

P.- 19001

J 2998.54

REHECHA II

67 JUN 1961

253724



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de OXFORD PAPER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 230 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE MATERIAL DE REGISTRO SENSIBLE A LA PRESION Y RESISTENTE AL CALOR"

5 La presente invención se refiere a un material inscriptor o registrador sensible a la presión y resistente al calor, y al método de fabricarlo. La invención incluye en general una composición de recubrimiento que consta de un pigmento disperso en una matriz hecha de una resina sintética plastificada en alto grado, siendo tal la relación mutua entre el pigmento y la matriz que, cuando se aplica a una base adecuada, el recubrimiento es normalmente opaco, pero se hace transparente siempre que se le aplique suficiente presión, como por medio de un punzón



253724

o por el impacto de las teclas de una máquina de escribir. La invención incluye un artículo de manufactura que comprende una base, sobre la cual va adherido el compuesto de recubrimiento sensible a la presión y resistente al calor.

5 El objeto de esta invención consiste en un material inscriptor sensible a la presión y resistente al calor que puede utilizarse directamente para hacer copias sin el uso de papel carbón, cinta, tinta u otro medio externo de marcar, y que formará una imagen al serle aplicada presión, sin quitar nada de
10 la superficie de trabajo, y tendrá las necesarias propiedades requeridas para su uso.

Los materiales inscriptores sensibles a la presión, del presente invento, son lo bastante sensibles a presiones localizadas procedentes, por ejemplo, del teclado de una máquina de
15 escribir, para producir al menos ocho o más copias claras y legibles, y seguir sirviendo después de breves exposiciones al calor, a temperatura lo bastante alta para carbonizar el papel. Los materiales sensibles a la presión retienen su sensibilidad a la presión, y son muy estables, en condiciones variables de almacenamiento. No se ponen blandos ni pegajosos en condiciones de
20 calor y humedad extremadas, ni se endurecen o vuelven quebradizos a temperaturas glaciales. Los materiales sensibles a la presión son asimismo altamente resistentes a la humedad, y no retienen permanentemente huellas dactilares durante el uso normal.
25 El recubrimiento sensible a la presión, ya seco, puede tomarse como base para imprimir por métodos usuales, tales como Offset, sin captar ni producir desprendimientos o daños, en modo alguno, al recubrimiento. Cuando la imagen está formada por presión, surge de una transparentización del recubrimiento. Esto ocurre simplemente por ponerse compacto el recubrimiento en el área de ima-
30



gen, sin que se produzca sensiblemente movimiento lateral alguno en el recubrimiento, ni desprendimiento de éste del área de imagen.

5 El material inscriptor, de la presente invención, puede utilizarse para obtener copias superponiendo un número de hojas que llevan adherido el recubrimiento sensible a la presión y resistente al calor, poniendo la cara del recubrimiento contra el dorso de cada hoja colocada inmediatamente encima, y aplicando la presión a la hoja de más arriba. Esta hoja superior puede ser un papel de original o patrón, recubierto o no. La aplicación de presión a la hoja superior, por medio de un punzón o del teclado de una máquina de escribir, da lugar a la reproducción del carácter impreso en aquella sobre la cara de cada hoja inferior, por transparentización del recubrimiento. El material inscriptor puede utilizarse asimismo en la posición superior, en una disposición de una o más hojas, y ser impresionada la hoja superior directamente sin empleo de tinta ni otro material marcador.

20 Los compuestos de recubrimiento sensibles a la presión, de este invento, se preparan a base de apropiadas cantidades de pigmento, resina y un plastificante. Tal recubrimiento es generalmente de color lechoso al ser aplicado en húmedo en forma de emulsión, pero se pone opaco al secarse, adquiriendo el color de las partículas del pigmento, que están uniformemente distribuidas en todo él, cogidas en la matriz de resina y plastificante. Si se vuelve a humedecer el recubrimiento seco, éste se pone de nuevo bastante transparente, pero el recubrimiento vuelve a su estado opaco al secarse otra vez. Sometido a presión localizada, como sucede al escribir a mano o a máquina, el recubrimiento seco se pone transparente de nuevo en las áreas en que la presión es

aplicada. El mecanismo por el cual sucede esto, según se cree, es el de que el recubrimiento seco aplicado tiene una estructura porosa que, a escala microscópica, no es muy diferente de la de una esponja celulósica porosa. Los agujeros del recubrimiento parecen ser bolsas de aire, y la presencia de los huecos finalmente divididos da lugar a muchas entrecaras difusoras de luz, que dan opacidad al recubrimiento. El recubrimiento se deforma por efecto de presiones localizadas, y esto cierra los huecos eliminando las entrecaras aire-recubrimiento que causan la opacidad. El recubrimiento resultante se transparentiza (adquiere transparencia) de ese modo, y la parte oscura que hay debajo del recubrimiento es visible en las áreas comprimidas. Durante el secado de los recubrimientos se elimina el agua, obteniéndose una disminución de espesor de película inferior a la que se encuentra en el caso de recubrimientos normales. La magnitud de esta disminución de espesor del recubrimiento al secarse dependerá en cierto grado de la cantidad de agua de dilución utilizada. La eliminación del agua hará disminuir el espesor hasta llegar a un contenido de sólidos en que el pigmento impida una nueva reducción de espesor.

Los compuestos de recubrimiento pueden ser aplicados a diversas bases, preferiblemente a papel, como resultará evidente para toda persona entendida en la materia. Se pueden obtener fácilmente espesores de recubrimiento comprendidos entre 0,1 y 0,04 mm aproximadamente, lo que permite una considerable reducción en volumen y capacidad de almacenamiento de los papeles impresionados o no impresionados, con respecto a otros papeles autocopiativos.

El término "matriz", tal como aquí se utiliza, hace referencia a la parte deformable, no pigmento, del recubrimiento.

353724



Los ingredientes esenciales del material de matriz son una resina y un plastificante de la resina. La mayoría de los materiales resinosos termoplásticos, ya sintéticos o naturales, pueden ser utilizados como parte resinosa de la matriz, siempre que sean capaces de satisfacer los requisitos que exige la parte de matriz del recubrimiento. De modo semejante, también pueden utilizarse la mayoría de los plastificantes ya conocidos, con tal que sean lo bastante compatibles con la resina empleada y satisfagan asimismo ciertos requisitos de la parte de matriz del recubrimiento. Como pueden utilizarse, conforme a la invención, numerosos tipos distintos de materiales resinosos, así como numerosos tipos distintos de plastificantes, es conveniente definir las propiedades deseadas en la combinación final resina-plastificante, para auxiliar a aquellas personas entendidas en la materia, en la selección de resina y plastificante.

La matriz ha de poder resistir el endurecimiento debido a la oxidación o a temperaturas elevadas. El endurecimiento del material de la matriz modifica la flexibilidad del recubrimiento, y si la flexibilidad se altera suficientemente, ello origina a su vez un cambio en la respuesta del recubrimiento a un impulso de presión dado.

Es preferible que todos los elementos componentes de la matriz, incluidos los aditamentos especiales que más adelante se exponen, sean no volátiles. Los materiales volátiles presentes en la matriz tienden a evaporarse, dando lugar a una pérdida de las propiedades convenientes por las cuales fueron en principio incorporados a la matriz.

Los elementos componentes de la matriz no han de ser capaces de reaccionar químicamente entre sí, con el pigmento o con la base, tal como papel, de manera adversa.



Los materiales de la matriz han de ser asimismo completamente compatibles entre sí en las proporciones utilizadas, para impedir la exudación o cristalización de los mismos.

5 La matriz ha de poder asimismo retener por adhesión las partículas de pigmento lo bastante para obtenerse una satisfactoria resistencia al frotamiento y una resistencia satisfactoria a la captación de tinta, para ulteriores operaciones de conversión e impresión.

10 La matriz ha de ser asimismo muy flexible y tener buenas propiedades lubricantes. Puede obtenerse un nivel dado de sensibilidad a la presión con una cantidad relativamente pequeña de una matriz altamente flexible que posea buenas cualidades lubricantes, o con una cantidad apreciablemente mayor de un material de matriz más rígido que no tenga tan buenas cualidades de lubricación.

15 La opacidad de los recubrimientos sensibles a la presión puede reducirse aumentando la cantidad de matriz empleada, y de ese modo una matriz altamente flexible da mejores resultados, en cuanto a la obtención de alta sensibilidad, reteniendo al propio tiempo un alto grado de opacidad y otras propiedades ventajosas,

20 que un material de matriz más rígido.

La resina y el plastificante particulares empleados pueden ser escogidos, por aquellas personas entendidas en la materia, mediante experimentos de tipo empírico teniendo en cuenta las

25 cualidades y propiedades deseadas que aquí se exponen. Los plastificantes que pueden emplearse son generalmente líquidos, y se eligen normalmente por su compatibilidad con la resina a utilizar, así como por la flexibilidad y otras propiedades obtenibles con los mismos.

Los plastificantes son disolventes no volátiles de las resinas. Algunos de ellos son líquidos de escasa viscosidad y otros

30



724

son muy viscosos, mientras otros son sólidos cristalinos. Los plastificantes sólidos cristalinos pueden utilizarse conforme a esta invención del modo que más adelante se expone. Los plastificantes líquidos se caracterizan por: una baja presión de vapor que impide la evaporación; unos puntos de ebullición extremadamente elevados; y excelente compatibilidad con ciertos tipos de resinas.

Conforme a esta invención puede utilizarse una gran variedad de distintos plastificantes, y el plastificante particular que se emplee dependerá de su compatibilidad con la resina que se use, así como de las demás propiedades convenientes de los compuestos de recubrimiento de esta invención. Entre algunos ejemplos de plastificantes que pueden utilizarse están los de fosfato, tales como el fosfato de octil-difenilo, fosfato de cresil-fenilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trietilo, etc.; y los ésteres de ftalato tales como el ftalato de butil-bencilo, ftalato de di(n-octilo), ftalato de dibutilo, ftalato de diisodecilo, ftalato de difenilo, ftalato de di-(n-decilo), ftalato de dioctilo, ftalato de dicitcloexilo, etc. También pueden utilizarse el ftalato de dietilo y el de dimetilo, pero estos plastificantes son bastante volátiles y no tan ventajosos como los otros plastificantes de éster de ftalato menos volátiles. Otros ejemplos de plastificantes de posible uso incluyen los plastificantes sulfonamídicos tales como la N-cicloexil-tolueno-sulfonamida y la N-etil-tolueno-sulfonamida; los plastificantes de adipato tales como el adipato de dioctilo, adipato de diisodecilo, adipato de diisobutilo y adipato de butoxietilo; los plastificantes de sebacato como el sebacato de dibutilo, sebacato de dioctilo, etc.; y los plastificantes de glicolato tales como el glicolato de etil-ftalil-etilo. Otros



23724

ejemplos más de plastificantes que pueden emplearse incluyen los derivados del aceite de pino, ortonitrobifenol, parafina clorada, ésteres metílicos de resinas hidrogenadas, polifenilos clorados, aceite de ricino, aceite de ricino acetilado, ricinoleato de butil-acetilo, citrato de acetil-tributilo, triacetato de glicerol, etcétera.

La anterior lista de ejemplos específicos de plastificantes de posible uso incluye la mayoría de los plastificantes ya conocidos y disponibles en el comercio, pero pueden, naturalmente utilizarse otros plastificantes como resultará evidente para toda persona entendida en la materia.

Como es importante que haya un alto grado de compatibilidad con la resina particular que se utilice, los plastificantes de posible empleo consistirán principalmente en los denominados plastificantes primarios. Los plastificantes secundarios tales como hidrocarburos alquil-arílicos y los terfenilos mixtos parcialmente hidrogenados pueden emplearse también a veces con ventaja en la preparación de los compuestos de recubrimiento de esta invención, conjuntamente con un llamado plastificante primario.

El mejor modo de determinar si un determinado plastificante cumple o no las propiedades deseadas para el compuesto de recubrimiento conforme a la presente invención, con una resina particular, consiste en ensayarlo sobre un revestimiento y eliminar los que no resulten convenientes por medio de experimentos empíricos.

Como guía para escoger plastificantes y encontrar uno adecuado a la particular resina, es conveniente en primer lugar ensayar el plastificante con respecto a su compatibilidad con la resina. Si la resina puede embeber una gran cantidad de plasti-

253724



5 ficante, probablemente se ha logrado una mezcla de resina y plas-
tificante adecuada para material de matriz. La compatibilidad del
plastificante puede determinarse preparando un recubrimiento con
una mezcla de resina y plastificante y observando si el plastifi-
cante exuda o si abandona el recubrimiento y penetra a través de
la base o soporte de papel sin tratar. Se sugiere hacer una prue-
ba mezclando la resina con aproximadamente un 200% de plastifican-
te, basada esta proporción en la cantidad de sólidos resinosos, y
dejando reposar esta mezcla durante varias horas, con suave agi-
tación, hasta permitir que el plastificante quede completamente em-
bebido en la resina. A continuación se puede untar con esta mez-
cla una hoja de papel no impermeable a las grasas, observando du-
rante varias horas la penetración del plastificante a través del
papel. Si el plastificante penetra rápidamente a través del papel,
tal plastificante no sería lo bastante compatible, probablemente,
para constituir los compuestos de recubrimiento de la presente in-
vención. Por ejemplo, un copolímero del acetato de polivinilo, tal
como el Polyco 678-W de Borden, conteniendo un 200% de ftalato de
butil-bencilo tiene buena compatibilidad, y el plastificante no
penetrará a través de la base de papel. Por contraste, una mez-
cla de la misma resina con un 200% de aceite mineral de una mez-
cla incompatible y que permite al aceite penetrar rápidamente a
través del papel.

25 Puede utilizarse otra prueba de selección para eliminar ma-
teriales de elevada sensibilidad para el agua. Esta prueba de com-
patibilidad puede emplearse ensayando tal mezcla en condiciones
de humedad. Si la matriz de resina y plastificante es compatible,
y sigue siéndolo bajo un alto grado de humedad, es posible alma-
cenar estos recubrimientos durante 24 horas a un 95% de humedad
relativa y 37,8°C, sin que se produzca cambio alguno en la sensi-
30

253724



5 bilidad del recubrimiento. Pueden asimismo prepararse fórmulas completas sensibles a la presión, y probarlas para determinar si se produce cambio alguno significativo en la sensibilidad a la presión del recubrimiento al cabo de un envejecimiento de 24 horas a un 95% de humedad relativa y 37,8°C. Si el plastificante se desprende o se marcha, el efecto más común es el de tener una mayor opacidad en el recubrimiento terminado, más una pérdida de sensibilidad. La prueba a una humedad elevada elimina materiales tales como la glicerina y muchos de los aceites dispersables en agua que presentan efectos plastificantes pero que contienen grupos hidrófilos que los hacen dispersables en agua.

10

Para obtener papeles sensibles a la presión, conforme a este invento, pueden utilizarse materiales resinosos termoplásticos con tal que la resina sea capaz de ser plastificada en el grado necesario y no interfiera con los objetos de esta invención ni los afecte de modo adverso. Como ejemplos de materiales resinosos termoplásticos de posible uso se citan, entre otros, las resinas celulósicas tales como el nitrato de celulosa, acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, y la etil-celulosa; resinas vínicas como el acetato de polivinilo, benzoato de polivinilo, butirato de polivinilo, estearato de polivinilo, polivinil-acetal, polivinil-formal, polivinil-butiral, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, etcétera; resinas acrílicas como el acrilato de polimetilo, acrilato de polietilo, polimetacrilato, polimetilmetacrilato, poliacrilo-nitrilo, etcétera. Otros ejemplos incluyen el poliestireno; las poliamidas; la goma clorada; etcétera. También pueden utilizarse resinas termocestables con tal que puedan ser plastificadas hasta la obtención de un adhesivo blando y flexible, y conserven la capacidad de ser flexibles y retener el plastificante.

15

20

25

30



Pueden asimismo emplearse, conforme a la invención, diversos copolímeros de las resinas indicadas, así como mezclas de los mismos. Como ejemplos de copolímeros de posible utilización se incluyen, entre otros, los copolímeros de estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo, etc.; copolímeros de acetato de vinilo con cloruro de vinilo, benzoato de vinilo, ácido crotonico, anhídrido maleico, dimetilmaleato, dietilmaleato, butilacrilato, crotonato de vinilo, estearato de vinilo, etc.; y copolímeros de cloruro de vinilo con, por ejemplo, metilacrilato, etilacrilato, butilacrilato, cloruro de vinilideno, etc.

La formación de los huecos en los compuestos de recubrimiento es principalmente función del pigmento. Ciertos pigmentos pueden emplearse satisfactoriamente, y otros no. Los pigmentos utilizables pueden caracterizarse hasta cierto punto por determinadas propiedades físicas que posean, pero la prueba verdadera de si un pigmento puede o no servir conforme a la invención consiste en ensayarlo en un recubrimiento y ver si el pigmento, utilizado conforme a esta invención, produce o no los resultados deseados. De este modo pueden, las personas entendidas en la materia, determinar fácilmente mediante experimentos empiricos los pigmentos utilizables.

Como la prueba definitiva, por lo que hasta ahora hemos podido determinar, de si un pigmento sirve o no, consiste en ensayarlo en un recubrimiento, los pigmentos de posible utilización se describen mejor por su función en la matriz de resina y plastificante. El pigmento empleado ha de ser capaz de formar un recubrimiento poroso y capaz de oscurecer el color de la capa de base por porosidad, de propiedades difusoras de luz, en el medio circundante de resina y plastificante. El pigmento ha de ser asimismo capaz de producir un recubrimiento opaco, puesto y seco sobre

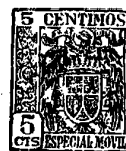


una superficie de un color que contraste con el color de la hoja que sirve de base. Pueden, naturalmente, obtenerse también colores en contraste modificando el color de la hoja que sirve de base de modo que contraste con el color del pigmento. El pigmento, en su medio circundante de resina y plastificante, ha de ser capaz asimismo de ser comprimido o de ser sensible a la presión, y llegar a ponerse transparente (transparentizarse) por la aplicación local de presión. El pigmento debe, también, no poseer la propiedad de hacer que el recubrimiento resulte sensible al calor, no comunicar al recubrimiento propiedad alguna que afecte de modo adverso a las propiedades finales deseadas en los papeles copiativos de esta invención.

La naturaleza física del pigmento puede utilizarse como guía para determinar si un pigmento determinado puede utilizarse o no para formar los papeles copiativos de esta invención. Las características físicas del pigmento, tales como tamaño, forma, presencia de agregados, área superficial, índice de refracción, brillo del pigmento y opacidad, son cualidades todas que en combinación determinan hasta cierto punto su comportamiento.

El pigmento debe poder formar un recubrimiento poroso en combinación con la matriz, al secarse. La capacidad del pigmento para formar un recubrimiento poroso en combinación con una matriz particular puede ser determinada por las personas entendidas en la materia merced a experimentos empíricos.

El área superficial del pigmento determina en general la cantidad de adhesivo o matriz necesaria para mojar o rodear las partículas. Los pigmentos más finamente divididos son los que tienen mayor área superficial. Si se utiliza un pigmento demasiado fino, puede llegar a ponerse muy compacto y tenderá a formar un recubrimiento más denso y estrechamente consolidado. En cambio,



si las partículas finas se encuentran presentes en forma de agregados, es posible una combinación de gran área superficial de elemento y naturaleza no compactible, ya que la presencia de los agregados permitirá obtener una película más porosa y de naturaleza suficientemente opaca para ocultar el color contrastante de la hoja de base.

En general, al disminuir el área de superficie del pigmento, la densidad aparente del recubrimiento aumenta, disminuyendo la porosidad. El recubrimiento resulta así más consolidado, contiene menos huecos y es más transparente. Es, pues, conveniente utilizar un pigmento que tenga un área superficial suficientemente grande de uno que esté en forma de agregados, de modo que sea capaz de formar una película porosa u opaca.

El índice de refracción del pigmento tiene una importante influencia sobre la capacidad de un revestimiento para adquirir transparencia. En general, hemos descubierto que los pigmentos dotados de un índice de refracción sensiblemente igual o similar al del material de la matriz pueden utilizarse en la puesta en práctica de este invento. La mayoría de los materiales de matriz que hemos empleado tienen un índice de refracción comprendido entre 1,45 y 1,55, aproximadamente y cuando se utilizan tales materiales de matriz hemos visto que es ventajoso utilizar un pigmento que tenga un índice de refracción inferior a 1,6 aproximadamente. Los pigmentos de un índice de refracción muy superior al de la matriz empiezan a perder su capacidad de transparentizarse en el medio circundante de resina plastificada por la aplicación de presión, y se ha visto que, en general, no sirven. Esto no significa, naturalmente, que todos los pigmentos tengan un índice de refracción inferior a 1,6 aproximadamente puedan servir en tales circunstancias. Por ejemplo, si



se utilizo un pigmento de un índice de refracción inferior a 1,6 aproximadamente, en una matriz de un índice de refracción de alrededor de 1,55, pero en cambio no formó recubrimiento poroso al secarse, no servirá porque no podría oscurecer el color de la hoja que sirve de base.

Los índices de refracción del pigmento y de la matriz deben estar lo bastante próximos, o ser lo bastante parecidos, para permitir la transparentización del recubrimiento, hecho compacto a presión. Las combinaciones válidas de matriz y pigmento pueden ser fácilmente determinadas por personas entendidas en la materia mediante experimentos rutinarios.

Hemos descubierto en general que los pigmentos más preferibles poseen un índice de refracción comprendido entre 1,4 y 1,6 aproximadamente, y un área mínima de superficie, para partículas de forma única, comprendida entre 30.000 y 35.000 cm^2/g . También se ha visto que en general es preferible una tendencia a formar agregados, indicada por un volumen mínimo relativo de sedimentos, para una dispersión molida, de aproximadamente 3,00.

En general, hemos descubierto que los pigmentos aprovechables poseen un índice de refracción sensiblemente igual o semejante al de los materiales de la matriz, y que la mayoría de los materiales de matriz que hemos utilizado, tales como matriz de ftalato -homopolimero de acetato de polivinilo y los pigmentos utilizables poseen un índice de refracción comprendido aproximadamente entre 1,4 y 1,6.

Desde el punto de vista de la formación de recubrimientos porosos, hemos visto asimismo que es ventajoso utilizar un pigmento que tenga un área mínima de superficie, para partículas de forma única, de entre unos 30.000 y 35.000 cm^2/g . medida por el procedimiento de la permeabilidad del aire, y una tendencia a



724

5 formar agregados indicada por un volumen mínimo relativo de sedimentos de aproximadamente 3, para una dispersión molida. Como antes se ha dicho, la prueba final con respecto a la validez o aprovechamiento del pigmento es la de ensayarlo en un material matriz. Las anteriores cifras, con respecto al área superficial y al volumen relativo de sedimentos no se consideran, pues, como factor limitativo, sino que se utilizan como guía en la determinación y selección de condiciones viables de pigmento y matriz.

10 Otros pigmentos de propiedades distintas de las indicadas podrían utilizarse con tal que funcionaran del modo aquí expuesto. Como se ha estudiado más arriba, la prueba definitiva con respecto a la validez del pigmento es la de ensayarlo en un recubrimiento.

15 Como ejemplos de pigmentos de posible uso en la practica de esta invención se citan, entre otros, la sílice, el silicato cálcico, el silicato de magnesio, tierra de diatomáceas, carbonato de magnesio, blanco satén (cal apagada y alumbre), silicato de aluminio y magnesio, etc. Pueden también utilizarse mezclas de diversos pigmentos.

20 Por razones que no nos son particularmente claras, el carbonato de magnesio y el blanco satén son unos pigmentos muy ventajosos y sirven sorprendentemente mejor que los demás. Estos pigmentos dan lugar a un recubrimiento original de gran opacidad y se deforman muy fácilmente por presión, dando una imagen de gran
25 contraste.

Hemos descubierto asimismo que es ventajoso incorporar diversos aditamentos especiales a las fórmulas de los recubrimientos de esta invención. Estos aditamentos especiales pueden servir para varios fines, tales como facilitar la preparación de la fórmula, la aplicación de la fórmula a una base adecuada, y también
30



153724

mejorar o modificar en varios aspectos las propiedades definitivas del recubrimiento seco sensible a la presión.

La inclusión de un agente emulsificante para permitir más fácilmente la incorporación de los plastificantes insolubles en agua a las fórmulas, es ventajosa. La adición de una pequeña cantidad de un emulsificante oleoso al plastificante hace al plastificante dispersable en agua. Generalmente basta con un 10%, aproximadamente, de un emulsificante oleoso, basado en el peso del plastificante, para lograr este objeto. El agente emulsificante actúa como extendedor del plastificante. La selección de un particular agente emulsificante tiene poco efecto en las propiedades del recubrimiento sensible a la presión, y su objeto principal es el de permitir la facilidad de mezcla y mejorar las propiedades cubrientes. Es preferible utilizar la menor cantidad posible de agente emulsificante, para impedir que el recubrimiento se haga demasiado sensible al agua y susceptible a las huellas dactilares. Algunos agentes emulsificantes darán un recubrimiento más sensible al agua y más susceptible a las huellas dactilares que otros agentes emulsificantes, y debe escogerse un agente emulsificante que no haga el recubrimiento resultante demasiado sensible al agua. Algunos ejemplos de agentes emulsificantes de posible uso incluyen los alcoholes de alquil-aril-poliéter tales como el puesto en el mercado por Rohm y Haas bajo el nombre registrado de Triton X-100, y por la Union Carbide bajo el de Tergitol NP-14, o bien derivados polioxialquilénicos del monopalmitato de sorbitan, y el monopalmitato de sorbitan, puestos ambos en el mercado por la Atlas Powder Company bajo los nombres comerciales de Tween 40 y Span 40, respectivamente.

También pueden emplearse coloides protectores, con ventaja, en las fórmulas de esta invención. Los coloides protectores actúan



253724

de estabilizador de la emulsión de plastificante, y también como agente de refuerzo del recubrimiento seco, para darle mejor resistencia a la frotación. Hemos descubierto que el alcohol de polivinilo tiene muy buen efecto en las fórmulas de esta invención.

5 Naturalmente, pueden emplearse otros coloides protectores, entre los que se incluyen el almidón, la caseína, hidroxietilcelulosa, poliacrilamida, etcétera. El particular coloide que se elija no ha de afectar, naturalmente, de modo adverso a los recubrimientos, sensibles a la presión, de este invento. Los coloides que tiendan

10 a reaccionar con los pigmentos, o afectarlos adversamente, por ejemplo, deben evitarse. Por ejemplo, la caseína reacciona con el blanco satén, y aun cuando tal combinación es decididamente viable, los recubrimientos resultantes cambiarían ligeramente de sensibilidad con el tiempo. Cuando se utiliza el blanco satén como

15 pigmento es, pues, conveniente, evitar la caseína en la combinación o utilizarla en cantidades mínimas.

Pueden asimismo utilizarse con ventaja otros aditamentos especiales tales como auxiliares de dispersión, para ayudar a la dispersión del pigmento. Por ejemplo, cuando se emplea el blanco de satén como pigmento, hemos descubierto que puede utilizarse

20 con ventaja el exametafosfato de sodio (Calgon) para contribuir a la dispersión del pigmento en el agua.

Algunos de los compuestos preparados conforme a la invención pueden tender a formar espuma, lo cual puede evitarse fácilmente, como se desprende para toda persona entendida en la materia, con la adición de un despumador adecuado, tal como el alcohol butílico, el fosfato de tributilo, etcétera.

25

Si el recubrimiento resultante, sensible a la presión no es lo bastante hidrófugo para los fines a que se destina, o si

30 el recubrimiento es indebidamente sensible a la humedad y a las



253724

huellas dactilares, puede incorporarse a las fórmulas una pequeña cantidad de una emulsión cerosa para mejorar en general la naturaleza hidrófuga del recubrimiento e impedir la formación de huellas dactilares. Pueden agregarse, naturalmente, otros materiales para conseguir esto, como resultará evidente para aquellas personas entendidas en la material.

Para formar los compuestos de recubrimiento sensibles a la presión de este invento, la resina de la matriz debe estar plastificada en alto grado. La cantidad exacta de plastificante que puede utilizarse se puede modificar con gran amplitud, como las personas entendidas en la materia podrán determinar fácilmente por medio de experimentos normales. El plastificante ha de encontrarse en proporción suficiente con la resina, de modo que cuando la resina plastificada se mezcla con el pigmento pueda formarse una película porosa o recubrimiento adecuadamente sensible a la presión. La cantidad de plastificante dependerá, desde luego, de la particular resina que se utilice. Algunas resinas son muy blandas, y actúan como si estuvieran ya plastificadas en cierto grado. Tales resinas, así como las resinas plastificadas interiormente, no necesitarán tanto plastificante como una resina "tiesa", tal como un homopolímero de acetato de polivinilo de elevado peso molecular.

En general, hemos descubierto que puede utilizarse con ventaja una relación de plastificantes a resina comprendida entre 1:3 y 5:1. La relación de plastificante a resina que puede emplearse es muy amplia, debido al hecho de que algunas resinas son muy blandas y otras muy tiesas, como antes se ha dicho.

La presencia de otros materiales tales como coloides protectores y agentes emulsificantes tendrá también efecto sobre los valores óptimos de la relación plastificante-resina que pueden uti-



lizarse. Pequeñas cantidades de coloides protectores actúan un poco como la resina misma, en tanto que pequeñas cantidades de agentes emulsificadores actúan como plastificante. Así, cuando se utilizan pequeñas cantidades de coloides protectores o agentes emulsificantes, pueden éstos considerarse hasta cierto punto como parte de la resina y del plastificante, respectivamente.

La cantidad de pigmento que se pueden emplear con el material de matriz para formar los compuestos de recubrimiento y productos de esta invención puede variar entre límites muy amplios según el tipo particular de pigmento y de material de matriz que se utilice. La cantidad mínima de pigmento ha de ser suficiente para hacer que el recubrimiento sea poroso, opaco, y sensible a la presión. Al ir aumentando la cantidad de pigmento, la sensibilidad a la presión, de los recubrimientos resultantes, disminuye de modo correspondiente. Para un compuesto dado cualquiera de pigmento y matriz, la cantidad de pigmento que es posible utilizar puede ser determinada mediante experimentos normales por personas entendidas en la materia. En general, hemos descubierto que es ventajoso utilizar una relación de pigmento a matriz comprendida entre aproximadamente 1,0:0,40 y 1,0:1,0. Esta relación de pigmento a matriz es particularmente ventajosa cuando se utiliza un material de matriz compuesto de acetato de polivinilo y un plastificante de ftalato de butilbencilo, con un pigmento de blanco satén.

Esta invención incluye asimismo el empleo de plastificantes sólidos cristalinos compatibles, en los recubrimientos de matriz con pigmento, sensibles a la presión y resistentes al calor. Tales recubrimientos sensibles a la presión y resistentes al calor solamente pueden utilizarse, de la manera prevista por esta invención, después de haber sido licuado el plastificante por fusión.



En algunos casos esto es muy ventajoso, ya que tales papeles auto-
copiativos pueden hacerse sensibles calentándolos hasta fundir
el plastificante, y mientras el plastificante se encuentra en es-
tado líquido pueden ser marcados con gran facilidad. La sensibi-
5 lidad a la presión puede ser retenida durante varias horas des-
pués de fundido el plastificante cristalino, y el periodo especí-
fico de sensibilidad dependerá del plastificante particular uti-
lizado en el compuesto de pigmento y matriz. La hoja, después de
sensibilizada por el calor y la marcación, vuelve, al dejarla
10 reposar, a un estado menos sensible por solidificación del plasti-
ficante, lo que da lugar a que la hoja marcada posea mejores ca-
racterísticas de manipulación. Un ejemplo de plastificante sólido
cristalino es el ftalato de difenilo que tiene un punto de
cristalización de 69° C. El uso del ftalato de difenilo da lugar
15 a un recubrimiento relativamente insensible a la presión a tempe-
raturas normales, pero que puede hacerse sensible calentando el
recubrimiento hasta fundir el ftalato de difenilo y que vuelve al
estado de insensible a la presión al solidificarse de nuevo el
ftalato de difenilo. Empleando plastificantes sólidos cristalinos
20 pueden utilizarse los mismos pigmentos y resinas compatibles que
con los plastificantes líquidos arriba descritos. El plastificante
sólido cristalino ha de tener, naturalmente, un punto de crista-
lización de una temperatura lo bastante baja para que la base u
otros elementos del compuesto de recubrimiento no queden destruí-
25 dos por efecto de la temperatura necesaria para fundir el plasti-
ficante sólido y al hacerlo líquido, sensibilizar el recubrimien-
to.

Los recubrimientos opacos y sensibles a la presión, de es-
te invento, pueden ser interpuestos entre películas transparentes
30 tales como celofán, y un recubrimiento negro. Esto daría lugar



124

a un producto en el que la imagen se vería a través de la película transparente, obteniéndose una protección adecuada para el recubrimiento sensible a la presión en aplicaciones en las que la resistencia a la captación y frotamiento tienen mayor importancia. Los recubrimientos, sensibles a la presión, de este invento pueden asimismo aplicarse a un substrato o capa inferior transparente que no contenga color contrastante. El color contrastante podría encontrarse presente en alguna superficie subyacente separada. Un recubrimiento de este tipo tendría áreas de alta y baja opacidad, y podría utilizarse como transparencia para la proyección de imágenes sobre pantalla por ejemplo.

Pueden hacerse otras diversas modificaciones, conforme a esta invención, y los recubrimientos sensibles a la presión son aplicables en general siempre que se necesite una opacidad que pueda ser eliminada mediante un impulso de presión.

Como las películas y recubrimientos de esta invención son porosos, resultan también útiles como películas y recubrimientos plásticos porosos en aquellas áreas en que la porosidad es conveniente o esencial, tales como en tapicería filtros, separadores para baterías, etc. Al preparar los recubrimientos y películas de esta invención para usos distintos de papeles autocopiativos, las fórmulas pueden alterarse considerablemente, como resultará evidente para aquellas personas entendidas en la materia. La selección de resina, plastificante y pigmento, así como de otros aditivos especiales, se hará con la idea de obtener la porosidad deseada, y teniendo en cuenta el uso particular para el cual se prepara el recubrimiento o película porosa, y no hace falta dedicar mucha atención a la sensibilidad del papel a la presión, si es ésta una propiedad final no necesaria o deseable.

La presente invención incluye asimismo el empleo de recu-



253724

brimientos con base disolvente. El particular disolvente utilizado vendrá determinado por la resina y el plastificante particulares que se elijan para material de matriz. Pueden utilizarse diversos disolventes, tales como el tolueno, de modo fácil de comprender por las personas entendidas en la materia.

Los ejemplos específicos que siguen describen con detalle la preparación de diversos compuestos de recubrimiento y de material inscriptor, sensible a la presión, conforme a este invento. Todas las partes se expresan en peso.

10

Ejemplo 1

Se preparó una mezcla de pigmento agregando 21,25 partes de una solución acuosa al 29,4% de exametafosfato de sodio (Calgon) a 500 partes de una suspensión de blanco satén de 38% de sólidos, juntamente con 7,3 partes de una solución de caseína al 10%. Los componentes mencionados se mezclaron íntimamente entre sí hasta obtener una mezcla uniforme.

Se agregaron 7,3 partes de alcohol de polivinilo (Iemol 5-88, puesto en el mercado por Borden) a una cantidad de agua fría suficiente para formar una solución al 10%, y se mezclaron en ésta hasta que el alcohol de polivinilo quedó completamente empapado. Entonces se elevó la temperatura de la mezcla a un valor comprendido entre 60 y 76,7° C, agitando y manteniendo la mezcla a dicha temperatura hasta la completa disolución del alcohol de polivinilo. La solución de alcohol de polivinilo fué entonces enfriada hasta la temperatura ambiente y agregada a una mezcla de 60 partes de ftalato de butil-bencilo y 7,3 partes de un alcohol de alquil-aril-poli-éter (Triton X-100, de Rohm y Haas) agitando hasta formar una emulsión del tipo de agua en aceite.

La mezcla de pigmento preparada como se indica al princi-



pio se agregó entonces lentamente a la emulsión de agua en aceite hasta que la emulsión se invirtió y formándose una del tipo de aceite en agua, después de lo cual el resto de la mezcla de pigmento se agregó con mayor rapidez.

5 A esta emulsión del tipo de aceite en agua se agregaron entonces 44 partes de un homopolímero de acetato de polivinilo, en forma de emulsión acuosa de 55% de sólidos puesta en el mercado por DuPont bajo el nombre registrado de Elvacet 81-900, ajustando el contenido de sólidos hasta producir un compuesto de consistencia apropiada para un recubrimiento. Después se homogeneizó la emulsión resultante; se disolvieron en agua 2,85 partes de un apresto catiónico puesto en el mercado por la American Cyanamid Company bajo el nombre registrado de Cyron, para hacer una solución al 3% y la solución de Cyron se agregó a la emulsión justamente antes de ser aplicada la emulsión a la base. El Cyron puede ser sustituido por 8,2 partes de una emulsión de cera (50% de sólidos) puesta en el mercado por American Cyanamid bajo el nombre registrado de Alwax 200.

20 La emulsión de recubrimiento así preparada se aplicó entonces a una base de papel negro, secándola al aire. El recubrimiento seco era opaco, de color blanco, y ocultaba la base de papel negro sobre la cual estaba aplicado el recubrimiento. El espesor de recubrimiento era aproximadamente de 0,025 mm.

25 Se tomaron ocho trozos de papel dotados de este recubrimiento sensible a la presión, y se colocaron uno encima de otro con la cara de recubrimiento sensible a la presión mirando hacia el dorso de la hoja situada inmediatamente encima, en cada caso. Como hoja superior se dispuso un trozo normal de papel de hilo, y el conjunto de papeles se colocó en una máquina usual de escribir de manera que el papel no tratado recibiera las imágenes directas

30

253724



originales procedentes del teclado de la máquina. Al ser golpeada la hoja superior de papel, e impresionada por medio de las teclas de la máquina de escribir, se produjo una imagen idéntica en la superficie de recubrimiento de cada uno de los papeles recubiertos subyacentes, Las imágenes eran todas claras, distintas y permanentes. Los papeles recubiertos, obtenidos conforme a este ejemplo, eran asimismo insensibles al calor a temperaturas superiores a la de carbonización del papel, y los ensayos efectuados demostraron que los papeles mantenían su sensibilidad en condiciones de almacenamiento tanto muy calurosas como húmedas y glaciales. Los recubrimientos eran asimismo resistentes a la humedad, y puestos a impresión por métodos usuales de offse-t, no se observaron captación ni daños en el recubrimiento.

Se prepararon también papeles de recubrimiento sensible a la presión, de sensibilidad variable, de manera idéntica a la expuesta en el ejemplo, pero poniendo 35,7 partes de ftalato de butilbencilo en un caso y 90,0 partes de ftalato de butilbencilo en el segundo caso en lugar de las 60 partes utilizadas en el ejemplo 1. El papel sensible a la presión preparado a base de las 35,7 partes de ftalato de butilbencilo poseía sensiblemente las mismas propiedades que el papel preparado conforme al ejemplo 1, pero presentaba menor sensibilidad. El papel sensible a la presión hecho a base de las 90,0 partes de ftalato de butilbencilo poseía asimismo sensiblemente las mismas propiedades que el papel obtenido conforme al ejemplo 1, pero dió lugar a un recubrimiento de mayor sensibilidad.

Ejemplo 2

Se preparó una emulsión matriz de resina y plastificante de la misma manera expuesta en el ejemplo 1, utilizando 14,0 par-



tes de una parafina clorada puesta en el mercado por la Diamond Alkali Company bajo el nombre registrado de Chlorowax 40, 1,4 partes de un éter de alquil-aril-polietilén-glicol puesto en el mercado por Union Carbide Chemical Co. bajo el nombre registrado de Tergitol NP-14, 25,0 partes de una solución acuosa al 10% de alcohol de polivinilo (Lenol 5-88), 25,0 partes de una solución acuosa al 3% de Cyron, 19,0 partes de una emulsión de resina de estireno-butadieno (48% de sólidos) puesta en el mercado por la Dow Chemical Company bajo el nombre registrado de Latex 512R, y 10 partes de agua.

Después se agregaron lentamente a la emulsión de matriz, del tipo de agua en aceite, con el plastificante de estireno-butadieno, 115,0 partes de una dispersión de pigmento obtenida como la dispersión de pigmento del ejemplo 1, hasta que la emulsión se invertió, volviéndose del tipo de aceite en agua, y a partir de este momento, se agregó más deprisa el resto de mezcla de pigmento. La emulsión así preparada se aplicó a una base de papel negro, dejando secar al aire. El recubrimiento obtenido era sensible a la presión y poseía propiedades semejantes a las del recubrimiento producido conforme al ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se preparó una fórmula con base de disolvente, mezclando 9,5 partes de tolueno en unión de 2,3 partes de un éster trietilglicolado de resina hidrogenada puesto en el mercado por la Hercules Powder Company bajo el nombre registrado de Staybelite Ester 3, con 0,7 parte de ftalato de butil-bencilo, 6,0 partes de una solución al 25% en tolueno de un homopolímero de acetato de polivinilo puesto en el mercado por la Shawinigan Resins Corp. bajo el nombre registrado de Gelva V-25, y 6,0 partes de una so-



lución al 25% en tolueno de vinil tolueno-butadieno puesto en el mercado por la Goodyear Tire & Rubber Company bajo el nombre registrado de Pliolite VI, junto con 3,5 partes de carbonato de magnesio.

5 El compuesto detallado se aplicó luego a una base de papel negro, secando al aire. El recubrimiento resultante era sensible a la presión y poseía propiedades similares a las del papel preparado conforme al ejemplo 1.

10 Se preparó asimismo un papel sensible a la presión, de la misma manera que en el ejemplo 3 pero eliminando las 6,0 partes del homopolímero de acetato de polivinilo y poniendo en su lugar 6,0 partes más de la resina de vinil-tolueno-butadieno. El papel resultante, aplicado a una base de papel negro, era sensible a la presión y poseía sensiblemente las mismas propiedades
15 que el papel sensible a la presión obtenido con el homopolímero de acetato de polivinilo.

Ejemplo 4

20 Se preparó una fórmula con base de disolvente, mezclando 10 partes de ftalato de butil-bencilo con 2,0 partes de una resina de poliéster saturado (solución al 50%) puesta en el mercado por Rohm & Haas Company bajo el nombre registrado de Amberlac 292G, 15,0 partes de un silicato de calcio hidratado puesto en el mercado por la Columbia Southern Chemical Corp. bajo el nombre
25 registrado de Silene JA, 5,5 partes de una resina de poliéster termoendurecible insaturado, en estireno, puesta en el mercado por Rohm & Haas Company bajo el nombre registrado de Paraplex F-13, y 0,05 partes de peróxido de benzoilo. Se agregó luego una cantidad de tolueno suficiente (5,0 partes, aproximadamente) para formar una pasta ligera. El compuesto indicado se aplicó entonces a
30



una base de papel negro, secando al aire. El recubrimiento resultante era sensible a la presión y poseía propiedades semejantes a las del papel obtenido conforme al ejemplo 3.

Ejemplo 5

5

Se preparó una matriz de resina y plastificante del mismo modo que en el ejemplo 1, utilizando 9,2 partes de tolueno-N-etil-sulfonamida puesta en el mercado por la Monsanto Chemical Company bajo el nombre registrado de Santicizer 8, 0,8 parte de un éter de alquil-aril-polietilén-glicol (Tergitol NP-14), 10,0 partes de una solución al 10% de alcohol de polivinilo (Iemol 5-88), 25,0 partes de una solución acuosa al 20% de trimetilol-melamina puesta en el mercado por la Monsanto Chemical Company bajo el nombre registrado de Resloom HP, y 9,5 partes de una solución acuosa al 3% de Cyron. Después se agregaron lentamente 53,0 partes de la dispersión de pigmento blanco satén, preparada conforme al ejemplo, 2, a la emulsión matriz, del tipo de agua en aceite, con plastificador de trimetilol-melamina, hasta que la emulsión se invirtió formando una del tipo de aceite en agua, en la cual se echó, ya más deprisa, el resto del pigmento.

La emulsión de recubrimiento así preparada fue aplicada entonces a una base de papel negro, secando al aire. El recubrimiento seco resultante era sensible a la presión y poseía propiedades semejantes a las del papel obtenido conforme al ejemplo 6. El papel sensible a la presión tenía bastante resistencia a la fricción, y daba imagen al ser comprimido. El recubrimiento presentaba asimismo un ligero efecto de endurecimiento con exposición prolongada a unos 95° C, lo cual se ponía en evidencia por una reducción en la sensibilidad del recubrimiento.

30 Pueden hacerse cambios en las fórmulas para modificar las

253724



propiedades y obtener las propiedades deseadas, como resultará evidente para aquellas personas entendidas en la materia.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 26 de Noviembre de 1958, bajo el número 776.497, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

10

,Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º.- Mejoras introducidas en la fabricación de material de registro sensible a la presión y resistente al calor, según las cuales dicho material comprende una hoja de respaldo, una capa opaca continua de partículas de pigmento en una superficie de dicha hoja, siendo dicho recubrimiento firme, seco y no pegajoso y de un carácter tal que el impacto de una tecla de máquina bajo
20 funcionamiento normal destruya la opacidad de la capa de pigmento en la zona impactada y revele la superficie de la hoja subyacente en dicha zona.

25 2º.- Mejoras introducidas en la fabricación de material de registro sensible a la presión y resistente al calor, caracterizadas porque el mismo incluye una hoja de base, un recubrimiento normalmente opaco que tiene la propiedad de volverse relativamente transparente bajo presión de escritura sin volverse relativamente transparente bajo calentamiento hasta aproximadamente la temperatura de carbonización del papel adherido a dicha hoja
30 de base, comprendiendo dicho recubrimiento una matriz de por lo



353724

menos una resina orgánica termoplástica y un plastificante compatible para la resina orgánica con una relación de plastificante a resina de entre 1:3 y 5:1 aproximadamente, y un pigmento que tiene un índice de refracción que es sustancialmente el mismo que el de dicha matriz empotrado en dicha matriz, siendo tal la proporción de dicha matriz a dicho pigmento que el recubrimiento sea normalmente opaco pero que se vuelva transparente cuando se somete a presión y una superficie debajo de dicho recubrimiento que contrasta con el color de dicho pigmento.

10 3º.- Mejoras introducidas en la fabricación de material de registro sensible a la presión y resistente al calor, caracterizadas porque el mismo incluye una hoja de base, un recubrimiento normalmente opaco que tiene la propiedad de volverse relativamente transparente bajo presión de escritura sin volverse relativamente transparente bajo calentamiento hasta aproximadamente la temperatura de carbonización del papel adherido a dicha hoja de base, comprendiendo dicho recubrimiento una matriz de por lo menos una resina orgánica termoplástica y un plastificante compatible para la resina orgánica con una relación de plastificante a resina de entre 1:3 y 5:1 aproximadamente, y un pigmento que tiene un índice de refracción que es sustancialmente el mismo que el de dicha matriz empotrado en dicha matriz, siendo el recubrimiento normalmente opaco pero que se vuelva transparente cuando se somete a presión y una superficie debajo de dicho recubrimiento que contrasta con el color de dicho pigmento.

20 4º.- Mejoras de acuerdo con el punto 2º, según las cuales la resina es acetato de polivinilo.

 5º.- Mejoras de acuerdo con el punto 4º, según las cuales el plastificante es un plastificante de ftalato.

30 6º.- Mejoras de acuerdo con el punto 5º, según las cuales



253724
el pigmento es un miembro elegido del grupo consistente en blanco satinado y carbonato de magnesio.

5 7º.- Mejoras de acuerdo con el punto 6º, según las cuales la relación de pigmento a matriz está entre 1:0,40 a 1:1 aproximadamente.

8º.- Un procedimiento de hacer un material de registro sensible a la presión y resistente al calor, que incluyen aplicar a una hoja de base un recubrimiento normalmente opaco que tiene la propiedad de volverse relativamente transparente bajo presión de escritura sin volverse relativamente transparente bajo el calor hasta aproximadamente la temperatura de carbonización del papel, consistiendo dicho recubrimiento en una suspensión en agua de una mezcla que incluye una matriz que comprende por lo menos una resina orgánica termoplástica y un plastificante compatible para la resina orgánica con una relación de plastificante a resina de entre 1:3 y 5:1 aproximadamente y un pigmento que tiene un índice de refracción sustancialmente igual al de dicha matriz y que es capaz de producir un revestimiento opaco cuando está aplicado y de alta transparencia cuando lleva formada una imagen siendo tal la proporción de dicha matriz a dicho pigmento que el recubrimiento sea normalmente opaco pero que se vuelva transparente cuando se somete a presión, siendo dicho pigmento de un color que contrasta con el color aparente de la superficie de dicha hoja de base a la cual se aplica.

25 9º.- Un procedimiento según el punto 8º, en el cual la resina es acetato de polivinilo.

10º.- Un procedimiento según el punto 9º, en el cual el plastificante es un plastificante de ftalato.

30 11º.- Un procedimiento según el punto 10º, en el cual el pigmento es un miembro elegido del grupo consistente en blanco



satinado y carbonato de magnesio.

253724

12º.- Un procedimiento según el punto 11º, en el cual la relación de pigmento a matriz es de 1:0,40 y 1:1.

13º.- Mejoras introducidas en la fabricación de material
5 re registro sensible a la presión y resistente al calor.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 JUN 1960

P.A.