

287872



287872

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de Patente de In-
vención que, por veinte años, se solicita para España y sus
Colonias, a favor de la Sociéte Civile BUREAU D'ETUDES MON-
CHARVY, entidad de nacionalidad francesa, domiciliada en Pa-
ris (Francia), 21, rue Casimir Périer, y Don Henry BLITZ, -
de nacionalidad francesa, domiciliado en París (Francia), -
63, Avenue Raymond Poincaré, con prioridad de la Patente --
francesa núm. P.V. 898.412, de fecha 23 de Mayo de 1.962. --

p o r

" PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE PAPELES
DE COPIA MULTIPLES "

Son conocidos los inconvenientes que presentan la prepa-
ración y el empleo de juegos múltiples de documentos hechos



mediante papel carbón intercalado entre las distintas hojas del juego en cuestión.

5 Se evita el aumento de espesor del juego, debido a las hojas de papel carbón, efectuando la aplicación de una capa colorante transferible sobre el dorso de las hojas del juego. Este procedimiento permite ahorrarse las hojas de papel carbón, realizar reservas y, de manera general, mejorar la presentación del juego de copias. Se obtiene así una mejor transmisión de la escritura y se consigue también un mayor número de copias.

10 Queda el inconveniente de que una capa de color y que mancha corre el riesgo de provocar manchas y ensucia los dedos de quien maneja las hojas.

15 La realización de juegos para hacer copias cuyas hojas sean incoloras o sensiblemente incoloras en sus dos caras constituye desde hace mucho tiempo el objeto de investigaciones.

20 El principio de papeles incoloros que producen un color al ser sometidos a presión ha sido descrito a menudo y es bien conocido de los profesionales.

25 Este principio admite distintos modos de realización. De manera especial, el papel puede ser revestido de dispersiones distintas de reactivos que, al ser puestos en contacto por una presión, producen una coloración debida a una reacción química.

30 Asimismo, en el juego de papel para copias, el dorso de la primera hoja contiene un reactivo que reacciona por presión sobre el anverso de la segunda hoja, produciendo una reacción de color que revela la escritura u otra inscripción, y así seguido.

Se han descrito distintas reacciones químicas que dan lugar



35

gar al color para la preparación de papeles de copia. Por otra parte, estas reacciones son en sí banales, conociéndose se desde hace muchísimo tiempo en las artes químicas. Se puede citar así: la reacción de un fenol con una sal de hierro, de una oxima con una sal de níquel, la reacción de intercambio iónico entre una base de colorante leuco sensible a ciertos iones y una substancia dadora de tales iones, la reacción de un ácido mineral u orgánico con un reactivo coloreado por la acidez, la reacción de una base mineral u orgánica con un reactivo coloreado por la alcalinidad. La reacción de aparición de un color puede ser de orden físico químico, como la disolución del colorante en forma dispersada sólida y sensiblemente incolora en un disolvente también dispersado, desarrollándose el color del colorante allí donde es asegurado el contacto por la presión.

40

45

50

Estos distintos principios de base para la realización de papeles de copia incoloros están desarrollados especialmente en la Patente francesa nº 849.761 de 2 de febrero de 1.939, en la Patente estadounidense nº 2.299.693 del 20 de octubre de 1.942 y en la Patente inglesa nº 550.332 del 30 de junio de 1.941. Más generalmente, el principio de la preparación de las dos caras: el dorso de la hoja original y el anverso de la hoja de copia en papeles de copia, se encuentra descrito especialmente en la Patente francesa núm. 826.767 del 15 de diciembre de 1.937.

55

60

Como los datos de base para la realización de un papel de copia incoloro son considerados como pertenecientes a los conocimientos profesionales corrientes en los distintos países industriales, la materia de invención nueva aparece esencialmente cuando introduce un nuevo modo de realización técnica, o cuando se hace intervenir reactivos todavía sin

287872⁹



65

describir para dicho uso. Así, en el campo de los reacti--
vos de colores nuevos en su tiempo, se pueden citar las Pa-
tentes francesa nº 1.232.559 y 1.232.560 del 12 de mayo de
1.959 y la Patente Federal alemana nº 1.087.145 del 10 de -
diciembre de 1.958.

70

Asimismo, se han descrito medios de realización perfeccio-
nada de papeles de copia incoloros que revelan la escritura
una vez sometidos a presión en las Patentes francesas nº --
786.352 del 6 de febrero de 1.955, nº 1.076.021 del 21 de -
abril de 1.953, nº 1.246.649 del 2 de febrero de 1.960 y en
la Patente Federal alemana nº 1.041.980 del 5 de noviembre
de 1.955.

75

La presente invención se refiere a un nuevo procedimien-
to perfeccionado de realización de papeles de copia incolo-
ros que presentan resistencia a manchar, una gran intensi--
dad de color y una buena legibilidad de la escritura u ---
otras inscripciones transmitidas. La escritura y las repre-
sentaciones gráficas transmitidas ofrecen además una buena
estabilidad en el tiempo. Por fin, el procedimiento de la
invención ofrece la ventaja de utilizar reactivos de colora-
ción comerciales económicos que no requieren síntesis espe-
cial alguna.

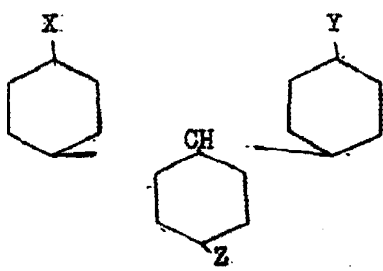
80

85

El procedimiento de la invención se caracteriza por los
puntos siguientes:

90

1º) El revelado del color es el viraje, en función del
pH, de un colorante derivado del trifenilmetano de fórmula
general I:





95

donde x, y, z representan, para cuando menos dos de ellos, un radical básico, amino, alcohilamino o dialcohilamino, si no el hidrógeno. Estos colorantes tienen en común el tener un pH de viraje, del coloreado al incoloro, de cuando menos 8,5.

100

En efecto, los solicitantes han comprobado que muchos reactivos coloreados descritos en la literatura, y/o efectivamente utilizados en los papeles de copia incoloros del comercio, tienen un pH de viraje más próximo a la neutralidad. Se deriva de ello una gran vulnerabilidad de la capa sensible a los vapores ligeramente alcalinos que pueden incidentalmente encontrarse presentes en la atmósfera.

105

2º) El colorante es llevado a su forma incolora por realización del pH mínimo de viraje, es decir un pH superior a 8,5. El agente alcalinizante es una base mineral u orgánica fuerte, o una sal alcalina que desarrolla el pH necesario.

110

El colorante es decolorado en una fase dispersada constituida por una solución acuosa de una substancia coloidal estable en medio alcalino. Según el procedimiento de la invención, el colorante en forma leuco está protegido por la presencia de una substancia adsorbente del tipo de sílice coloidal o adsorbente de diatomeas o alúmina adsorbente.

115

Los solicitantes han comprobado que la sílice coloidal impedía el viraje del colorante bajo la acción de agentes fortuitos de acidificación, tales como el gas carbónico del aire, lo que no deja de ser sorprendente. Este hecho es característico del procedimiento de la invención porque las substancias coloidales minerales como las arcillas del tipo de la montmorillonita, atapulgita o sepiolita, no permiten obtener una combinación incolora estable.

120

Por el contrario, la literatura menciona la reacción co-

287872



195

ñoreada de colorantes, en forma leuco, con arcillas activadas, que actúan a modo de agente de viraje ácido.

200

La dispersión de colorante decolorado, fijado sobre sílice coloidal, sobre sílice de diatomeas, o sobre alúmina adsorbente, en un medio coloidal orgánico, es aplicada y secada por los procedimientos conocidos sobre el dorso de las hojas de copia.

205

32) Según el procedimiento de la invención, el segundo reactivo que proevoca el revelado del color es un ácido orgánico fuerte del tipo del ácido sulfónico u órgano fosfórico. Estos ácidos ofrecen la ventaja, sobre los ácidos orgánicos simplemente carboxílicos, de producir una aparición más rápida y más intensa del color. La fuerte acidificación proporcionada por estos ácidos asegura una mejor estabilidad de la forma coloreada del colorante, no palideciendo dicha forma especialmente bajo la acción de vapores ligeramente alcalinos susceptibles de existir fortuitamente en la atmósfera.

210

215

Estos ácidos organosulfónicos y organofosfóricos son dispersados en una fase coloidal que es aplicada y secada sobre el dorso de las hojas de copia. Como reactivos ácidos utilizables según el procedimiento de la invención se emplearán especialmente: el ácido dodecil-benceno-sulfónico, los ácidos petrolsulfónicos (naftosulfónicos), el sulfato ácido de alurilo, el ácido monododecilsulfónico, el ácido alfa-sulfoesteárico. Según una realización preferida del procedimiento de la invención, se dispersa el reactivo ácido en la fase coloidal disolviéndolo en un líquido polar no volátil del tipo plastificante para resinas vinílicas cloradas y añadiéndole una pequeña proporción de un surfactante aniónico compatible precisamente con el agente ácido y estable -

220

225

287872



en los distintos medios. También puede dispersarse directamente el reactivo ácido mediante una pequeña proporción del surfactante aniónico.

230 Como colorantes transformables en derivados leuco con pH superiores a 8,5, se utilizarán especialmente: el violeta cristal, el verde malaquita, el violeta de etilo y el verde de etilo.

235 Como agentes de decoloración del colorante en forma leuco, convienen los reactivos siguientes: solución de sosa cáustica al 30%, solución de potasa al 40%, solución saturada de hidrato de barita, solución de fosfato trisódico al 10%, solución de silicato de sodio comercial al 10%, solución de polifosfato de sodio al 10%.

240 Como sustancia adsorbente del derivado leuco que asegura, según el procedimiento de la invención, su estabilización, se emplearán especialmente: los silicios coloidales, los agentes de filtración del tipo de las diatomeas, las tierras de infusorios, la alúmina activada, la alúmina precipitada, todos ellos productos constituidos esencialmente por sílice u óxido de aluminio.

245 Para dispersar el reactivo ácido que, durante el trabajo de copia, hace virar el colorante de la forma leuco a la forma coloreada y que, según el procedimiento de la invención, es un ácido organosulfónico u organofosfórico, se disolverá preferiblemente este ácido en un plastificantes y se añadirá una pequeña proporción de un surfactante aniónico. Los plastificantes convenientes son especialmente los siguientes: los ftalatos de alcoholos, los adipatos de alcoholos, los fosfatos de alcoholos y de arilos, las parafinas cloradas, los diésteres de dipropile-noglicol, los poliadipatos de propilenoglicol. Como surfactantes --

250

255

9 MAY



287872

260

aniónicos, se utilizarán especialmente: los derivados oxietilénicos de alcohol láurico, del ácido oleico, de los alcohol-fenoles. El surfactante aniónico del tipo mencionado conviene también para dispersar por sí solo el reactivo ácido, sin ayuda de un disolvente de tipo plastificante.

265

Las dispersiones de colorante en forma leuco, combinado con la substancia adsorbente mineral, se realizan por agitación enérgica en una solución caliente de un coloide en agua. Este coloide será especialmente una goma natural, o una proteína, o un derivado soluble de celulosa, o un polielectrólito, o un polímero hidrófilo. La elección depende únicamente de la viscosidad que se quiere alcanzar y de la compatibilidad necesaria del coloide con el medio alcalino.

270

Asimismo, la dispersión del agente acidificante, en presencia de un plastificante y/o de un surfactante aniónico, se realiza en una solución coloidal. En este caso, el coloide debe ser compatible con el medio ácido desarrollado por el agente acidificante. Para este uso, se emplearán especialmente unos polímeros hidrófilos aniónicos o anfóteros, tales como la hidroxietilcelulosa, las polivinilpirrolidonas, el alcohol polivinílico, los polioxialcoholes glicólicos de elevado peso molecular.

275

280

La fijación de la capa de colorante leuco combinado sobre el dorso de las hojas de copia y la fijación de la capa de agente acidificante sobre el dorso de la primera hoja y de las hojas de copia de un juego de copias/^{se}realiza por aplicación y secado según los medios conocidos en las artes gráficas. Un calandrado ulterior de las hojas es ventajoso para obtener una mejor fijación de los reactivos sobre la superficie de los soportes.

285

Sin que ello forme parte de la definición del procedimien-



290 to de la invención, es a veces ventajoso añadirles a las --
dispersiones del colorante leuco combinado por una parte, y
del agente acidificante, por otra, cargas empleadas corrien-
temente en la industria del papel, como óxido de titanio, -
carbonato de calcio, baritina, caolín. Estas cargas tienen
el fin de modificar el aspecto del papel y de modificar tam-
bién su peso y rigidez, según las presentaciones comerciales
295 deseadas. Estas cargas neutras no intervienen químicamen-
te en la realización del procedimiento.

El procedimiento de la invención es descrito más particu-
larmente en los ejemplos siguientes, tomando como soporte -
el papel, pero si se entiende por papel el material tradi-
300 cional a base de fibras de celulosa, debe quedar entendido
que la invención se aplica también a soportes no celulósicos,
como el papel de seda y los papeles a base de fibras -
sintéticas. El soporte puede estar constituido también por
una película de materia plástica calandrada, como el aceta-
305 to de celulosa, el cloruro de polivinilo, el celofán y el -
tereftalato de polietileno. En el caso del empleo de estas
películas de materia plástica, es entoces necesario asegu-
rar la adherencia de las dispersiones de reactivos mediante
materias auxiliares que actúen a modo de adhesivo, y espe-
310 cialmente mediante los látices de acetato de polivinilo, de
estireno-butadieno, de estireno-butadieno-vinil-piridina.
Estos auxiliares conocidos de encolado y de fijación pue-
den, por otra parte, ser utilizados también sobre soporte -
de papel celulósico para reforzar de manera accesoria las -
315 propiedades mecánicas de las hojas de copia y aumentar su -
resistencia a la humedad.

Ejemplo 1

A - Se disuelven 0,5 g de violeta cristal en 20 ml de ---



320

agua y se les añaden 5 g de sílice de diatomeas y se suspen
 de agitando enérgicamente. Se prepara separadamente una --
 dispersión coloidal de gelatina: 13 g en 40 ml de agua, ca
 lentando a 40-50º C y agitando. Se vierte agitando la sus
 pensión de sílice y solución de colorante en la dispersión
 de gelatina en caliente y se mezcla bien. Se decolora esta
 325 mezcla añadiéndole gota a gota y agitando 2 ml de solución
 de sosa al 30%. El pH que se alcanza es próximo a 10,5 -
 11. Se deja enfriar a 25 - 30 º C. aproximadamente y se --
 aplica al papel. Se seca al aire hasta un peso constante y
 se termina con un calandrado a 20 T/cm²,

330

B - Para formar la capa de revelador, se disuelven 5 g de
 ácido dodecilsulfónico en 15 g de parafina clorada al 40%
 de cloro, calentando a 50º C aproximadamente, y se vierten
 en una dispersión de 2 g de tilosa (metilcelulosa) en 35 ml
 de agua, agitando enérgicamente. Se aplica al papel y se -
 335 seca al aire hasta un peso constante.

335

Las hojas de papel obtenidas según A y B, puestas en con
 tacto recíproco. realizan bajo la presión de una pluma, de
 un lápiz o de los tipos de una máquina de escribir, el des
 arrollo en tono violeta intenso de la inscripción realizada.
 340 Dejada sola al aire, la hoja obtenida según A queda incolo
 ra.

340

Ejemplo 2

345

A - Se disuelven 0,7 g de verde malaquita en 20 ml de --
 agua y se suspenden en esta solución 5 g de alúmina. Por --
 otra parte. se separa una dispersión de 5 g de hidroxietil
 345 celulosa en 30 ml de agua, calentando a 50 - 60º C aproxima
 damente. Se vierte, agitando, la suspensión de alúmina y -
 solución de colorante en la dispersión de hidroxietilcelulo
 sa, manteniendo la temperatura sobre 50º C aproximadamente.

287872



350 Se decolora añadiendo 1 ml de dietanolamina. Se deja en---
friar hasta 30° C aproximadamente y se aplica sobre el papel.
Se seca en estufa hasta un peso constante y se somete a ca-
landrado a 3 T/cm².

355 B - Se disuelven 5 g de ácido petrosulfónico en una solu-
ción de 20 g de dioctilftalato y de 2 g de polimetacrilato
de alcoholes grasos de copra. La adición del polimetacri-
lato permite modificar la viscosidad del ftalato y llevarla a
20 poises a 20° C. La solución de ácido petrosulfónico --
así obtenida es vertida, agitando enérgicamente, en una dis-
persión coloidal de 3 g de almidón en 25 ml de agua a 60° C
360 aproximadamente. Se deja enfriar a 30° C aproximadamente y
se aplica al papel. Se seca en estufa a 50° C hasta un pe-
so constante.

365 Las hojas de papel obtenidas según A y B, puestas en con-
tacto recíproco, realizan bajo la presión de una pluma o de
un lápiz el revelado en tinta verde intensa de la inscrip-
ción realizada.

Ejemplo 3

370 A - Se disuelven 0,5 g de violeta cristal en 20 ml de --
agua y se suspenden en ellos 7 g de sílice. Se prepara se-
paradamente una dispersión de 3 g de metilcelulosa en 35 ml
de agua a 50° C. Se añade agitando enérgicamente la suspen-
sión de sílice y solución de colorante en la dispersión de
metilcelulosa, manteniendo la temperatura a 50° C. Se deco-
375 lora añadiendo a gotas, agitando bien, 2 ml de potasa al 40
%. Se deja enfriar a 30° C aproximadamente y se aplica so-
bre papel. Se seca en estufa hasta un peso constante y se
somete a calandrado a 100 C/cm².

380 B - Se disuelven 5 g de ácido docecilbencenosulfónico en
una mezcla de 15 g de nonilfenol condensado con 4 moles de

287872

9 MA



385

óxido de etileno y de parafina clorada al 70% de cloro. La adición de parafina clorada al 70% aumenta la viscosidad -- del surfactante aniónico y se alcanzan 6 poises a 20º C. Se dispersa la solución de ácido dodecibencenosulfónico en 30 ml de solución de metilcelulosa al 5% a 55º C. Se deja enfriar a 30º C aproximadamente y se aplica sobre papel. Se seca en estufa.

390

Las hojas de papel obtenidas según A y B, puestas en contacto recíproco, realizan bajo la presión de una pluma o de un lápiz el revelado en tono violeta intenso de la inscripción efectuada.

395

Si se prepara papel según un procedimiento ya descrito, es decir si se disuelve 1 g de violeta cristal, forma soluble en los disolventes orgánicos, en 25 g de difenilclorado al 50% de cloro, y se dispersa la solución de colorante en una solución coloidal de 12 g de gelatina en 50 ml de agua, teniendo la dispersión un pH superior a 9, que se deja enfriar a 30º C y que se aplica sobre papel. Previo secado al aire, el papel así obtenido tiende a colorearse muy rápidamente al aire y se pone, en algunas horas, de un color violeta intenso.

400

Ejemplo 4

405

Se ha realizado una serie de ensayos según las condiciones de procedimiento del Ejemplo 1, añadiendo en el orden siguiente:

410

1) Colorante + agua + sílice + solución de sosa; luego, dispersión en la solución de gelatina. El papel A obtenido no revela la escritura en contacto con el papel B.

2) Colorante + agua + solución de sosa + sílice; luego, dispersión en la solución de gelatina. El papel A obtenido no revela la escritura en contacto con el papel B.



287872

415

3) Agua + solución de sosa + colorante + sílice; luego, dispersión en la solución de gelatina. No se produce revelado de la escritura cuando el papel A es puesto en contacto con el papel B.

4) Agua + solución de sosa + colorante + solución de gelatina + sílice. El papel A obtenido no revela la escritura en contacto con el papel B.

420

5) Agua + colorante + solución de gelatina + solución de sosa + sílice. Se obtiene una escritura prácticamente nula.

El único orden de adición de los reactivos que produce una capa A que revele la inscripción en contacto con la capa B es el conforme al procedimiento de la invención:

425

6) Agua + colorante + solución de gelatina + Clarsil + solución de sosa.

N O T A

430

EN RESUMEN: La Patente de Invención que, por veinte años, se solicita para España y sus Colonias, con prioridad de la Patente francesa núm. P.V. 898.412, de fecha 23 de Mayo de 1.962, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

435

1a.- " PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE PAPELES DE COPIA MULTIPLES ", incoloros, que revelan la escritura y las inscripciones por reacción química coloreada entre dos caras superpuestas de papel bajo la acción de una presión local, caracterizado por emplearse un colorante que vira en incoloro, o en un tono muy débil, con un pH cuando menos de 8,5, bajo la acción de las bases alcalinas minerales ú orgánicas fuertes o de las sales fuertemente alcalinas, procediéndose a la decoloración del mismo por alcalinización en presencia de sílice o de alúmina adsorbente en un medio acuoso coloidal estable en medio alcalino.

440

2a.- " PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE



445 PAPELES DE COPIA MULTIPLES ", según reivindicación 1ª, ca--
racterizado por el hecho de procederse a la aplicación y fi
jación por secado sobre el dorso de la primera hoja y de --
las hojas de copia, del reactivo preparado en la fase ante-
rior.

450 3ª.- " PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE
PAPELES DE COPIA MULTIPLES ", según anteriores reivindica--
ciones, caracterizado por dispersar un ácido organosulfóni-
co ó organofosfórico en un medio acuoso coloidal estable en
medio ácido, en presencia de un plastificante polar y/o de
un surfactante aniónico, para obtener un reactivo que es --
aplicado y fijado por secado en el dorso de las hojas de co
455 pia.

460 4ª.- " PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE
PAPELES DE COPIA MULTIPLES ", según anteriores reivindica--
ciones, caracterizado por el hecho de que el colorante em--
pleado, tiene una solidez a la luz mínima de 1, una estabi-
lidad a los ácidos orgánicos mínima de 3 y una solidez a --
los alcalinos mínima de 2, según las definiciones del Co--
lour Index - 2ª edición 1.956.

465 5ª.- " PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE
PAPELES DE COPIA MULTIPLES ", según reivindicaciones ante--
riores, caracterizado por haberse previsto que el medio co-
loidal de dispersión del reactivo ácido organosulfónico ó
organofosfórico, comprenda un coloide de viscosidad esta--
ble en medio ácido.

470 6ª.- " PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE
PAPELES DE COPIA MULTIPLES ", según precedentes reivindica-
ciones, caracterizado por haberse previsto la adición de --
cargas minerales inertes en forma de dispersión, sobre los
reactivos colorantes y agente acificante, respectivamente.

287372

-15-



9 MAY 1963

475

7a.- " PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE
PAPELES DE COPIA MULTIPLES ", según reivindicaciones ante-
riores, caracterizado porque los reactivos son adicionados
con un agente de fijación y/o de refuerzo de las propieda-
des mecánicas del soporte que es una hoja de materia plás-
tica o papel compuesto de fibras plásticas.

480

8a.- Por último, se reivindica como objeto sobre el cual
ha de recaer la Patente de Invención que, por veinte años,
se solicita para España y sus Colonias, -----

p o r

485

" PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE PAPELES
DE COPIA MULTIPLES "

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria des-
criptiva, que consta de quince hojas, escritas a máquina --
por una sólo cara.

490

Madrid, 8 de Mayo de 1,963.

P.A.
ANTONIO ARICHA