



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	478.595		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			13.3.79		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		28988/78	14.3.78		JAPON.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B 41 M 5/16		

52	TITULO DE LA INVENCION
	MEJORAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL REGISTRADOR SENSIBLE A LA PRESION.

71	SOLICITANTE (S)
	FUJI PHOTO FILM CO., LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
No. 210, Nakanuma, Minami Ashigara.Shi, Kanagawa - JAPON.-

72	INVENTOR (ES)
	Makoto Yoshida y Hajime Kato.

73	TITULAR (ES)
	El mismo solicitante.

74	REPRESENTANTE
	DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Un material registrador sensible a la presión que com-
prende (i) microcápsulas que contienen un agente básico for-
mador de color, que cambia a una forma coloreada por inter-
5 acción con una fibra celulósica y que tiene un coeficiente
de extinción molecular no inferior a 100 en una solución
etanólica y (ii) una hoja de celulosa que contiene un pigmen-
to inorgánico adsorbente de aceite.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION10 1. Campo de la invención

Esta invención se refiere a un material registrador
y, más especialmente, se refiere a una mejora en un material
registrador sensible a la presión, del tipo donde un agente
formador de color esencialmente incoloro forma imágenes de
15 colores marcados cuando se pone en contacto con las fibras
celulósicas.

2. Descripción de la técnica anterior

En las patentes estadounidenses 2.505.470, 2.505.489,
2.550.471, 2.548.366, 2.712.507, 2.730.456, 2.730.457,
20 3.418.250, etc, se describen materiales registradores sen-
sibles a la presión que utilizan agentes formadores de color.

Habitualmente, un material registrador sensible a la
presión combina una hoja recubierta de cápsulas, constituida
por una hoja de soporte sobre la que se ha aplicado una ca-
25 pa de microcápsulas que contienen una gotita de líquido pre-
parada disolviendo un agente formador de color, esencialmen-
te incoloro, en un disolvente orgánico insoluble en agua,
y una hoja reveladora del color que comprende una hoja de
30 soporte con un recubrimiento de una sustancia ácida reacti-
va capaz de formar imágenes coloreadas con el agente forma-

1 dor de color. Las imágenes registradas se obtienen general-
mente superponiendo la hoja recubierta de cápsulas sobre la
hoja reveladora del color, de manera que las cápsulas y el
5 revelador del color entran en contacto entre sí y aplicando
una presión formadora de imagen mediante un bolígrafo o una
máquina de escribir para romper las microcápsulas. El líquido
que contiene el agente formador de color es así liberado
de las microcápsulas y transferido a la superficie de la ca-
pa reveladora de color, donde se forman imágenes registradas
10 de color intenso por reacción del agente formador de color
con el revelador del color. También se encuentra en el mer-
cado otro tipo de material registrador sensible a la presión
preparado por aplicación de una capa de microcápsulas que
contienen un agente formador de color y un revelador del co-
15 lor sobre las superficies opuestas o sobre la misma superficie
de un soporte, formando una sola capa o en dos o más capas.

Cuando se utilizan agentes formadores de color conven-
cionales, como lactona de violeta cristal, azul de benzoil-
leucometileno, 3-dietilamino-7-dibencilamino-fluorano o 3-
20 metil-2,2-espiro-bi(benzo(f)cromeno), es necesaria una sus-
tancia ácida inorgánica o una sustancia orgánica de reac-
ción ácida, es decir, un revelador del color, como se ha
descrito antes, para obtener imágenes coloreadas. Son ejem-
25 plos de estos reveladores del color los minerales arcillosos
como arcilla ácida, arcilla activa o atapulgita; los conden-
sados de fenol-formaldehído; fenoles; sales metálicas poli-
valentes de ácidos carboxílicos aromáticos, etc.

Cuando se forman imágenes coloreadas utilizando los
30 materiales registradores sensibles a la presión convencio-
nales, se observan los siguientes inconvenientes que son

1 debidos a la capa aplicada de revelador de color:

(1) los papeles recubiertos con el revelador de color, a diferencia del papel por sí solo, presentan propiedades de impresión inferiores a las del papel de gran calidad.

5 Es decir, la capa de revelador del color, tal como la capa aplicada de mineral arcilloso, de la hoja reveladora del color generalmente contiene cantidades reducidas de un ligante con objeto de aumentar su capacidad de revelado del agente formador de color y, como consecuencia de ello, el revelador de color fácilmente colma las planchas de impresión.

10 en una gran tirada. Cuando se utilizan hojas recubiertas de resina de fenol-formaldehído, las tintas de impresión aplicadas se secan un poco más lentamente;

15 (2) cuando una capa de revelador del color se expone al aire, la capacidad de revelado del color es reducida por el polvo, etc, y la capa es amarilleada por la luz y

(3) es necesaria una operación de recubrimiento para disponer la capa de revelador del color sobre el soporte.

20 Como resulta evidente de lo que antecede, si pudiera eliminarse de los materiales registradores el revelador del color, de manera que se formaran imágenes coloreadas por contacto con la fibra de celulosa, se suprimirían los defectos citados y se obtendrían muchas ventajas.

25 Se ha hallado que ciertos tipos de materiales formadores de color pueden ser transformados de formas esencialmente incoloras a formas coloreadas, para formar imágenes coloreadas sin reacción con un revelador del color convencional, cuando son adsorbidos sobre una fibra de celulosa y se han fabricado nuevos materiales registradores con muchas ventajas utilizando este fenómeno (véase la patente es-

30

1 tadounidense 4.070.508).

5 Los defectos anteriores son resueltos hasta cierto punto utilizando un agente formador de color básico, esencialmente incoloro, que se transforma en una forma coloreada por interacción con las fibras celulósicas y que tiene un coeficiente de extinción molecular no inferior a 100 en etanol. Utilizando estos agentes básicos formadores de color, se obtienen varias ventajas pero todavía queda lugar para mejoras.

10 Así, cuando se forman imágenes coloreadas sobre papel de gran calidad utilizando una lámina de microcápsulas preparada a partir de microcápsulas que contienen el agente formador de color básico, se observan los siguientes defectos:

15 (1) la densidad de color de las imágenes coloreadas es baja, debido a que es pequeña la cantidad de aceite conteniendo el agente formador de color que es liberada de las microcápsulas rotas y transferida al papel,

20 (2) las imágenes coloreadas tienen tendencia a correrse debido a que el aceite es fácilmente transferido a las fibras celulósicas y

(3) las imágenes coloreadas no tienen buen aspecto ya que se vuelven transparentes.

COMPENDIO DE LA INVENCION

25 Un objeto principal de esta invención es proporcionar un material registrador sensible a la presión, con mayor densidad de color.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un material registrador sensible a la presión, capaz de formar imágenes coloreadas que no se corren.

30 Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar

1 un material registrador sensible a la presión, capaz de formar imágenes coloreadas que no se vuelven transparentes.

5 Otro objeto de esta invención es proporcionar un método de manufactura de un material registrador sensible a la presión, adecuado para cumplir los objetivos anteriores.

10 Estos y otros objetos de esta invención pueden ser alcanzados mediante una combinación de (i) microcápsulas conteniendo un agente formador de color básico, esencialmente incoloro, que cambia a una forma coloreada por interacción con una fibra celulósica y que tiene un coeficiente de extinción molecular en solución etanólica no inferior a 100 y (ii) una hoja celulósica que contiene un pigmento inorgánico adsorbente de aceite.

15 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

20 Aunque el mecanismo de la reacción coloreada del agente formador de color no está completamente claro, una explicación posible del fenómeno de formación de color antes descrito puede ser que el agente formador de color esencialmente incoloro absorbido sobre la fibra celulósica cambia a una forma coloreada por escisión de una estructura de la molécula del agente formador de color (por ejemplo, escisión de un anillo) por reacción con los grupos hidroxi de las fibras celulósicas. Así, se cree que los agentes formadores de color formados por cierre del anillo de los tintes coloreados, con lo que se vuelven incoloros, son absorbidos sobre las fibras celulósicas y cambian a una forma coloreada por escisión de su estructura química (v.g. una reacción de apertura del anillo) debida a la acción de los grupos hidroxi de la fibra celulósica. Por consiguiente, el grupo hidroxi de la fibra celulósica desempeña un importante

25

30

1 papel en la formación del color. Los agentes formadores
de color básicos que producen este fenómeno son algunos
compuestos que han sido utilizados en este campo en combi-
5 nación con reveladores de color convencionales, pero no
incluyen todos los compuestos que han sido conocidos y uti-
lizados como agentes formadores de color. Por ejemplo, la
lactona de violeta cristal, que es uno de los agentes for-
madores de color más típicos para los materiales registra-
dores sensibles a la presión, no forma color en contacto
10 con las fibras celulósicas.

Se ha hallado que la formación de color sobre una
fibra celulósica y la formación de color en etanol son com-
parables en el tono y densidad de color producido y que los
compuestos esencialmente incoloros capaces de formar color
15 por contacto con la fibra celulósica son intensamente colo-
reados en solución etanólica. Por lo tanto, debe determinar-
se qué agentes formadores de color son útiles en esta inven-
ción mediante la medida de la densidad de color del agente
en una solución etanólica. La densidad de color en etanol
20 es proporcional al coeficiente de extinción molecular (ϵ)
a la longitud de onda de absorción máxima, es decir, $\epsilon = D/dM$,
donde ϵ es el coeficiente de extinción, D es igual a $-\log I/I_0$;
 I/I_0 es la relación de transmitancia; M es la concentración
molar (moles/litro) y d es el espesor de la solución medida
25 (cm).

Es importante que los agentes formadores de color uti-
lizados en esta invención tengan un coeficiente de extinción
molecular en etanol no inferior a 100. Es decir, cuando se
emplean agentes formadores de color con un coeficiente de
30 extinción molecular inferior a 100, se obtienen imágenes co-

1
5
10
15
20
25
30

loreadas pero su densidad de color es tan baja que los materiales registradores no son satisfactorios para uso comercial. Por consiguiente, es esencial que los agentes formadores de color de esta invención no tengan un coeficiente de extinción molecular inferior a 100. A medida que aumenta el coeficiente de extinción molecular, aumenta la densidad del color formado sobre la fibra celulósica y, en especial, es más adecuado un coeficiente de extinción molecular no inferior a 1000. Se prefiere que ϵ no sea inferior a 1000 para obtener una densidad de color comercialmente aceptable. Sin embargo, no existe un límite superior para ϵ desde el punto de vista de los resultados de esta invención, porque a medida que ϵ aumenta, el agente formador de color pueden utilizarse a concentraciones menores. Si el valor de ϵ para un material formador de color es el doble del de otro material, la cantidad de agente formador de color requerida para obtener la misma densidad de color es la mitad.

Se sabe que la ley de Beer puede ser aplicada a la absorción de la luz que atraviesa una solución preparada disolviendo un compuesto en un disolvente transparente como el etanol. De acuerdo con la ley de Beer, el grado de absorción de la luz del soluto es proporcional al número de moléculas de sustancia absorbente de la luz en la trayectoria de esta última. En otras palabras, la absorbancia de la luz es proporcional a la concentración molar de una solución que se prepara disolviendo una sustancia absorbente de la luz en un disolvente transparente. Esta ley es expresada mediante la ecuación $D = \log I_0/I = \epsilon Md$. Cuando se aplica la ley de Beer, ϵ es una constante que puede ser calculada a partir de la relación de transmitancia (I_0/I) que no depende

1 de la concentración. Esta es la fórmula básica para determi-
nar ϵ que es una constante inherente de la sustancia que pue-
de ser calculada a partir de la relación de transmitancia
5 (I/I_0) y es también un conocimiento básico en el campo de
la espectrografía. La condición de que ϵ no sea inferior a
100 en solución etanólica del agente formador de color tam-
bién puede ser expresada mediante la ecuación $I/I_0 \times 100 \leq$
89,0 (%), que se obtiene para una solución de agente formador
de color con una concentración molar de 5×10^{-4} moles/litro,
10 en una célula construída de manera que el espesor de la so-
lución en la célula sea de 1 cm. Así, puede determinarse
cuales son los agentes formadores de color adecuados midien-
do la relación de transmitancia en el máximo de absorción.
Se prefiere que $I/I_0 \times 100$ no sea superior a 31,6 (%) para
15 una solución de agente formador de color con una concentra-
ción molar de 5×10^{-4} moles/litro.

Es sabido que los agentes formadores de color conven-
cionalmente empleados para hojas registradoras son compues-
tos orgánicos básicos esencialmente incoloros, que reaccio-
nan con un ácido sólido para formar una imagen coloreada,
20 pero los agentes formadores de color empleados en esta in-
vención deben cumplir además las condiciones antes descritas.

Los agentes formadores de color empleados en esta in-
vención incluyen compuestos de trifenilmetano, compuestos
25 de fluorano, compuestos análogos de fluorano, compuestos
análogos de difenilftalida, compuestos modificados de dife-
nilftalida, compuestos de espiropirano, etc. Estos agentes
formadores de color pueden cambiarse a formas coloreadas por
escisión del anillo y formar imágenes registradas. Son ejem-
30 plos representativos de agentes formadores de color adecua-

1 dos para uso en esta invención los indicados en la Tabla I,
junto con sus coeficientes de extinción molecular. Otros
agentes formadores de color adecuados están descritos en
5 la patente estadounidense 4.070.508, junto con un método
para hacer reaccionar estos agentes con la fibra celulósica.

Los agentes formadores de color que han sido convencio-
nalmente utilizados son diferentes de los agentes empleados
en esta invención debido a que ni forman color con la fibra
celulósica ni forman color en etanol. Es decir, estas dos
10 propiedades son específicas de los agentes formadores de co-
lor de esta invención.

La fibra celulósica utilizada para la manufactura de
papel en forma de pulpa reaccionará con el agente formador
de color para formar el color. Esta pulpa está constituida
15 por celulosa con un grado de polimerización de 100 a 5000
aproximadamente y hemicelulosa con un grado de polimeriza-
ción no superior a 100 aproximadamente. Las fibras celuló-
sicas que pueden emplearse en esta invención son las celu-
losas esterificadas y las celulosas eterificadas, como ace-
20 tilcelulosa, nitrocelulosa, metilcelulosa, carboximetilce-
lulosa, etilcelulosa, oxietilcelulosa, bencilcelulosa, bu-
tilcelulosa, p-toluensulfonato de celulosa, sulfato de celu-
losa, fosfato de celulosa, etc. También pueden utilizarse
en esta invención como fibras celulósicas la celulosa poli-
25 merizada por injerto con estireno, metacrilato de metilo o
acrilonitrilo. Desde el punto de vista de la propiedad de
revelado del color, puede utilizarse cualquier sustancia
con un radical glucosa porque reacciona con el agente forma-
dor de color utilizado en esta invención para formar un co-
30 lor. La pulpa es la más práctica. La pulpa empleada en esta

1 invención puede ser una pulpa machacada, una pulpa semiquí-
mica, pulpa kraft, una pulpa machacada química, una pulpa al
sulfito, etc.

5 El pigmento inorgánico adsorbente de aceite utilizado
en esta invención es una sustancia en forma de partículas que
adsorbe el aceite en el que está disuelto un agente básico
formador de color. El grado de adsorción de aceite del pig-
mento inorgánico no es inferior a 5 g/100 g (g de aceite/
10 g de pigmento); preferiblemente 10 g/100 g y todavía mejor
20 g/100 g. El tamaño medio de partícula del pigmento inor-
gánico adsorbente de aceite no es superior a unas 20 micras
y preferiblemente es alrededor de 0,1 a 10 micras.

15 Los pigmentos inorgánicos adsorbentes de aceite
incluyen arcillas como caolín, talco, agalmalolita o arcilla
ácida y óxidos, hidróxidos o carbonatos de metales poliva-
lentes (v.g. calcio, aluminio, cinc, magnesio y bario). En-
tre estos pigmentos se prefieren el caolín, el talco y la
agalmalolita como arcillas y el carbonato cálcico, el hidró-
xido de aluminio, el óxido de aluminio y el óxido de cinc
20 como compuestos metálicos.

El pigmento inorgánico adsorbente de aceite se aplica
o imprime sobre una hoja celulósica junto con un ligante o
se impregna en una hoja celulósica. Aquí debe observarse
25 que mientras la hoja celulósica con un recubrimiento de algu-
nas arcillas como pigmento adsorbente de aceite puede pare-
cer una hoja reveladora de color convencional, en el mate-
rial registrador de esta invención los pigmentos adsorbentes
de aceite se encuentran en cantidades muy inferiores a las
cantidades en que se emplean los reveladores arcillosos en
30 los materiales convencionales y la formación de color en es-

1 ta invención ocurre principalmente gracias a la reacción
entre el formador de color y la fibra celulósica. Cualquier
formación de color que pueda ser atribuída a cualquier reac-
5 ción entre el formador de color y el pigmento adsorbente de
aceite es pequeña y no contribuye sustancialmente a la
imagen.

El ligante utilizado para el pigmento de esta inven-
ción puede ser seleccionado desde el punto de vista de su
resistencia de membrana y de sus propiedades dispersantes.
10 Son ejemplos de ligantes los látex como el látex de caucho
de estireno-butadieno, el látex de estireno-butadieno-acri-
lonitrilo o el látex de copolímero de estireno-anhídrido
maleico; un polímero natural soluble en agua, por ejemplo
15 proteínas como gelatina, goma arábiga, albúmina o caseína;
celulosas como carboximetilcelulosa o hidroxietilcelulosa;
sacarosas como agar, alginato sódico, almidón o carboxime-
tilalmidón; polímeros sintéticos solubles en agua como alco-
hol polivinílico, polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico
o poliacrilamida; polímeros solubles en disolventes orgá-
20 nicos como nitrocelulosa, etilcelulosa, poliéster, poli(ace-
tato de vinilo), poli(cloruro de vinilideno) o un copolímero
de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno.

Estos ligantes pueden utilizarse como ligantes de la
dispersión de microcápsulas. Los polímeros utilizados como
25 ligantes tienen preferiblemente un peso molecular de 1000
a 10.000.000 aproximadamente y todavía mejor de 10.000 a
5.000.000.

La cantidad de ligante que retiene el pigmento inorgá-
nico adsorbente de aceite sobre un soporte es preferiblemen-
30 te pequeña por razones económicas y es alrededor de 2 a 50

1 partes, preferiblemente alrededor de 5 a 30 partes, calcula-
do sobre 100 partes en peso de contenido en sólidos. Sin em-
bargo, estos límites no son críticos y no se pretende que
limiten esta invención.

5 Se aplica sobre una hoja de celulosa una composición
de recubrimiento que contiene el pigmento y el ligante y
después se seca. En este caso, puede agregarse a la composi-
ción una resina en polvo para mejorar la superficie de la
10 capa recubridora, un agente dispersante, un agente anties-
pumante y un antioxidante. Pueden emplearse agentes como
los descritos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses
2.711.375, 3.625.736, 3.836.383 y 3.846.331 y en la patente
británica 1.232.347.

15 La composición de recubrimiento se aplica en una o
en varias capas simultáneamente, por cualquier método de re-
cubrimiento convencional tal como el método de recubrimien-
to con cuchillo neumático, un método de recubrimiento a ro-
dillo, un método de recubrimiento a cuchilla, un método de
20 recubrimiento en prensa de apresto, un método de recubrimien-
to a cortina, etc.

La cantidad de recubrimiento depende del tipo de pig-
mento inorgánico pero generalmente es alrededor de 0,3 a
6 g/m² de pigmento inorgánico, preferiblemente 0,5 a 3 g/m².
25 Cuando la composición de recubrimiento se impregna en la ho-
ja de celulosa, se utiliza la misma cantidad. El límite su-
perior de la cantidad de recubrimiento puede ser determina-
do por consideraciones económicas.

30 El agente formador de color empleado en esta invención
se disuelve en un disolvente orgánico insoluble en agua y
después se microencapsula. Los agentes formadores de color

1 pueden ser utilizados individualmente o en combinación.
Las microcápsulas se aplican sobre una hoja de celulosa,
que contiene en su superficie o en su interior el pigmento
5 inorgánico antes descrito, o se aplican sobre una hoja se-
parada. En el primer caso, se prepara una hoja que puede for-
mar imágenes registradas directamente cuando se somete a
presión; en el segundo caso, la hoja recubierta de cápsulas
se utiliza en contacto con una hoja de celulosa que contiene
un pigmento inorgánico.

10 Los disolventes empleados para disolver el agente for-
mador de color no son especialmente críticos y puede ser
cualquier disolvente convencional. El disolvente puede ser
un aceite sintético aromático como triarildimetano, ftalato
de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, un
15 naftaleno alquilado, un bifenilo alquilado, un terfenilo
hidrogenado o un difenilmetano alquilado (el número de áto-
mos de carbono en cada grupo alquilo es generalmente alre-
dedor de 1 a 5 y el número de grupos alquilo es generalmen-
te de 1 a 4); una fracción de petróleo como queroseno, naf-
ta o aceite de parafina; un aceite sintético alifático como
20 parafina clorada; un aceite vegetal como aceite de semilla
de algodón, aceite de soja o aceite de linaza, y mezclas de
los mismos.

25 La concentración de la solución de agente formador de
color no es especialmente crítica y el experto en este cam-
po puede preparar fácilmente microcápsulas conteniendo la
solución teniendo en cuenta la concentración de la solución
de agente formador de color para el papel registrador sen-
sible a la presión convencional (generalmente no menos del
30 0,1 % y preferiblemente de 1 a 10 %).

1 Las microcápsulas pueden ser fabricadas por métodos
muy conocidos en este campo. Así, no hay ninguna limitación
sobre el método de manufactura de las microcápsulas utiliza-
das en esta invención, ya que el desarrollo del color de la
5 invención es causado por la reacción de los agentes formado-
res de color con las fibras celulósicas.

Entre los métodos de microencapsulación adecuados se
encuentran los métodos de coacervación como los descritos en
las patentes estadounidense 2.800.457, 2.800.458, 2.041.289
10 y 3.687.865; métodos de polimerización superficial como los
descritos en las patentes estadounidenses 3.492.380 y
3.577.515 y en las patentes británicas 950.443, 1.046.409 y
1.091.141; métodos de polimerización interna como los des-
critos en la patente británica 1.237.498 y en las patentes
15 francesas 2.060.818 y 2.090.682; métodos de polimerización
externa como los descritos en la patente británica número
989.264 y en las patentes japonesas publicadas 12.380/62,
14.327/62, 29.483/70, 7.313/71, 30.282/71, etc.

20 Se prefiere que las microcápsulas sean mononucleares,
pero los objetivos de esta invención pueden alcanzarse in-
cluso utilizando microcápsulas polinucleares. El tamaño de
las microcápsulas es habitualmente alrededor de 1 a 500 mi-
cras, preferiblemente alrededor de 2 a 50 micras y, en esta
invención, se utilizan microcápsulas de este tamaño.

25 Como la composición de recubrimiento de microcápsulas
es habitualmente una dispersión, puede ser aplicada sobre
un soporte tal como está. Las microcápsulas también pueden
separarse de la dispersión de microcápsulas. La composición
de recubrimiento de microcápsulas o las microcápsulas sepa-
30 radas pueden ser aplicadas junto con un ligante, por ejemplo

1 un látex como látex de caucho de estireno-butadieno, una
sustancia de elevado peso molecular, soluble en agua, como
almidón, carboximetilcelulosa, alcohol polivinílico, goma
arábica, caseína o gelatina, etc. Además, en la composición
5 de recubrimiento de microcápsulas o en la capa de microcápsulas, puede agregarse un agente para reforzar las microcápsulas tal como partículas finas de celulosa, como se describe en la patente estadounidense 2.711.375, partículas finas de polímero como se describe en la patente estadounidense
10 3.625.736, partículas finas de almidón como se describe en la patente británica 1.232.347 o microcápsulas conteniendo agentes no formadores de color como se describe en la patente británica 1.235.991. El agente reforzante de las microcápsulas no se utiliza en forma de capa sino que está distribuido al azar sobre la superficie de la capa o en
15 su interior.

Como métodos de recubrimiento de las microcápsulas, podemos citar el método de recubrimiento con cuchillo neumático, el método de recubrimiento a rodillo, el método de
20 recubrimiento a cuchilla y el método de recubrimiento a brocha, que pueden ser fácilmente seleccionados para practicar la invención por cualquier experto en este campo. La proporción de microcápsulas conteniendo la solución de agente formador de color es de 1 a 6 g/m² en forma de solución
25 de agente formador de color.

La invención será explicada con más detalle mediante los siguientes ejemplos. Estos ejemplos ilustran además las características importantes de esta invención pero no se pretende limitar esta última a realizaciones específicas
30 ilustradas. Salvo indicación en contrario, todas las partes,

1 porcentajes, relaciones, etc, se dan en peso.

En primer lugar se ilustra el método empleado para medir el coeficiente de extinción.

METODO DE MEDIDA

5 En un matraz de 100 ml se introducen 5×10^{-4} moles de los siguientes agentes formadores de color y se agrega etanol hasta 100 ml de mezcla. Después de que se han disuelto por completo los cristales del agente formador de color, se toma 1 ml de la solución de agente formador de color
10 empleando una pipeta de 1 ml y se introduce en un matraz calibrado de 10 ml. La solución del matraz calibrado de 10 ml se diluye con etanol hasta 10 ml, con lo que se obtiene una solución de 5×10^{-4} moles del agente formador de color por litro de etanol. Esta solución etanólica se introduce en una
15 célula de cuarzo con un espesor del líquido de 1 cm y el espectro de absorción se mide en la región de 400 a 700 milimicras mediante un espectrofotómetro UV-200 manufacturado por Shimazu Seisakusho.

20 Los valores de "ε" de los agentes formadores de color utilizados en la invención y de la lactona de violeta cristal se encuentran en la Tabla I.

25

30

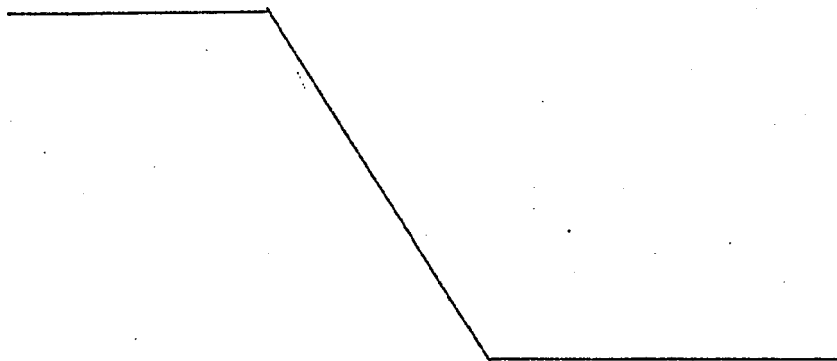


TABLA I

N°	Nombre químico	Clasificación por estructura	Longitud de onda de absorción máxima (mμ)	λ _c "
1	Espiro(xanten-9,1'-ftalano)-3,6-bis(N-metilnililino)-3'-ona	Tipo fluorano	535	5100
2	Espiro(xanten-9,1'-ftalano)-3,6-bis(N-metilnililino)-4',5',6',7'-tetracloro-3'-ona	"	568	más de 6000
3	Espiro(xanten-9,1'-ftalano)-3,6-bis(N-etilnililino)-4',5',6',7'-tetracloro-3'-ona	"	568	más de 6000
4	Espiro(xanten-9,1'-ftalano)-3,6-bis(N-metil-(o-anisidino))-4',5',6',7'-tetracloro-3'-ona	"	564	más de 6000
5	Espiro(xanten-9,1'-ftalano)-3,6-bis(N-metil-(p-clo-roanilino))-4',5',6',7'-tetracloro-3'-ona	"	568	2200
6	Espiro(11H-benzo(b)tieno(3,2-b) cromen-11,1'-ftalano)-3,3'-dietilamino-7-metil-3'-ona	Tipo análogo al fluorano	540	890
7	Espiro(8H-nafto(2,1-b)tieno(3,2-b) cromen-8,1'-ftalano)-11-dietilamino-3'-ona	"	552	2200
8	Espiro(11H-benzo(b)tieno(3,2-b) cromen-11,1'-ftalano)-8-cloro-3-dietilamino-6-metil-3'-ona	"	544	900
9	7-Cloro-1,3-dihidro-1,1-bis(p-dimetilaminofenil)-3'-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c) furano	Tipo análogo a la difenilftalida	627	más de 6000
10	1,3-Dihidro-1,1-bis(p-dietilaminofenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c) furano	"	622	5200
11	1,3-Dihidro-1,1-bis(p-dietilaminofenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c) furano	"	628	más de 6000
12	1,3-Dihidro-1,1-bis(p-dimetilaminofenil)-7-metil-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c) furano	"	620	3400
13	1,3-Dihidro-1-(p-(N-bencil-N-metilamino)-fenil)-1-(p-dimetilaminofenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c) furano	"	623	3400
14	1,3-Dihidro-1-(p-dibencilaminofenil)-1-(p-dietilaminofenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c) furano	"	622	1400
15	1,3-Dihidro-1-(p-dimetilaminofenil)-1-(p-(N-metilnililino) fenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c) furano	"	624	890
16	1,3-Dihidro-1,1-bis(p-(N-bencil-N-metilamino) fenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c) furano	"	626	2800
17	1,3-Dihidro-1,1-bis(p-(N-bencil-N-etilamino) fenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c) furano	"	628	2800
18	4H-7-Dimetilamino-4,4-bis(p-dimetilaminofenil)-2-fenil-3,1-benzooxazina	Tipo modificado de difenilftalida	604	más de 6000

TABLA I

	N°	Nombre químico	Clasificación por estru
1	1	Espiro(xanten-9,1'-ftalano)-3,6-bis(N-metilanilino)-3'-ona	Tipo fluoran
5	2	Espiro(xanten-9,1'-ftalano)-3,6-bis(N-metilanilino)-4',5',6',7'-tetracloro-3'-ona	"
	3	Espiro(xanten-9,1'-ftalano)-3,6-bis(N-etilanilino)-4',5',6',7'-tetracloro-3'-ona	"
	4	Espiro(xanten-9,1'-ftalano)-3,6-bis(N-metil-(o-anisidino))-4',5',6',7'-tetracloro-3'-ona	"
10	5	Espiro(xanten-9,1'-ftalano)-3,6-bis(N-metil-(p-cloroanilino))-4',5',6',7'-tetracloro-3'-ona	"
	6	Espiro(11H-benzo(b)tieno(3,2-b)cromen-11,1'-ftalano)-3,3-dietilamino-7-metil-3'-ona	Tipo análogo a
	7	Espiro(8H-nafto(2,1-b)tieno(3,2-b)cromen-8,1'-ftalano)-11-dietilamino-3'-ona	"
15	8	Espiro(11H-benzo(b)tieno(3,2-b)cromen-11,1'-ftalano)-8-cloro-3-dietilamino-6-metil-3'-ona	"
	9	7-Cloro-1,3-dihidro-1,1-bis(p-dimetilaminofenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c)furano	Tipo análogo fenilftalico
	10	1,3-Dihidro-1,1-bis(p-dietilaminofenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c)furano	"
20	11	1,3-Dihidro-1,1-bis(p-dietilaminofenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c)furano	"
	12	1,3-Dihidro-1,1-bis(p-dimetilaminofenil)-7-metil-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c)furano	"
	13	1,3-Dihidro-1-(p-(N-bencil-N-metilamino)-fenil)-1-(p-dimetilaminofenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c)furano	"
25	14	1,3-Dihidro-1-(p-dibencilaminofenil)-1-(p-dietilaminofenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c)furano	"
	15	1,3-Dihidro-1-(p-dimetilaminofenil)-1-(p-(N-metilanilino)fenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c)furano	"
	16	1,3-Dihidro-1,1-bis(p-(N-bencil-N-metilamino)fenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c)furano	"
	17	1,3-Dihidro-1,1-bis(p-(N-bencil-N-etilamino)fenil)-3-oxo-benzo(b)tieno(2,3-c)furano	"
30	18	4H-7-Dimetilamino-4,4-bis(p-dimetilaminofenil)-2-fenil-3,1-benzooxazina	Tipo modifi difenilft

TABLA I

	Clasificación por estructura	Longitud de onda de absorción má- xima (mμ)	"ε"
ino)-	Tipo fluorano	535	5100
ino)-	"	568	más de 6000
no)-	"	568	más de 6000
ani-	"	564	más de 6000
clo-	"	568	2200
lano-	Tipo análogo al fluorano	540	890
tala-	"	552	2200
ano)-	"	544	900
)-3-	Tipo análogo a la di- fenilftalida	627	más de 6000
enzo-	"	622	5200
enzo-	"	628	más de 6000
l-3-	"	620	3400
-1- c) furano	"	623	3400
lamino-	"	622	1400
ilanili-	"	624	890
nil)-3-	"	626	2800
il)-3-	"	628	2800
2-fenil-	Tipo modificado de difenilftalida	604	más de 6000

TABLA I (continuación)

N°	Nombre químico	Clasificación por estructura	Longitud de onda de absorción máxima (mμ)	"ε"
19	4H-7-Dietilamino-2-metil-4,4-bis(p-dimetilaminofenil)-3,1'-benzooxazina	Tipo modificado de difenilftalida	610	más de 6000
20	4H-6-Metil-4,4-bis(p-dimetilaminofenil)-2-fenil-3,1'-benzooxazina	"	630	390
21	4H-2-Etoxi-6-metil-4,4-bis(p-dimetilaminofenil)-3,1'-benzooxazina	"	625	370
22	4H-7-Dibencilamino-4,4-bis(p-dimetilaminofenil)-2-fenil-benzooxazina	"	660	más de 6000
23	7-Dietilamino-2,2'-espiro-bi(2H-cromeno)	Tipo espiropiranc	585	más de 6000
24	7-Dietilamino-espiro(cromen-2,2'-benzo(f)cromeno)	"	660	más de 6000
25	7'-Dietilamino-3,3-dimetil-1-fenil-espiro(indolin-2,2'-cromeno)	"	567	más de 6000
26	7-Dietilamino-3'-metil-2,2'-espiro-bi(2H-cromeno)	"	615	más de 6000
27	7-Dietilamino-3'-metil-espiro(cromen-2,2'-benzo(f)cromeno)	"	690	más de 6000
28	Lactona de violeta cristal (en ácido acético)	-	610	0

1

5

10

15

20

25

30

LA I (continuación)

<u>Clasificación por estructura</u>	<u>Longitud de onda de absor- ción máxima (mμ)</u>	<u>"ϵ"</u>
o modificado de ifenilftalida	610	más de 6000
"	630	390
"	625	370
"	660	más de 6000
o espiropirano	585	más de 6000
"	660	más de 6000
"	567	más de 6000
"	615	más de 6000
"	690	más de 6000
-	610	0

1

Preparación de hojas de microcápsulas

Las hojas de microcápsulas conteniendo el agente formador de color se preparan como sigue:

5

En 30 partes de agua se disuelven, a 40°C, 6 partes de gelatina de piel de cerdo tratada con ácido, con un punto isoeléctrico de 8,2 y 6 partes de goma arábiga. Se añaden a la solución 0,2 partes de nonilbencenosulfonato sódico como emulgente.

10

En la solución coloidal se emulsionan con intensa agitación, para formar una emulsión de aceite en agua (O/A)

15

30 partes del aceite di-isopropilnaftaleno en el que se ha disuelto un 2,5 % de espiro(xanten-9,1-ftalano)-3,6-bis(N-metilanilino)-3'-ona y se interrumpe la agitación cuando el tamaño de las gotitas de aceite es de 6 a 10 micras. Se agregan a la emulsión 200 partes de agua a 40°C. Se añade gota a gota y agitando continuamente ácido clorhídrico al

20

20 % para que la emulsión llegue a un pH de 4.4. La emulsión se enfría con agitación desde el exterior de la vasija para gelificar la pared coloidal precipitada sobre la gotita de aceite. Cuando la temperatura del líquido agitado es de

25

10°C, se agregan 2,0 partes de una solución de formaldehído al 37 %. Después se añaden 20 partes de carboximetilcelulosa sódica al 7 % en peso, con un grado de eterificación de 0,75. Después se añade gota a gota una solución de hidróxido sódico al 10 % en peso hasta que el pH del sistema es 10 y se calienta el sistema desde el exterior de la vasija y se mantiene a 40°C durante una hora para formar las microcápsulas conteniendo el agente formador de color.

30

Se prepara una hoja de microcápsulas por adición de 10 partes de una solución al 10 % de alcohol polivinílico

1 (nombre comercial PVA 210, manufacturado por Kurare Kabushiki
Kaisha) y 3 partes de almidón de maíz a 100 partes de la sus-
pensión de microcápsulas y se aplica la mezcla sobre un pa-
pel de 50 g/m² a razón de 5,5 g/m² y después se seca.

5 EJEMPLO 1

10 Se dispersan uniformemente 20 partes del pigmento des-
crito en la Tabla II en 80 partes de agua en la que se han
disuelto 0,1 partes de hexametáfosfato sódico como agente
dispersante y se añaden con agitación 4 partes (contenido
en sólidos) de látex de caucho de estireno-butadieno, para
formar una composición de recubrimiento de pigmento inorgá-
nico adsorbente de aceite. La composición de recubrimiento
se aplica sobre un papel de 40 g/m² en una proporción de
1 g/m², mediante un método de recubrimiento en prensa de
15 apresto, para obtener el papel recubierto de la invención.

20 La hoja de microcápsulas que contienen el agente forma-
dor de color antes preparada y el papel recubierto preparado
se superponen y comprimen mediante una máquina de escribir
para formar imágenes coloreadas, en las que se mide la den-
sidad de color y el corrido del color. Con fines comparati-
vos, se utiliza un papel no recubierto en lugar de la hoja
recubierta con el pigmento inorgánico adsorbente de aceite.
Los resultados se encuentran en la Tabla II.

25 TABLA II

<u>Pigmento</u>	<u>Densidad de color</u>	<u>Corrido del color</u>
1. Caolín	A	nulo
2. Agalmalolita	B	nulo
3. Talco	B	nulo
4. Carbonato cálcico	B	nulo
5. -	C	presente.

30

1

A: La densidad de color es alta y la practicabilidad es alta

B: Límite de la practicabilidad.

C: Es posible leer pero la practicabilidad es baja.

5

Cuando se utilizan los otros agentes formadores de color en esta invención, pueden obtenerse los mismos resultados. Por otra parte, cuando el ensayo se realiza utilizando una hoja recubierta de microcápsulas que contienen lactona de violeta cristal, no tiene lugar una formación de color práctica.

10

Aunque la invención ha sido descrita con detalle y haciendo referencia a realizaciones específicas de la misma, resultará evidente al experto en este campo que pueden introducirse en ella diversos cambios y modificaciones sin apartarse de su espíritu y alcance.

15

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20

1. Mejoras en un procedimiento para la preparación de un material registrador sensible a la presión constituido por una hoja de microcápsulas que contiene un agente básico formador de color, esencialmente incoloro, que cambia a una forma coloreada por interacción con fibras celulósicas y que tiene un coeficiente de extinción molecular en etanol no inferior a 100, y una hoja de papel donde se forma el color, consistiendo dicho procedimiento en:

25

a) formar microcápsulas que contienen el agente básico formador del color;

b) combinar sobre una hoja de papel un ligante y las microcápsulas del apartado anterior, y

30

c) sacar la hoja de microcápsulas así obtenida;

1 cuyas mejoras consisten en emplear como papel donde se forma el color, una hoja de celulosa que contiene un pigmento inorgánico adsorbente de aceite.

5 2. Mejoras según, la Reivindicación 1, donde el agente formador de color citado es un compuesto incoloro o esencialmente incoloro que forma color cuando se disuelve en etanol.

3. Mejoras según la Reivindicación 1, donde el agente formador de color citado tiene un coeficiente de extinción molecular en etanol no inferior a 1000.

10 4. Mejoras según la Reivindicación 1, donde el agente formador de color citado está seleccionado entre el grupo formado por compuestos de trifenilmetano, compuestos de fluorano, compuestos análogos del fluorano, compuestos análogos de la difenilftalida, compuestos modificados de difenilftalida y compuestos de espiropirano.

15 5. Mejoras según la Reivindicación 1, donde la fibra de celulosa citada es una pulpa de celulosa constituida por celulosa con un grado de polimerización de 100 a 5000 aproximadamente y hemicelulosa con un grado de polimerización no superior a 100 aproximadamente.

20 6. Mejoras según la Reivindicación 1, donde la fibra de celulosa está seleccionada entre el grupo formado por celulosa esterificadas, celulosa eterificadas y celulosa polimerizada por injerto con estireno, metacrilato de metilo o acrilonitrilo.

25 7. Mejoras según la Reivindicación 1, donde el pigmento inorgánico adsorbente de aceite está seleccionado entre el grupo formado por arcillas inorgánicas y óxidos, hidróxidos o carbonatos de metales polivalentes.

30 8. Mejoras según la Reivindicación 7, donde el pigmento

1 inorgánico adsorbente de aceite está seleccionado entre el grupo formado por caolín, talco, agalmalolita, carbonato cálcico, hidróxido de aluminio, óxido de aluminio y óxido de cinc.

5 9. Mejoras según la Reivindicación 1, donde el pigmento inorgánico adsorbente de aceite adsorbe aceite en una proporción no inferior a 5 g de aceite por 100 g. de pigmento y tiene un tamaño de partícula no superior a 20 micras.

10 10. Mejoras según la Reivindicación 1, donde el pigmento inorgánico adsorbente de aceite se incorpora a la hoja de fibra de celulosa citada o se aplica sobre la misma en forma de capa.

15 11. Mejoras según la Reivindicación 10, donde el pigmento se aplica en forma de capa o se incorpora a la citada hoja en una proporción de aproximadamente 0,3 a 6 g/m².

12. Mejoras según la Reivindicación 1, donde las microcápsulas citadas son microcápsulas mononucleares.

20 13. Mejoras según la Reivindicación 1, donde las imágenes registradas coloreadas se forman principalmente por reacción del agente formador de color con la fibra de celulosa y no sustancialmente por reacción con el pigmento adsorbente de aceite citado.

25 14. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: MEJORAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL REGISTRADOR SENSIBLE A LA PRESION.

30



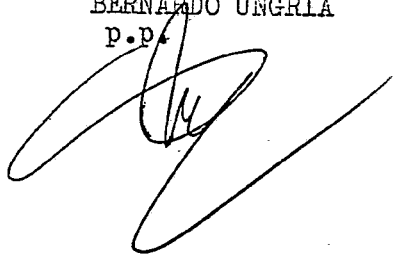
1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinticinco páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 13 Marzo 1.979

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30