODO DE PRODUCCION DE LAMINAS COPIADORAS SENSIBLES A LA PRESION, DE TIPO INTEGRAL, Y LAMINA COPIADORA ASI OBTENIDA".

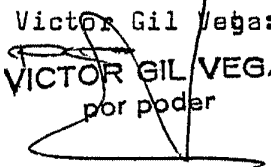
Tal y como se deja descrito en la memoria

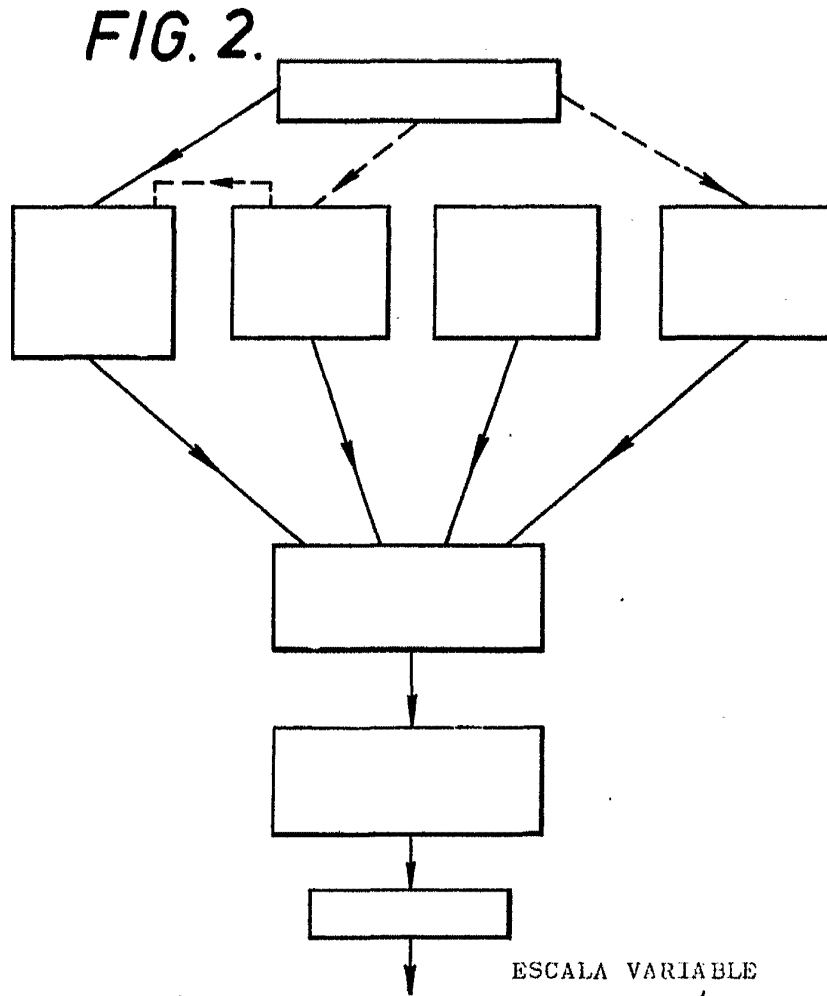
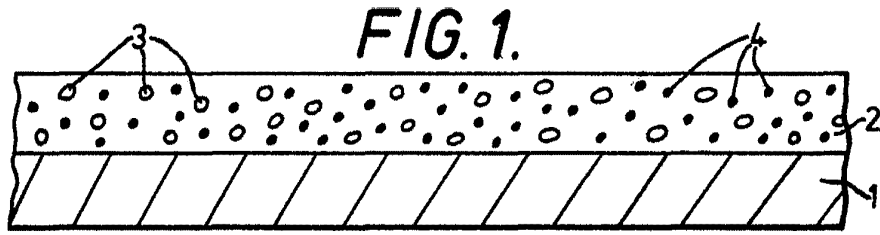
precedente, que consta de cincuenta y nueve hojas
foliadas y mecanografiadas por una sola de sus ca
ras y planos de forma y tamaño reglamentarios.

Madrid, 19 de Enero de 1977

5

P.A. de WIGGINS TEAPE LIMITED.

Victor Gil Vega:

VICTOR GIL VEGA
por poder



ESCALA VARIABLE

Madrid, 18.1.1977

P.A.

VICTOR GIL / SGA
por poder