

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

⑩ ES	⑪	NUMERO	⑫ AI
		473.010	
⑬	⑭	FECHA DE PRESENTACION	
	⑮	31 AGO. 1978	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la Memoria adjunta.

⑯ PRIORIDADES:	⑰ FECHA	⑱ PAIS
⑲ NUMERO		
52/105.381 53/49.663	31 Agosto 1977 24 Abril 1978	Japón "

⑳ FECHA DE PUBLICIDAD	㉑ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉒ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G11B	---

㉓ TITULO DE LA INVENCION
"Método para la producción de un sistema registrador del tipo del papel sensible a la presión"

㉔ SOLICITANTE (S)
KANZAKI PAPER MANUFACTURING CO., LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
9-8 Yonchome, Ginza, Chuo-ku, Tokyo, Japón

㉕ INVENTOR (ES)
Shinichi Oda, Shoji Aoyagi, Takio Kuroda y Eishun Tozaki

㉖ TITULAR (ES)

㉗ REPRESENTANTE
M. Curell Suñol

Kanzaki-42
EX-JA-II
UNE A - 6 MOD. 3106

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de KANZAKI PAPER MANUFACTURING CO., LTD., de nacionalidad japonesa, domiciliada en 9-8 Yanchome, Ginza, Chuo-ku, Tokyo, Japón, por "Método para la producción de un sistema registrador del tipo del papel sensible a la presión", con prioridad de las solicitudes japonesas 105.381 y 49.663 de fechas 31 Agosto 1977 y 24 Abril 1978, respectivamente. - - - - -

10.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Antecedentes de la invención

15. Esta invención se refiere a la producción de material de registro que tiene una capa de recubrimiento formadora de color formada por recubrimiento de una superficie de una hoja de base con una composición de recubrimiento que incluye microcápsulas que encapsulan cada una un material hidrófobo que contiene un material cromogénico orgánico dador de electrones y, más particularmente, a una mejora que evita el tizado y el

engrasado indeseables de tal material de registro. Esta invención se refiere también a un método para la producción de tal material de registro. - - - - -

- Entre los materiales de registro se hallan los
5. bien conocidos papeles copiadorens sensibles a la presión y papeles registradores sensibles a la presión que utilizan la reacción de desarrollo de color entre un material cromogénico orgánico dador de electrones (denominado a continuación "formador de color") y un material reaccionante ácido aceptador de electrones (denominado a continuación "aceptador").
 10. En el papel copiadorens sensible a la presión el formador de color y/o el aceptador está contenido en microcápsulas de modo que quede aislado del otro y que entren en contacto mútuo por ruptura de tales microcápsulas para desarrollar o revelar un color. En el tipo más corriente de papel copiadorens sensible a la presión se encapsulan y se disponen sobre los papeles, recubriéndolos, diminutas gotas de aceite en las que el formador de color está dispersado o disuelto. - - - -
 - 15.

- Usualmente, el sistema copiadorens sensible a la presión que utiliza los papeles copiadorens sensibles a la presión mencionados anteriormente está compuesto por tres tipos de hojas, que son la hoja superior, la hoja central y la hoja inferior, de las cuales la hoja superior está recubierta por su reverso con una composición formada principalmente por microcápsulas rompibles por presión que encierran cada
- 20.
 - 25.

una una pequeña gota de aceite que contiene un formador de color disuelto o dispersado en aquél, la hoja central o intermedia está recubierta por su anverso con otra composición compuesta principalmente por un aceptador y está también recubierta por su reverso con la composición de microcápsulas que contienen una gota de aceite en el que está disuelto o dispersado un formador de color y la hoja inferior está recubierta por su anverso con la composición de un aceptador. - - - - -

10. El método más típico de fabricar microcápsulas que contienen aceite para el fin mencionado anteriormente es utilizar la técnica de la coacervación. Por ejemplo, según lo que se expone en la memoria de la patente US 2.800.457 se preparan microcápsulas que contienen aceite por medio de las siguientes etapas: - - - - -

20. 1) Se prepara una mezcla de dos soles de coloides hidrófilos diferentes en que hay dispersas gotas de aceite. La mezcla puede prepararse formando un sol acuoso de un primer material coloide, emulsionando el aceite elegido en aquél y mezclando la emulsión con un sol acuoso de otro material coloide o pueden prepararse y mezclarse los dos soles y emulsionarse el aceite en los mismos. Los dos materiales coloide tienen cargas eléctricas opuestas y por lo menos uno de ellos es gelificable. - - - - -

25.

- 2) Se provoca coacervación por dilución y/o por ajuste del pH de la mezcla para formar y adherir un coacervado alrededor de cada una de las gotas de aceite. - - - - -

- 5. 3) Se gelifica por enfriamiento el coacervado alrededor de cada una de las gotas de aceite; y - - - -

- 4) El coacervado se endurece adicionalmente por adición de un agente endurecedor y, si es necesario, por ajuste del pH hasta la zona alcalina. - - - -

- 10. Para la fabricación de papeles copiadore s sensibles a la presión, por medio de la utilización de la anterior técnica de coacervación, se añaden a la composición de recubrimiento aditivos tales como polvo de pulpa, caseína, almidón e hidroxietilcelulosa y tintes para mejorar la blancura, tales como tintes fluorescentes, pigmentos orgánicos y violeta de metilo. Para la conservación pueden también añadirse a la composición de recubrimiento varios fungicidas, antisépticos y agentes que protegen contra los mohos, tales como ácido sórbico, sorbato potásico, pentaclorofenol, cloramina T, ácido salicílico, metilnaftoquinona, ácido butil-p-oxibenzoico, formaldehído y glutaraldehído. La composición de recubrimiento se conserva preferentemente a una temperatura inferior a 20°C. - - - - -

El sistema copiadore sensible a la presión halla

particularmente utilidad en los formularios de oficina que tienen partes impresas por medio de una impresión offset, preferentemente por medio de una impresión offset en húmedo.

- En el caso de que la hoja intermedia de un formulario de oficinas que tenga un recubrimiento de formador de color en una cara y un recubrimiento de aceptador en la otra cara se arrolle en un rodillo después de se ha impreso en su primera superficie por medio de una impresión offset en húmedo, se producen frecuentemente indeseables tiznadas en la capa de recubrimiento de aceptador y por toda su superficie. Esto se considera debido al hecho de que las microcápsulas que encierran el formador de color se rompen incidentalmente debido a la presión de impresión y el formador de color es transferido a la capa de aceptador. Además de ello, en muchos casos la capa de recubrimiento de microcápsulas de formador de color de la hoja superior o de la hoja intermedia se engrasa o ensucia con tinta de impresión. Se considera que varios agentes incluidos en la capa de recubrimiento, tales como protefina, agentes de actividad superficial y adhesivos, que pueden ser transferidos a la superficie de la hoja en blanco y/o a la superficie de los rodillos de impresión pueden participar en ensuciar la capa de microcápsulas de formador de color con tinta de impresión. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Se ha intentado mejorar la resistencia a la presión de las microcápsulas por adición de adhesivos tales como alcohol polivinílico, caseína, almidón, alginato sódico,

carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa. Sin embargo, este intento no ha podido impedir substancialmente los mencionados tiznado y engrasado. - - - - -

5. El principal objetivo de la invención es proveer un material mejorado de registro que tenga una capa de microcápsulas de formador de color en que puedan minimizarse los tiznados y los ensuciados con tinta de impresión que se producen durante una operación de impresión offset en húmedo. -

10. Otros objetivos y ventajas de la invención resultarán evidentes de la siguiente descripción. - - - - -

Resumen de la invención

15. El material de registro fabricado según la invención comprende una hoja de base y una capa de recubrimiento de formador de color formada sobre una superficie de la hoja de base. La capa de recubrimiento de formador de color incluye microcápsulas que encapsulan cada una, en su interior, un material formador de color hidrófobo. La capa de formador de color se forma recubriendo una superficie de la hoja de base con una composición de recubrimiento que comprende una dispersión acuosa de las microcápsulas, cada una de las cuales
20. tiene una pared de cápsula de un material coloide hidrófilo gelificado, incluyendo además la dispersión - - - - -

a) un endurecedor para dicho material coloide hidró

filo y - - - - -

- b) una sal de álcali soluble en agua de un copolí-
mero de por lo menos un ácido monocarboxílico olefínico y
con por lo menos un monómero copolimerizable con el ácido mo
5. monocarboxílico olefínico. - - - - -

- Preferentemente, la sal de álcali soluble en agua
del copolímero utilizado en la composición de recubrimiento
tiene una tensión superficial de por lo menos 40 dinas/cm en
una disolución acuosa al 1% en peso. También preferentemen-
10. te, la sal de álcali soluble en agua de un copolímero es una
sal de álcali de un copolímero de por lo menos un ácido mono
carboxílico olefínico con por lo menos un monómero acrílico
o metacrílico. - - - - -

Descripción detallada de la invención

- 15. Las microcápsulas que encapsulan cada una, en su
interior, un material formador de color hidrófobo pueden pro
ducirse por medio de la conocida técnica de coacervación, co
mo se revela, por ejemplo, en cualquiera de las memorias de
las patentes US 2.800.457, 2.800.458 y Re 24.899, en las pu-
20. blicaciones de las patentes japonesas 1.881 de 1963, 2.981
de 1963 y 43.547 de 1973, en la publicación de la patente ja
ponesa abierta a la inspección pública 140.376 de 1975 y
118.509 de 1976 y en la solicitud de patente japonesa 9.022
de 1977. Entre los materiales coloide hidrófilos utilizables

para la técnica de coacervación se incluyen varias sustancias naturales y sintéticas tales como gelatina, caseína, goma arábiga, alginato sódico, carboximetilcelulosa, alcohol polivinílico y copolímero de éter metilvinílico-anhídrido maleico. El material coloide hidrófilo más preferido, utilizable para la invención, es la gelatina. - - - - -

El material hidrófobo encapsulado en cada una de las microcápsulas puede ser cualquiera de los convencionales. Por ejemplo, pueden utilizarse, ya sean solos o en combinación, aceites minerales tales como de petróleo, queroseno y parafina; aceites animales tales como aceite de pescado y aceite de manteca de cerdo; aceites vegetales tales como aceite de soja, aceite de castor, aceite de linaza, aceite de cacahuete y aceite de maíz; aceites sintéticos tales como derivados de alquildifenilo y difenilo, derivados de naftalina, derivados de alquilbenceno, derivados de colesterol, fenoxietanol, alcohol bencílico, éster de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo ésteres de ácido adípico, ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, por ejemplo ésteres de ácido ftálico, fosfato de tributilo y similares. - - - - -

Para la fabricación de papeles copiadores sensibles a la presión se disuelve en el material hidrófobo mencionado anteriormente, si es necesario junto con un material resistente a la luz tal como benzotriazol, por lo menos un material cromogénico orgánico dador de electrones tal como

crystal violet lactone, malachite green lactone, benzoyl leuco methylene blue, rhodamine-B-lactama y fluorano. - - -

- Según la invención se prepara un sistema acuoso que comprende una disolución acuosa de un material coloide
5. hidrófilo. Se dispersan en la disolución acuosa gotas de aceite que contienen un material formador de color disuelto en las mismas. Se provoca coacervación en el sistema acuoso a una temperatura por encima del punto de gelificación del material coloide hidrófilo para formar una suspensión de
10. coacervado en que cada una de las gotas de aceite está rodeada por un coacervado de un material coloide hidrófilo. La suspensión de coacervado se enfría entonces a una temperatura inferior al punto de gelación del material coloide hidrófilo para formar microcápsulas que tienen cada una una pared
15. de cápsula de un material coloide hidrófilo gelificado. - -

- A la dispersión de microcápsulas así preparada se le añade un endurecedor del material coloide hidrófilo y una sal de álcali soluble en agua de un copolímero de por lo menos un ácido monocarboxílico olefínico con por lo menos un
20. monómero copolimerizable con dicho ácido monocarboxílico olefínico. Dicho endurecedor y dicha sal de álcali soluble en agua de un copolímero pueden añadirse a la dispersión de microcápsulas ya sea simultáneamente o uno a uno. El único requisito es que dicho endurecedor y dicha sal soluble en agua
25. de un copolímero coexistan en la dispersión de microcápsulas.

Así, dicha sal soluble en agua de un copolímero puede también añadirse incluso durante o después de la etapa de endurecido. - - - - -

Entre los compuestos endurecedores útiles pueden

5. incluirse: aldehídos tales como formaldehído, glioxal, glutaraldehído, ácido mucoclórico, gliceraldehído, dialdehído succínico, acroleína, dialdehído-almidón, 2-metilglutaraldehído, crotonaldehído, aldehído tiglico, citronelal, cinnamalaldehído, resina de urea-formaldehído, resina de triacina-formaldehído y resina de poliamida-formaldehído;
10. dicetonas tales como benzoquinona, ciclohexan-1,2-diona, ciclopentan-1,2-diona, diacetilo, 2,3-pentandiona, 2,5-hexandiona y 2,5-hexendiona; epóxidos tales como diglicidiléter de etilenglicol, glicidiléter de polietilenglicol, resina de poliamida-epiclorhidrina y triglicidilisocianato;
15. anhídridos de ácido tales como dianhídrido 7,8-difenilbicyclo(2,2,2)-7-octen-2,3,5,6-tetracarboxílico, cloruro de tereftaloilo, cloruro de 4,4'-difenilmetandisulfonilo; y cloruros de ácido. Cualquiera de estos compuestos pueden utilizarse ya sea solos o
20. en combinación. Para la estabilidad de la dispersión de microcápsulas se utilizan preferentemente como endurecedor los aldehídos. - - - - -

La cantidad del endurecedor no está siempre limitada a una gama especial. Sin embargo, usualmente, la cantidad de endurecedor se halla dentro de la gama de 1 a 50 partes

20.

en peso, preferentemente de 3 a 30 partes en peso, con respecto a 100 partes del material coloide hidrófilo utilizado.

La mencionada sal de álcali soluble en agua de un copolímero es una sal de álcali de un copolímero de por lo

5. menos un ácido monocarboxílico olefínico con por lo menos un monómero copolimerizable con tal ácido monocarboxílico olefínico. "Acido monocarboxílico olefínico" significa ácido monocarboxílico que tiene un doble enlace. Entre los ácidos monocarboxílicos olefínicos se hallan incluidos el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido vinilacético, ácido alilacético, ácido piroteréxico, ácido beta-benzoilacrílico y similares. Se utilizan preferentemente el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido crotónico. - - - - -
- 10.

15. Entre los monómeros copolimerizables con los anteriores ácidos monocarboxílicos olefínicos se incluyen los alquilésteres o dialquilésteres de ácido carboxílico olefínico en que el grupo alquilo tiene hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de t-butilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de estearilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo, maleato de dibutilo y similares; acrilamida;
- 20.
- 25.

- metacrilamida; N-metilolacrilamida; N-metilolmetacrilamida; acrilatos o metacrilatos de cellosolve, por ejemplo acrilato de etilcellosolve, acrilato de butilcellosolve, metacrilato de etilcellosolve y metacrilato de butilcellosolve; acriloni-
5. trilo; metacrilonitrilo; acrilato de polietilenglicol; metacrilato de polietilenglicol; acrilatos de glicidilo; metacrilatos de glicidilo; acrilato de beta-hidroxipropilo; metacrilato de beta-hidroxipropilo; alquilverniléter o alquilverpropeniléter en que el grupo alquiverlo tiene hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo n-butilverniléter, 2-etilverhexilverniléter y
10. n-butilverpropeniléter; vinilverfenilvercetonas; alquilvervinilvercetonas en que el grupo alquiverlo tiene hasta 18 átomos de carbono; cloruro de vinilverlo; cloruro de vinilverideno; acetato de vinilverlo; butadieno; cloroverpreno; isoverpreno; vinilverpirroverlidona y acrolef-
15. na. Se utilizan preferentemente los acrilatos y metacrilatos de alquiverlo en que el grupo alquiverlo tiene hasta 18 átomos de carbono, acrilonitrilverlo, metacrilonitrilverlo, acrilamiverda y metacrilamiverda, dado que pueden retener eficazmente el material aceitoso encerrado en las microcápsulas y, según ello, puede
20. impediverse en el grado máximo la producción de tiznados debidos al incidental desarrollo de color cuando las microcápsulas son rotas por la presión de impresión durante la operación de impresión offset inmediatamente antes de la operación de arrollado de la hoja de papel. - - - - -

25. El copolimerlo descrito es preferentemente un copolimerlo de 8 a 90 moles % de por lo menos un ácido monocarbono-

xílico olefínico con de 92 a 10 moles % de por lo menos un monómero copolimerizable con el ácido monocarboxílico olefínico. Cuando el ácido monocarboxílico olefínico se halla en una cantidad menor de 8 moles % no puede obtenerse la deseada solubilidad en agua. Por el contrario, cuando el ácido monocarboxílico olefínico se halla en una cantidad mayor de 90 moles % aumenta indeseablemente la absorción de la humedad y la redisolvidad. - - - - -

La copolimerización de un ácido monocarboxílico olefínico y de un monómero copolimerizable puede realizarse por cualquier método conocido utilizando varios aditivos de polimerización, tales como iniciador de polimerización, por ejemplo persulfato potásico, persulfato amónico, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de cumeno, ion ferroso, ion cromo, sulfito, hidroxilamina, hidracina, peróxido de benzoflo y azoisobutilonitrilo; y emulsionante, por ejemplo laurilsulfato sódico, en un medio adecuado tal como agua, metanol, etanol, isopropanol, butanol, acetato de etilò, metiletilcetona, tolueno y xileno, ya sea solos o en combinación. - - - - -

El copolímero obtenido se neutraliza entonces por medio de por lo menos un compuesto alcalino tal como amoníaco, aminas tal como etilamina, propilamina, etanolamina y propanolamina, hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido magnésico y óxido cálcico, para formar una sal alcalina soluble en agua. Preferentemente, el grupo carboxilo del ácido

- monocarboxílico olefínico del copolímero se substituye por sales de amoníaco y/o amina dado que esto aumentará la resistencia de la pared de las cápsulas y la resistencia de la capa de recubrimiento de microcápsulas lo que origina una eficaz prevención de que el papel copiadore sensible a la presión se ensucie con tiznadas debidas a un desarrollo incidental del color durante la operación de impresión offset. Con el fin de mejorar la compatibilidad con la dispersión de microcápsulas del 1 al 95% del grupo carboxílico del ácido monocarboxílico olefínico del copolímero puede substituirse también por sales sódicas o potásicas. Sin embargo, si el grupo carboxílico es excesivamente substituido por sales sódicas o potásicas la hoja de papel resulta fácilmente ensuciable con la tinta de impresión durante la operación de impresión offset, por lo que preferentemente se substituye sólo del 5 al 50% de grupo carboxílico por sales sódicas y/o potásicas. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- No es siempre necesario neutralizar completamente la totalidad de los grupos carboxílicos del copolímero con álcali. La sal alcalina del copolímero puede no tener grupos carboxílicos libres substituidos pero, a fin de obtener una buena solubilidad en agua, el producto debe incluir por lo menos 8 moles % de sal alcalina de ácido carboxílico. - - -
- 20.

- Los inventores han hallado que las mencionadas sales alcalinas solubles en agua del copolímero que tienen una
- 25.

tensión superficial de por lo menos 40 dinas/cm y preferente-
mente de 45 a 72 dinas/cm, en una disolución acuosa al 1% en
peso, son particularmente eficaces para impedir que el mate-
rial de registro se ensucie con la tinta de impresión. - - -

5. La tensión superficial de la mencionada sal alcali-
na soluble en agua del copolímero depende del tipo, de la
composición y del grado de polimerización de los monómeros
hidrófilos e hidrófobos a copolimerizar, del tipo y de la
cantidad de los aditivos de polimerización, del grado de neu-
10. tralización del copolímero, del tipo de álcali, de la canti-
dad de monómeros y de sales inorgánicas no reaccionados, de
la temperatura en la disolución acuosa y del pH de la disolu-
ción de tal sal alcalina. - - - - -

15. Si la tensión superficial de la mencionada sal al-
calina soluble en agua del copolímero es menor de 40 dinas/
cm en su disolución acuosa al 1% en peso la actividad super-
ficial de la sal alcalina soluble en agua del copolímero re-
sultaría demasiado grande para obtener los resultados desea-
dos según la invención. - - - - -

20. El valor de la tensión superficial descrita viene
dado por medida a 25°C, con el medidor de tensión superficial
de L. du Notty, de la tensión superficial de la disolución de
muestra tres horas después de que se ha preparado su disolu-
ción acuosa al 1% en peso y compensando el valor obtenido en

comparación con el valor normalizado de 72 dinas/cm para el agua destilada. - - - - -

- Las sales alcalinas solubles en agua del copolímero descrito pueden utilizarse en forma de disolución acuosa que tenga una concentración dentro de la gama de 5 a 50% en peso, un valor de pH dentro de la gama de 3 a 12 y una viscosidad dentro de la gama de 5 a 100.000 cps. Desde el punto de vista de la capacidad de fluencia de recubrimiento se prefieren las sales alcalinas solubles en agua del copolímero descrito que tengan un grado de polimerización más alto correspondiente a una viscosidad de por lo menos 1.000 cps en una disolución al 20% en peso y un valor de pH de 8 a 10. Las sales alcalinas del copolímero de este tipo son también preferidas puesto que puede obtenerse una buena resistencia al engrasado. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

- No hay límite estricto en cuanto a la cantidad de sal alcalina del copolímero descrito. Usualmente se añade a la dispersión de microcápsulas en una cantidad de 0,5 a 50 partes en peso, preferentemente de 1 a 30 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del material hidrófobo de las microcápsulas. A fin de mejorar la estabilidad, la capacidad de fluencia y la capacidad de adhesión, pueden añadirse a la dispersión de microcápsulas varios aditivos. Entre estos aditivos se hallan incluidos adhesivos tales como almidón, caseína y alcohol polivinílico, al igual que el denomi-
- 20.
 - 25.

- nado "agente de soporte" tal como polvo de pulpa y polvo de almidón bruto, y colorantes. La composición de recubrimiento de microcápsulas así preparada se aplica a una superficie de una hoja de base, tal como papel natural, papel sintético o película sintética, utilizando un aparato convencional de recubrimiento y luego se seca. No hay límites estrictos en cuanto a la cantidad de recubrimiento. Usualmente, la composición de recubrimiento puede aplicarse sobre una hoja de base en una cantidad de 1 a 15 g/m², preferentemente de 2 a 8 g/m², sobre una base en seco. - - - - -
- 5.
- 10.

- En el sistema coprador sensible a la presión que está compuesto por una combinación de una hoja superior y una hoja inferior o por una combinación de una hoja superior, por lo menos una hoja intermedia y una hoja inferior, la composición de recubrimiento anteriormente descrita que incluye las microcápsulas de formador de color se aplica al reverso de cada una de las hojas superior e intermedias. En el anverso de cada una de las hojas intermedias y de la hoja inferior se aplica otra composición de recubrimiento que incluye un aceptador. - - - - -
- 15.
- 20.

- En otro sistema coprador sensible a la presión conocido como "sistema autocontenido", se aplican a una superficie de la misma hoja tanto la composición de recubrimiento de microcápsulas de formador de color descrita anteriormente como el aceptador. - - - - -
- 25.

Como aceptadores son conocidos varios compuestos ácidos inorgánicos tales como arcilla ácida, arcilla activada, atalpigita, sílice y silicato aluminico, varios compuestos ácidos orgánicos tales como fenoles, polímeros fenólicos, ácidos carboxílicos aromáticos y sus sales de metales polivalentes, por ejemplo como se revela en las publicaciones de las patentes japonesas 10.856 de 1974 y 25.174 de 1976. - - - - -

10. La utilización de las sales alcalinas solubles en agua, anteriormente descritas, de los copolímeros especificados permite reforzar de forma inesperada y notable la capa de recubrimiento de microcápsulas de formador de color con el resultado de mejorar la resistencia a la humedad, la capacidad de retención del material del núcleo de las microcápsulas y la resistencia mecánica de las microcápsulas. La capa de recubrimiento de microcápsulas formada según la invención no sufre ya del peligro de engrasado con tinta de impresión cuando se aplica una impresión offset en húmedo sobre la capa de recubrimiento. La hoja intermedia que se recubre por una de sus caras con la composición de microcápsulas anteriormente descrito y por su otra superficie con la composición de aceptador queda eficazmente protegida contra el tizado por un desarrollo accidental de color en su capa de recubrimiento de aceptador cuando se enrolla en rodillo o bobina después de una impresión offset y contra las molestias provocadas por la extracción del material aceitoso del núcleo de las mi

crocápsulas por parte de cualquier disolvente volátil incluido en la tinta de impresión cuando el papel se bobina antes de que la tinta de impresión se haya secado completamente. -

Realizaciones preferidas de la invención

5. Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención de forma más detallada aunque la invención no está limitada a los ejemplos. A menos que se indique de otra forma, "partes" y "%" significan partes en peso y % en peso, respectivamente. - - - - -

10. Ejemplos 1 a 10 y Controles 1 a 6

Preparación de papel recubierto de aceptador

15. Se mezclaron 70 partes de 3,5-di-alfa-metilbencil-salicilato de zinc con 30 partes de copolímero de estireno-alfa-metilestireno por fusión en una extrusora calentada a 150°C. La mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente y se pulverizó para obtener un aceptador. Se dispersaron 20 partes del aceptador así obtenido, 25 partes de óxido de zinc, 30 partes de hidróxido aluminico y 25 partes de arcilla activada en una disolución acuosa que comprendía 20 partes de disolución acuosa al 10% de alcohol polivinílico y 5 partes de disolución acuosa al 20% de poliacrilato sódico y 375 partes de agua. La dispersión se trató adicionalmente en un molino de arena. Se añadieron a esta dispersión 40 partes

20.

de disolución acuosa al 20% de almidón oxidado y 30 partes de látex de copolímero de estireno-butadieno carboxilado (contenido de sólidos: 48%) para preparar una composición de recubrimiento de aceptador. - - - - -

5. La composición de recubrimiento de aceptador se dispuso sobre una superficie de un papel de 40 g/m² en una cantidad de 6 g/m² sobre una base en seco por medio de un aparato de recubrimiento de cuchilla de aire y el papel recubierto se calandró para obtener un papel recubierto de aceptador. - - - - -
- 10.

Preparación de la dispersión A de cápsulas

- Se añadieron 30 partes de gelatina tratada con ácido a 270 partes de agua y se dejaron reposar durante 1 hora. Entonces se añadieron 200 partes de agua al sistema acuoso resultante y el sistema acuoso se calentó a 60°C para obtener una disolución de gelatina. Por otra parte, se disolvieron 3 partes de crystal violet lactone y 1 parte de benzyl leuco methylene blue en 100 partes de diisopropilnaftaleno. El material aceitoso obtenido se añadió a la anterior disolución de gelatina y se emulsionó con agitación para formar gotas de aceite que tenían un tamaño medio de partícula de 5 micras. A la emulsión se le añadieron 300 partes de disolución acuosa al 10% de goma arábica y luego 200 partes de agua. El pH del sistema acuoso obtenido se ajustó a 4,1 con
- 15.
- 20.

- ácido acético para formar una película de coacervado alrededor de cada una de las gotas de aceite. El sistema acuoso se enfrió a 10°C con una agitación vigorosa para gelificar el coacervado y luego se le añadieron 5 partes de disolución acuosa al 50% de glutaraldehído. El pH del sistema se ajustó a 9,5. Entonces el sistema se agitó durante 10 horas para obtener una dispersión de cápsulas. La mayor parte de las cápsulas eran cápsulas mononúcleos. - - - - -
- 5.

Preparación de una dispersión B de cápsulas

10. Se añadieron 65 partes de una gelatina tratada con ácido, que tenía un punto isoeléctrico de 8,0, a 565 partes de agua. La mezcla acuosa se dejó reposar durante 1 hora a 10°C y luego se calentó a 60°C para preparar una disolución de gelatina. - - - - -
15. Por otra parte se disolvieron 5,2 partes de crystal violet lactone y 2,6 partes de benzoyl leuco methylene blue en un aceite mixto de 78 partes de queroseno con 182 partes de isopropilnaftaleno. La mezcla aceitosa se calentó a 60°C y entonces se añadió a la anterior disolución de gelatina.
20. La mezcla resultante se emulsionó con una homomezcladora para formar gotas de aceite que tenían un tamaño medio de partícula de 3,0 micras. Se añadieron 1300 partes de agua templada a 55°C a la emulsión obtenida y luego se añadieron 130 partes de disolución acuosa al 5% de carboximetilcelulosa

que tenía un grado medio de polimerización de 160 y un grado de sustitución de 0,6 (correspondiente al 10% basado en el peso de gelatina). El pH del sistema acuoso se ajustó con disolución de hidróxido sódico al 10% hasta 5,4, bajo agitación. Entonces el sistema acuoso se enfrió a 10°C con agitación. La distribución del tamaño de partículas de las cápsulas obtenidas se midió por medio del contador Coulter. Las cápsulas eran cápsulas multinúcleo que tenían un tamaño medio de partícula de 8,2 micras. - - - - -

5.

10.

Además, se añadieron al sistema acuoso, mantenido a 10°C con agitación, 13 partes de disolución acuosa al 50% de glutaraldehído. El pH del sistema acuoso se ajustó a 6,0 con hidróxido sódico al 10% para obtener una dispersión de cápsulas. - - - - -

15.

Preparación de una dispersión C de cápsulas

20.

Una disolución aceitosa de 100 partes de alquilbifenilo y 3 partes de crystal violet lactone se dispersó a 50°C en una disolución acuosa que comprendía 25 partes de gelatina tratada con ácido que tenía un punto isoeléctrico de 8,5 y 250 partes de agua para preparar una emulsión en la que las gotitas de aceite tenían un tamaño medio de partícula de 3 micras. A la emulsión se le añadió una disolución acuosa compuesta por 25 partes de goma arábiga y 250 partes de agua y luego se añadieron 14 partes de disolución acuosa

- al 5% de copolímero de polivinilmetiléter-anhídrido maleico y 1770 partes de agua. El sistema acuoso se mezcló con agitación a 45°C y el pH del mismo se ajustó a 4,2 por medio de la lenta adición de disolución acuosa al 10% de ácido acético. El sistema acuoso se enfrió a 10°C y se mezcló con 25 partes de formaldehído al 10%. Entonces el pH del sistema acuoso se ajustó a 10 con disolución acuosa al 5% de hidróxido sódico para preparar una dispersión de microcápsulas. - -
- 5.

- Las microcápsulas eran cápsulas con varios núcleos que tenían un tamaño medio de partícula de 9 micras. - - - -
- 10.

Preparación de papel recubierto con cápsulas

- A cada una de las anteriores dispersiones de cápsulas se le añadieron sales alcalinas de copolímero y varios aditivos, para preparar 16 composiciones de recubrimiento de cápsulas como se indica en las Tablas 1-1 y 1-2. - - - - -
- 15.

- En el Ejemplo 5, se añadieron sales alcalinas de copolímero simultáneamente con glutaraldehído como endurecedor a la dispersión B de cápsulas. En el Control 1, la dispersión de la sal alcalina de copolímero era demasiado difícil para preparar una dispersión de recubrimiento de cápsulas. En el Control 5, no se utilizó sal alcalina alguna de copolímero. En el Control 6, se utilizó dispersión B' de cápsulas, preparada por medio del mismo método que la dispersión B de cápsulas excepto que no se realizaron la adición
- 20.

de glutaraldehído ni el ajuste del pH del sistema con una di
solución acuosa de hidróxido sódico. - - - - -

Cada una de las dieciseis composiciones de recubri
miento de cápsulas obtenida se dispuso sobre la superficie
5. desnuda del anterior papel recubierto con aceptador en una
cantidad de 5 g/m² sobre una base en seco por medio de un
dispositivo recubridor por cuchilla de aire para preparar
una hoja intermedia bobinada con una anchura de 394 mm y una
longitud de 2000 m. - - - - -

10. Examen de la hoja intermedia obtenida

Las características de la hoja intermedia obtenida
se midieron por medio de los siguientes ensayos. - - - - -

1. Ensayo de resistencia al engrasado:

Se imprimió una línea sobre la superficie recubier
15. ta de cápsulas de la hoja intermedia durante 1000 m con una
máquina de impresión de formato oficina (tipo 17 BH fabrica-
do por AKIRA Seisakusho, Japón) según un proceso de impre-
sión offset en húmedo, en las siguientes condiciones: - - -

20. Tinta : New Champion Red (fabricado por
Dainippon Ink and Chemicals
Inc., Japón)
Agua de humectación : Agua de grifo
Tensión : 200 g/cm
Velocidad de impresión : 100 m/min.

La resistencia al engrasado se midió en función de la longitud de impresión (m) en que resultaba visible la presencia de engrasado. - - - - -

2. Ensayo de resistencia al tizado:

5. La superficie recubierta de aceptador de la hoja intermedia se imprimió con una máquina de impresión tipo oficina (17 BH fabricado por AKIRA Seisakusho, Japón) mediante un proceso de impresión offset en húmedo para obtener una bobina de 300 m de papel impreso. Después de envejecer la bobina a temperatura ambiente bajo atmósfera durante 48 horas, se examinó el tizado de la superficie recubierta de aceptador a unos 100 m del núcleo de arrollamiento mediante observación visual. - - - - -
- 10.

15. La valoración del tizado se indica según las siguientes marcaciones:

- ⊙ No se hallaba presente tizado alguno.
- Se observaron algunos pocos tizados.
- X Se observaron tizados.
- XX Se observaron tizados en toda la superficie.

20. Las condiciones de impresión eran como sigue: - -

Tinta : New Champion Red (fabricado por Dainippon Ink and Chemicals Inc., Japón)

- Agua de humectación : Disolución acuosa al 3% de líquido H para plancha PS (EU-1 fabricado por Fuji Photo Film Co., Ltd., Japón)
- 5. Tensión : 400 g/cm
- Velocidad de impresión : 100 m/min.

Los resultados de ensayo se ilustran en la Tabla 1-2. - - -

- En la Tabla 1-1 se indica el régimen de neutralización en función del régimen de grupos carboxilo neutralizados con NaOH, KOH, NH₄OH o amina (propanolamina) por grupos carboxilo totales en el copolímero utilizado. En la Tabla 1-2, se indica la cantidad de sales alcalinas de copolímero en partes por 100 partes del material hidrófobo contenido en las microcápsulas. En los aditivos el almidón bruto es un gránulo de almidón de trigo clasificado que tiene un tamaño medio de partícula de 20 a 30 micras y el almidón oxidado es una pasta de almidón compuesta por una disolución acuosa al 20%. La hidroxietilcelulosa y la caseína se utilizan en forma de disolución acuosa. La cantidad de estos aditivos se indica en partes en seco. - - - - -
- 10.
 - 15.
 - 20.

Ejemplos 11 a 20 y Controles 7 a 12.

- En estos ejemplos y controles se clarificó que la resistencia al engrasado mejoraba eficazmente utilizando copolímero soluble en agua que tenía una tensión superficial mayor de 40 dinas/cm en una disolución acuosa al 1%. - - - - -
- 25.

Se prepararon papel recubierto con aceptador y dispersiones de cápsulas de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 10. A las dispersiones de cápsulas se les añadieron sales alcalinas de copolímero y varios aditivos como se indica

- 5. en la Tabla 2-1 y 2-2 para obtener dieciseis composiciones de recubrimiento de cápsulas. En el Ejemplo 15 las sales alcalinas del copolímero se añadieron simultáneamente con glutaraldehído como endurecedor a la dispersión B de cápsulas. Cada una de las dieciseis composiciones de recubrimiento de
- 10. cápsulas obtenidas se recubrió sobre la superficie desnuda del anterior papel recubierto de aceptador en una cantidad de 5 g/m^2 sobre una base en seco por medio de un dispositivo recubridor de cuchilla de aire para preparar una hoja intermedia bobinada con una anchura de 394 mm y una longitud de
- 15. 2000 m. - - - - -

La resistencia al engrasado de la hoja intermedia obtenida se examinó en el siguiente ensayo. - - - - -

Ensayo de resistencia al engrasado:

- 20. Se imprimió una línea en la superficie recubierta de cápsulas de la hoja intermedia durante 1000 m con una máquina de impresión de formato oficina (17 BH fabricado por AKIRA Seisakusho, Japón) según un proceso de impresión offset en húmedo en las siguientes condiciones: - - - - -

- 5. Tinta : New Champion Red (fabricado por Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japón)
- Compuesto : 10 partes de compuesto CP (fabricado por Dainippon Ink and Chemicals Inc., Japón) se añadieron a 100 partes de tinta
- 10. Agua de humectación : Disolución acuosa al 0,5% de líquido H para plancha PS (EU-1 fabricado por Fuji Photo Film Co., Ltd., Japón)
- Tensión : 200 g/cm
- Velocidad de impresión : 100 m/min.

15. La resistencia al engrasado se midió en función de la longitud de impresión (m) en que resultó visible la presencia de engrasado. Los resultados de ensayo se indican en la Tabla 2-2. - - - - -

20. Este ensayo se realizó para conocer la influencia de la tensión superficial de un copolímero soluble en agua sobre la resistencia al engrasado. Según ello, las condiciones de ensayo se eligieron de modo que el engrasado progresara más fácilmente que con las de los Ejemplos 1 a 10 y los Controles 1 a 6. - - - - -

25. En la Tabla 2-1, se indica el régimen de neutralización en función del régimen de grupos carboxilo neutralizados con NaOH, KOH, NH₄OH, amina (propanolamina), CaO ó MgO por grupos carboxilo totales en el copolímero utilizado. En la Tabla 2-2 se indica la cantidad de sales alcalinas de copolímero en partes por 100 partes de materiales hidrófobos

contenidos en las microcápsulas. En los aditivos, el almidón bruto es un gránulo de almidón de trigo clasificado que tiene un tamaño medio de partícula de 20 a 30 micras y el almidón oxidado es una pasta de almidón compuesta por disolución acuosa al 20%. Se utilizaron hidroxietilcelulosa y caseína en forma de una disolución acuosa. La cantidad de estos aditivos se indica en partes en seco. - - - - -

5.

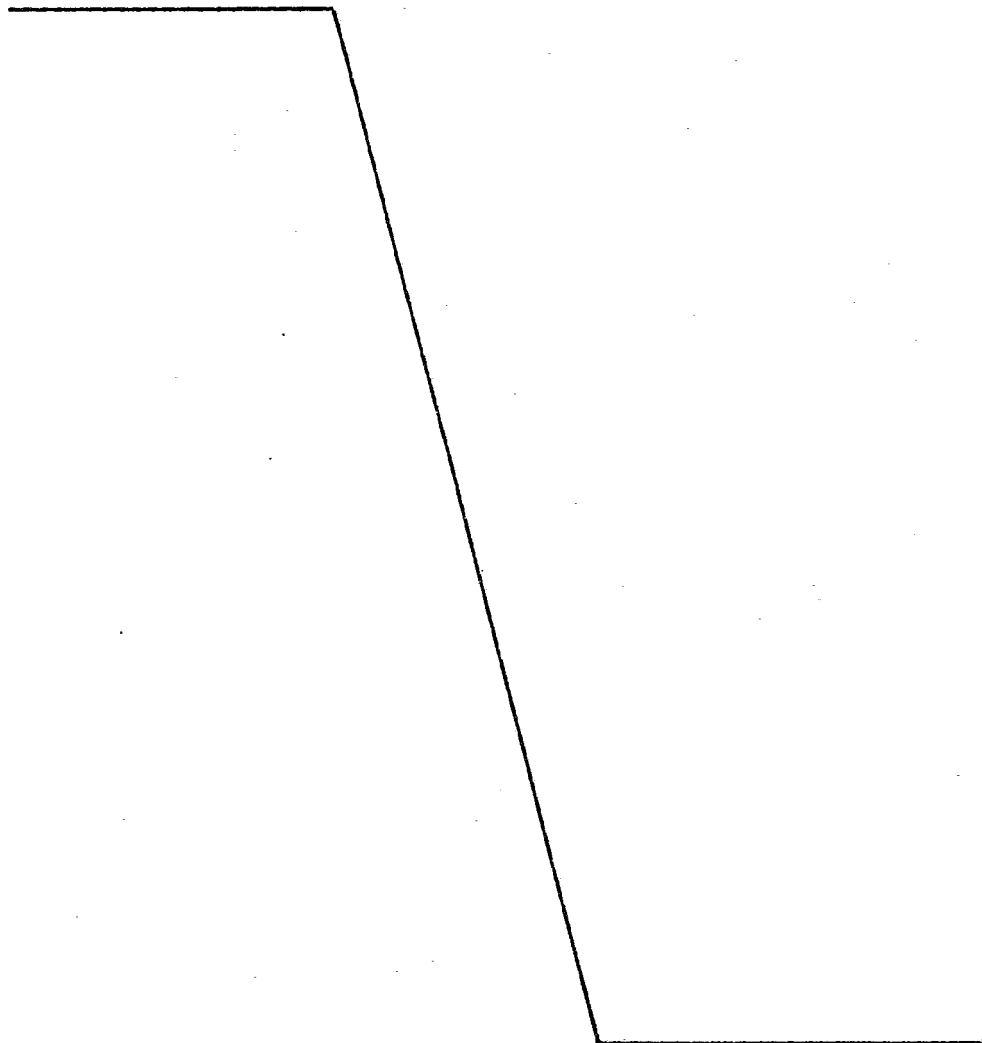


TABLA 1-1

Dispersión de cápsulas		Sales alcalinas de copolímero									
		Composición de monómeros (% mol)			Régimen de neutralización (%)						
		Acido carboxílico monoolefínico	Otros monómeros vinílicos			NaOH	KOH	NH ₄ OH	Ami- na		
Ejemplos											
1	Acido me- tacrílico	60	Metacri- lato de butilo	40	10			90			
2	Acido me- tacrílico	20	Metacri- lato de butilo	50				100			
3	Acido me- tacrílico	10	Acrila- mida	60			20	80			
4	Acido acrílico	20	Metacri- lato de metilo	40			60	30			
5	Acido acrílico	80	Metacri- lato de metilo	20			80	20			
6	Acido acrílico	40	Acetato de vini- lo	15							
			Meta- crista- lito de meti- lo	10							
			Vi- nil- fe- nil- ce- to- na	5							

TABLA 1-1 (cont.)

		Sales alcalinas de copolímero						
Ejemplos	Dispersión de cápsulas	Composición de monómeros (% mol)			Régimen de neutralización (%)			
		Acido carboxílico monoolefínico	Otros monómeros vinílicos		NaOH	KOH	NH ₄ OH	Ami-na
7	A	Acido acrílico 20	Acido 20 nitri- lo	Acrila 40 mida	Acrida 40 mida	20	70	
8	A	Acido meta- crílico 40	Meta- crila- to de metilo 30	Meta- crila- to de 2-hi- droxi- propilo 30	N-meti- lol- acrida mida 20	10	50	
9	A	Acido meta- crílico 60	Acrida 40 to de butilo			10	50	40
10	B	Acido meta- crílico 40	Acido acrí- lico 20	Meta- crila- to de butilo 40		10	90	

TABLA 1-1 (cont.)

Con- tro- les	Disper- sión de cápsulas	Sales alcalinas de copolímero											
		Acido carboxílico mono- olefínico		Composición de monómeros (% mol)		Régimen de neutralización (%)							
				Otros monómeros vinílicos	NaOH	KOH	NH ₄ OH	Ami- na					
1	A	Acido meta- acríli- co 5		Acrila 55 to de etilo Meta- 40 crila to de meti- lo				100					
2	A	Acido acrí- lico 30		Estire 40 no Meta- 30 crila to de meti- lo			10				90		
3	A	Acido acrí- lico 100					100						
4	B	Acido acrí- lico 100										100	
5	B	-											
6	B'	Acido meta- acríli- co 40	Acido 20 acrí- lico	Meta- 40 crila to de buti- lo			10					90	

TABLA 1-2

Ejemplos	Cantidad de sales de alcalinas de copolímero (partes)	Aditivos (partes)					Resultados de ensayo	
							Resistencia al engrasado	Resistencia al tiznado
1	5	Polvo de pulpa	30				1000 m <	⊙
2	3	Polvo de pulpa	30	Almidón oxidado	10	Hidroxietilcelulosa	1000 m <	○
3	5	Polvo de pulpa	15	Almidón bruto	5	Almidón oxidado	1000 m <	○
4	5	Polvo de pulpa	30	Almidón oxidado	15	Hidroxietilcelulosa	500 m	○
5	10	"	"	"	"	"	500 m	○
6	5	"	"	"	"	"	1000 m <	⊙
7	5	"	"	"	"	"	1000 m	⊙
8	3	"	"	"	"	"	1000 m	○
9	5	"	"	"	"	"	1000 m <	○
10	5	"	"	"	"	Hidroxietilcelulosa	1000 m <	⊙
						Caseina	1	

TABLA 1-2 (cont.)

	Cantidad de sales alcalinas de copolymero (partes)	Aditivos (partes)				Resultados de ensayo	
		Polvo de pulpa	Almidón oxidado	Hidroxiethylcelulosa	2	Resistencia al engrasado	Resistencia al tiznado
Controles							
1	5	30	15	2		-	
2	10	"	"	"	500 m	XX	
3	10	"	"	"	100 m>	X	
4	10	"	"	"	500 m	X	
5	-	"	"	"	100 m>	○	
6	5	"	"	"	100 m>	XX	
				Caseina 5			

TABLA 2-1

		Sales alcalinas de copolímero									
		Composición de monómeros (% mol)			Régimen de neutralización (%)						
Ejemplos	Dispersión de cápsulas	Acido carboxílico mono-olefínico		Otros monómeros vinílicos			NaOH	KOH	NH ₄ OH	Amina	MgO CaO
		11	A	Acido metacrilico	60	Metacrilato de butilo	40		5		95
12	B	Acido metacrilico	50	Metacrilato de butilo	30	Acrilamida	20	40	60		
13	B	Acido acrilico	30	Metacrilato de butilo	30	Acrilamida	40		100		
14	B	Acido metacrilico	60	Metacrilato de butilcellosolve	40			50	45		CaO 5
15	B	Acido acrilico	20	Acido crotonico	20	Acrilato de metilo	20		90		MgO 10
16	C	Acido acrilico	10		60	Acetato de vinilo	30		90	10	
17	A	Acido acrilico	20		30	Metacrilamida	18	90	30		
18	A	Acido metacrilico	70	Eter de octilvinilo	30			5	95		

TABLA 2-1 (cont.)

		Sales alcalinas de copolímero											
Ejemplos	Dispersión de cap-sulas	Composición de monómeros (% mol)				Régimen de neutralización (%)							
		Acido carboxílico mono-olefínico	Otros monómeros vinílicos			NaOH	KOH	NH ₄ OH	Amina	MgO	CaO		
19	B	Acido me- tacrílico	60	Metacri- lato de butilo	40				10	60	30		
20	C	Acido me- tacrílico	40	Metacri- lato de metilo	30	Metacri- lato de 2-hidro- xipropilo	30		100				
7	A	Acido me- tacrílico	60	Metacri- lato de butilo	40				5	95			
8	A	Acido acrílico	40	Acrila- lato de butilo	20	Acrilami- da	40		40	60			
9	A	Acido acrílico	100							100			
10	B	Caseina											
11	B	Acido acrílico	30	Metacri- lato de butilo	60	Estireno	10		10	90			
12	B	Acido acrílico	40	Acrila- lato de butilo	20	Acrilami- da	40		100				

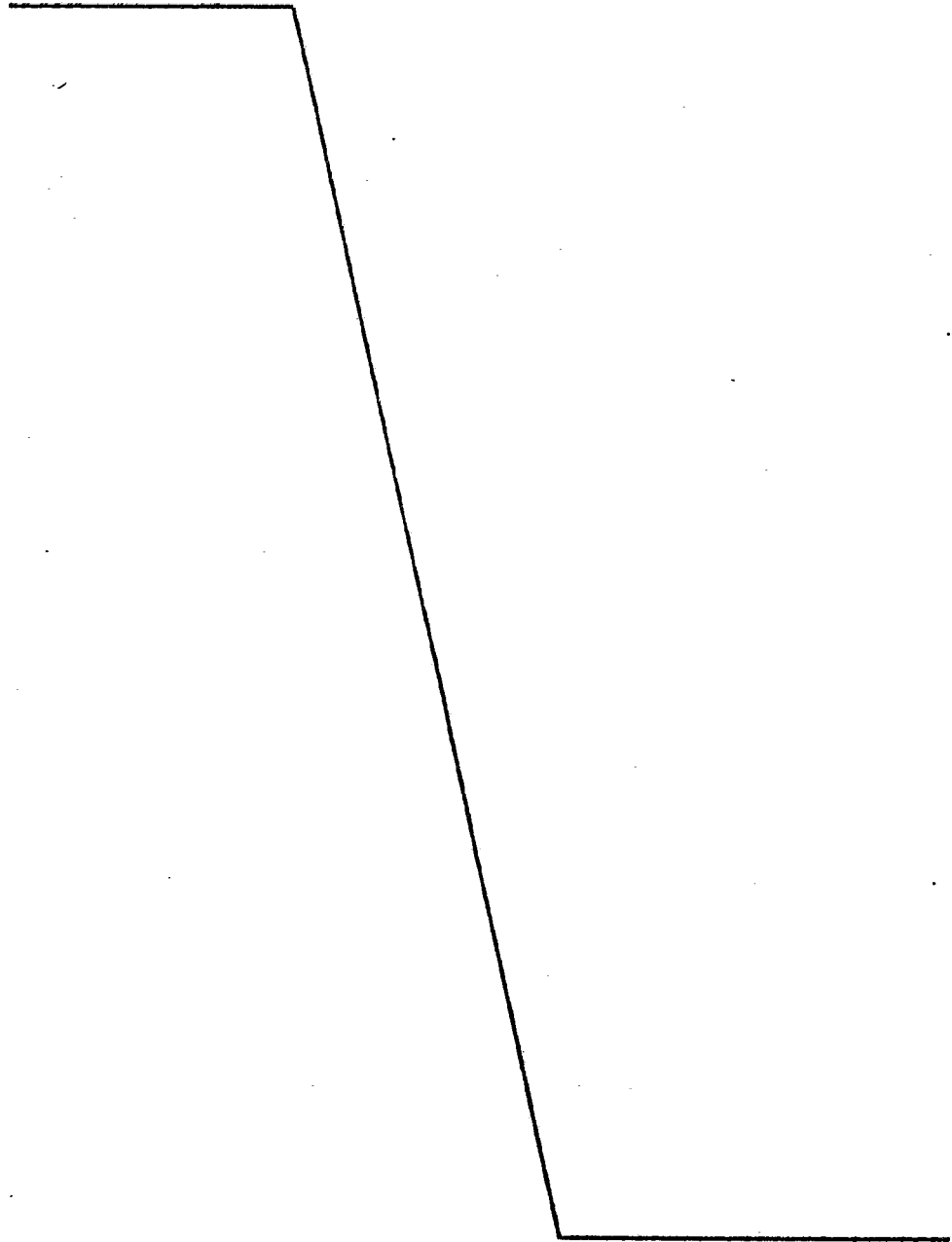
TABLA 2-2

Ejemplos	Tensión superficial de disolución acuosa al 1% de sales alcalinas de copolímero (dinas/cm)	Cantidad de sales alcalinas de copolímero (partes)	Aditivos (partes)				Resistencia al engrasado
			Polvo de pulpa	Almidón bruto	Almidón oxidado	Hidroxi-etilcelulosa	
11	55	15	Polvo de pulpa 40				1.000 m <
12	50	3	" 15	Almidón 15	Almidón oxidado 20		1.000 m <
13	43	3	" 30	Almidón oxidado 10	Hidroxi-etilcelulosa 4		500 m
14	50	5	" 30	" 15	" 2		1.000 m
15	45	3	" 30	" 15	" 2		500 m
16	50	3	" 30	" 15	" 2		1.000 m
17	65	3	" 30	" 15	" 2		1.000 m
18	70	3	" 30	" 15	" 2		1.000 m <

TABLA 2-2 (cont.)

	Tensión superficial de disolución acuosa al 1% de sales alcalinas de copolímero (dinas/cm)	Cantidad de sales alcalinas de copolímero (partes)	Aditivos (partes)					Resistencia al engrasado
Ejemplos								
19	50	5	Polvo de 30 pulpa	Almidón 15 oxidado	Hidroxi-etilcelulosa	Caseína 1	1.000 m	
20	45	3	" 30	" 15	" 2	" 2	500 m	
Controles								
7	35	3	Polvo de 30 pulpa	Almidón 15 oxidado	Hidroxi-etilcelulosa	2	300 m>	
8	35	5	" 30	" 15	" 2	" 2	100 m>	
9	65	3	" 30	" 15	" 2	" 2	500 m>	
10	50	3	" 30	" 15	" 2	" 2	100 m>	
11	38	3	" 30	" 15	" 2	Caseína 5	100 m>	
12	35	10	" 30	" 15	" 2	" 2	100 m>	

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Método para la producción de un sistema registrador del tipo del papel sensible a la presión, que comprende de una hoja de base y una capa de recubrimiento de formador de color formada sobre una superficie de dicha hoja de base, incluyendo dicha capa de recubrimiento de formador de color microcápsulas que encapsulan cada una en su interior un material formador de color hidrófobo, caracterizado por las etapas de - - - - -

5. (1) preparar una dispersión acuosa de dichas microcápsulas de modo que cada una tenga una pared de cápsula de un material coloide hidrófilo gelificado y que contenga en su interior un material formador de color hidrófobo, - - - -

(2) añadir a dicha dispersión - - - - -

10. a) un endurecedor para dicho material coloide hidrófilo y - - - - -

b) una sal alcalina soluble en agua de un copolímero de por lo menos un ácido monocarboxílico olefínico con por lo menos un monómero copolimerizable con dicho ácido monocarboxílico olefínico para formar una composición de recubrimiento y - - - - -

15. (3) recubrir una superficie de dicha hoja de base

con dicha composición de recubrimiento para formar dicha ca
pa de formador de color. - - - - -

5. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado
porque dicha sal alcalina soluble en agua de un copolimero
tiene una tensión superficial de por lo menos 40 dinas/cm
en una disolución acuosa al 1% en peso. - - - - -

10. 3.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracteri
zando porque dicho copolímero es un copolímero de 8 a 90 mole
les % de por lo menos un ácido monocarboxílico olefínico con
de 92 a 10 moles % de por lo menos un monómero copolimerizable
con dicho ácido monocarboxílico olefínico. - - - - -

15. 4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones
1 a 3, caracterizado porque dicho ácido monocarboxílico
olefínico se elige del grupo formado por ácido acrílico, ácido
metacrílico y ácido crotónico. - - - - -

5.- Método según cualquiera de las reivindicaciones
1 a 4, caracterizado porque dicho monómero copolimerizable
es un monómero acrílico o un monómero metacrílico. - -

20. 6.- Método según la reivindicación 5, caracterizado
porque dicho monómero acrílico o dicho monómero metacrílico
se elige del grupo formado por acrilatos de alquilo que
tienen un grupo alquilo que tiene 18 ó menos átomos de carbono,
metacrilatos de alquilo que tienen un grupo alquilo que

tiene 18 ó menos átomos de carbono, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida y metacrilamida. - - - - -

5. 7.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho material coloide hidrófilo es gelatina. - - - - -

10. 8.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la cantidad de dicha sal alcalina soluble en agua de un copolímero, incluida en dicha dispersión, se halla dentro de la gama de 0,5 a 50 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicho material hidrófobo de dichas microcápsulas. - - - - -

9.- "METODO PARA LA PRODUCCION DE UN SISTEMA REGISTRADOR DEL TIPO DEL PAPEL SENSIBLE A LA PRESION". - - - - -

15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y dos hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 31 AGO. 1978
P.A. M. CURELL SUÑOL