

Patente Española  
*de Invención*

# MEMORIA

descriptiva sobre *"Procedimiento de fabricación de papel carbón"*

POR

*D. Martin Bandli*

DE

*Villa Adula,*

*Davos-Platz,*

*Suiza*



Solicitante: Don MARTIN BANDLI

Nacionalidad: Suizo

Residencia: DAVOS-PLATZ (Suiza), Villa Adula.

Objeto de la patente de invención: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PAPEL CARBON".

#### MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de papel carbón.

Se sabe que en principio los derivados de la celulosa pueden emplearse ventajosamente para la fabricación del papel carbón. Sin embargo, éste empleo solamente resulta ventajoso cuando se encuentran medios que permitan el empleo de los ácidos oléicos y de los ácidos grasos como disolventes para los colorantes que sirven para dicha fabricación, puesto que sin éstos ácidos no es posible obtener un buen rendimiento o una buena resistencia al desgaste.

Según está enterado el inventor, todas las experiencias que se han hecho para la utilización de los ácidos oléicos y grasos en combinación con los derivados de la celulosa no han dado resultado, puesto que no se



habia encontrado ningún medio que evite que el ácido oléi-  
co se combine con los aceites minerales o vegetales y con  
el plastificante de la celulosa, lo cual tiene por resulta-  
do que la capa de celulosa se transforma en una materia po-  
rosa y esponjosa de la cual los líquidos aceitosos asocia-  
dos pueden exprimirse muy facilmente y pueden escurrirse  
parcialmente de ellos.

Mientras por una parte es necesario el empleo  
de plastificantes de la celulosa en la fabricación de pa-  
pel carbón a la celulosa para combatir la tendencia a la  
contracción de la capa durante las últimas fases de la  
evaporación del solvente, por otra parte no es posible  
emplear éste plastificante para moler el negro de humo y  
los pigmentos, porque una tal pasta secaria y se endure-  
ceria en la capa de celulosa en muy poco tiempo, debido  
al hecho que los ésteres de celulosa absorberian gradual-  
mente la totalidad del plastificante añadido y de ello  
resultaria un papel carbón que ya no daria más copias.  
Puesto que con un solo golpe fuerte a la máquina de escri-  
bir se iria toda la capa del sitio donde haya caido la  
tecla, esto anularia la ventaja resultante del empleo de  
derivados de la celulosa como vehículo para el colorante  
o como medio de aplicación. Cuando se emplean para la  
preparación de la mezcla de negro de humo y de colorante  
aceites no secantes de manera usual, por ejemplo, el acei-  
te de oliva, de sésamo o los aceites minerales ligeros, es-  
tos aceites traspasarían, al menos parcialmente, en pocos  
dias el papel haciéndolo inutilizable, tal como lo hacen los  
ácidos grasos y oléicos.

El presente invento tiene por objeto un procedi-  
miento de fabricación de papel carbón que permite, sin



objecciones, el empleo de ácidos oléicos y grasos y de  
aceites no secantes en asociación con los derivados de  
la celulosa que para éste fin son aptos por la añadidura  
50 de una materia plastificante.

Según el presente invento, los colorantes disuel-  
tos en ácidos oléicos o grasos se mezclan con negro de  
humo u otras materias de carga absorbentes o se preci-  
pitan sobre el negro de humo o los otros agentes, sin  
55 añadir bálsamo de copahu de las Indias o ozoquerita,  
según se ha descrito en un caso conocido.

El procedimiento, según el invento, consiste  
ademas en mezclar la pasta así obtenida con una solu-  
ción de una substancia que sirve como aislante para los  
60 ácidos oléicos y grasos, una substancia que en estado  
sólido no es ni soluble en los ácidos oléicos y grasos  
empleados ni tampoco en los disolventes y plastificantes  
del derivado de la celulosa que se emplea a continuación  
como agente de aplicación, o que forma inmediata o gra-  
65 dualmente una combinación química o productos de precipi-  
tación o de coagulación con los ácidos oléicos o grasos  
que son insolubles o dificilmente solubles en los solven-  
tes y plastificantes que se emplean posteriormente. Este  
procedimiento consiste tambien en emplear aceites minera-  
70 les y vegetales o mezclas de éstos aceites de tal forma  
que se espesan por oxidación, por polimerización y por  
hidrogenación, o solamente por una de éstas operaciones  
sea antes, durante o despues de la mezcla con las mate-  
rias de carga o con los pigmentos.

75 Se puede indicar a título de ejemplo no limitati-  
vo de la invención, que las materias siguientes han sido



reconocidas como apropiadas para servir de medio aislante en el supuesto que la acetona sea empleada como solvente para el derivado de la celulosa empleado como agente de aplicación: La viscosa, la glucosa, los eteres de la celulosa, las celulosas alcohilicas y bencilicas, el xantogenato de celulosa insoluble en la acetona, los nitratos de celulosa solubles en el alcohol, en el benceno o en una mezcla de alcohol y de bencina, lo mismo como: Los silicatos alcalinos, el agar-agar, la gelatina y las colas animales, vegetales y sintéticas, las resinas naturales y sintéticas y los ésteres por cuanto son insolubles o dificilmente solubles en la acetona.

Si se emplea nitrato de celulosa como agente de aplicación y si éste derivado está disuelto por ejemplo en una mezcla de alcohol, eter o acetato de amilo, los acetatos de celulosa entran entonces como medio aislante para los ácidos oléicos y grasos en lugar de los nitratos de celulosa, etc. mencionados mas arriba.

Al lado del negro de humo, los principales pigmentos blancos tales como el óxido de titanio y el óxido de zinc se pueden emplear como materias de carga. Estos dos óxidos pueden emplearse para la fabricación de papel de color violeta y azul.

La mezcla y el refinamiento de la pasta que consiste en una materia de carga absorbente y en colorantes disueltos en ácidos oléicos y grasos, con la materia aislante, tiene por resultado que las partículas de la materia de carga conteniendo el ácido se encuentren en un estado de división coloidal y envueltos por una materia insoluble del interior y del exterior, de tal forma, que el ácido no encuentra posibilidad de disolverse de nuevo en el solvente de la celulosa y de extenderse a continuación



en la capa endurecida.

110 Es ventajoso el empleo de sustancias aislantes que tienen al mismo tiempo la tendencia a formar ellas mismas emulsiones como por ejemplo la gelatina, los silicatos alcalinos y los derivados de la celulosa solubles en el agua.

115 La formación de una verdadera emulsión está igualmente indicada para llevar los aceites no secantes a un estado de división suficientemente fino para que las partículas de la fase externa (aceite) pierdan definitivamente su poder de combinación, y este estado de división  
120 está mantenido en la capa dura preparando la emulsión con un agente de carga con evaporación simultánea o siguiente del agua. En cada caso, la fase interna o dispersante de las emulsiones contiene un solvente acuoso, éste solvente debe evaporarse antes de que la masa se ponga en con-  
125 tacto con el derivado de la celulosa empleado como agente de aplicación.

La estabilidad de la repartición de los aceites no secantes en la capa de celulosa puede además mejorarse espesando estos aceites, por ejemplo por oxidación.

130 La oxidación de los aceites puede tener lugar antes, durante o después de su mezcla con las materias de carga o con los pigmentos mediante añadidura de agentes oxidantes apropiados, por ejemplo, añadiendo soluciones ácidas o alcalinas y calentando seguidamente con  
135 agua, con o sin añadidura de sustancias que ligan el hidrógeno, con o sin aplicación de presión y de calor.

Si la oxidación de los aceites se emprende antes de su mezcla con las otras sustancias, está indicado su calefacción hasta 280-300° C. con inyección simultánea de aire.  
140



Si la oxidación se efectúa cuando los aceites ya están mezclados con el negro de humo o con cualquier otro agente de carga, se añade una solución de permanganato de potasio a la mezcla y la masa se trabaja nuevamente en un refinador de cilindros recalentados.

La oxidación, simultaneada con la polimerización, permite llevar los aceites a una forma o consistencia tal que formen emulsiones muy estables con los derivados de la celulosa. Añadiendo ésteres apropiados a la emulsión, se mejora la estabilidad de ésta última y en su consecuencia la repartición de los aceites se mantiene de una manera permanente en la capa de celulosa endurecida.

La oxidación y la polimerización simultaneadas de los aceites se ejecutan de la manera conocida mediante calentamiento en autoclaves en presencia de catalizadores.

Los ésteres pueden emplearse de diferente manera. Se pueden elegir los ésteres de tal manera que tengan un efecto plastificante sobre los derivados de la celulosa y un efecto solvente sobre los aceites, tales como por ejemplo el fosfato de tricresilo, la mono- o la triacetina u otros ésteres de la glicerina o los ésteres de los fenoles o de los polifenoles, tales como por ejemplo el acetato de resorcina.

Los ésteres de ácidos grasos pueden emplearse además como agentes emulsificantes, por ejemplo el palmitato de celulosa y el estearato de celulosa.

El negro de humo y los colorantes pueden añadirse antes o después de la mezcla de los aceites con los ésteres.



La oxidación y la polimerización de los aceites pueden ejecutarse hasta que se obtengan cuerpos aceitosos, cuerpos a los cuales pueden añadirse colorantes disueltos en disolventes apropiados, antes de su solidificación completa, y que después pueden emplearse como composiciones sólidas colorantes mezclándolas con otras sustancias sólidas o líquidas.

Los cuerpos aceitosos, sólidos o semi-sólidos, obtenidos de ésta manera se pueden disolver, con o sin empleo de calor o de presión, en disolventes apropiados que al mismo tiempo pueden ser solventes del derivado de la celulosa. Los catalizadores se pueden eliminar o hacerse inactivos y la solución aceitosa, obtenida de ésta manera, puede mezclarse con materias de carga (negro de humo) y con colorantes y soluciones celulósicas o mezclas de éstas sustancias.

Igualmente los aceites espesados o vulcanizados mediante la añadidura de azufre o compuestos de azufre se puede emplear, sea en estado redísuelto conservando entera- o parcialmente el solvente en la mezcla, sea en estado sólido o semi-sólido mezclándolos con colorantes disueltos antes de su solidificación completa y después de que la masa se haya enfriado hasta 80 o 90º c. Una vez que la solidificación sea completa, éstos aceites pueden emplearse como composiciones colorantes mezclándolos con otras sustancias.

Cuando se procede por hidrogenación para espesar los aceites y los ácidos oléicos y grasos o las mezclas de estas sustancias, es suficiente añadir de 1 a 3 % de hidrógeno para saturar parcialmente los ácidos y los glicéridos no saturados y para obtener la firmeza deseada



de los aceites. En éste caso se puede emplear el níquel o sales orgánicas de níquel como catalizadores.

205           Estos aceites o estos cuerpos grasos hidrogenados pueden trabajarse en estado líquido, calentándolos y se pueden emulsificar con ésteres antes de que sean puestos en contacto con los derivados disueltos de la celulosa; o bien pueden emplearse como composiciones colorantes  
210 sólidas mezclándolos con colorantes o soluciones de colorantes durante la última fase de la hidrogenación. Después de la solidificación completa, estos cuerpos se pueden emulsificar con ésteres de ácidos grasos, por ejemplo con el palmitato de celulosa y el estearato de  
215 celulosa o con solo uno de éstos cuerpos, antes de que se hayan puesto en contacto con el derivado celulósico empleado como agente de aplicación.

Otro método de solidificación de los aceites consiste en formar un oleato con el ácido contenido en  
220 los aceites vegetales, o bien éste oleato o resinato se disuelve en el ácido oléico o en los aceites no secantes. Los cuerpos sólidos o semi-sólidos obtenidos de ésta manera se pueden mezclar con colorantes antes de la formación del gel o antes de la solidificación. Un ejemplo de formación de oleato con un aceite vegetal conteniendo ácido oléico, es el oleato de calcio que presenta  
225 una gran capacidad de absorción para los colorantes disueltos.

Si se emplea el acetato de celulosa como medio  
230 de aplicación, la anilina o combinaciones de anilina pueden emplearse ventajosamente, sea para disolver los colorantes, sea como agente emulsificante, sea para moler los pigmentos.



235 Como agente de aplicación final al papel se pueden utilizar en primer lugar los ésteres celulósicos tales como el nitrato o el acetato de celulosa.

Además se pueden emplear todos los derivados de la celulosa que se dejan disolver en los solventes muy volátiles que se necesitan para la instalación de aplicación.

240

#### Ejemplo 1º

1). Se disuelven 200 gramos de la base del violeta del metilo en 400 gramos de ácido oléico y se mezcla el conjunto con 500 gramos de negro de humo hasta obtener una pasta.

245 Esta pasta se introduce en 800 gramos de una solución al 15 a 20 % de nitrato de celulosa insoluble en la acetona, pero soluble en una mezcla de benceno y de alcohol en partes iguales.

250 La pasta se mezcla bien con la solución de celulosa en una máquina refinadora de cilindros calentados. La operación de mezcla se prosigue hasta que la evaporación del solvente sea completa.

255 2). Se vierte una mezcla de 600 gramos de aceite mineral y 600 gramos de aceite de sésamo o de oliva en un mezclador o en un molino coloidal y se añade agua para formar una emulsión. Es prudente dejar de añadir agua antes de que se produzca un cambio de fase.

260 La emulsión se mezcla seguidamente con 400 gramos de negro de humo en un refinador de cilindros calentados. Después de la evaporación total del agua, la pasta obtenida en 1) se mezcla con la pasta obtenida en 2) y la masa total se introduce en 5.000 gramos de una solución al 10% de nitrato de celulosa disuelto en la acetona, que ha sido plastificada mediante 30 gramos de fosfato de trifenilo..



265 En cuanto la operación de mezcla haya terminado,  
la emulsión se aplica sobre un papel apropiado con los  
medios conocidos.

Una variante de éste ejemplo consiste en mezclar  
la emulsión aceitosa (masa 2) con negro de humo y evapo-  
270 rar seguidamente toda el agua; una parte de la solución  
del derivado de la celulosa que a continuación se utiliza  
como agente de aplicación, se mezcla con ésta pasta de  
tal manera que las partículas de la materia de carga (ne-  
gro de humo) que por la evaporación del agua han quedado  
275 liberadas y han recuperado su cualidad absorbente, se lle-  
nan inmediatamente de nuevo con una substancia dispersan-  
te y de endurecimiento, de tal manera que la fina división  
de los aceites, obtenida en la emulsión, se mantiene tan  
perfectamente como posible en la capa endurecida.

280 Procediendo de ésta manera, es ventajoso añadir un  
poco de acetato de amilo a la acetona utilizada como  
solvente del medio de aplicación, con el fin de evitar  
una evaporación demasiado rápida que tendría una mala  
influencia sobre la fina repartición del derivado de la  
285 celulosa.

#### Ejemplo 2º

(Caso de utilización de un aceite oxidado y polime-  
rizado)

Se disuelven 200 gramos de la base de violeta de  
metilo en 400 gramos de ácido oléico hasta obtener una  
290 pasta.

Esta pasta se mezcla en caliente con 800 gramos de  
un aceite oxidado y polimerizado, después de su enfria-  
miento a una temperatura de 80 a 90º C.

Después del enfriamiento completo, la masa se mez-  
295 cla con 700 gramos de negro de humo y la masa total



de la pasta se mezcla con 3.000 gramos de una solución de nitrato de celulosa que ha sido plastificada mediante 150 gramos de fosfato de tricresilo.

300 La mezcla se aplica al papel en frio, de la manera conocida.

#### Ejemplo 3º

(Caso de la utilización de un ácido oléico hidrogenado)

305 Se disuelven 200 gramos de la base de violeta de metilo en 100 gramos de ácido oléico. Esta solución se mezcla en caliente con 200 gramos de un cuerpo sólido tal como el ácido oléico hidrogenado (cuerpo graso) que para éste fin se ha calentado hasta 70 u 80º C. para su liquefacción y para facilitar la disolución del colorante.

310 Despues del enfriamiento la masa se mezcla con 150 gramos de palmitato de celulosa disuelto en una mezcla de alcohol y de benceno.

315 Se vierten despues en un molino coloidal 600 gramos de aceite mineral y 600 gramos de aceite de sésamo y se emulsifican con agua. La emulsión se mezcla seguidamente en un refinador de cilindros calentados con 400 gramos de negro de humo hasta la completa evaporación del agua. La pasta así obtenida se mezcla con la pasta del ácido oléico hidrogenado que contiene el colorante. Des-  
320 pues, la masa total se mezcla con 4.500 gramos de una solución de nitrato de celulosa en la acetona que previamente ha sido plastificada mediante 150 gramos de fosfato de tricresilo, y la masa total se aplica al papel de una manera conocida.

#### Ejemplo 4º

325 Si la materia empleada como materia aislante para los ácidos oléicos y grasos ha de formar una com-



binación química o coagular o precipitar con éstos ácidos, se puede emplear por ejemplo silicato de sodio disuelto en agua.

330 El silicato de sodio formará un gel de sílice con la pasta que contiene el ácido oléico que según la proporción del agua empleada como solvente, absorberá esta agua parcial- o totalmente; ésta formará parte del gel. En el caso de que solo una parte del agua empleada forma parte del gel, el gel obtenido es un precipitado.

335 Los 1.100 gramos de pasta mencionada en el ejemplo primero, consistiendo en negro de humo, colorante y ácido oléico, se mezclan en un mezclador con 600 gramos de una solución acuosa de silicato de sodio. Esta debe de añadirse lentamente en dosis sucesivas. Las partículas  
340 de negro de humo del colorante y del ácido oléico son envueltas por el gel del sílice que contiene la totalidad del agua.

Empleando una solución de silicato de sodio de mayor concentración (por ejemplo una solución al 20%)  
345 una parte del agua se separa durante la operación de mezcla y se elimina seguidamente.

En los dos casos citados, esta pasta de gel se mezcla con una masa que consiste de 400 gramos de negro de humo, 600 gramos de aceite de oliva y 600 gramos de  
350 aceite de sésamo. Los cilindros se calientan hasta tal grado que la formación de gel queda destruida y el agua evapora simultaneamente.

Despues de la evaporación completa del agua, la totalidad de la pasta se mezcla con 5.000 gramos de una  
355 solución al 10 % de celuloide disuelto en la acetona y plastificado mediante 30 gramos de fosfato de trifenilo.



Ejemplo 5º

Si por ejemplo el silicato de sodio debe formar una combinación química con los ácidos oléicos o grasos, se procede de la manera siguiente: En lugar de emplear los 200 gramos habituales de la base de violeta de metilo, solamente se disuelven 100 gramos de este producto en 400 gramos de ácido oléico y la masa se mezcla con 300 gramos de negro de humo.

El ácido oléico entonces está en exceso y puede reaccionar con una parte de silicato de sodio (500 gramos) de tal forma que el ácido se combina con el metal alcalino dejando libre la sílice.

Según la cantidad de ácido oléico que no ha sido absorbida por el negro de humo y por el colorante, esta reacción química tiene lugar, ó espontáneamente ó a continuación durante la mezcla con la pasta aceitosa.

La pasta se mezcla seguidamente con los aceites y a continuación con la solución de celuloide, según se ha descrito en el ejemplo cuarto.

N O T A

Suficientemente descrito el presente invento así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que puede estar sometido a variaciones de detalles, sin que por ello se modifique el principio fundamental, siendo lo esencial y por lo que se solicita patente de invención por veinte años en España y sus colonias:

1º.- Procedimiento de fabricación de papel carbón donde se mezclan derivados de la celulosa disueltos con una composición de colorantes disueltos en ácidos oléicos, grasos y materias de carga absorbentes, ca-



racterizado porque la pasta así obtenida se mezcla con una solución de una substancia que sirve de materia aislante para los ácidos oléicos y grasos y que, en estado sólido, no es soluble ni en los ácidos oléicos ó grasos empleados, ni en los solventes y plastificantes del derivado de la celulosa empleado, a continuación como agente de aplicación, o formando inmediata- o gradualmente una combinación química o productos de precipitación o de coagulación con los ácidos grasos u oléicos, los cuales son insolubles o difícilmente solubles en los solventes y plastificantes empleados a continuación, y caracterizado además por el hecho de que se emplean aceites minerales o vegetales o las mezclas de éstos aceites de tal forma que se espesan por ejemplo por oxidación, polimerización o hidrogenación antes, durante o después de su mezcla con las materias de carga o pigmentos.

2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª), caracterizado porque se forman verdaderas emulsiones, al lado o en lugar de la oxidación, de la polimerización ó de la hidrogenación de aceites no secantes.

3ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª) y 2ª), caracterizado por el empleo, como materia aislante, de cuerpos que cuando se encuentran en solución forman emulsiones con los ácidos oléicos y grasos.

4ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª), caracterizado por la oxidación de los aceites no secantes y por la polimerización simultánea o posterior de éstos aceites por medio de un catalizador.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª) y 4ª), caracterizado por el hecho de que se prosigue la oxidación y la polimerización de los aceites hasta la obtención de cuerpos sólidos o semi-sólidos



420 a los cuales se añaden colorantes o soluciones de colorantes antes de su completa solidificación, o que se pueden disolver de nuevo, de tal manera que el catalizador se elimina o se hace inactivo, y las soluciones aceitosas así obtenidas se mezclan o empastan con materias de carga, pigmentos, colorantes y soluciones de celulosa o mezclas de éstas sustancias, en tal forma, que el solvente de la solución aceitosa pueda quedar formando parte de la mezcla, total- o parcialmente.

430 6ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª), caracterizado por la vulcanización de los aceites no secantes, añadiendo azufre o combinaciones de azufre, y por la mezcla de los productos aceitosos así obtenidos con colorantes o materias de carga antes de su solidificación completa.

435 7ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª), caracterizado por la vulcanización de los aceites no secantes añadiendo azufre o combinaciones de azufre y por la disolución, mezcla o empastado de los productos aceitosos así obtenidos con pigmentos o materias de cargas y con soluciones de celulosa, o bien con mezclas de éstas sustancias.

440 8ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª), caracterizado porque los ácidos oléicos y grasos y los aceites no secantes o las mezclas de éstas sustancias se someten a una hidrogenación por introducción de hidrógeno en presencia de un catalizador apropiado y porque éstos aceites hidrogenados o estos productos grasos hidrogenados se emplean en estado líquido o disuelto y se mezclan con colorantes, materias de carga y soluciones de celulosa.

450 9ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª),



caracterizado porque los ácidos oléicos y grasos y los aceites no secantes ó las mezclas de éstas substancias se someten a una hidrogenación por introducción de hidrógeno en presencia de un catalizador apropiado, y

455 porque éstos aceites hidrogenados o éstos productos grasos hidrogenados se emplean como composiciones colorantes sólidas a las cuales se añaden colorantes antes de que la solidificación completa se haya producido.

10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª), 2ª), y 3ª), caracterizado por el empleo de la anilina o de combinaciones de la anilina para disolver los colorantes para moler los pigmentos o como agente emulsificante en asociación con acetatos de celulosa con o sin aditamento de aceites no secantes y ácidos oléicos y grasos.

465

11ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª), 3ª), 4ª), 5ª), 6ª), 7ª), y 8ª), caracterizado por el empleo de ésteres que actúan simultáneamente como plastificantes de los derivados de la celulosa y como solventes de los aceites.

470

12ª.- Procedimiento según todas las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los ésteres de ácidos grasos, por ejemplo el palmitato o el estearato de celulosa, se emplean como agentes emulsificantes.

13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª), caracterizado por el espesamiento del ácido oléico o de los aceites vegetales conteniendo ácido oléico, formando oleatos, tales como por ejemplo el oleato de calcio, o porque oleatos o resinatos se disuelven en los aceites o en los ácidos oléicos y grasos.

475

480

14ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PAPEL



CARBON",

tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de diez y siete páginas

485 mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 28 de Agosto de 1933

MARTIN BANDLI.-

p.p.

*[Handwritten signature]*  
SANTOS & C<sup>ta</sup>