

316761



PATENTE DE INVENCIÓN

Que por veinte años para España y sus posesiones se solicita, a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY, de nacionalidad estadounidense, domiciliada en DAYTON, Ohio (E.E. UU. de América) por: "MEJORAS EN LA PREPARACION DE UN MATERIAL CON CALIDAD DE REGISTRO, PIEZO-SENSIBLE, PARA PAPELES ESPECIALES "

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a mejoras en la fabricación de un material con calidad de registro, piezo-sensible destinado a la producción de papel de calco. Mas particularmente, esta invención de refiere a un sistema en el que elementos adecuados suelta por presión minúsculas gotitas de

316761

4 AGO. 1953



un solvente aislado en dichos elementos y producen marcaciones mediante su disolución en una parte desprendida de dicho solvente común.

10 Con anterioridad han obtenido dispositivos y sistemas piezo-sensibles que comprenden un elemento cromogénico, generalmente soluble en un solvente líquido, que es el núcleo o nucleomateria de una microcapsula rompible por presión, y un elemento sólido e insoluble distribuido en forma de partículas en una lámina de soporte dispuestos ambos elementos aproximados entre sí, de manera que, al aplicar la presión de calco
15 a una cápsula, esta se rompe y suelta el elemento cromogénico contenido en el vehículo líquido, y el subsiguiente contacto de los elementos componentes pintadores produce un trazo o color en aquellas superficies sobre las que se ejerce presión.

20 En su forma más práctica, los dispositivos anteriores tienen una disolución microencapsulada de material cromogénico, como es la lactona violeta cristalina, distribuida como gotitas líquidas aisladas en la parte inferior de una lámina portadora y un material en forma de partículas sólidas, como es la arcilla de atapulgita aplicada como capa final sobre una lámina
25

316761



adyacente. Al romperse la cápsula, la disolución del material cromogénico escapa, es absorbida por las partículas atapulgitas cercanas, y se produce una marca o trazo de acuerdo con la figuración o forma de la rotura. En otros sistemas anteriores, las cápsulas y la atapulgita estaban dispuestas en una sola lámina.

Aun cuando los dispositivos y sistemas anteriores que se acaban de mencionar representan un avance importante sobre sus predecesores, la experiencia ha demostrado que la exposición de un material de calco a las condiciones de medio ambiente produce amenudo la pérdida de sensibilidad de las partículas de atapulgita, que se supone es producida por la captación de sustancias atmosféricas en los puntos de reacción presentes en la superficie de las partículas de arcilla y la consiguiente pérdida o disminución de su potencial de reacción con la materia de cromogénica.

La presente invención aporta mejoras en los anteriores sistemas atmosféricos sensibles y ofrece ventajas adicionales, que más adelante se exponen.

Así pues, de acuerdo con la invención, se prevee un material



50 rial piezo-sensible, esto es; sensible a la presión, que se
utiliza en láminas de papel que sirven de soporte a los ele-
mentos componentes reactivos colorantes que contienen por lo
menos un material cromogénico y por lo menos un material po-
limérico, así como también un solvente líquido desprendible
mediante presión, destinado a los elementos colorantes, y la
disposición de los mismos es tal que al soltar el solvente
líquido, los elementos colorantes se ponen en contacto reac-
tivo en el solvente desprendido para formar una marca de co-
55 lor sobre la lámina de copia.

Generalmente, los elementos marcadores comprenden uno o
mas materiales cromogénicos y uno o más materiales poliméricos
reactivos con el material cromogénico, para producir una marca
distintiva. El material cromogénico, en su estado sin reactivar,
60 debe ser, preferentemente, incoloro, si bien pueden tole-
rarse ligeras tonalidades, y pudiendo cambiar de color, tórna-
se en un color distintiva más fuerte a su contacto de rea-
cción con el material polimérico que forma el componente mar-
cador. Si bien puede hacerse uso de ciertas combinaciones de
65 material cromogénico y de material polimérico de cualquiera

316761

24 AGO 1965



de los sistemas conocidos productores de color, la invención es de particular utilidad con respecto al sistema formador de colores en el que el material cromogénico es una base y el material polimérico complementario es ácido; esto es, cuando el color o cambio de color se lleva a cabo por la acción ácida del elemento polimérico sobre el material cromogénico . A partir de ahora, la invención se describirá e ilustrará haciendo referencia al sistema ácido-básico.

Ejemplo de materiales básicos apropiados que contienen grupos cromogénicos son los ftalidos diarílicos, como son el 3,3 bis (p-dimetil-aminofenil) -6-dimetilamino-ftalido (lactona violeta cristalizada, que a partir de ahora se denominará CVL) y el 3,3-bis (4-dimetilaminofenol) ftalido (lactona verde malaquita, que a partir de ahora se denominará MGL) las leucauraminas, como es el N-halofenil, particularmente N-(2,5 diclorofenil) leucauramina; auraminas acíclicas, como N-benzoil-auramina y N-auramina acético; α , β quetonas arílicas sin saturar, como la acetona dianisilidénica, la acetona dibenzilidénica, y la acetona anisilidénica, los tintes mono azo básicos, como son el ácido p-dimetilamini-

316761



noazobenceno-o-carboxílico (rojo de metilo) el 4-aminoazo-
benceno amarillo de aceite AAB) y el 4 fenilazo -l- nafti-
lamina, el Rhodamine B Lactams, como es N-(p-nitro-fenil)
Rhodamine B Lactams (que a partir de ahora se denominara
90 RBL); el carbinol poliarfílico, como es el bis(p-dimetilami-
nofenil) metanol, llamado hidrol de Michler, carbinol violeta
cristalizado y carbinol verde malaquita, y el 8' -metoxi-ben-
zoindolinos-piropian (que a partir de ahora se denominará
BIPS) como son el 8' metoxi benzoindolinospiropiran,4,7,
95 8'-trimetoxi benzoindolinospiropiran, y 6'-cloro - 8'-metoxi
benzoindolinospiropiran, y p-dimetilaminostirilo quinolina.

En el sistema de colores ácido-básico arriba indicado,
los elementos poliméricos productores de calco elegidos deben
corresponder con caracter ácido al compuesto cromogénico bá-
100 sico y ser reactivos con el material cromogénico para efec-
tuar la formación de color distintiva o cambio de color. Ade-
más los componentes poliméricos deben poseer una solubili-
dad común con el material cromogénico por lo menos en un
solo solvente líquido.

105 Cualquier material polimérico que posea las caracte-

316761

24



110 rísticas antes mencionadas es útil para el desarrollo de esta
invención . Para dar un concepto mas amplio a partir de ahora
se hace referencia a ciertos cromógenos de tipo básico como
uno de los elementos componentes marcadores, y ciertos polí-
meros fenolaldehídicos y fenolacetilénicos, resinas de trementina
de ácido maléico copolímeros de anhídrido maléico-estireno,
parcial o totalmente hidrolizados y copolímeros de anhídrido
maléico-etileno, polimetileno carboxídico y copolímeros
de anhídrido maléico de éter metílico de vinilo total o
115 parcialmente hidrolizados se especifican como típicos de los
materiales poliméricos ácidos reactivos.

Entre los polímeros de fenol-aldehído que han demostrado
ser de utilidad, hay miembros del tipo a que corrientemente se
hace referencia como novolasas, que se caracteriza por su so-
lubilidad en solventes orgánicos comunes y que, en ausencia de
120 agentes de degradación, son permanentemente fusibles, otro gru-
po de materiales poliméricos fenolicos de utilidad son las re-
sinas alquilfenol-acetilénicas, igualmente solubles en solven-
tes orgánicos comunes y que poseen una fusibilidad permanente
125 en ausencia de tratamiento por medio de materias de degrada-

71201

24 AGO



oión .@generalmente, el material polimérico fenólico útil en
la realización de la presente invención está caracterizado
por la presencia de grupos hidroxílicos libres y por la ausen-
cia de grupos tales como el metilol, que tienden a promover
130 la no fusibilidad o degradación del polimero, y por su solu-
bilidad en solventes orgánicos y su correspondiente insolubili-
dad en medios acuosos.

Los resoles, si siguen siendo solubles, pueden utilizar-
se, si bien están sujetos a variación de sus propiedades con
135 la edad.

Un procedimiento útil de laboratorio para la selección
de resinas fenólicas apropiadas es la determinación del tipo
de absorción infraroja. Se ha comprobado que las resinas fenó-
licas que muestran una absorción del orden de $3200-3500\text{ cm}^{-1}$
140 (que indica los grupos libres hidroxílicos) y que no tienen
una absorción del orden de $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ son muy apropiadas.
Este último orden de absorción indica la insesibilización de
los grupos hidroxílicos y, consiguientemente hace que estos
grupos no sean apropiados para reaccionar con los materiales
145 cromogénicos .

316761

24 AGO 1968



El solvente líquido elegido debe poder disolver los componentes marcadores. El solvente puede ser volátil o no volátil, y puede utilizarse un solvente de componente sencillo o múltiple, que sea total o parcialmente volátil. Ejemplos de solventes volátiles con los componentes marcadores de polímeros ácido-cromógenos básicos antes indicados son el tolueno, el destilado de petróleo, el percloroetileno y el xileno. Ejemplos de solventes no volátiles son los derivados de petróleo de elevado punto de ebullición y los difenilos clorados.

Generalmente, el solvente elegido debe poder disolver por lo menos un 1% en peso, del material cromogénico, preferentemente sobrepasando el 2% y una cantidad correspondiente de material polimérico para producir una reacción eficiente. Sin embargo, en el sistema preferido el solvente debe poder disolver un exceso del material polimérico, de forma que dé oportunidad para la utilización del material cromogénico, y de este modo asegurar la máxima coloración en el punto de reacción.

Otra circunstancia del solvente es que no tiene que inter-

316761

24 AGO.



ferirse en la reacción marcadora. En algunos casos, la presencia del solvente puede interferir en la reacción marcadora o disminuir la intensidad de la marca, en cuyo caso el solvente elegido debe ser lo suficientemente vaporizable para asegurar su desaparición del punto de reacción después de haber puesto, a través de la disolución, los componentes mezcladores de mezcla íntima de manera, que se proceda al contacto marcador.

Como la reacción marcadora requiere una mezcla íntima de los componentes a través de la disolución de dichas componentes, uno o más de los componentes marcadores puede disolverse en la gotitas de solvente aislado, y el único requisito es que por lo menos uno de los componentes esenciales para la reacción marcadora se mantenga sin disolver por una gota hasta que ésta se suelte mediante la aplicación de presión.

En el caso usual, los componentes marcadores se eligen de manera que produzcan una marca mediante la aplicación de presión a temperaturas que oscilan de 20 a 25 grados centígrados. No obstante, la presente invención puede comprender

316761

2. AGO. 1953



un sistema en el cual el componente solvente no es líquido a dichas temperaturas, pero si lo es y está en condiciones de formar disoluciones tan sólo a temperaturas elevadas.

Según se ha indicado anteriormente, el solvente se mantiene en aislamiento físico dentro de minúsculas gotitas hasta el momento en que se suelta mediante aplicación de presión. Esto puede realizarse por cualquier de los procedimientos ya conocidos, pero, preferentemente, se mantiene el aislamiento mediante encapsulado unitario de las gotitas de solvente en microcápsulas, de acuerdo con procedimientos conocidos, ~~en~~ las cápsulas microscópicas, cuando se colocan dentro y/o sobre una lámina de soporte profusamente y en yuxtaposición continua, se rompen mediante presión, como son las presiones que normalmente se producen en las operaciones de escribir e imprimir .

El material o materiales elegidos como material para formar la pared de la micropápsula, además de ser rompible por presión, tiene que ser incompatible con el contenido de la cápsula y los elementos componentes marcadores, en el sentido de que el material que forman las paredes retienen su integridad



394121

en condiciones normales de almacenamiento hasta el momento en que se suelta por la aplicación de presión.

Para ser utilizada en materiales con calidad de registro la cápsula debe tener un tamaño generalmente no superior a
210 50 micrones, no obstante, el límite máximo superior es de 15 micrones y, más preferentemente , de 5 a 10 micrones.

El elemento de sustentación sobre el cual los componentes del sistema se disponen pueden comprender un cuerpo de lámina doble o sencilla. en caso de que todos los componentes estén
215 dispuestos en una sola lámina, el material se denomina de sistema "autónomo 2 o "independiente ". Cuando tiene que haber un transpaso del solvente, con componentes marcador o sim él, de una lámina a otra, el material se denomina de sistema de "transferencia " o "combinado " Cuando se produce una copiosa cantidad del producta de reacción coloreado en forma líquida sobre la superficie de una lámina, puede producir una marca por
220 transferencia a una segunda lámina con marca de color.

En el caso preferido, cuando se utilizan microcápsulas, pueden hallarse éstas en el material de sustentación repartidas por todo él o como revestimiento del mismo, o ambas co-
225.

316761



230 sas, Las cápsulas pueden aplicarse a las láminas mientras
siguen dispersas en el vehículo líquido en que se elabora-
ron o, si así se desea, separarse y, una vez separadas, dis-
persar las pápsulas en una disolución del componente polimé-
rico, por ejemplo, en 30 grados de agua y 53 gramos de una
disolución acuosa al 1% de anhídrido maléico de éter de me-
tilè polivinílico, para formar un revestimiento en el que,
a causa de la incompatibilidad de la disolución y las cáps-
ulas, conservan su identidad e integridad física. Cuando este
235 compuesto se dispone como película sobre el material y se
seca, las cápsulas quedan retenidas en él, sujetas a rotura
para soltar el líquido que contienen, Esta última técnica,
que se basa en la incompatibilidad de la microcápsula y el
medio dispersador del componente marcador formado por pelí-
240 culas, permite un procedimiento para preparar un revestimien-
to sensitivo con las cápsulas interdispersas directamente en
una película seca del material polimérico, tal y como se
extiende desde la disolución .

245 Otra alternativa es dispersar en un medio líquido uno o
más componentes marcadores, insolubles en él, y dispersar

316761



en dicho medio las microcápsulas insolubles, con el resultado final de que todos los componentes del sistema pueden disponerse sobre o dentro de la lámina en la operación.

La disposición y el estado físico de los componentes del sistema en relación con el material de sustentación se tratará más adelante y se mostrarán las disposiciones particulares en los dibujos.

Las cantidades correspondientes de los diversos componentes variará principalmente según la naturaleza de los materiales y la estructura del material que los recibe. Las cantidades que pudiéramos llamar apropiadas comprenden, en el caso de material cromogénico, de 13 a 34 grados por resma (en esta Memoria una resma significa quiniestas laminas de papel de 63 por 96 centímetros, donde la cantidad preferida es de 22 grados por resma, en el caso del solvente, de 453 a 1360 grados por resma, y en el caso del polímero, de 226 a 1360 grados por resma.

En todos los casos, el límite superior, es, primordialmente, cuestión de consideración económica.

Con el fin de que la invención se comprenda mejor a con-

316767



tinuación se describe una realización de la misma, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos anexos, en los que :

La figura 1, es una representación muy esquemática de una transferencia o sistema "combinado "

270 La figura 1a, es una sección transversal muy esquemática de una parte del sistema de transferencia, sometido al apoyo, de un estilete.

La figura 2, es una representación en una serie de secciones muy esquemáticas en una lámina suelta (cortes V-XIII)
275 o una "combinación " de dos láminas de papel (cortes I-IV; XIV y XV) que muestran la disposición física de los diversos componentes.

La figura 3, es la clave de las leyendas de los diversos símbolos utilizados en la Figura 1 a 2 para representar los
280 componentes marcadores, De acuerdo con esta clave, "A" representa las partículas de material sólido cromogénico; "B" las partículas de material polimérico "C" el solvente líquido aislado "D" el material cromogénico disuelto en el solvente líquido aislado "E" el material polimérico disuelto en el
285 solvente líquido aislado "F" representa el papel y "G" un



revestimiento polimérico continuo.

La figura 1, muestra un grupo de dos láminas en perspectiva en el que la cara inferior de la lámina de encima 10
290 vá provista en su superficie, o cerca de ella, de una profusión de diminutas microcápsulas rompibles por presión, cada una de las cuales contiene una gotita líquida.

Al romperse las cápsulas las gotitas sueltas marcan sobre esta superficie la configuración de los trazos ejercidos por presión en la superficie de la lámina superior, como se
295 muestra en la figura 1a. El líquido de las gotitas desprendidas es transferido a la parte superior de la lámina u hoja de abajo 11, la cual se halla provista de un material co-reactivo con el líquido recibido, para producir una marca distintivamente coloreada que corresponde a la configuración citada .
300

En el dibujo, la cara de la hoja inferior está marcada con simbolos (vease la clave de las leyendas, Figura 3),
indicativos del material de película reactivo polimérico, un tipo novolaca de material de poliméros fenólicos que tienen un grupo OH que reacciona ante el ácido, por ejemplo,
305

316761



y las cápsulas de la parte posterior de la hoja superior
están marcadas con símbolos que indican una disolución lí-
quida de material colorante, CVL o MGL, por ejemplo. Sin em-
bargo, si se desea, las cápsulas pueden contener el material
310 polimérico en disolución líquida y la parte o cara superior
de la hoja inferior puede ir provista de material en forma
de partículas.

En la figura 2, cortes x I a XV, se muestra cierto núme-
ro representativo de disposiciones estructurales de los diver-
315 sos componentes con respecto al material de soporte .

Según se ha hecho observar generalmente más arriba, estas
cápsulas pueden aplicarse a una lámina desde una mezcla acu-
sa en que fueron hechas, con cierta cantidad de material de
vehículo acuoso añadida o retirada para dar a la mezcla solu-
320 ble la debida consistencia de revestimiento. La mezcla soluble
puede recibir material aglutinante, si así se considera nece-
sario. El papel cubierto de cápsulas de tamaño microscópico y
que contiene el líquido de cálculo, así como el procedimiento
para elaborarlas, es conocido en el arte de la fabricación
325 de papel.

316781



En caso de que los componentes marcadores estén interdispersos en una sola lámina (llamada lámina independiente) han resultado ser de mucha utilidad las siguientes técnicas o procedimientos:

330

En la figura 2, cortes Vb a Vd. donde el solvente líquido o uno o más componente marcadores están dispuestos en la superficie del elemento de soporte, y donde los restantes componentes del sistema están dispuestos dentro del elemento, esta estructura puede lograrse agregando a las materias primas o mezclas de los diversos constituyentes del papel el componente que se vá a interdispersar en la lámina de soporte haciendo pasar las materias primas por la cinta sin fin de tela metálica de la máquina de fabricar papel; Una vez que se ha secado la lámina formada, puede aplicarse en ella el

335

revestimiento de los restantes componentes necesarios. En la

340

figura 2, cortes VII, IX, y XIII, los diversos componentes se extienden singular o simultáneamente en el elemento de soporte . En la figura 2, cortes VIII, X, XI, XV , los diversos componentes se interdispersan dentro de la lámina de acuerdo con la técnica indicada antes para las cortes Vb a Vd.

345

316761



La mezcla soluble de las cápsulas puede aplicarse a un
rollo de papel continuo "humedo " tal y como existe en la
rejilla de las máquinas Fourdrinier para la fabricación de
papel, para que penetre en el papel continuo en profundidad
350 según que el papel este exento de pasta y de contenido de
agua en el punto de aplicación.

Las cápsulas pueden colocarse directamente en la pasta
de papel antes de aplicarse a la rejilla de la máquina y,
así, aparecer en todo el espesor de una hoja (véase la Fig.
355 2, cortes VIII, X, XI, XII y XV) .

Como el contenido líquido de estas cápsulas de los
cortes VIII y XI, por ejemplo, tiene que establecer contacto
don el componente polimérico seco del ejemplar de este tipo,
la cantidad de cápsulas, la cantidad de líquido retenido y la
360 disponibilidad del líquido en establecer contacto con las par-
ticulas secas son detalles que tienen que adaptarse y prepara-
rarse según los niveles de fabricación y rendimiento que se
deseen. Debe observarse el mismo criterio donde sea que se
coloque el líquido y contenga lo que contenga.

365 En tanto que es esencial la presencia de gotitas de líqui-

316761



do aislado, estas gotitas no necesitan estar forzosamen-
te encapsuladas, pues también pueden retenerse como una fa-
se de gotitas de emulsión discontinuas, en una película con-
tínua de material rompible por presión. Esta retención de
370 las gotitas que luego se sueltan mediante presiones de im-
presión o de escritura, es un recurso conocido y, dicha
película se hace dispersando gotitas de aceite en una diso-
lución de material de película polimérica que se aplica a
una lámina ejemplar y se seca. Siempre que se haga refe-
375 rencia en esta memoria al aislamiento de gotitas líquidas
se incluye esta película continúa como un equivalente com-
pleto de las cápsulas, exceptuando el hecho de que el lí-
quido se retiene más impermeablemente en las cápsulas, y
que pueden tratarse como partículas para su incorporación
380 a las materias primas para la elaboración del papel en la
máquina. De este modo, cuando los cortes de la Figura 2,
muestran círculos como gotitas sobre o dentro de la lámi-
na ello significa no solamente las estructuras de las cáps
ulas, sino películas que retienen una gran cantidad de go-
385 titas para ser desprendidas localmente en una zona sometida



a presión.

El corte Ia, de la figura 2, muestra la relación correspondiente de los componentes marcadores dispuestos en un conjunto de dos láminas, donde la lámina u hoja que recibe las gotitas incorpora partículas sólidas de ambos componentes que, siendo un solubé en el agua, pueden ser agregados a una hoja de papel, tal y como se está haciendo .El solvente aislado se aplica a la cara inferior de la hoja superior como gotitas en cantidad suficiente para que penetren entre las fibras de papel de la hoja inferior, para disolver mutuamente los respectivos componentes colorantes allí dispuestos.

Para efectuar la dispersión de un material polimérico o en partículas insolubles en el agua, se introduce una disolución del mismo mezclada con un solvente evaporable, en una cantidad de agua igual a dos veces la cantidad de material polimérico y se agita todo mientras el solvente evaporable se sopla con un chorro de agua. De esta forma, queda una mezcla de dispersión coloidal acuosa del material polimérico, que puede aplicarse al papel para que deje un re-

316761



siduo superficial, o también la mezcla acuosa pueda apli-
carse al papel en la sección de prensado a su tamaño de la
máquina para fabricar papel, mediante rodillo. En otro pro-
cedimiento para formar láminas sensibilizadas a los polí-
410 meros, el polímero insoluble en el agua se tritura al ta-
maño de partícula que se desee en un molino de bolas con
agua, preferentemente un agente dispersante, como puede
ser una pequeña cantidad de silicato sólido. Caso de moler-
se un material aglutinante de propiedades hidrofílicas con
415 el material fenólico, dicho aglutinante puede actuar como dis-
persante . Si se desea, puede añadirse una cantidad de ma-
terial aglutinante de hasta un 40% en peso de la cantidad
empleada de material polimérico a la mezcla de materiales
tritурados en el molino de bolas; estos materiales agluti-
420 nantes son de la clase de revestimiento para papel que com-
prende goma arábica, caséina , hidroxietilcelulosa y látex
(como puede ser un copolímero de estireno-butadieno). Si se
desea, pueden añadirse absorbentes de aceite en forma de
tierra de batán a las partículas del material polimérico,
425 para contribuir a retener, in situ, las gotitas líquidas

316761



que se le van a transferir en forma de trazos representa-
tivos , con el fin de evitar "corrimiento " de la impresi3n.

430 Otra forma de aplicar el material cromogénico o polime-
rico unitariamente a una sola lámina de papel es sumergirla
en una disoluci3n al 1% al 10% del material en un solvente
evaporable. Evidentemente, esto debe hacerse s3lo para cada re
reactivo, porque si estuviere presente el otro material reac
tivo, podra producirse una coloraci3n prematura sobre la
superficie de la lámina . Una lámina secada con un componen-
435 te puede entonces revestirse con una disoluci3n del otro com-
ponente cuyo solvente es un nosolvente para el componente
ya suministrado.

El material polimérico puede disolverse en vehículos
de composici3n de tintas para formar una "tinta " de impre-
440 si3n de tipo incoloro y, de este modo, puede utilizarse para
marcar en un grupo de láminas de calco propuesta, sensibi-
lizadas para marcar en colores producidos por reacci3n en
aquellas zonas mediante la aplicaci3n de una disoluci3n del
material cromogénico.

445 En el caso de un polímero fen3lico, puede elaborarse

316781



tinta de impresión hasta un 75% en peso del material polimérico -fenólico en un solvente de petróleo a una viscosidad apropiada para fines de marcación .

450 En todas los cortes, que en sí constituyen ejemplos específicos de fabricación sin nrobrar reactivos específicos de color, debe entenderse que cuanto se muestra lo está en forma exagerada, pues los materiales de calidad, en su forma fabricada, se distinguen difícilmente del material corriente de papel revestido, siendo la coloración normal la del material de láminas corriente y siendo los materiales sensibilizadoses en cuanto al tamaño de partículas, cuando entran 455 estas, lo bastante pequeños para escapar a la observación, pero estando lo suficientemente aproximados entre sí para permitir una buena superficie de grabación o superficie de fondo a través de la cual puede verse la calidad .Las cantidades correspondientes de componentes utilizables son 460 las cantidades más convenientes y económicas en consonancia con la visibilidad adecuada de los trazos hechos. El resultado de los trazos producidos depende, entre otras 465 cosas, del tamaño de partículas, distribución y cantidad

316761



de partículas, salida del solvente líquido, eficacia de la reacción química y otros factores, todo lo cual son cosas que pueden solucionarse empíricamente por una persona experta en la profesión .

470 La disposición de los componentes de materiales de un grupo de láminas múltiples que requiere que uno o más componentes se encuentren en el dorso de una lámina superpuesta tal y como se muestra en la figura 2, cortes I a IV, si el material co-reactivo se aplicara por el contrario, a la

475 superficie del dorso sin revestir de la lámina interior, podría servir como media de una pila de tres o más láminas para proporcionar otro calco de trazos presionados. De este modo, si en la figura 2, corte I, la lámina inferior estuviere cubierta en su superficie posterior con cápsulas

480 dotadas de solvente, podría transferirse el solvente desprendido para actuar con la superficie superior de una segunda lámina inferior, y así sucesivamente. A este respecto la acción entre el dorso de la lámina media y el material sensibilizador de la segunda lámina inferior puede ser de

485 diferente reacción a causa de una diferencia hecha inten-



cionadamente en la selección de los materiales componentes,
o de una diferencia intencionada en la disposición física
de los componentes entre el dorso de la segunda lámina y
el anverso de la tercera, según las diversas variantes de la
490 invención mostradas en los dibujos y explicadas en la
Memoria .

Ejemplo I:

Este ejemplo corresponde a la forma de la invención deno-
minada sistema de "transferencia " o "combinado ", donde un
495 material cromogénico básico se disuelve en un solvente, in-
troduciéndose dicho solvente y material cromogénico disuel-
to en microcápsulas y disponiéndose en una lámina soporte
y donde un material polimérico ácido se dispone en una
segunda lámina colocada en yuxtaposición contigua a la
500 lámina que sirve de sustentación a las cápsulas .

La lámina que contiene el material cromogénico se pre-
para de la siguiente manera:

En un aparato mezclador Waring se colocan 53 gramos de una
disolución al 1%, por peso, de copolímero de anhídrido malei-
505 co de polivinilmetileter en agua, 30 gramos de agua y 113,7

316761



510

gramos de una disolución de gelatina acuosa al 11% .Funcionando el aparato mezclador despacio, se añaden 200 gramos de una disolución al 3% en peso de CVI en una parte en peso de difenil clorado (Aroclor 1242) y dos partes en peso de disolvente de petroleo con una escala de ebullición de 199 a 258 ° C (Dispersión Shell) para formar una fase interna, y se mantiene funcionando el aparato mezclador hasta que el tamaño de partículas de la fase interna dispersa sea de unos 5 micrones o menos.

515

Se añaden lentamente 75,8 gramos de una disolución de goma arábiga acuosa al 11% con agitación, a la emulsión de la disolución de gelatina de fase interna.Después de agitar totalmente el contenido del aparato mezclador se le pasa a un recipiente y se diluye mediante la adición

520

de 600 gramos de agua a una temperatura de 55 grados centigrados. El pH se ajusta luego a aproximadamente 9,0 mediante la adición de hidróxido sódico . El pH se hace descender a una proporción de 0,1 pH unitario por minuto mediante la adición de ácido acetico acuosa al 14% hasta

525

alcanzar un pH de 4,6, para hacer, así que se separe y de-

316761



posite una pared líquida colmada sobre la fase interna dispersa.

Una vez terminada la operación de encapsulado, el sistema se lleva a 10 ° C. para enfriar las paredes colmadas, se añaden 6,5 mililitros de una disolución de glutaraldehído al 25% y se agita durante noventa minutos. Las cápsulas así producidas se revisten luego sobre la lámina soporte (Lámina de transferencia) para crear un revestimiento desecado de 1814 gramos por resma de 500 láminas de 63 x 96 centímetros, La lámina que tiene el material polimérico se prepara de la siguiente manera:

Se añaden 170 gramos (1 mol = molecula -gramo) de parafenilfenol, 65 gramos de formaldehído acuoso al 37%, 10 centímetros cúbicos de ácido hidroclicorido concentrado (37%) 1 gramos de bihidrato de ácido oxálico y 40 centímetros cúbicos de agua a una cubeta de resina y se asciende al punto de ebullición del agua durante ocho a doce horas, después de la cual la masa de reacción se deja enfriar, y la ppa de agua se trasvasa . La masa resinosa se destila luego bajo la presión reducida (aspirador de banco) hasta

316761

24 AGO 1951



que la temperatura del vaso llega a los 120 - 130 ° C.

Después de la destilación por vacío, la masa resinosa se vierte en una bandeja de acero inoxidable y se deja enfriar allí . Una segunda lámina de soporte (lámina receptora)
550 se impregna con el polímero mediante inmersión en una disolución de xileno al 4% de la resina y se seca.

Al llevar la superficie revestidas de las cápsulas de la láminas de soporte reunidas contiguas con la hoja impregnada de polímero y al aplicar un pase de presión
555 a la cara sin revestir de la lámina que contiene las microcápsulas se produce una marca de color azul vivo en la lámina soporte que lleva el polímero .

EJEMPLO la :

A diferencia del ejemplo I, el presente ilustra la
560 invención cuando el polímero se halla en la lámina receptora en forma de partículas y como revestimiento sobre la superficie de la lámina soporte, opuestamente a la impregnación, resultante de la fase de inmersión explicada en el ejemplo I, La preparación de las microcápsulas, la disolu-
565 ción del material cromogénico y el revestimiento de las

316761

24



cápsulas en la lámina de transferencia se hacen como en el ejemplo I, igualmente lo es la preparación del polímero. La lámina receptora se reviste con el material polimérico de la siguiente manera:

570

Se mezclan en un molino de bolas 5 gramos del polímero del ejemplo I, 1,5 gramos de goma arábiga y 43,5 gramos de agua durante unas ochenta horas aproximadamente, hasta reducir todo al tamaño de partículas de por bajo de cinco micrones . La dispersión acuosa resultante se reviste

575

entonces sobre una cara de la lámina receptora. Al contacto de las superficies de las láminas como en el ejemplo I, y a la aplicación de la correspondiente presión, se produce una marca de color azul vivo en la lámina receptora .

EJEMPLO 1b:

580

En este ejemplo la invención utiliza el material polimérico en forma de partículas en la lámina soporte, pero está distribuido esencialmente de forma uniforme por todo el cuerpo de la lámina .

585

La preparación de las microcápsulas, la disolución del material cromogénico y el revestimiento sobre la lá-



mina de transferencia, todo ello se lleva a cabo como en el ejemplo I anterior; también la preparación del polímero es la misma. El polímero se incorpora a la lámina receptora de la siguiente manera:

590 La dispersión del ejemplo Ia, después de habersele añadido una cantidad suficiente de una dispersión de pasta de papel para producir una proporción de pasta sólidos poliméricos de cinco a uno, y después de haber sido diluida en un contenido de sólidos final del 0,5 %, se hace pasar
595 posteriormente por una cinta sin fin de tela metálica Fountrinier con objeto de formar una lámina, la lámina así formada se pone en contacto con el lado o cara de la lámina revestida de microcápsulas, y, a la aplicación de presión, se forman una marca azul en la lámina que lleva el polí-
600 ro .

EJEMPLO II :

El siguiente ejemplo ilustra la invención, cuando el polímero es el producto de condensación de p-cicloexil-fenol-formaldehído.

605 CVL es el material promogénico utilizado; la preparación

316761



de la disolución de CVL y su microencapsulado son como en el Ejemplo I, igualmente, la lámina de soporte se reviste con las microcápsulas del ejemplo I.

El polímero se prepara como sigue:

610 Se añaden 176 gramos de fenol-p-ciclohexílico, 65 gramos de una disolución acuosa al 37% de formaldehído, 10 centímetros cúbicos de ácido hidroclopórico concentrado (37%) y 40 centímetros cúbicos de agua a un vaso de resina y se asciende al punto de ebullición del agua durante ocho a
615 doce horas, después de las cuales se deja enfriar la masa de reacción y se tranvasa la capa de agua: La masa resinosa se destila después bajo presión reducida (aspirador de banco) hasta que la temperatura del vaso llegue a los 120 - 130 ° C. Después de la destilación en vacío, la masa resinosa se vierte en una bandeja de acero inoxidable
620 y se deja enfriar.

La lámina receptora se somete al tratamiento indicado en el Ejemplo I, con una disolución de dicho polímero y, después de poner las superficies de las láminas soporte
625 en yuxtaposición contigua y de aplicar presión sobre ellas,



se forma una marca azul en la lámina portadora del polí-
ro.

EJEMPLO II a:

630 La lámina de transferencia se prepara como en el ejemplo
I, .

El polímero utilizado es el producto de condensación
del fenol-formaldehído p-terciario-amílico. Dicho polí-
mero se prepara de acuerdo con el procedimiento indicado
en el ejemplo II, utilizando un mol del compuesto de fenol
635 p-terciario-amílico a 0.8 mol de formaldehído.

La lámina receptora ss prepara de acuerdo con el proce-
dimiento descrito en el ejemplo I, utilizando el polímero
de fenol-formaldehído de este ejemplo . La aplicación de
presión a la cara sin tratar de la lámina de transferencia
640 produce una marca azul en la receptora .

EJEMPLO IIb:

La lámina de transferencia se prepara como en el Ejemplo
I, .

645 El polímero utilizado es el producto de condensación p-no-
nil-fenol-formaldehído. Dicho polímero se prepara de acuerdo

316761



con el procedimiento indicado en el Ejemplo II, utilizando un mol del compuesto p-nonil-fenol-0.8 mol de formaldehído.

650 La lámina receptora se prepara como en el Ejemplo I, utilizando el polímero p-nonil, fenol, formaldehído. La aplicación de presión como en el ejemplo IIa, produce una marca azul en la lámina receptora.

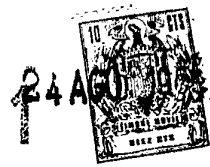
EJEMPLO III :

655 Este ejemplo ilustra la invención cuando se utiliza un producto de condensación de polímero de fenol-acetileno .

CVL. es el material cromogénico utilizado.

660 La preparación de la disolución CVL, y su microencapsulado son como en el ejemplo I, igualmente, la lámina de transferencia portadora de dichas microcápsulas se prepara de acuerdo con el ejemplo I, .

665 El fenol utilizado para la preparación de la resina de fenol-acetileno es un fenol para-terciario -butílico, y la preparación de la resina se efectua de acuerdo con el procedimiento indicado en la página 73 de la publicación



"Química Industrial y Tecnológica " volumen 41. 1949,
donde se muestra el fenol en reacción con acetileno a
temperatura elevada y alta presión.

670 Se prepara una disolución al 4% de la resina de fenol-
acetileno para-terciario-butílico, en benceno y se impreg-
na con ella una lámina receptora, mediante inmersión en
la disolución. A la aplicación de presión sobre las láminas
de soporte mantenidas en contacto , se forma en una marca
azul en la lámina portadora del polímero .

675 EJEMPLO IIIa :

Como variante del procedimiento de impregnación del
Ejemplo III, se reviste una lámina soporte, por una cara,
con una dispersión acuosa de dicha resina de fenol-aceti-
leno para-terciario - butílico. La dispersión se prepara
680 como sigue :

Se mezclan 20 gramos de resina, 3,5 gramos de goma
arábica y 50 gramos de agua en un molino de bolas durante
ochenta y cuatro horas y se aplica una capa de la disper-
sión sobre una lámina y se deja secar . La lámina reve-
685 tida con el polímero, a su contacto con las transferen-

316761



cia que lleva el material cromogénico encapsulado produce una marca de color al aplicarse de la presión marcadora sobre la lámina de transferencia .

En los ejemplos IV a VIII que siguen, se utiliza
690 diferente material cromogénico conjuntamente con el polí-
mero de fenolformaldehído p-fenilico . En todos los ca-
sos, el polímero y la lámina receptora se preparan de acuer-
do con el procedimiento del ejemplo I,

EJEMPLO IV

695 8'-metoxi BIPS es el material cromogénico y se hace la
disolución disolviendo 4 gramos del compuesto BIPS en 100
centímetros cúbicos de difenil clorado (Aroclor 1242)

En un aparato mezclador Waring se colocan 80 centi-
metros cúbicos de la disolución BIPS antes indicada, 80
700 centímetros cúbicos de una disolución de gelatina acuosa
al 11% y 80 centímetros cúbicos de una disolución de goma
arábiga al 11% el pH se ajusta a 6,5 y se hace funcional
el aparato mezclador hasta que el tamaño de gota de fase
interna de BIPS sea de 5 micrones o menos para, con ella,
705 emulsionar la disolución de BIPS en las disoluciones de



gelatina -goma arábica.

710 La emulsión se traslada a un vaso de boca ancha y, agitando constantemente, se diluye mediante la adición de agua para formar un litro. El pH de la masa se hace bajar entonces lentamente por la adición de ácido acético en una 10% hasta que la prueba visual de turbiedad indique que la mezcla es total .

715 La masa se enfria entonces a 10 ° C y se deja reposar durante una hora a esta temperatura . Luego se añaden 5 centímetros cúbicos de una disolución de glutaldehído al 25 % y toda la masa se agita durante la noche antes de utilizarla .

720 Las cápsulas así producidas se revisten luego sobre una lámina de transferencia, de acuerdo con la técnica del ejemplo I. Al aplicar presión sobre las láminas de transferencias y receptoras dispuestas contiguas, se produce una marca de color castaño .

EJEMPLO V :

725 Todos los componentes son los mismos utilizados en el ejemplo IV, excepto el material cromogénico que es auramina de

316761



730 N-benzoil, el cual material se disuelve en una proporción de 2:1 por volumen de difenil clorado (aroclor 1242) y un destilado de petroleo, a escala de ebullición de 158º a 181 º C., para proporcionar una disolución de auramina de N+ benzoil al 1% . El sistema de marcación contiene auramina de N-benzoil como material cromogénico y dá una marca verde azulada al aplicar presión.

EJEMPLO VI :

735 Todos los materiales y procedimientos son los del ejemplo IV, exceptuando el material cromogénico que es p-difenil aminostirilquinilina. Dos gramos del material cromogénico se disuelven en una cantidad suficiente de partes iguales en volumen de difenil clorado y de un destilado de petroleo (escala de ebullición de 158 a 181 º C) para producir una disolución al 2% Una pila de láminas que utiliza 740 ce el material cromogénico de este ejemplo produce una marca rojo-castaño al aplicar presión en la forma normal.

EJEMPLO VII:

745 Todos los materiales y procedimientos son los del Ejemplo IV exceptuando el material cromogénico que es una diso -

316761



750 lución al 3% en peso de N-(2,5 dicloro fenil) leucauramina
en una mezcla de difenil clorado en destilado de petróleo
en una proporción de 2:1 en peso (escala de ebullición de
196 ° a 258 °C) Nuevamente, el material de marcación que
contenga el material cromogénico indicado produce una mar-
ca azul al aplicar presión en la forma usual.

EJEMPLO VIII:

755 Los materiales y procedimientos de este Ejemplã son los
del Ejemplo IV. exceptuando el material cromogénico que
es un 3% de hidrol de Michler en una mezcla de difenil
clorado y destilado de petróleo en una proporción de 2:1
en peso (escala de ebullición de 196 ° a 258 C).

EJEMPLO IX :

760 Cinco gramos de copolímero de anhídrido maléico de eti-
lano Hidrolizado parcialmente, 1,5 gramos de celulosa etí-
liã, con un contenido etoxílico de un 14,1% y 44,25 gra-
mos de tetracloruro de carbono se mezclan para dar una dis-
persión del copolímero en el tetracloruro de carbono.El
765 copolímero de anhídrido maléico de estireno, el copolíme-
ro de anhídrido maléico de vinilmetileter y el polimetile-



no carboxídico son útiles sucedáneos para el copolímero de anhídrido maleico - etileno, pero no son tan reactivos.

770 La dispersión se aplica en forma de revestimiento a la superficie de una lámina soporte (lámina receptora). El material de marcación que comprenda dicha lámina receptora y una de transferencia revestida con microcápsula de auramina de benzoil, proporciona una marca verde azulada al aplicarle presión.

EJEMPLO X :

775 El material de marcación que comprenda la lámina receptora del ejemplo IX y una lámina de transferencia que lleve microcápsulas de N-(2,5 diclorofenil) leucauramina, proporciona una marca azul al aplicarle presión:

EJEMPLO XI :

780 El material de marcación que comprenda la lámina receptora del Ejemplo IX y una de transferencia que lleve microcápsulas de CVL proporciona una marca azul al aplicarle presión.

EJEMPLO XII:

785 El material de marcación que comprenda la lámina recep-

316761



tora del Ejemplo IX y una hoja de transferencia que lleve microcápsulas de hidrol de Michler, proporciona una marca azul al aplicarle presión,

EJEMPLO XIII:

790 En este ejemplo se describe una lámina independiente, como se muestr en la figura 2, corte Va, donde los diversos componentes están dispuestos sobre la superficie de la lámina soporte. El material cromogénico es un 3% de UVL en difenil clorado (Aroclor 1221) para proporcionar una diso-
795 lución cromogénica. Esta disolución se encapsula de acuerdo con la técnica descrita en el ejemplo IV. El material polimérico es formaldehido, de prafenifenol.

 El polímero se forma en una dispersión de acuerdo con el ejemplo I, .

800 Las dispersiones de las cápsulas y del polímero como mezcla se aplican luego en forma de fevestimiento a una lámina soporte y se seca .

 Al aplicar presión a la lámina soporte, se produce una marca en la superficie revestida de acuerdo con la configuración de la presión .
805



EJEMPLO XIV :

En este ejemplo se muestra una estructura en la que se interdispersa uno o más componentes del sistema por todo el elemento de soporte y los restantes elementos se aplican como revestimiento en la superficie descrita en los cortes VB y Vc y Vd de la figura 2.

Si el material cromogénico se encuentra en el cuerpo de la lámina, se aplica como parte de la mezcla acuosa de fibras a la cinta sin fin de tela metálica Fourdrinier, y se hace uso del mismo procedimiento para introducir el material polimérico en el cuerpo de la lámina. Se utiliza CVL como material cromogénico y el producto de condensación de formaldehído de parafenilfenol se utiliza como polímero ácido. Las capas superiores se aplican de dispersiones acuosas de las partículas o cápsulas de la forma normal.

El solvente es difenil clorado (Aroclor 1242). Al aplicar presión sobre la lámina soporte, se produce una marca de acuerdo con la configuración o tipo de presión.

EJEMPLO XV :

Este ejemplo muestra una estructura en la que los diver

316761



830 sos componentes del sistema están interdispersos en el interior de la lámina soporte (figura 2 cortes X; XI y XII) .

835 El material cromogénico es CVL; el solvente es difenil clorado (Aroclor 1221) y el material polimérico es un producto de condensación de formaldehido de parafenilfenol . El material polimérico se introduce en cápsulas de acuerdo con el procedimiento señalado en el ejemplo IV, . Al aplicar presión sobre la lámina terminada se produce una marca de acuerdo con el tipo de presión .

 Los diversos componentes estan dispersos en agua y se pasan por la cinta sin fin de tela metálica Fourdrinier con las materias primas .

EJEMPLO XVI:

840 Este ejemplo se refiere a una lámina independiente donde los diversos componentes del sistema se aplican al elemento de soporte y , además los diversos componentes se distribuyen dentro de una película continua del material polimérico, como se vé en la figura 2, corte VII .El material cromogénico es CVL, que se disuelve en difenil

845



clorado (Aroclor 1221) y se introduce en cápsulas de acuerdo con el ejemplo I, con la excepción de que las cápsulas se secan por pulverización para desprender polvo . El material polimérico es un producto de condensación de formaldehído de parafenilfenol . Se prepara una disolución de xileno del material polimérico y el producto capsular en polvo seco se extiende en ella. La dispersión se aplica entonces como revestimiento sobre la lámina soporte y se seca . Al aplicar presión a la lámina revestida, se produce una marca de acuerdo con el tipo de presión .

El material polimérico elegido puede tener propiedades formadoras de película, con el logro consiguiente de una alta formación de marcas que acompañan al uso de una película continua .

Generalmente el material polimérico en los puntos de marca estará presente como una película subsiguiente a la producción de la reacción formadora de las marcas. La presencia del polímero en forma de película proporciona varias ventajas; a saber: la zona de calco tiene una película protectora que la rodea, lo que disminuye esencialmente la

316761



eliminación de la marca por la acción abrasiva. Además en caso del material preferido esto es, los polímeros fenólicos, la insolubilidad en el agua del polímero impide la decoloración por efecto de la humedad atmosférica .

870

Cuando el material polimérico se dispone originalmente en la lámina de soporte como una película continua, se proporciona una gran superficie de material reactivo en una forma que es fácilmente soluble. Además, la presencia del polímero en forma de película proporciona mayor facilidad

875

de adaptabilidad a los actuales aparatos de aplicación, como por ejemplo, un aplicador de tinta de imprimir. Finalmente, en comparación con los sistemas anteriores el polímero, a causa de su gran afinidad con el sustrato, reduce esencialmente el llamado "problema de elección con revesti-

880

mientos de materiales particulados como es la atapulgita".

En algunos casos, quizás sea deseable tener el material cromogénico en forma de una mezcla de compuestos que producen diferentes tonalidades al reaccionar con el material polimérico, mezclándose dichas tonalidades para pro-

885

ducir un efecto visual compuesto . Por ejemplo, una mezcla



de un compuesto que produzca un color azul y otra que produzca un color rojo se combinaría visualmente en un color púrpura oscuro que se aproximaría al negro.

Quizá sea también deseable mezclar componentes poliméricos por razones económicas o características de reacción .
890 De este modo, puede utilizarse una mezcla de los polímeros fenólicos especificados, con uno o mas materiales cromogénicos, para producir el resultado final apetecido.

La invención descrita no se limita al uso de parejas sencillas de compuestos reactivos, o incluso con respecto a sistemas de láminas sencillas o dobles, y que una lámina puede presentar marcados en ella trazos de un color y la siguiente lámina subyacente puede producir las mismas configuraciones en un mismo color o en otro u otros diferentes.
895

N O T A

900 La Patente de Invención que por veinte años se solicita para España y sus posesiones deberá recaer sobre las siguientes :

REIVINDICACIONES

1ª.- MEJORAS EN LA PREPARACION DE UN MATERIAL CON CALIDAD DE REGISTRO, PIEZO-SENSIBLE, PARA PAPELES ESPECIALES, que se
905 caracteriza porque en forma de lámina soportan componentes

31676



910 reactivos colorantes utilizando, al menos, un material cromogénico; al menos una sustancia o material polimérico, y un solvente líquido, desprendible mediante presión, para los componentes formadores de color, dispuesto ello en forma que al liberarse el solvente líquido los componentes formadores de color resulten en contacto de reacción en el solvente desprendido para producir marcaciones coloreadas en la citada lámina .

915 2ª.-MEJORAS EN LA PREPARACION DE UN MATERIAL CON CALIDAD DE REGISTRO, PIEZO-SENSIBLE, PARA PAPELES ESPECIALES,

de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizada por la utilización de un material cromogénico que es básico y un material polimérico que es ácido.

920 3ª.-MEJORAS EN LA PREPARACION DE UN MATERIAL CON CALIDAD DE REGISTRO, PIEZO-SENSIBLE PARA PAPELES ESPECIALES, de

925 acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizada porque el citado material cromogénico se selecciona de lactona violeta cristalizada, auramina de N-benzoil, 8'-metoxi benzoindolino- espiro-piran y N-(2,5 - diclorofenil) y el material polimérico es un polímero fenólico .

31676 12



4ª.-MEJORAS EN LA PREPARACION DE UN MATERIAL CON CA-

LIDAD DE REGISTRO, PIEZO-SENSIBLE, PARA PAPELES ESPECIALES

930 de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizada por utilizar como material cromogénico la lactona violeta cristalizada y como material polimérico p-fenil- fenol formaldehido.

5ª.-MEJORAS EN LA PREPARACION DE UN MATERIAL CON CA

LIDAD DE REGISTRO, PIEZO-SENSIBLE PARA PAPELES ESPECIALES,

935 de acuerdo con cualquiera de la reivindicaciones primera a cuarta, caracterizada porque los componentes formadores de color y el solvente líquido de los mismos se hallan sobre o dentro de una sola lámina de papel soporte.

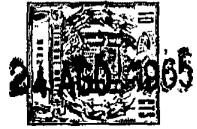
6ª.-MEJORAS EN LA PREPARACION DE UN MATERIAL CON CA-

LIDAD DE REGISTRO, PIEZO-SENSIBLE, PARA PAPELES ESPECIALES

940 de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª caracterizada porque al menos uno de los elementos formadores de color y su solvente líquido se hallan sobre o dentro de una lámina de papel soporte que no es la lámina que tiene sobre ella o dentro de ella los restantes elementos del material.

945

7ª.-MEJORAS EN LA PREPARACION DE UN MATERIAL CON CA-



316761

LIDAD DE REGISTRO, PIEZO-SENSIBLE PARA PAPELES ESPECIALES

de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el solvente líquido se halla como núcleo de una pluralidad de microcapsulas x
950 aplicadas como revestimiento sobre la lámina de papel o incorporadas dentro de dicha lámina.

8ª.- MEJORAS EN LA PREPARACION DE UN MATERIAL CON CA

LIDAD DE REGISTRO, PIEZO-SENSIBLE PARA PAPELES ESPECIALES

de acuerdo con la reivindicación 7ª, caracterizadas por-
955 que el solvente líquido contenido en las microcapsulas lleva disuelto en él uno de los componentes formadores de color.

9ª.- MEJORAS EN LA PREPARACION DE UN MATERIAL CON CA

LIDAD DE REGISTRO PIEZO-SENSIBLE PARA PAPELES ESPECIALES

Todo ello según queda descrito y reivindicado en la presente Memoria que consta de cincuenta hojas

316761



foliadas y mecanografiadas por una sola cara, a la que la
ilustran los dibujos que la acompañan.

Madrid, a 24 de Agosto de 1965

CARLOS BALLESTERO
P. P.

316761



FIG. I.

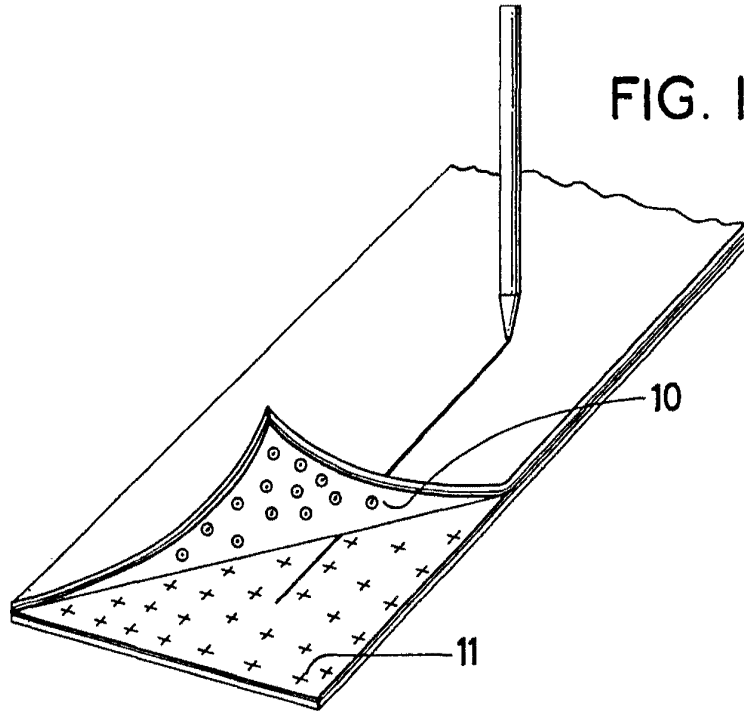
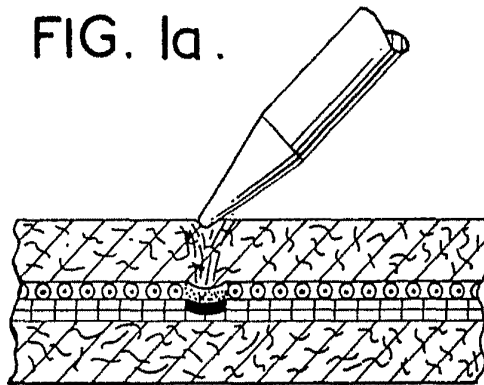


FIG. Ia.



Madrid

24 AGO. 1965

CARLOS BALLESTERO

¹ D.

Escala variable

P. R. CARLOS BALLESTERO

Madrid

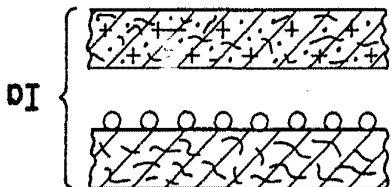
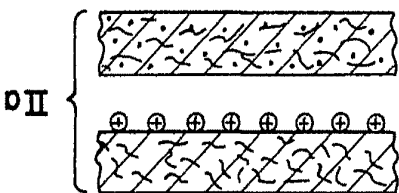
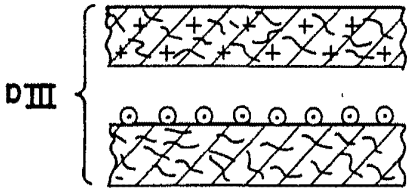
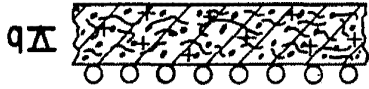
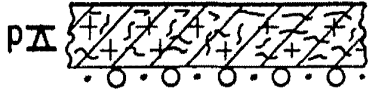
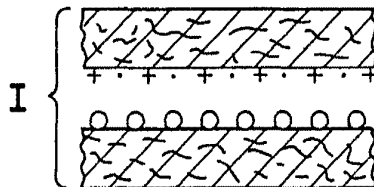
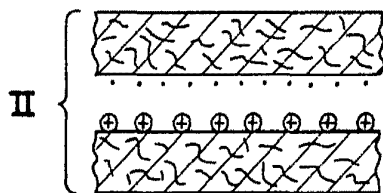
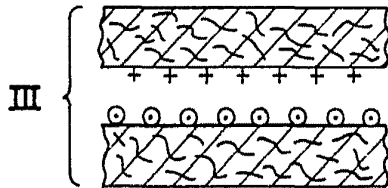
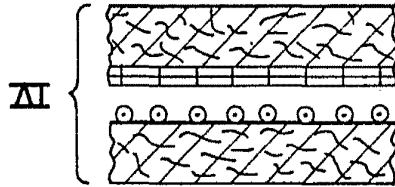
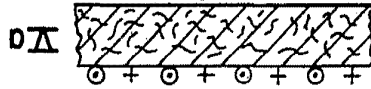
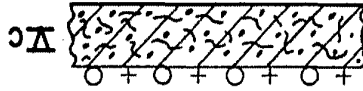
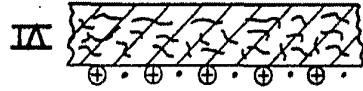


FIG. 2.



3-HOJAS-Hoja 2

316761

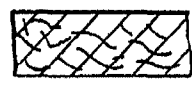
THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY

THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY

Carlos Baileiro
 CARLOS BAILEIRO

24 AGO 1965

Madrid,



G
 F
 E
 D
 C
 B
 A

Escala variable

FIG. 3.

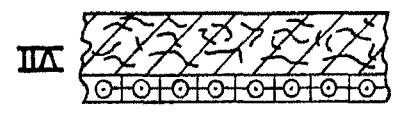
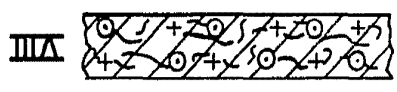
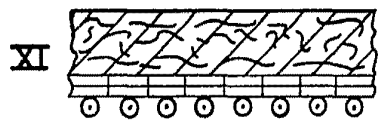
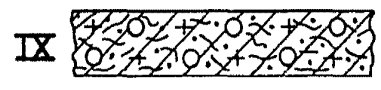
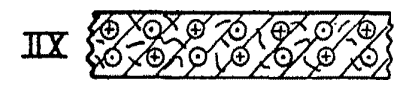
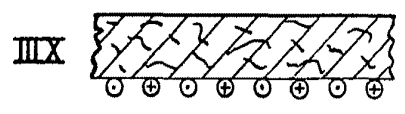
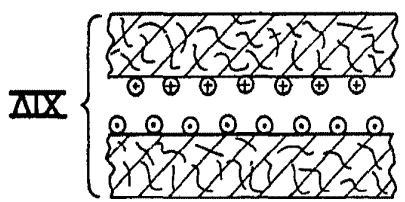
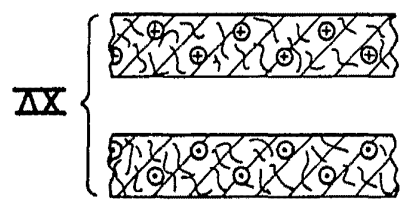


FIG. 2.

316761



3 HOGAS - Hoja 3

THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY