

20 ABR. 1963

P. 24.064

File 19691

Walter J. Bublitz

284589



284589

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 28 de enero de 1963, con el Núm.284.589

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY,
entidad norteamericana, establecida en 2501 Hudson Road,
Maplewood, Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de Amé-
rica, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE
MATERIAL EN HOJAS FORMADOR DE IMAGEN"

5 Esta invención se refiere a un material en ho-
jas, sensible a la presión, que forma imagenes, sin nece-
sidad de medios auxiliares y que lleva en sí mismo unas
cápsulas que se rompen con la presión, cuya rotura es la
que suministra el mecanismo util para la formación de ima-
genes sobre el material.

Con las palabras de "material en hojas, que pro

284589

20



duce imagenes, sin necesidad de medios auxiliares y es sensible a la presión" o una frase semejante, tal como las que se usan en esta descripción, se desea indicar, que al aplicar una presión, destinada a producir una imagen, sobre el material en hojas, por ejemplo: la presión de un punzón, la de un tipo tal como los de la máquina de escribir, tipos de imprenta en relieve o cosas semejantes, y sin ningún medio auxiliar tal como la cinta de máquina de escribir, papel carbón, tinta, hoja de cliché o cualquier otro dispositivo distinto, del material en hojas propiamente dicho la superficie que ha recibido la presión, queda reproducida en el material en hojas, como una imagen visible y característica a causa de las sustancias productoras de imagenes que contiene esta material en si mismo.

Aunque ya se han propuesto anteriormente, algunos materiales en hojas, sensibles a la presión, y que producen imagenes sin necesidad de medios auxiliares, en los que se emplean cápsulas que se rompen con la presión, para inciar la formación de las imagenes, como ocurre en la Patente U.S. Nº 2.730.457, concedida el 10 de Enero de 1956, en las que los ingredientes que producen la imagen, existen en un recubrimiento superficial de la hoja preparada previamente, estos materiales en hojas, no se han vendido en el comercio, al menos según nuestros conocimientos. Una razón notable que se cita para explicar el fracaso de estos papeles conocidos anteriormente, al tratar de conseguir un éxito comercial, ha sido que las cápsulas, tienen una tendencia excesiva, a romperse previamente, por lo que no permiten que el



papel sea "manejado bruscamente" por ejemplo: cuando se arrolla. También es muy probable, que la presencia de las cápsulas, en un recubrimiento superficial, dentro del cual las cápsulas están sujetas con rigidez, por un aglomerante endurecido, contribuya a su sensibilidad al manejo. Cualesquiera que sean las razones que se citen, para explicar el que no hayan podido venderse estos papeles que producen imagenes, sin necesidad de medios auxiliares, y son sensibles a la presión, tal como se conocían anteriormente, es evidente que los papeles que producen imagenes, sin necesidad de medios auxiliares, y son sensibles a la presión en forma sencilla, hasta ahora no se han empleado en la práctica, empleando recubrimientos que contienen cápsulas que se rompen con la presión.

Hemos descubierto un material en hojas que produce imagenes sin necesidad de medios auxiliares y sensible a la presión que contiene cápsulas que se rompen con la presión, y que puede sin romperse las cápsulas prematuramente, se arrollado en forma de rollos y recibir los procedimientos normales de manejo, por ejemplo, recibir las presiones de los rodillos de las maquinas de escribir, se amontonado en pilas, recibir la presión de los dedos, plegarse con suavidad etc. y puede fabricarse economicamente y con sencillez. Este nuevo material en hojas, está formado por una banda unificada de fibras discontinuas, cuyos poros están ocupados por un relleno de cápsulas de tamaño microscópico, huecas y que se rompen con la presión, que contienen en su interior, un relleno líquido, que es el primer reactivo de color. Un segundo reactivo de color, que reacciona con el que va den

284589

20 AB



tro de las cápsulas, está soportado por el material de las hojas que está cercano a las cápsulas con el fin de producir un color fácilmente visible, en el material en hojas, al romperse las cápsulas.

5 Se considera que este nuevo material en hojas, es menos sensible a la producción de señales, durante su manejo y almacenamiento, a causa de la influencia amortiguadora que aparece, al estar alojados las cápsulas, en los poros del interior de la estructura fibrosa del material en hojas: esto probablemente permite, que las cápsulas se puedan mover un poco dentro de la banda, de modo que a no ser que la presión sea concreta y concentrada, las cápsulas conservan una movilidad suficiente dentro de los poros, para que se pueden escapar de las zonas de mayor presión a otras de menos presión, con lo que evitan su rotura inmediata.

También probablemente, las fibras de la banda, por si mismas, suministran alguna protección, teniendo en cuenta su propia flexibilidad natural.

20 El invento suministra unos materiales en hojas que producen imágenes, sin necesidad de medios auxiliares y que son sensibles a la presión, nuevos y útiles, ya que responden rápidamente a la presión del punzón, tipos de la máquina, y otros sistemas para formar imágenes con buena definición que pueden producir imágenes vivaces y permanentes y estos materiales en hojas, aunque contengan cápsulas que se rompen con la presión, sin embargo se pueden arrollar y almacenarlos en esta forma, lo mismo que se maneja y guarda el papel corriente, y se pueden
25
30 desgarrar, cortar y aun doblar fuertemente, sin extropearse

284589

20 AB



en forma notable. Este nuevo material en hojas, que produce imágenes, sin necesidad de medios auxiliares y es sensible a la presión, incluye unas sustancias que normalmente están separadas y que forman la imagen, al ponerse en contacto y reaccionar, una de las cuales está guardada, como relleno líquido de unas cápsulas que se rompen con la presión y que van dentro del material como relleno del mismo.

No solamente son estos nuevos materiales en hojas que producen imágenes, sin necesidad de medios auxiliares y sensibles a la presión, relativamente insensibles a las operaciones de trabajo corriente tales como el corte, desgarró, perforación etc. y capaces de ser arrollados, guardados en forma de rollo o de hoja, sin romperse prematuramente las cápsulas, sino que pueden fabricarse por completo en unamáquina corriente de fabricar papel, sin necesidad de recibir operaciones de tratamiento suplementarias, después de formadas las hojas. A causa de esta amplitud se pueden fabricar, papeles que producen imágenes, sin necesidad de medios auxiliares, y sensibles a la presión, con cualquier cuerpo, densidad o contextura.

Estos nuevos materiales en hojas, se pueden fabricar fácilmente partiendo de una lechada acuosa o pasta húmeda de cualquier fibra de las que se emplean para hacer papel que forme una banda uniforme y fibrosa: las fibras más corrientes son las de trapos celulósicos y de pasta de madera que se emplean ordinariamente para fabricar papeles. También se pueden emplear otras fibras discontinuas, orientadas arbitrariamente

284589



u orientadas de otra forma, incluyendo los "fibroides"
(como están definidos en la Patente U.S. Nº 2.988.782,
concedida en 20 Junio 1961) mica y plaquitas de mica sin
tética (se ha encontrado que es especialmente útil, la
5 mica sintética de la Patente U.S. Nº 3.001.571) concedi-
da el 26 Septiembre 1961) u otras materias sólidas fle-
xibles y que pueden formar hojas tales como por ejemplo:
fibras poliacrilonitrilos, poliesteres y poliamidas, que
pueden precipitarse desde una pasta para formar un papel
10 uniforme o banda semejante a la del papel que tenga poros
en su interior, empleando una máquina de fabricar papel.
Con este fin, se incluyen en la lechada destinada a la
fabricación del papel, antes de inciar esta operación,
unas cápsulas de tamaño microscópico no mayores de unas
15 50 micras, que se pueden romper con la presión, y contie-
nen uno de los reactivos en forma líquida, del sistema
de reacciones de formación de la imagen: estas cápsulas
llegan a formar una parte de la lechada que se debe aña-
dir a la máquina de fabricar papel. Estas cápsulas se mez-
20 clan por completo con la lechada o pasta de papel antes
de añadir la lechada a la máquina de fabricar papel: Ha-
ciendo una selección apropiada de las cápsulas, se ha
encontrado que estas, permanecen sin romperse, y se con-
servan mezcladas con la lechada húmeda, cuando esta es
25 depositada sobre la tela metálica que se emplea para fa-
bricar papel, de modo que se conviertan, en una banda de
papel uniforme y lleguen a ser una parte de esta banda,
sin necesidad de ningún aglomerante adicional, más que
la pasta que forma el papel propiamente dicha.

30 Un reactivo secundario, para las cápsulas que



contienen reactivo líquido, se incluye en el material de la hoja, de tal modo que quede próximo a las cápsulas, de modo que al quedar libre, el reactivo líquido que va en las cápsulas, tenga lugar una reacción de modo que se forme, una imagen coloreada fácilmente visible, debajo de la impresión sobre el papel que forma la imagen. Aunque se pueden emplear varios procedimientos para mezclar el material sólido con el material del papel, actualmente se prefiere que este material se añada en forma de un acabado del papel o dando otro tratamiento a las fibras.

Estos nuevos materiales en hojas que producen imágenes sin necesidad de medios auxiliares, resisten el manejo inadecuado porque el cambio de color que puede distinguirse fácilmente o forma contraste, producido al romperse por la presión las cápsulas, se realiza en el interior de la banda unificada del papel propiamente dicho y la imagen se forma realmente en el interior y al mismo tiempo en la superficie de la banda. Los reactivos se han elegido de modo que al romperse las cápsulas se forman imágenes visibles claras y fuertemente contrastadas, dentro de los límites de la presión que produce la imagen.

Aparentemente, como las cápsulas están mezcladas con las materias sólidas que forman el material en hojas, en forma de lechada acuosa, y estas materias sólidas de la lechada, posteriormente se convierten en una banda coherente sobre una máquina de fabricar papel, las cápsulas quedan sujetas con seguridad y uniformidad, en el interior del espesor aparente de la banda dentro de



los poros, que se forman en la misma. Como el reactivo
auxiliar del reactivo que llena las cápsulas, puede añ
dirse en forma de apresto del material en hojas, como
componente de las materias sólidas que forman el material
en hojas, o como una suspensión o cosa semejante en la
lechada o por medio de cualquier otro medio durante la
formación de las hojas la formación del material en
hojas, partiendo de la lechada propiamente dicha comple-
ta la formación de los materiales en hojas, que producen
imágenes, sin necesidad de medios auxiliares, y son sen-
sibles a la presión, a los que se refiere esta invención.
Sin embargo, el reactivo secundario, se puede añadir en
forma de recubrimiento, saturado con el mismo papel o
mediante un sistema semejante, después de fabricar el pa-
pel, si así se desea.

El material de relleno independiente, de peque-
ñas cápsulas microscópicamente pequeñas, y que se rom-
pen con la presión cuando están dentro de la banda, que-
dan siempre dentro de el espesor aparente de la banda.
El reactivo secundario, que preferentemente es una sus-
tancia sólida, está soportado por la banda adyacente a
las cápsulas, ya que se haya aplicado como apresto, ma-
terial de relleno o mediante otros sistemas, para que se
produzca una reacción que forma el color con el conteni-
do de las cápsulas, al romperse estas con la presión de
modo que se produzca una imagen visible, en la zona de
impresión por la imagen de la banda. El material en ho-
jas, que produce imágenes, sin necesidad de medios auxi-
liares, y es sensible a la presión, que se forma de es-
te modo, resiste de una forma sorprendente a la formación

284589

20



prematura de imágenes y se puede arrollar y guardar en forma de rollos, cortarse, desgarrarse, perforarse y aún doblarse suavemente, sin que se formen imágenes no necesarias, mientras que permanece de forma que responde fácilmente a las presiones que aparecen al escribir en la forma corriente.

La formación del papel o material en hojas se puede hacer como en cualquier procedimiento de fabricar papel empleando una lechada acuosa, esta lechada acuosa se vierte o coloca en el extremo húmedo de una máquina de fabricar papel, con el fin de que se deposite una banda de material en hoja que sea coherente y flexible, que se seca posteriormente y que puede después arrollarse y/o desgarrarse y arrollarse en rodillos, que después se cortan en largos, etc.

Para conseguir con seguridad que las cápsulas quedarán distribuidas uniformemente, a través de todo el material en hojas así fabricado, sin que se rompan prematuramente las cápsulas, se seleccionan cápsulas insolubles en agua y que pueden dispersarse fácilmente en este líquido, que no se aglomeran indebidamente dentro de la solución acuosa, y que son lo suficientemente fuertes para soportar el manejo cuando este sea necesario. Se ha encontrado que son muy apropiadas las cápsulas formadas con polímeros por condensación de aldehidos, y especialmente los polímeros de condensación de la urea formaldehído. Estas cápsulas, además de poseer las propiedades físicas que son necesarias, se ha visto que se pueden formar fácilmente en los intervalos de tamaños que se deseen. Estas cápsulas se pueden llenar fácilmente con

284589



un componente líquido insoluble en agua, como material de relleno durante la formación de las cápsulas, y se dispersan fácilmente en el medio acuoso de la lechada del papel sin aglomeración notable, mientras permanecen sujetas dentro del fieltro fibroso que se forma al ser aspirada el agua de la lechada húmeda.

El tamaño de las cápsulas puede estar en el intervalo de 1 hasta aproximadamente 50 micras: sin embargo, el tamaño medio de las cápsulas no debe sobrepasar de las 30 micras aproximadamente o valores menores, prefiriéndose los tamaños medios de cápsulas comprendidos entre 5 y aproximadamente 25 micras y especialmente las de 10-20 micras. Las cápsulas más pequeñas, suministran unos papeles de formación directa de imágenes, que soportan un manejo muy duro, sin extropearse, mientras que forman unas imágenes que tienen una definición y nitidez de detalles excelente.

Estos papeles nuevos que producen imágenes directamente se pueden fabricar empleando unas relaciones en peso de materiales secos de 100 partes de pasta de papel a aproximadamente 5 hasta 50 partes de cápsulas. Se ha visto que conviene preferir para conseguir una mayor facilidad de manejo, aspecto y buena fabricación del material en hojas, unido a una buena formación de imágenes, aproximadamente 10-20 partes de cápsulas, por cada 100 partes de pasta. Si la proporción de cápsulas llega a ser demasiado alta, se aumenta la tendencia a la producción de marcas innecesarias y cambia la contextura del papel, mientras que una carga de cápsulas demasiado baja, produce una formación pobre de imágenes y en algunos ca-

284589



5 sos son discontinuas.

Las cápsulas se pueden simplemente mezclar con la lechada en la caja de pasta, antes de verter la lechada sobre la tela metálica de la máquina de fabricar papel, de modo que cuando se forma la banda del material en hoja en estado húmedo ya están presentes en la misma las cápsulas. Otro procedimiento es el de depositar primeramente una capa de las materias solidas que forman una banda para el material en hoja desde una lechada, que no contenga cápsulas, en una máquina de fabricar papel y posteriormente desde uno o más puestos del extremo húmedo de la máquina de fabricar papel, verter, por lo menos, otra capa posterior de materias sólidas, que forman banda que contengan cápsulas, de modo que de encima de la primera capa, partiendo de una lechada secundaria o de las siguientes.

Conviene emplear para los reactivos coloreados, que van dentro de las cápsulas, unos líquidos móviles, que permiten formar rápidamente los colores. La Di-tio-oxamida (que se llamará posteriormente, en algunos casos de esta memoria DTO) y sus derivados N,N'-disustituifos, en forma general, cuando reaccionan con varios cationes metálicos y con otras sustancias que forman complejos, producen coloraciones muy claras. Especialmente las N,N'-di-organo-sustituídas -di-tio-oxamidas, disueltas en disolventes orgánicos, se ha visto que funcionan bien con muchos de sus conocidas sustancias formadoras de complejos, en la práctica de esta invención y un líquido de relleno de cápsulas que ha dado bien resultado, es el compuesto de una solución del 1 a 2 %

284589



de N,N'-di-bencil-di-tio-oxamida (que se llamará posteriormente DEDTO en algunos casos de esta memoria) en un disolvente aromático tal como el xileno y preferentemente con algún aditivo complementario o aditivos que sirven para aumentar la velocidad e intensidad de la reacción entre los colorantes, para suministrar una mayor estabilidad durante el almacenamiento o con otros fines que puedan ser necesarios.

De este modo, se emplean, como reactivos secundarios para los sistemas de colorantes del tipo DTO, sustancias sólidas que contienen agentes productores de complejos, especialmente los cationes metálicos disponibles, que forman colores al reaccionar con los derivados de la di-tio-oxamida. Estas sustancias, deben ser insolubles en agua y se pueden añadir en forma de suspensiones, a la lechada de papel, al mismo tiempo que las cápsulas o añadirse por algún otro medio y/o en otra etapa de la fabricación. Como los papeles normalmente llevan una cola la sustancia que contiene el catión metálico, puede ser añadida en la forma conveniente, a la lechada de papel, como cola, de modo que pueda actuar a la vez como cola y como co-reactivo para el reactivo líquido. Un modo para realizar este procedimiento es el de añadir una sal de colofonia soluble en agua tal como el resinato sódico, a la lechada para papel, al mismo tiempo que las cápsulas, o antes o después de añadir las cápsulas, pero siempre antes de verter la lechada sobre la máquina de fabricar papel, de modo que la resina tenga tiempo de encontrar las fibras de la pasta de papel, dentro de la lechada: y entonces se añade el compuesto metálico soluble

284589



en agua que hace insoluble a la colofonia tal como el sulfato, cloruro, o nitrato de níquel o bien sales semejantes de cobre, cobalto etc. a la lechada. Estos reaccionan con la sal de colofonia para formar resinato metálico insoluble que hacen de cola sobre las fibras de la pasta de papel, que tienen cationes metálicos disponibles que sirven para formar los colores.

Aunque muchos cationes metálicos, por ejemplo, níquel, cobalto, cobre, plata, etc. servirán como reactivos secundarios de las N,N'-di-organo-substituidas di-tioxamidas, produciendo rápidamente imágenes fuertemente contrastadas, sin embargo se prefieren las mezclas de colas que contengan níquel o en las que prepondere este metal, para emplearlas con el DBDTO.

Por ejemplo el resinato de níquel, suministra una cola, casi incoloro, que no oscurece indebidamente el color de fondo de los papeles blancos. Se ha visto que la reacción del resinato de níquel y el DBDTO es bastante rápida y puede hacerse que sea más rápida añadiendo un poco de cobre al níquel. Se pueden variar el color de la imagen, su velocidad de formación e intensidad, añadiendo aditivos y/o la mezcla de cationes metálicos que se añaden al sistema. Por ejemplo una sal de níquel, tal como el oleato de níquel, cuando se añade al resinato de níquel para formar una cola mezclado, suministra una imagen decididamente azul al reaccionar esta mezcla con el DBDTO, mientras que su color sin esta adición es púrpura. Este ácido graso se puede precipitar partiendo de una sal soluble, por medio de un cambio de iones, como en la conversión de la colofonia, destinada a em-

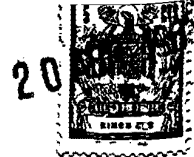
284589



plearse en la cola, o se puede realizar de algún otro modo, tal como por ejemplo empleando una sustancia de relleno inerte. Si se incluye ácido oleico en el líquido que rellena las cápsulas, al parecer se produce un color más intenso. Una pequeña cantidad de resinato de cobre, añadido al resinato de níquel, aumenta mucho la rapidez de la reacción, y según sea la cantidad que se añada puede modificar o cambiar el color de la imagen que se produce. Por supuesto, se conocen otros agentes productores de complejos que producen colores al reaccionar con el DTO y sus derivados, tales como por ejemplo el $(C_2H_5)_2 Au Br$, $Ni (H_2NCH_2CH_2NH_2)_3$, $Ni (CH_3 NH_2)_2$, etc. los cuales también pueden usarse.

Aunque los cationes de cobre y cobalto, ambos pueden por si mismos servir como muy útiles reactivos secundarios del DBDTO y la reacción con el cobre produce colores instantaneamente, los papeles a los que se añade esta sustancia en una cierta cantidad, adquieren algo de color de fondo. Así, por ejemplo, el papel que ha recibido como cola resinato de cobre es ligeramente verde, y la reacción del cobre con el DBDTO produce una imagen verde más oscura y de color metálico. Los papeles tratados con resinato de cobalto tienen un color gris y el producto de la reacción de los cationes de cobalto y el DBDTO es una imagen amarilla. Estos papeles coloreados, que dan imagenes de una definición excelente, y buen contraste, se pueden emplear ventajosamente como papeles para copias en los sistemas de archivo para oficinas que emplean un código de colores, y cosas semejantes.

Empleando los procedimientos antes citados se pueden fabricar papeles que varían desde los muy delgados



semejantes al papel de fumar, tal como los papeles bi-
blia, cuando se necesita conseguir un número máximo de
copias legibles, siguiendo con la serie de pesos y cuer-
pos de papeles hasta las hojas muy gruesas sin disminuir
5 la cualidad de formar imágenes de los papeles. Esto per-
mite, por primera vez, el fabricar papeles especiales
hechos de acuerdo con las necesidades con materiales en
hojas que producen imágenes, sin necesidad de medios au-
xiliares, y sensibles a la presión.

10 En el dibujo que se acompaña, que solamente se
cita como ejemplo, la figura 1 representa una hoja de
papel que esta designada en conjunto con el número 10 y
que forma un material en hojas, que produce imágenes sin
necesidad de medios auxiliares, fabricado de acuerdo con
15 esta invención. La figura 2 es un corte parcial, muy
aumentado de tamaño y que se presenta como ejemplo, dado
a través del papel 10, y este papel comprende las fibras
con apresto 14, aprestadas con un reactivo coloreado, y
que contienen en el interior de sus poros de la banda
20 uniforme que forma parte de la hoja 10, un relleno de
cápsulas que se pueden romper con la presión 12, que al
comperse, por haber recibido una presión sobre las mis-
mas, tal como ocurre al recibir el choque de una palanca
de tipos o cosa semejante, producen sobre el papel un
25 color que puede distinguirse fácilmente tal como puede
verse en los números 16 del papel de la fig. 1.

En la figura 3 se muestra otra clase de papel
de copias hecho de acuerdo con esta invención, esta hoja
se designa en su conjunto con el número 18 y está compues-
30 ta de una banda uniforme de fibras de papel 20 que pueden

284589



llevar cola, pero que no llevan una cola que suministre un reactivo secundario para la formación del color de la imagen y dentro de cuya banda están incluidas las cápsulas 12 que se han añadido en la misma forma que en las 5 hojas de las figuras 1 y 2. La hoja de la figura 3 además contiene un relleno o sustancia engruesadora suplementaria 22, por ejemplo, estearato de níquel o cosa semejante, que reacciona con el líquido de las cápsulas al romperse estas. En la figura 4 se muestra una de las 10 cápsulas 12 en forma cortada y esta compuesta de la pared de su envoltente 24 que contiene en su interior un relleno líquido 26, cuyo relleno contiene uno de los reactivos del color.

Esta invención se describirá a continuación 15 más concretamente refiriéndonos a los ejemplos siguientes que son solamente ejemplos por lo que no limitan sus aplicaciones.

EJEMPLO 1

20 Este ejemplo presenta el procedimiento que se emplea para formar las cápsulas llenas de reactivo líquido del color. Las cápsulas de este ejemplo eran cápsulas llenas de N,N'-di-benzil-di-tio-oxamida en un disolvente 25 líquido y hechas con urea formoldehído.

Para esto se prepara un condensado previo combinado 6 moles de formol al 37 % en agua con 4 moles de urea, entonces esta mezcla se hace alcalina añadiendo tri 30 etanolamina y se calienta hasta 70-80° durante aproximadamente una hora.

284589



Después de formar el condensado previo, se diluye la solución con agua y se disminuye el pH del sistema hasta aproximadamente 2 a 4 mediante adición de un ácido. Entonces se agita continuamente el sistema y mientras se hace esto (antes o después de acidular) se añade el material de relleno que se va a encapsular. Después se continúa agitando durante unas 4 horas a la temperatura de 40-45° C. El precondensado de urea formol en este medio ácido se condensa en forma de cápsulas pequeñas de tamaño microscópico formando paredes cascara que contienen dentro de las mismas el material de relleno. Regulando la agitación, las cápsulas así resultantes se pueden hacer dentro de un campo de tamaños desde 1 hasta aproximadamente 2.000 micras y pueden comprender desde aproximadamente 95 % hasta aproximadamente 50 % en peso de relleno líquido. Como regla general, cuanto mayor sea la cápsula, mayor es la proporción de relleno respecto al peso total. Las cápsulas más pequeñas que se emplean en la práctica de esta invención tienen un promedio de 2/3 de líquido y un tamaño de 10 a 20 micras.

Un material de relleno útil es DBDFO en una mezcla de disolventes aromáticos de la clase del xilol y dietil ftalato. En muchos de los ejemplos que citamos a continuación el material que llena la cápsula era una solución de DBDFO al 2% en una mezcla de disolventes hecha con aproximadamente 70 partes de una mezcla de disolventes de xilol modificado con una fracción de mayor punto de ebullición y aromática semejante al xilol que contiene también 20 partes de dietil ftalato y 10 partes

284589



de ácido oleico. Aunque se emplearon otros rellenos líquidos en los ejemplos que citamos a continuación, cada líquido se cita en su ejemplo; si no se cita ningún líquido es que corresponde al que se ha citado en este párrafo.

5

La presencia del ácido oleico parece que produce un color más azul en la imagen al reaccionar al catión níquel con el DEDTO. Conviene añadir al relleno líquido, dietil ftalato u otro ester dialquilo poliacido que sea equivalente, porque al parecer aumenta algo la reacción coloreada, tiende a hacer más oscuro el color azul que se produce en la reacción entre el níquel y el DEDTO y evita las pérdidas de disolventes por evaporación excesiva durante la operación de encapsular. Evidentemente se pueden añadir otros aditivos diferentes con estas u otras finalidades ya sea al líquido de relleno o en cualquier otro sitio del sistema según sea conveniente o necesario para el sistema de colores con varios componentes concretos que se emplee.

10

15

20

EJEMPLO 2

Un papel que produce imágenes sin medios auxiliares, se hizo empleando pasta de madera blanda blanqueada con sulfito y molida hasta 49^o S.R. (Libertad Schopper-Riegler), partiendo de la carga siguiente en partes en peso y en seco;

25

30

284589



Partes en peso

Ingredientes

| | | |
|---|-----|----------------------|
| | 100 | Pasta |
| | 10 | Cápsulas |
| 5 | 5 | Estearato de níquel. |

La pasta tratada en el batidor se mezcló con una cantidad de agua suficiente para que la lechada tuviese aproximadamente un 0,2 a 0,4 % de materias sólidas. Entonces sencillamente se añadieron las cápsulas y el estearato de níquel a la lechada.

El estearato de níquel se añadió en forma de una dispersión de estearato de níquel en una solución acuosa de alcohol polivinílico, que contenía un 15 % de materia sólida, después de hecha esta mezcla.

Las cápsulas eran cascaras huecas de urea-formol con un intervalo de tamaños de aproximadamente 5 a 30 micras y contenían un relleno líquido de 2,5% de DEDTO en xilol, siendo el peso del relleno de aproximadamente 2/3 del peso total de la cápsula.

Esta lechada se vertía desde una caja de pasta sobre el extremo húmedo de una máquina de hacer papel del tipo Fourdrinier y la trama de papel quedaba depositada desde la lechada sobre la tela Fourdrinier. Esta trama se secaba después en botes calientes y se arrollaba en rollos. No se tomaron precauciones especiales al arrollar el papel en forma de rollos y no se observaron roturas prematuras de las cápsulas al desenrollar el papel desde el rollo y cortarlo en hojas de papel independientes. El papel que se producía así tenía un tacto deslizante y te-

284589



54 nía un fondo de color azulado. Cuando se colocaba en una máquina de escribir ya sea como hoja para copias de trás del original que se escribía a máquina o como copia para clichés o cuando se le sometía a la presión normal del punzón el papel producía fácilmente y sin fallos una imagen legible y con buen contraste que correspondía a la impresión escrita a máquina o a mano.

EJEMPLO 3

10

15 Como una variación del procedimiento del ejemplo 2, se fabricó el papel empleando dos pastas diferentes. Se vertió desde una caja de pasta sobre la tela metálica Fourdrinier desde una mezcladora de cabeza, un material de base de pasta de madera blanda al sulfito batida hasta 375 grados de libertad canadian (10 minutos en una batidora Noble-Wood) como primera operación, empleando una lechada acuosa con 0,2% de materias sólidas con una velocidad suficiente para formar un papel de 9 kg. por resma.

20

25 Se formaba una trama húmeda pasando esta lechada sobre las cajas de aspiración, puestas a lo largo de la tela metálica y entonces se vertía encima de esta una capa superior procedente de una segunda caja de pasta de cabeza empleando una lechada acuosa de pasta kraft de madera dura que contuviese aproximadamente 0,1% de materia sólida y estuviese batida hasta 575 grados canadienses de libertad, de modo que quedaba encima de la trama hecha con el material de base. Se incluían en esta capa superior un número suficiente de cápsulas llenas

30

284589



de DEDTO al 2% en xilol y estearato de níquel hasta con
seguir una mezcla delas proporciones de aproximadamente
100-25-25 en peso de pasta, cápsulas y estearato de ní-
quel, respectivamente de pesos en seco añadidos a esta
5 capa superior. Entonces el papel se secaba y arrollaba
en forma de rollo y el papel sensible a la presión y de
impresión directa que así se fabricaba era un papel de
aproximadamente 11,7 kg. por resma. También se podían
hacer de este modo papeles de distintos pesos empleando
10 las proporciones de 100-50-50 de pasta-cápsulas-esteara
to de níquel. En todos los casos se podían producir unas
imagenes claras, legibles, de color púrpura sobre las
hojas simplemente apretando un punzón sobre las mismas.

15 EJEMPLO 4

Se han podido fabricar papeles que producen
imágenes sin necesidad de medios auxiliares, con propie-
dades superiores en cuanto al color, contextura, facili-
20 dad de manejo, velocidad de producción de las imágenes y
facilidad de regulación, empleando un aparato de resina-
to metálico insoluble que reacciona con la sustancia que
llena las cápsulas. Se ha visto que estos papeles re-
sisten extremadamente a las marcas por presión prematu-
25 ras y que aun no se marcan al arrugado sin apretar.

Estos papeles se han hecho partiendo de una
pasta de papel compuesta partiendo de pesos en seco de
aproximadamente 100 partes en peso de pasta batida hasta
la libertad que se desea, 10-25 partes de resina soluble
30 en agua tal como la "Dresinate X" una marca de fábrica

284589



de la Hercules Powder Company para el resinato de sosa, aproximadamente 6 a 12 partes de $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y aproximadamente 10 a 25 partes de cápsulas con tamaños de 5-50 micras que contienen un 1% de DEDTO en xilol como relleno. Las pastas de papel de esta clase convertidas en papel en una máquina de fabricar papel producen papeles para copias que al recibir la presión de un punzón sobre los mismos producen rápidamente imágenes con buena resolución. Estos papeles se pueden arrollar como es corriente hacerlo después de secarlos, en rollos para su transporte y almacenamiento y aunque estos papeles son extremadamente insensibles a la producción de marcas prematuras durante su manejo y aun al arrugarlos, responden rápidamente y adecuadamente a la presión del punzón o tecla de la máquina de escribir sobre los mismos, para formar imágenes debajo y correspondientes a la presión que forma la imagen. Una fórmula típica para un papel como este se cita a continuación.

| | <u>Partes en peso</u> | <u>Ingredientes</u> |
|----|-----------------------|---------------------------------------|
| | 100 | Pasta |
| | 25 | Cápsulas |
| | 18 | Resinato sódico |
| 25 | 6 | Sulfato de níquel; 6 H ₂ O |

La pasta era una pasta de papel de madera blanca blanqueada al sulfito y refinada en un refinador Bauer hasta obtener una lechada que contenía aproximadamente 1 a 2 % de materias sólidas de la pasta en el agua.

284589

20



Se añadía después de refinar la resina soluble (Dresinate X) al agua caliente, hasta que se disolviese y la solución que así se producía se añadía a la lechada de papel.

5 Posteriormente se añadía el papel una lechada acuosa de cápsulas llenas de DEBTO (Como en el ejemplo 1, sin ácido oleico) a la lechada del papel, siendo el campo de tamaños de las cápsulas entre 15 a 30 micras con un promedio de aproximadamente 25 micras.

10 Posteriormente se añadía el sulfato de níquel disuelto en agua a la lechada con agitación continua, hasta formar un apresto de resinato de níquel.

15 La lechada se depositaba entonces sobre la tela metálica de la máquina Fourdrinier, con lo que formaba un papel uniforme en forma de trama de acuerdo con los procedimientos corrientes de fabricación de papel y se secaba y arrollaba en forma de rollos.

20 El papel así resultante tenía un peso de aproximadamente 11,3 kg. por resma y tenía un color casi blanco. No se observó ninguna rotura prematura de las cápsulas al arrollarlo en rollos o al cortarlo o cortar el papel sobre el rollo para formar rollos más pequeños u hojas.

25 Si se le emplea como papel para copias detrás de una copia hecha con la cinta de máquina de escribir, se pueden hacer fácilmente hasta 12 copias letibles y la impresión del tipo de la maquina sobre el ejemplar hecho con cinta producía imágenes sobre los papeles de copias que eran claras, definidas y tenían un buen contraste, 30 teniendo un color azul púrpura. Cuando se empleaban como

284589



clichés en máquinas de oficina estos papeles del mismo modo producían unas imágenes excelentes con mucha definición, en sus detalles.

Unos papeles parecidos en los que se había añadido una pequeña cantidad de ácido oleico en el relleno de la cápsula, como se ha indicado en el Ejemplo 1 produjeron imágenes coloreadas que tenían un color azul más oscuro que las que no contenían este ácido, al reaccionar los cationes de níquel con el DEDTO.

EJEMPLO 5

| | <u>Partes en peso</u> (en seco) | <u>Materiales</u> |
|----|------------------------------------|---------------------------|
| 15 | 100 | Pasta |
| | 25 | Cápsulas |
| | 18 | Resina soluble en agua |
| | 6 | Nitrato cuprico. |

La pasta estaba hecha con madera blanda blanqueada con sulfito. Las cápsulas eran de urea formol con un intervalo de tamaños de 5 a 30 micras y contenían un relleno líquido de un 2% de DEDTO en un disolvente al 50;20;20;10 compuesto respectivamente de una fracción aromática de alto punto de ebullición que hervía algo más alta que el xilol, xilol, ftalato de dietilo y ácido oleico. La resina soluble en agua era resinato de sosa ("Dresinate X") y el nitrato cuprico, sustituía al compuesto de níquel de los ejemplos anteriores, de modo que

284589 20 APR



las sustancias que reaccionaban para producir color eran el cobre y el DEDTO.

La mezcla era una lechada acuosa con aproximadamente 0,5 % de materias sólidas de la pasta y estaba agitada para conseguir que sus componentes se distribuyesen uniformemente en la lechada.

Así se fabricaba un papel de 11,3 kg. por resma que era de un color suave, verde claro de color. Al escribir a máquina clichés, se formaba sobre el mismo una imagen bien definida y con buen contraste, instantáneamente tanto en el papel como en un cierto número de hojas idénticas a la anterior que se empleaban para hacer las copias debajo de la misma, en la misma forma que los papeles ordinarios de hacer copias. El papel podía arrollarse en forma de rollo y manejarse sin cuidado, incluso arrugándolo fuertemente sin rotura prematura de las cápsulas.

EJEMPLO 6

Se fabricaron papeles semejantes a los del Ejemplo 5 substituyendo en los mismos el nitrato cuprico por nitrato de cobalto. Las hojas que se fabricaban de este modo tenían un fondo agradable gris claro y al hacer clichés con las mismas, empleando un cierto número de papeles idénticos al anterior y debajo del mismo en la forma que se usan los papeles para copias, se formaba una imagen amarilla bien contrastada que mantenía su definición tanto en el cliché como en las copias que habían quedado debajo del mismo.

284589^{LU}



EJEMPLO 7

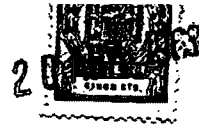
En este ejemplo se fabricaron los papeles del mismo modo que en los ejemplos 5 y 6 excepto en que se empleó una mezcla con cobre y níquel en lugar de los nitratos de cobalto o cuprico. La mezcla en partes en peso era de 90 partes de sulfato de níquel hidratado ($6H_2O$) y 10 partes de nitrato cuprico. Las hojas de papel así fabricadas eran de un color casi blanco, con un tono verduzco y al escribir a máquina un cliché sobre las mismas se producía una imagen parda metálica que era clara, y con buen contraste, tanto en el cliché original como en las copias. La formación del color era instantánea.

Se hicieron papeles semejantes en los que se varió la mezcla de níquel y cobre. Según disminuye la cantidad de cobre respecto a la de níquel las hojas quedaban progresivamente más blancas cambiando el color de la imagen desde un tono verduzco hasta otro de mayor contraste pardo a púrpura. Evidentemente, al no añadirse nada de cobre la imagen que se forma solamente con níquel varía desde el púrpura hasta el azul, según sean las demás adiciones al sistema.

EJEMPLO 8

En este ejemplo se observaron los mismos ingredientes, proporciones y condiciones de trabajo que en los ejemplos 5 hasta 7 exceptuando lo siguiente. Se empleó en lugar de la resina soluble en agua una mezcla de un 50% de resina soluble en agua ("Dresinate X") y un 50%

284589



de oleato sódico (partes en peso). Se empleó sulfato de níquel en lugar de las sales metálicas de los ejemplos anteriores 5-7. El tamaño medio de las cápsulas era de aproximadamente 15 micras, y la cantidad de cápsulas era solamente de aproximadamente 15 partes por 100 de pasta.

Los papeles que se consiguen así, tienen muy poco color de fondo si es que tienen alguno. Las imágenes que se producían sobre estos papeles tenían un contraste excepcionalmente bueno respecto al tono de fondo del papel y tienen un color azul purpura. Las imágenes son bien definidas, con mucho detalle y con una calidad de conjunto excelente tanto en el original del cliché como en las hojas de copia. Substituyendo una pequeña proporción por ejemplo 5% o menos del sulfato de níquel por nitrato cuprico, se aumenta la velocidad de formación de imagen y aunque el color de la imagen cambia desde el azul al lavanda, la opacidad y contraste de la imagen siguen siendo buenas.

Se hicieron otros papeles de acuerdo con este ejemplo, en los que se varió la cantidad de colofonia y oleato sódico desde un 100% de resina hasta la proporción de 50:50 de resina a oleato. Se prefiere emplear mezclas de resina y oleato que contengan un 80% o más de resina porque las propiedades lubricantes de las sales de ácido graso tienden a extropear la contextura del papel.

EJEMPLO 9

Como la cantidad y tamaño de las cápsulas y la cantidad de los demás aditivos añadidos al papel tiende

284589



a influir sobre el tacto del mismo conviene disminuir la cantidad de cápsulas y sus tamaños, siempre que esto sea compatible con la producción de unas imágenes buenas. Del mismo modo, cuando la cantidad y clase de apresto y otros aditivos que contengan el reactivo productor de complejo metálico se emplean en cantidad mínima, la facilidad de manejo y el color del fondo del papel, presentan cambios mínimos, respecto a los papeles normales de escribir a mano o con máquina.

De este modo se han fabricado papeles excelentes empleando 100 partes de pasta, 10 partes de cápsulas, del tamaño medio de 10-20 micras y 15 partes de resinato de níquel.

Las hojas hechas de este modo, empleando las cápsulas de la clase del ejemplo 5 y además empleando un apresto de 80 % de resinato de níquel y 20 % de oleato de níquel, tienen una apariencia blanca y relativamente están desprovistos de color de fondo, tienen una textura excelente y manejabilidad y son extremadamente insensibles a la formación prematura de color sobre el papel, aunque siguen produciendo imágenes azules, estables, bien definidas que tienen un contraste excelente con el papel al romperse las cápsulas con la presión del tipo de la máquina o del punzón.

Al hacer hojas delgadas para copias con los papeles de esta invención se ha visto que presentan un contraste muy vivo entre las superficies de la imagen y las carentes de imagen, cuando se miran los papeles a contraluz. Esto es lo contrario de lo que ocurre con el papel de copias ordinario del tipo cebolla en el que al ser translucido tiende a disminuir el contraste aparente

284589



entre la imagen y las zonas sin imagen de los mismos.

EJEMPLO 10

5 Se han fabricado también de acuerdo con los
procedimientos de los ejemplos anteriores, papeles sen-
sibles a la presión y que producen imagenes sin medios
auxiliares, empleando materiales distintos de la pasta
de madera tales como por ejemplo fibras de rayon, y pla-
10 quitas de mica sintética inorgánica.

También se han hecho otros papeles en los que
la sustancia ionizable y complejante, se emplea como re-
cubrimiento de la cpasula. De este modo, las cápsulas
de urea-formol que contienen un 2% de DEDTO como relle-
15 no líquido, de la calidad citada en la reivindicación 5,
una vez secas, se han vuelto a recubrir en su propia su-
perficie exterior con resinato de niquel, incorporando-
se a la lechada de papel. Con estas capsulas que contie-
nen todos los componentes, no es necesario añadir poste-
20 riormente ninguna sustancia complejante del metal al
sistema de fabricación del papel.

En general, se ha visto que los papeles sensi-
bles a la presión, que forman imagenes sin necesidad de
medios auxiliares, se pueden fabricar según los princi-
25 pios de esta invención, partiendo de una lechada acuosa
que contenga como partes en peso, por cada 100 partes de
pasta o fibras sólidas, desde aproximadamente 5-50 par-
tes de cpasulas, con un intervalo de tamaños de aproxi-
madamente 1 -50 micras y 5-50 partes de un reactivo se-
30 cundario para el líquido de relleno de las cápsulas.



Sin embargo, estas proporciones pueden variar mucho y la práctica de la invención no queda limitada a las proporciones que se han citado: por ejemplo, la relación entre el peso de la capsula y el peso del líquido que la rellena puede variar desde $2/3$ de líquido- $1/3$ de cascara, con las consiguientes variaciones en las cantidades utiles y utilizables de cpasulas y reactivo secundario, una respecto al otro. También, como el reactivo secundario puede emplearse como compuesto ionizable en la composición del apresto, el material de relleno o el recubrimiento, puede ser que se empleen en cantidades iguales o quizás mayores que la cantidad de pasta. Del mismo modo, los cambios en los reactivos que producen el color en el sistema de formación de imagenes partiendo del sistema DBDFO y cation metalico pueden dar lugar al empleo de diferentes proporciones de capsulas respecto al reactivo secundario.

Los cambios en las proporciones de la amplitud que acabamos de citar, también pueden ser convenientes para obtener papeles que sean apropiados para usos concretos, por ejemplo, fabricados a propósito para su empleo en máquinas de oficina concretas o calculadoras, etc. y también por otras razones distintas. En consecuencia, las proporciones que se citan aquí, se deben considerar primeramente como guías utiles en la práctica de la invención.

Se prefieren los papeles en los que se añade, al menos en parte, la sal metálica ionizable, como un apresto del papel, con lo que son mínimas las cantidades de reactivos que forman imagenes sin necesidad de medios

284589



auxiliares, mientras que se conservan sus buenas propiedades de formación de imágenes. Los papeles que se prefieren en el momento actual son los que tienen por cada 100 partes en peso de pasta seca, 10 a 20 partes de cápsulas, con un intervalo de tamaños de 5 a 25 micras (como promedio) y desde aproximadamente 5 a 25 partes de reactivo secundario para el relleno líquido de las cápsulas, empleando urea formol para la cáscara de las paredes de las cápsulas y sistemas de color a base de reacciones de formación de complejos de N,N'-di-organo-substituidos de di-tio-oxamida. Los compuestos coloreados e ionizables de níquel, plata, cobre, cobalto, etc. y otros compuestos coloreados, que forman imágenes al reaccionar con la di-tio-oxamida, se pueden emplear en lugar o unidos a las sales de níquel que se emplean preferentemente, cuando se desea fabricar papeles coloreados, o mezclados con sales de níquel, en cantidades insuficientes para aumentar notablemente el color del papel, cuando se desea conseguir una mayor velocidad en la formación de la imagen o conseguir colores especiales para la imagen. Si se conserva el tamaño de las cápsulas de urea-formol dentro de un intervalo de tamaños promedio comprendido entre 5 y aproximadamente 25 micras y en una cantidad desde 10 a 20 partes por cada 100 partes de pasta, estando rellenas las cápsulas con N,N' diorgano substituida di-tio-oxamida disuelta en un disolvente orgánico, empleándose como reactivo secundario un apresto del papel, se pueden conseguir papeles que tengan un cambio mínimo en su aspecto y contextura partiendo de papeles que no producen imagen y que resisten el manejo



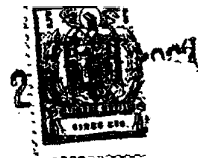
descuidado, sin rotura prematura de las capsulas. Sin embargo, la formación de imagenes al recibir la presión de los tipos de máquina, tipos de imprenta en relieve, o presión de un punzón, resulta clara y bien definida consiguiendose un buen contraste y estabilidad.

Los papeles que producen imagen sin necesidad de medios auxiliares, que estén dentro del campo de empleo de esta invención pueden fabricarse empleando muchos sistemas de colores, en los que se produzca el color mediante una reacción por contacto entre componentes que normalmente están separados. Por ejemplo, una hoja de papel sensible a la presión, y que produce imagenes sin necesidad de medios auxiliares, que produce rápidamente buenas imagenes letibles, como respuesta a las presiones de escritura o impresión, se hizo del modo siguiente:

EJEMPLO 11

Una lechada acuosa que contenía aproximadamente un 1% de materias sólidas de la pasta se hizo empleando una mezcla al 75:25 de pasta de madera blanda al sulfito y plaquitas de mica sintética al fluor (Patente U.S. Nº 3.001.571) que se emplearon como materias solidas de la pasta. Se añadió a esta lechada aproximadamente 25 partes (respecto a 100 partes de pasta, peso en seco) de capsulas de urea-formol, poniendo dentro de las mismas una solución al 3% de lactona violeta cristal 3,3-bis (p-dimetilamino fenil) 6-dimetilaminofenil ftalida y p,p'-metileno bis (N,N'-dimetil anilina) en un vehículo líquido orgánico de tricloro-difenilo.

284589



El papel que se fabrica así tiene un color casi blanco y al romperse las capsulas forma una imagen azul claramente legible, que resulta de la reacción entre la lactona cristal violeta y las plaquitas de mica sintética del papel.

La gente del oficio conoce una gran variedad de reactivos del color que reaccionan con un compuesto de silice (por ejemplo, alumbre, arcilla etc.) y estos pueden substituir a la lactona violeta cristal. Entre estos substitutivos se puede citar la lactona verde malaquita, que es la 3,3'-bis (p-dimetil aminofenil) ftalida, o-hidroxi benzal acetofenona, 2,4-bis (p-dimetil-aminoazo) anilino-6-hidroxi triazina simetrica, el hidrol de Michler que es, bis (p-dimetil amino fenil) hidroxi metano y el Erichrome BC.

Como ya hemos dicho antes, se pueden emplear en lugar de la mica sintética siliciosa y con fluor, otros compuestos siliceos como productores de color en este sistema de colores, como por ejemplo, el trisilicato de magnesio, zeolitas, arcilla attapulgita, bentonita, etc. Aunque estos materiales generalmente no son apropiados para su empleo como aprestos o substitutivos de la pasta de papel, se pueden emplear como materiales molidos de relleno y/o recubrimientos.

Mientras que las cascarras de capsula hechas con polimeros de condensación de aldehidos, se prefieren para la fabricación de estas cascarras, a causa de que se forman con sencillez, sin embargo, se puede emplear, cualquier material que pueda formar capsulas, sea insoluble en agua, se pueda dispersar en agua fácilmente,

284589

20



y no se aglomere demasiado. De este modo, también se pueden emplear las capsulas formadas por secado por pulverización "coacervación", y procedimientos electrostáticos y cosas semejantes. En el ejemplo siguiente, se emplean capsulas hechas con coacervatos quimicos formados de acuerdo con los procedimientos de la Patente U.S. de Green Nº 2.800.457 concedida el 23 de Julio de 1957, para fabricar un papel util relleno de capsulas.

EJEMPLO 12

Las capsulas que se emplearon para fabricar un papel que produce imagenes por si mismo, de acuerdo con esta invención se produjeron como sigue: Una solución de 20 partes de foma arabiga en 160 partes de agua, tenida emulsionada en si misma, una solución preparada previamente de 0,8 partes de lactona violeta cristal, 0,8 partes de tetrabase $\left[\text{(p-p'-metilenobis)-N,N-dimetil-anilina} \right]$ y 0,8 partes de etilcelulosa disuelta en 80 partes de tri clorodifenilo. A esto se añadió una sol de 20 partes de gelatina (7-9 pH, isoelectrico, de piel de puerco, Tipo "A") en 160 partes de agua. Se reguló el pH de la mezcla resultante hasta 6,9 añadiendo una solución acuosa de hidróxido sódico al 20 %, después de añadir 700 partes de agua caliente.

El pH de la mezcla diluida se bajó hasta 4,5 añadiendo ácido acético acuoso al 10 % para iniciar la "coacervación". Se conservaba la reacción a 45-50 ° C. hasta este punto. Se añadía formol (3,8 partes de formol al 37% en agua) y se enfriaba la mezcla reaccionante has

284589



ta 10° C. enfriando por fuera con hielo. Entonces se
volvía a ajustar el pH a esta temperatura baja hasta 9,0
añadiendo hidróxido sódico al 20 % disuelto en agua al
sistema, con lo que se endurecen las cascarras de las cap-
5 sulas. La lechada acuosa que contiene las capsulas, así
producida, se empleaba directamente en la formación de
un papel que da imagenes sin medios auxiliares, añadién-
dola simplemente a la pasta del papel.

Esta pasta de papel era una suspensión de un
10 50 % de madera dura Marathon y un 50 % de Cellate, bati-
da hasta una libertad de 50° S.R. y con una consistencia
de un 2%. A 500 partes de esta pasta se añadían unas 16,3
partes de la lechada que contiene capsulas (12,25% de
materia sólida.) La mezcla se diluía entonces hasta 2,5
15 veces su volumen y se añadía una parte de attapulgita
coloidal.

Se fabricaban a mano papeles vertiendo 180 mi-
lilitros de la mezcla así formada en un molde corriente
de papel hecho a mano de 8 pulgadas por 8 pulgadas (200
20 x 200 mm.) tipo Williams que contenía agua, dejando sepa-
rar por gravedad posteriormente el agua, prensando la
hoja y secándola en un secador Williams. Las hojas he-
chas a mano así fabricadas, eran blancas y formaban in-
mediatamente una imagen azul al romperse las capsulas
25 con la presión.

Se ha visto que cuando se emplean receptores de
color siliciosos como la arcilla attapulgita, se puede
obtener una mejor densidad de imagen en los papeles, em-
pleando en el papel con la arcilla de attapulgita, una
30 mica sintética con fluor, de la clase descrita en la Pa-



284589

tente U.S. Nº 3.001.571 ya citada anteriormente. Añadien-
do una cantidad tan pequeña como un 1% de estas plaqui-
tas de mica (a base del peso en seco de la pasta), al
mismo tiempo que las capsulas y la arcilla attapulgita,
5 y floculando a continuación la mica sintética con ni-
trato barico, antes de formar las hojas, aparentemente
se consigue una estructura en la hoja de papel que re-
tiene muy bien las capsulas y produce bien los colores
al romperse las capsulas.

10

EJEMPLO 13

Los papeles que tienen colores normales que
varían desde el amarillo hasta el pardo y que formaban
15 inmediatamente imagenes negras al recibir la presión, se
han fabricado como sigue empleando materiales fenolicos,
como formadores de color.

Así en las capsulas de fenol formol con tama-
ños medios de 10 y 20 micras como promedio aproximado,
20 y que contienen los materiales de relleno fenolicos si-
guientes (que producen colores al reaccionar con los me-
tales), se emplearon:

25

I.

10 partes de lauroil pirogalol
30 partes de ftalato de dietilo
60 partes de xileno.

30

284589



II

- 5 15 partes de O-dihidroxi espiroindano substituido.
 40 partes de ftalato de dietilo
 45 partes de xileno.

10 Se fabricaron papeles empleando capsulas de es
 ta clase empleando en cada uno de ellos 1.000 mililitros
 de lechada de papel, 20 gramos de Marathon pasta al sul-
 fito, 5 gramos de capsulas, 1,6 gramos de "Dresinate X",
 0,32 gramos de sulfato ferrico hidratado y 1,0 gramos de
15 alumbre. Estos tres últimos componentes se mezclaban con
 la lechada de modo que tuviese un 10 % de materia sólida
 en agua, y se le añadían entonces las capsulas en forma
 de una lechada acuosa con 25 % de materia sólida. Los
 ingredientes se añadían a la lechada de sulfito en el
 orden citado, dejando un tiempo suficiente entre cada una
 de las adiciones para permitir que se mezclasen por com-
20 pleto. Es conveniente esperar por lo menos 20 minutos
 después de la adición final y antes de hacer la hoja de
 papel puesto que esto aparentemente produce una mejor re-
 tención de las capsulas en el interior del papel.

25 Las hojas hechas a mano en el molde para hojas
 a mano de Williams, se formaron diluyendo todavía más ca-
 da 1.000 mililitros de lechada con otros 1.000 mililitros
 de agua y empleando entonces 180 mililitros de la lecha-
 da final diluida para formar las hojas en el molde de mo-
 do que cada una de ellas pesase 15 kilos de peso. Estas
30 hojas generalmente eran amarillas a pardas y formaban in

284589



mediatamente una imagen negra al recibir la presión.

Se conseguían hojas de un color amarillo más claro cuando se hacían reaccionar primeramente entre sí el sulfato ferrico hidratado y el Dresinate X, como por ejemplo añadiendo 320 partes de una solución al 10% de sulfato ferrico hidratado a 1600 partes de otra solución al 10% de Dresinate X, moliendo después en molino de bolas u homogenizando para evitar la formación de grumos, y añadiendo el resinato ferrico a la lechada como 1,6 gramos (en lugar de los 1,6 gramos de Dresinate X y 0,32 gramos de sulfato ferrico hidratado que citamos anteriormente).

Cuando se emplea plata en lugar de hierro en la hoja, el papel resultante tiene un color rosa pálido a blanco, y la imagen que aparece cuando se forma esta es pardo oscura y muy densa.

También se han hecho papeles de este modo substituyendo vanadato de octodecil amina en lugar del resinato metálico, en cantidad aproximadamente doble que la del resinato metálico. Los papeles hechos de este modo son blancos y producen imagenes azul negro. Sin embargo en estos dos últimos casos, por ejemplo, la formación de imagenes con la plata y vanadio no es instantanea como lo es con el relleno de hierro fenolico (este relleno fenolico es el del I o II de este ejemplo) añadido a los materiales para hojas a que nos referimos en la primera parte del ejemplo.

Evidentemente, se puede añadir a las hojas cualquiera de los aditivos que se emplean normalmente en la fabricación del papel, para evitar que sean extremadamente

284589

20



sensibles a la acción del agua, descoloración excesiva con el tiempo o para facilitar la impresión sobre los mismos, mejorar el brillo de su superficie u otras propiedades, siempre que estos aditivos no influyan indebidamente en la reacción coloreada que se realiza sin medios auxiliares, cuando los materiales en hojas, reciben las presiones que dan origen a las imagenes. En realidad se ha visto que los papeles en los que se emplean sistemas de colores a base de dibencil ditioxiámina, cuando reciben apresto con los aprestos antioxidantes tales como la tiourea, hidroquinona, fenil-B-naftilamina, etc. son menos sensibles a la decoloración de las imagenes y cambios en el color de las imagenes, que los papeles que no han recibido este tratamiento.

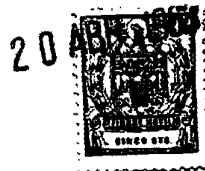
15 Puede verse que, las personas enteradas de esta profesión podrán comprender la naturaleza de esta invención y la practica de la misma, después de leer la descripción anterior.

20 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 29 de enero de 1962, con el N° 169.258, y el 16 de enero de 1963 con el N° se acogen a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

30

284589



N O T A

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

5 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de material en hojas formador de imagen, autogenerador, y activable por presión, caracterizadas porque dicho material incluye co-reaccionantes formadores de imagen y normalmente separados que forman imágenes visibles al tocar
10 se entre sí, comprendiendo dicho material una hoja unificada de fibras discontinuas que llevan como carga dentro de sus espacios intersticiales cápsulas de tamaño microscópico, huecas, que pueden romperse por presión, que contienen dentro de ellas una carga líquida que incluye un
15 primer reaccionante de color, un segundo reaccionante de color llevado por dicho material en hojas junto a dichas cápsulas y que puede reaccionar con dicha carga líquida para producir un color distintivo en dicha hoja al romper se dichas cápsulas.

20 2.- Mejoras introducidas en la fabricación de material en hojas formador de imagen, de auto-generación, activable por presión, caracterizadas porque dicho material incluye co-reaccionantes formadores de imágenes, normalmente separados, que forman imágenes visibles al ponerse
25 en contacto mutuamente, comprendiendo dicho material una hoja unificada de fibras discontinuas que llevan como

284588



carga dentro de sus espacios intersticiales cápsulas de tamaño microscópico, huecas, que pueden romperse por presión y que contienen dentro de ellas un relleno de líquido que incluye un primer reaccionante de color, ya segundo reaccionante de color llevado por dicho material en hojas junto a dichas cápsulas y reactivo con dicho relleno de líquido para producir un color distintivo en dicha hoja al romperse dichas cápsulas, estando presentes dichas cápsulas en una cantidad de 5 a 50 partes en peso por cada 100 partes de fibras y comprendidas en una gama de tamaños de 1 a 50 micras y comprendiendo por lo menos la mitad de relleno de líquido en peso.

3.- Mejoras introducidas en la fabricación de material en hojas formador de imagen, auto-generador, activable por presión, caracterizadas porque dicho material incluye co-reaccionantes formadores de imagen, normalmente separados, que forman imágenes visibles al ponerse en contacto mutuo, comprendiendo dicho material una hoja unificada de fibras discontinuas que llevan como carga dentro de sus espacios intersticiales, cápsulas de tamaño microscópico, huecas, que pueden romperse por presión, y que contienen dentro de ellas una carga líquida que incluye un primer reaccionante de color, un segundo reaccionante de color llevado por dicho material en hojas junto a dichas cápsulas y reactivo con dicho relleno líquido para producir un color distintivo en dicha hoja al romperse dichas cápsulas, estando presentes dichas cápsulas en una cantidad de 5 a 50 partes en peso por cada 100 partes de fibras y en una escala de tamaño de 1 a 50 micras y comprendiendo por lo menos la mitad de re-



lleno de líquido en peso, siendo dicho segundo reaccionante de color un sólido y estando presente en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 partes por 100 partes de fibras en peso.

5 4.- Mejoras introducidas en la fabricación de material en hojas formador de imagen, auto-generador, activable por presión, caracterizadas porque dicho material incluye co-reaccionantes formadores de imagen, normalmente separados, que forman imágenes visibles al ponerse en mutuo contacto, comprendiendo dicho material
10 una hoja unificada de fibras discontinuas que llevan como carga dentro de sus espacios intersticiales cápsulas de tamaño microscópico, huecas, rompibles por presión, que contienen dentro de ellas un relleno de líquido que
15 incluye un primer reaccionante de color, un segundo reaccionante de color llevado por dicho material en lámina junto a dichas cápsulas y reactivo con dicho relleno de líquido para producir un color distintivo en dicha hoja al romperse dichas cápsulas, comprendiendo dicho segundo reaccionante de color una sal metálica ionizable e
20 insoluble como cola sobre las fibras de dicho material en hojas.

25 5.- Mejoras introducidas en la fabricación de material en hojas formador de imagen, auto-generador, activable por presión, caracterizadas porque dicho material incluye co-reaccionantes normalmente separados que forman imágenes visibles al ponerse en contacto entre sí, comprendiendo dicho material una hoja unificada de fibras discontinuas que llevan como carga dentro de sus
30 espacios intersticiales cápsulas de tamaño microscópico,

284588



huecas, rompibles por presión, que contienen dentro de ellas un relleno de líquido que comprende un primer reaccionante de color, un segundo reaccionante de color llevado por dicho material en hojas junto a dichas cápsulas y reactivo con dicho relleno de líquido para producir un color distintivo en dicha hoja al romperse dichas cápsulas, estando presentes dichas cápsulas en una cantidad de 5 a 50 partes en peso por cada 100 partes de fibras y en una gama de tamaño de 1 a 50 micras y comprendiendo por lo menos aproximadamente la mitad de relleno de líquido en peso, comprendiendo dicho segundo reaccionante de color una sal metal ionizable e insoluble como cola sobre las fibras de dicho material en hojas.

6.- Mejoras introducidas en la fabricación de material en hojas formador de imagen, autogenerador, activable por presión, que comprende una hoja unificada de fibras discontinuas que tienen autocontenidas como carga dentro de ellas, pequeñas cápsulas huecas rompibles por presión, cada una de las cuales comprende una envoltura de polímero de urea-formaldehído que encapsula un relleno de líquido que no es reactivo con él, incluyendo dicho relleno de líquido un reactivo de di-tiooxamida N,N'-disustituida con un agente formador de complejos para formar un color estable y una cola sobre dicha hoja junto a dichas cápsulas que comprende un agente formador de complejo para reacción con dicho derivado de di-tiooxamida al romperse las cápsulas para formar imágenes coloreadas que corresponden en tamaño y forma a la presión de ruptura.

284589

20



7.- Mejoras introducidas en la fabricación de material en hojas formador de imagen, auto-generador, activable por la presión, caracterizadas porque dicho material incluye una hoja unificada de fibras discontinuas que tienen, autocontenidas como carga dentro de ellas, pequeñas cápsulas huecas rompibles por presión, cada una de las cuales comprende una envolvente de polímero de urea-formaldehído, que encapsula un relleno de líquido no reactivo con ella, incluyendo dicho relleno de líquido un reactivo de di-tiooxamida N,N'-disustituida con un agente formador de complejo para formar un color estable, y una cola sobre dicha hoja junto a dichas cápsulas que comprende un agente formador de complejo para reacción con dicha oxamida disustituida al romperse las cápsulas para formar imágenes coloreadas que corresponden en tamaño y forma a la presión de ruptura, estando presentes dichas cápsulas en cantidades desde 5 a 50 partes en peso por cada 100 partes en peso de fibras, y en un tamaño de dichas cápsulas de 1 a 50 micras de diámetro.

8.- Mejoras introducidas en la fabricación de material en hojas formador de imagen, auto-generador, activable por presión, que comprende una hoja unificada de fibras discontinuas que tienen autocontenidas en calidad de carga dentro de ellas, pequeñas cápsulas huecas rompibles por presión, cada una de las cuales comprende una envolvente de polímero de urea-formaldehído que encapsula un relleno de líquido no reactivo con él, incluyendo dicho relleno de líquido un reactivo de di-tiooxamida N,N'-disustituida con un agente formador de complejo pe-

284589



ra formar un color estable, y una cola sobre dicha hoja
junto a dichas cápsulas que comprende un agente formador
de complejo para reacción con dicha oxamida disustitui-
da al romperse las cápsulas para formar imágenes coloreas
5 das que corresponden en tamaño y en forma a la presión
de ruptura, estando presentes dichas cápsulas en canti-
dades de 10 a 20 partes en peso por cada 100 partes en
peso de fibras, siendo dichas cápsulas de un tamaño me-
dio de 10 a 20 micras, comprendiendo dicho co-reaccionan-
10 te una cola para las fibras que contienen níquel ioniza-
ble presente en una cantidad de aproximadamente 5 a 50
partes por 100 partes en peso de fibras.

9.- Mejoras introducidas en la fabricación de
material en hojas en forma de papel, generador de imagen,
15 auto-generador, activable por la presión, capaz de ser
arrollado en forma de rollo y sometido a procesos norma-
les de manejo y almacenaje sin formación prematura de
imagen, incluyendo dicho papel dos componentes formado-
res decolor, reactivos por contacto, normalmente separa-
20 dos, siendo líquido uno de dichos componentes y estando
encapsulado en pequeñas cápsulas de un polímero de con-
densación de aldehído, rompible por presión, teniendo
dichas cápsulas una gama media de tamaño de aproximada-
mente 1 a 50 micras y estando presentes como carga lle-
25 vada en los espacios intersticiales dentro del papel,
comprendiendo el otro de dichos componentes un compuesto
sólido llevado dentro de dicho papel en calidad de cola.

10.- Mejoras introducidas en la fabricación de
papel para imagen, autogenerador, activado por presión,
30 capaz de ser arrollado en forma de rollo y sometido a

284589



procesos normales de manejo de almacenaje sin formación prematura de la imagen, incluyendo dicho papel dos componentes formadores de color reactivos por contacto, normalmente separados, comprendiendo uno de dichos componentes una solución de un derivado de di-tiooxamida disustituida, estando dicho componente encapsulado en cápsulas de un polímero de urea-formaldehido rompibles por presión que tienen una gama de tamaños media de aproximadamente 1 a 50 micras, estando dichas cápsulas incorporadas como carga dentro de dicho papel, comprendiendo el otro de dichos componentes una cola para papel que contiene cationes metálicos disponibles que, al contacto con el derivado de ditio-oxamida forman un color estable y visible distinto del color normal de dicho papel.

11.- Mejoras introducidas en la fabricación de papel de imagen auto-generador, activable por presión, capaz de ser arrollado en forma de rollo y sometido a procesos normales de manipulación y almacenaje sin formación prematura de la imagen, incluyendo dicho papel dos componentes formadores de color, reactivos por contacto, normalmente separados, comprendiendo uno de dichos componentes una solución de un derivado de di-tiooxamida disustituida, estando dicho componente encapsulado en cápsulas de un polímero de urea-formaldehido rompibles por presión que tienen una gama media de tamaños de aproximadamente 1 a 50 micras, estando dichas cápsulas incorporadas como carga dentro de dicho papel, comprendiendo el otro de dichos componentes una cola para papel que contiene cationes metálicos disponibles que, a contacto con el derivado de di-tiooxamida forman un color estable

284589

20



y visible distinto del color normal de dicho papel, habiendo de 5 a 50 partes de cápsulas por 100 partes de sólidos del papel en peso.

5 12.- Mejoras introducidas en la fabricación de papel de imagen, autogenerador, activable por presión, capaz de ser enrollado en forma de rollo y sometido a procesos normales de almacenaje y manejo sin formación prematura de imágenes, incluyendo dicho papel dos componentes formadores de color reactivos por contacto, normalmente separados, comprendiendo uno de dichos componentes una solución de un derivado de di-tiooxamida disustituida, estando dicho componente encapsulado en cápsulas de un polímero de urea-formaldehído rompibles por presión con una gama media de tamaño de aproximadamente 5 a 20 micras, estando dichas cápsulas incorporadas como carga dentro de dicho papel, comprendiendo el otro de dichos componentes una cola para papel que contiene cationes metálicos disponibles que, a contacto con el derivado de di-tiooxamida forman un color estable y visible distinto del color normal de dicho papel, habiendo de 10 a 20 partes de cápsulas por 100 partes de sólidos de papel en peso.

25 13.- Mejoras introducidas en la fabricación de papel de imagen auto-generador, activable por presión, capaz de ser arrollado en forma de rollo y sometido a procesos normales de manejo y almacenaje sin formación prematura de la imagen, incluyendo dicho papel dos componentes formadores de color reactivos por contacto, normalmente separados, siendo líquido uno de dichos componentes y estando encapsulado en pequeñas cápsulas de un polímero de condensación de aldehído rompibles por pre-

284589



5 sión, estando dichas cápsulas en una gama media de tama-
ños de aproximadamente 10 a 20 micras y estando presentes
como carga llevada en los espacios intersticiales dentro
de dicho papel, comprendiendo el otro de dichos componen-
tes un compuesto sólido llevado dentro de dicho papel co-
mo cola.

10 14.- Mejoras introducidas en la fabricación de
papel de imagen auto-generador, activable por presión,
capaz de ser arrollado en forma de rollo y sometido a
procesos normales de almacenaje y manejo sin formación
prematura de imagen, incluyendo dicho papel dos componen-
tes formadores de color, reactivos por contacto, normal-
mente separados, siendo líquido uno de dichos componentes
y estando encapsulado en pequeñas cápsulas de un políme-
15 ro de condensación de aldehído rompibles por presión, es-
tando dichas cápsulas en una gama media de tamaños de
unas 10 a 20 micras y estando presentes como carga lleva-
da en los espacios intersticiales dentro de dicho papel,
comprendiendo el otro de dichos componentes un compuesto
20 sólido llevado dentro de dicho papel en calidad de cola,
estando presentes dichas cápsulas en una cantidad de 5 a
50 partes aproximadamente de cápsulas por cada 100 partes
de sólidos del papel.

25 15.- Mejoras introducidas en la fabricación de
material en hojas formador de imagen.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, representado en el dibujo que se acompaña y para
los fines que se han especificado.

30

284589

20



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

Madrid, 20 ABR. 1963

P.A.
Alberto de Ezaburo
P. A. *[Handwritten signature]*

284589

20 AB



FIG. 1

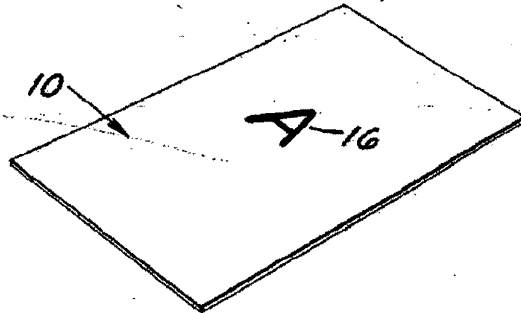


FIG. 2

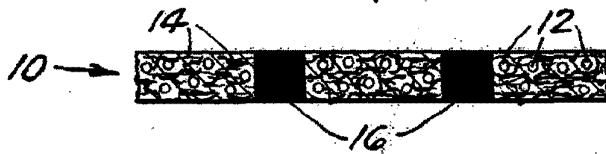


FIG. 3

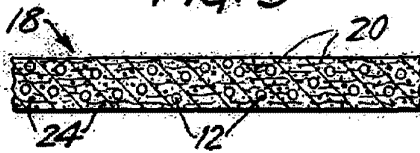


FIG. 4



Alfred A. Erickson
Pat. Agent