



336601

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE UNA PATENTE DE INTRODUCCION, POR DIEZ AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE D. ALFREDO GARCIA HEREDERO, DE NACIONALIDAD
ESPAÑOLA, RESIDENTE EN NUÑEZ DE BALBOA 71 - MADRID

s o b r e

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MATERIAL DE COPIAS PARA
REPRODUCCION DE ESCRITURAS Y SIGNOS SEMEJANTES"



- El invento se refiere a un material de multicopia sensible a la presión principalmente para escribir o grabar con una película covertora en la que están encerradas gotitas de un líquido marcador oleaginoso que es frágil a la presión que se ejerce al escribir liberando por esto la sustancia líquida para marcar. De acuerdo con el invento se caracteriza el material de escribir porque una superficie del mismo está provista de una capa compuesta de cápsulas formadas por Koacervierung (oleaginoso), que son microscópicas, frágiles a la presión, con un contenido oleaginosos y por una masa hidrófila coloidal donde el aceite encerrado en las cápsulas contiene una materia que al romperse (las cápsulas) produce una coloración con una base que está en contacto con dicha capa. Este invento cuyo principal objeto es la multicopia limpia, perfecta, nítida, se caracteriza porque el reverso del pliego que va encima reacciona a la presión con el anverso del que va a debajo coloreandole según los sistemas que expondremos.
- 5.-
 - 10.-
 - 15.-

En otra realización de la invención, el material de copias se compone de un pliego básico con un recubrimiento formado por una dispersión de pequeñas partículas de un material magnetizable, el cual transmite la presión ejercida sobre el anverso del pliego a una superficie colocada debajo.

Este tipo de pliegos es útil para transmitir puntos magnetizables sobre material apto para escribir en el cual estos puntos por su posición o número representan datos concretos sobre el material apto para escribir.

El pliego transmisor a que se refiere el invento se utiliza como papel carbón, esto es, se coloca con la

30.-



1961 336601

- 5.- cara recubierta hacia abajo sobre el material sobre el que se ha de escribir, p.e. papel y allí donde deben formarse marcas en el papel, se traslada una parte del recubrimiento a consecuencia de la presión ejercida. El material trasladado del recubrimiento tiene en sí la cantidad apropiada del material magnetizable dispersable que puede estar en estado magnetizado o desmagnetizado. Cuando las partículas están magnetizadas en el pliego transmisor, aparecen magnetizadas las partículas en el papel transmitidas ejerciendo presión
- 10.- mediante un lápiz o un tipo, lo que no influye demasiado en la orientación de las partículas que no serán afectadas por la acción magnética total. Para obtener los mejores resultados, los polos de todas las partículas magnetizadas tienen que estar orientados en la misma dirección, al
- 15.- magnetizarse el pliego, paralela a la superficie del pliego y no perpendicular. Esto se puede conseguir fácilmente poniendo unos imanes sobre el anverso o el reverso del pliego.

20.- Se emplea preferentemente papel como base, sobre la cual se extiende el recubrimiento, aún cuando pueden ser usados otros entramados finos, que forman una película o tejido. Por ejemplo, una tela finamente tejida o película de acetato de celulosa en lugar de papel.

EJEMPLO I

- 25.- Lacton cristal violeta en un disolvente no volátil por ejemplo difenil clorado en una película frágil a la presión -gelatina- mientras que la cara superior de los pliegos inferiores en donde queda el grabado o escritura contiene una capa de una sustancia absorbente - arcilla acética, atapulgita, etc - integrada en un fijador- almidón-
- 30.- La inscripción realizada sobre el anverso de cada uno de



- los pliegos situados debajo es provocada por la presión ejercida en la sustancia absorbible que contiene gotitas microscópicas en la cara del reverso del pliego superior. Los anversos de tales pliegos son sensibilizados por partículas sólidas de la sustancia absorbente del papel que va encima y se produce una reacción colorante. El reactivo colorante del pliego superior no es preciso que sea uno que reaccione por contacto de absorción con la sustancia sensibilizada del pliego inferior si no que puede ser un colorante disuelto. Por ejemplo Sudan III. Es sabido que hasta ahora las copias de una hoja a otra sin el empleo de un papel de copias, por ejemplo papel carbón, se llevaba a cabo simplemente poniendo en el reverso del pliego una capa de color de papel de copia o equivalente. Un pliego de tal revestimiento ensucia y embadurna tanto el papel que está debajo como las manos del que lo usa. Además, los pliegos así pintados tienen un aspecto oscuro y poco atractivo. Frente a esto el pliego de copia del invento no ensucia y es de un aspecto agradable, porque es blanco por ambos lados y al presionar con un bolígrafo, por ejemplo, se hace la transcripción sobre la superficie receptora sin que el aspecto del reverso del pliego superior se altere. Según esto, se refiere el invento a una hoja de multicopia que colocada sobre una o varias hojas semejantes al escribir sobre ellas a mano o a máquina quedan grabadas todas, más o menos según la presión que se haga, y se caracteriza porque las hojas sobre el anverso contienen una materia absorbente (arcilla acética)(atapulgita, etc) y en la cara inferior una materia - lacton cristal violeta por ejemplo - que produce la coloración en contacto y caliendo con
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-



algún objeto duro, puntante o menos obtuso sobre la hoja que va debajo.

- Aunque nos estamos refiriendo al papel de imprimir corriente hemos de indicar que los reactivos colorantes y la materia absorbente se pueden aplicar a otros materiales, por ejemplo metal, madera, cristal, plástico, etc. Para fabricar las cápsulas se disuelven 20 g. de goma arábica en 160 g. de agua. En esta solución se emulsionan 80 g. de triclorodifenil que contendrá de 3 a 6% en peso de los dos reactivos colorantes 3,3-bis-(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminofenil y azul leucobenzoico (preferentemente a partes iguales). La emulsión se proseguirá por tanto tiempo hasta tanto que el tamaño de las gotitas en el aceite alcance de 2 a 5 micras, luego se disuelven 20 g. de gelatina en 160 g. de agua y se mezclan con la emulsión. Para este fin se emplea preferentemente gelatina de piel de cerdo con un ph 8 y un grado de gelatinización de 275 g. (medidos en el gelatinómetro de Bloom). La mezcla de Kolloidsolen (solución salina coloidal) se hace un 20% en peso de hidróxido de sodio a un ph 6'5. 300 gramos de esta mezcla se diluyen en 700 gramos de agua a 50°C agitando la mezcla. Luego se rebaja la solución diluida con un 10% en peso de ácido acético en agua a un ph de 4'5; lo que hace que se presente la Koacervierung y que el complejo coloidal se deposite alrededor de las gotitas de aceite. Conservando aún la masa a una temperatura de 50°C se le añaden 2'19 g. de una solución acuosa de formaldehído al 37% en peso. Hay que observar que desde el principio de la dilución hasta este momento no han de transcurrir más de 20 minutos.
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-



- en un baño de hielo y agitándola hasta que baje su temperatura hasta 10°C. Ahora se le da el ph 9 con 20% en peso de hidróxido de sodio en agua, y con esto se acelera el endurecimiento de las cápsulas. Esta masa se puede extender sobre
- 5.- papel sin otra alteración de su contenido en agua, aunque su viscosidad puede ser variada a voluntad, añadiendo o quitando, agua. En este estado la masa para hacer las capas es un líquido blanco con la consistencia de nata. Si se observan al microscopio una capade este semilíquido ligeramente
- 10.- dispersado en agua se verá que se compone de cápsulas microscópicas del complejo hidrófilo de masa coloidal y que las cápsulas aisladas tienen un diámetro de algunas micras conteniendo una o varias gotitas de aceite. Si la masa muestra la debida consistencia se llevarán sobre la capa
- 15.- de arcilla (atapulgita) por medio de rodillo, pistola, cepillo etc. hasta recubrir el papel y se deja secar. Esta masa de recubrimiento que se compone de cápsulas microscópicas dispersadas no precisa de ningún otro fijador adicional ya que es viscosa y se adhiere por sí misma a la capa inferior.
- 20.- Dos kilos escasos de esta masa pueden recubrir una resma de papel con un formato de 63'5 por 95'5 cm. En lugar del complejo gelatina o goma arábica, se puede emplear para la elaboración de la película de las cápsulas un coloide aislado. El material aislante que separa las cápsulas del
- 25.- colorante sólido en la fase del recubrimiento es preferentemente una película de polivinilmetileter, y se manipula del modo siguiente:
- Se da una mano de atapulgita sobre el material portador; se da entonces otra mano de una solución de poli-
- 30.- vinilmetileter en agua; se deja que la segunda mano se seque



1967

336601

- con objeto de que forme una película aislante y se aplica inmediatamente como capa coartora un recubrimiento compuesto de las mencionadas cápsulas. La aplicación de la capa de polivinilmetileter aísla a ambos colorantes entre sí a la
- 5.- temperatura ambiente. Si se quiere fabricar la masa con un solo coloide hidrófilo, se ponen 3'75 litros de una emulsión de aceite en agua de 20 partes en peso de triclorodifenil (que contendrá los reactivos colorantes mencionados y cien partes en peso de una solución salina de 10% en peso de la
- 10.- gelatina de piel de cerdo en agua). Se prosigue el proceso de emulsión hasta que el tamaño de las gotitas del aceite alcancen de 2 a 5 micras; la temperatura de esta masa se mantiene a 50°C para impedir la total gelatinización. La Koacervierung se comienza luego adicionándole lenta y uniformemente litro y medio de sulfato sódico de 20% en peso
- 15.- de agua, manteniendo los componentes ahora como antes, una temperatura de 50°C. La distribución uniforme de la solución salina se consigue agitando constantemente. Para que gelatinice se vierte la mezcla calentada a 19°C, agitando en
- 20.- 37'8 litros de una solución, en agua al 7% de sulfato sódico. En este momento ha tenido lugar el encapsulamiento del aceite por medio de la masa hidrófila coloidal gelatinizada. La masa se puede seguir tratando para el empleo previsto. Se filtra y se lava con agua para eliminar las sales, para
- 25.- lo cual la temperatura ha de permanecer por debajo del punto de fusión de la gelatina. La masa filtrada se endurece mezclando con ella 7'5 litros de formaldehído en agua. La masa endurecida se lava luego para eliminar los restos del formaldehído. El pan filtrado que resulta es llevado al
- 30.- contenido de agua deseado; añadiendo o eliminando por



- secado o centrifugado. Todas las mezclas o masas de recubrimiento que acabamos de describir, aisladas aparecen de color blanco. La principal característica del material del invento para escribir ó imprimir es que la sustancia
- 5.- líquida que produce el color está encerrada en forma de gotitas en cápsulas impermeables al aceite, microscópicas, frágiles a la presión de objetos puntiagudos y duros; pero que no se quiebran ni se agrietan al doblar el material. En otras palabras, las cápsulas solo se rompen o estallan
- 10.- por la fuerza al escribir o imprimir y liberando el aceite reactivo colorante que al hacerlo sobre una superficie tratada o embadurnada con sustancia absorbente atapulgita, arcilla acética, queda esta grabada como coloración azul o verde indeleble. El aceite empleado para el contenido de
- 15.- las cápsulas no precisa ser necesariamente triclorodifenil si no que se pueden emplear otros aceites que no se mezclen con el agua y que sean neutros: derivados del petróleo (aceite de parafina), aceites vegetales, aceites animales etc. El colorante se disuelve en el aceite, La superficie
- 20.- sensibilizada receptora contiene una materia arcilla acética, por ejemplo, sobre la cual puede ser absorbido el componente activo que lleva el pliego que va superpuesto produciendo grabado o escritura de coloración perfecta e imborrable. Entre las materias absorbentes de mejores resultados de
- 25.- efectividad y economía están= la atapulgita, el silicato de aluminio sódico de zeolita, en las cuales se pueden sustituir los cationes intercambiables de base sódica si se diera el caso por cationes de níquel, cobre, hierro, cinc, mercurio bario, plomo, cadmio y potasio; para producir reacciones
- 30.- colorantes idénticas. En la atapulgita se sustityen los



- caciones intercambiables naturales base, por algunos de los cationes siguientes: hidrógeno, haloysita y silicato de magnesio. Todas estas materias se llevan a la superficie de multioopia utilizando una sustancia de fijación blanca o incolora, por ejemplo almidón, obteniendo una superficie blanca que puede usarse si es una hoja flexible, papel, etc. tanto como pliego superior o inferior, pues admite toda clase de tintas e impresiones. Como consecuencia de lo anterior el material para escribir, imprimir, etc, fabricado con arreglo al invento resulta el más valioso de todos los conocidos por su inalterabilidad para almacenamiento y manipulación.
- 5.-
- 10.-

Las materias reactivo-colorantes preferidas expresadas en los dibujos adjuntos son:

- 15.-
- Figura 1ª. Muestra la estructura química de lacton cristal-violeta que es 3,3-bis-(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftaleido.
- Figura 1ª B. Muestra la estructura química del metilo base que es 3,3-bis-(p-dimetilaminofenil)-metano.
- 20.-
- Figura 2ª. Muestra la estructura química del lacton verde-malaquita que es 3,3-bis-(dimetilamonifenil)-ftaleico.
- Figura 3ª. Muestra la estructura química de lacton tetracoloro-verde-malaquita que es 3,3-bis-(p-dimetilaminofenil)-4,5,6,7-tetracoloroftaleido.
- 25.-
- Figura 4ª. Muestra la estructura química de 3,3-bis-(p-dietilaminofenil)-6-dimetilanoftaleido.
- Figura 5ª. Muestra la estructura química de 2,4-bis-(p-(p-dimetilaminofenilazo)-anilino)-6-oxysym-triazin.
- Figuras 6ª, 7ª y 8ª. Diversos dibujos de varias posiciones del papel copiativo.
- 30.-



336601

EJEMPLO 2.

Un recubrimiento preferente de pequeñas partículas de un material magnetizable del pliego básico formado por una dispersión se compone de los siguientes ingredientes:

- 5.- Petrolatum (punto de fusión entre 52 y 63°C, viscosidad a 27°C entre 2500 y 4500 segundos universales Saybolt en una facultad de corte de 1200 segundos⁻¹; parafina (punto de fusión entre 52 y 55°C, cera de fibras vegetales (punto de fusión alrededor 78°C); cera de abejas amarilla (peso específico de 0'95 a 0'97 a 15'5°, punto de fusión entre 62 y 65°); cera de curycury, punto de fusión de 79 a 84°C y aceite de petróleo que contenga naftene (punto de inflamación 177° mínimo, punto de fluidez -23°, punto de combustión 204° mínimo, viscosidad Saybolt a 38°, de 300 a 325). Estas
- 10.- materias debe ser usadas en las siguientes proporciones de peso:

	Petrolatum	12'0
	Parafina	3'2
	Cera de fibras vegetales	6'7
20.-	Cera de abejas	1'8
	Cera de Curycury	5'3
	Aceite de petróleo	<u>1'1</u>
	Total	30'1

- 25.- Con esta masa se mezclan preferentemente oxido de hierro magnético finamente pulverizado, hierro también finamente pulverizado o los dos juntos. Hay que añadir tanto material magnetizable como pueda contener la masa, sin perder sus características de capa y de transmisión. A las 30'1 partes en peso antes mencionadas de la masa, se
- 30.- les puede añadir aproximadamente 50 partes en peso de óxido



336601

de hierro o de polvo de hierro. Las condiciones del material magnetizable pueden diferir considerablemente.

- 5.- El óxido de hierro magnético puede ser magnetizado en la capara y con esto ser pasado en estado magnético al material de escribir que se ha de marcar. Tales marcas pueden ser comprobadas como puntos magnéticos por aparatos standard en los cuales, tales marcas producen impulsos de corriente, tan pronto como pasan por los polos de un electroiman. Las marcas de óxido de hierro no magnetizadas, pueden ser magnetizadas en el material de escribir antes de ser comprobadas. Las marcas pueden ser comprobadas como campos de elevada penetración magnética aún cuando no se pueden comprobar como puntos magnéticos.

- 10.- El tamaño de partículas magnetizables, tiene preferentemente un diámetro de 1 a 5 micras.

15.- La capa se extenderá sobre el pliego, en caliente, con una máquina como las que se emplean para cubrir papel carbón.

N O T A

- 20.- En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

- 25.- 1ª.- Procedimiento de fabricación de material de copias para reproducción de escrituras y signos semejantes, caracterizado porque el material portador es recubierto con una sustancia colorante pulverizada, así como por una cantidad de capsulitas microscópicas que se rompen a la presión y que contienen otra sustancia colorante en forma líquida, la cual puede reaccionar con el colorante sólido en el momento en que se ponen en contacto ambos colorantes, resultando una coloración diferenciada del líquido, disponiéndose
- 30.-



1957 336601

- entre las cápsulas y el colorante sólido una materia sensible a la temperatura, que a temperatura normal no es sensible a la presión con lo que se aísla normalmente las cápsulas del colorante sólido, reaccionando sin embargo al aumentar el calor por encima de la temperatura normal y permitiendo que se ponga en contacto el colorante líquido con el colorante sólido, de forma que solo se produzca una clara coloración del líquido cuando el material de escribir está expuesto simultáneamente a la presión a un calor que sobrepase la temperatura normal.
- 5.-
- 10.-
- 2ª.- Procedimiento de fabricación de material de copias para reproducción de escrituras y signos semejantes, según la reivindicación primera, caracterizado porque cada cápsula contiene el llamado segundo colorante en un líquido portador, que se evapora, tan pronto sale de las cápsulas al emplear presión, de forma que el empleo de calor a continuación ya no es suficiente para poner en contacto ambos colorantes.
- 15.-
- 3ª.- Procedimiento de fabricación de material de copias para reproducción de escrituras y signos semejantes, según las reivindicaciones primera o segunda, caracterizado porque las cápsulas y el colorante sólido se extienden en capas sobre una superficie del material portador, estando prevista entre los dos colorantes mencionados una capa de una materia sensible a la temperatura.
- 20.-
- 25.-
- 4ª.- Procedimiento de fabricación de material de copias para reproducción de escrituras y signos semejantes según las reivindicaciones primera o segunda, caracterizado porque el colorante sólido, las cápsulas y la materia sensible a la temperatura disuelta, se mezclan unas con otras
- 30.-



336601

y esta mezcla se extiende como único recubrimiento sobre el material portador y luego se deja secar.

- 5.- 5ª.- Procedimiento de fabricación de material de copias para reproducción de escrituras y signos semejantes, según las reivindicaciones primera o segunda, caracterizado porque el colorante sólido se mezcla con una solución de una materia sensible a la temperatura y esta mezcla se extiende sobre el material portador, llevándose a cabo después el recubrimiento de las cápsulas.
- 10.- 6ª.- Procedimiento de fabricación de material de copias para reproducción de escrituras y signos semejantes, según las reivindicaciones primera o segunda, caracterizado porque las cápsulas se mezclan con una solución de la materia sensible a la temperatura y la mezcla obtenida se extiende sobre una cara del material portador, realizándose después el recubrimiento con el colorante sólido.
- 15.- 7ª.- Procedimiento de fabricación de material de copias para reproducción de escrituras y signos semejantes, según las reivindicaciones primera o segunda, caracterizado porque se emplea polivinilmetileno como materia sensible a la temperatura.
- 20.- 8ª.- Procedimiento de fabricación de material de copias para reproducción de escrituras y signos semejantes, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque eventualmente en la capa que se efectúa la transmisión se encuentran dispersadas finas partículas de materias magnetizables.
- 25.- 9ª.- Procedimiento de fabricación de material de copias para reproducción de escrituras y signos semejantes, según la reivindicación octava, caracterizado porque las
- 30.-



partículas magnetizables, están contenidas en un fijador cerúleo.

10ª.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MATERIAL DE COPIAS PARA REPRODUCCION DE ESCRITURAS Y SIGNOS SEMEJANTES.

5.- Según se describe en la presente memoria que consta de catorce folios mecanografiados por una sola cara y dibujos.

Madrid, 8 FEB. 1967

336601

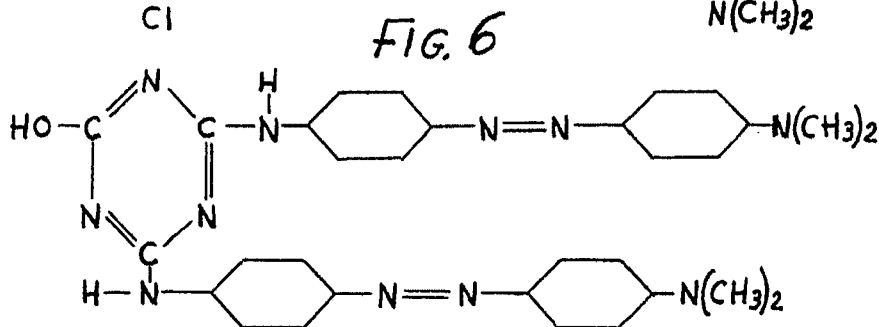
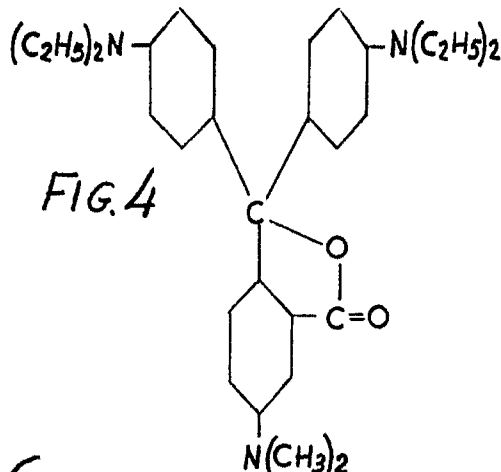
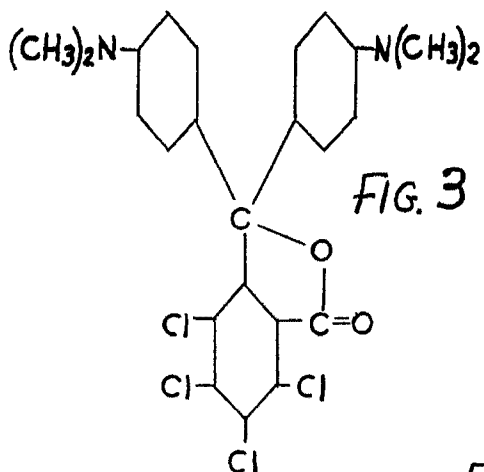
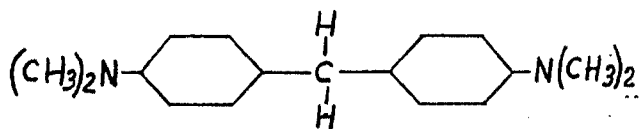
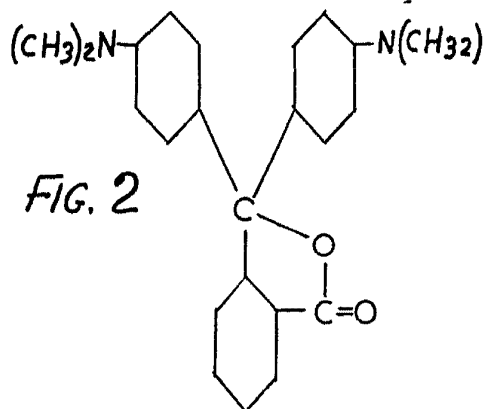
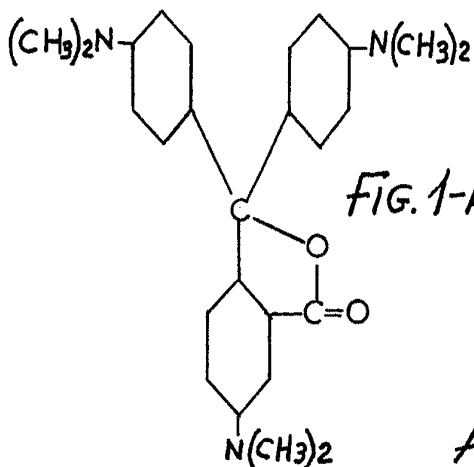
D. ALFREDO GARCIA HEREDERO



361

Doshojas n=1

336601



Escala variable
Madrid: 8 FEB. 1967

336601

dos hojas n 2

D. ALFREDO GARCIA HEREDERO



FIG. 6

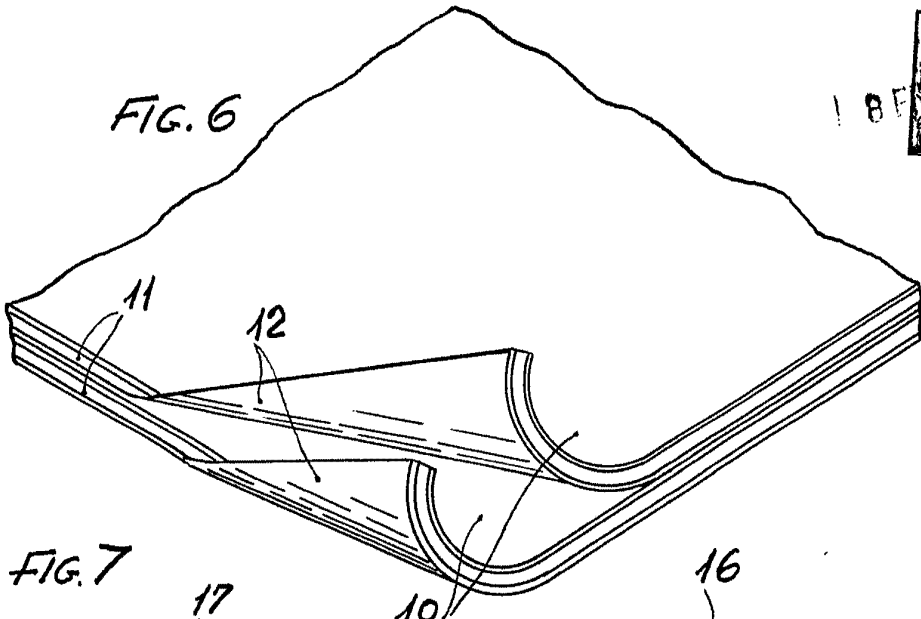


FIG. 7

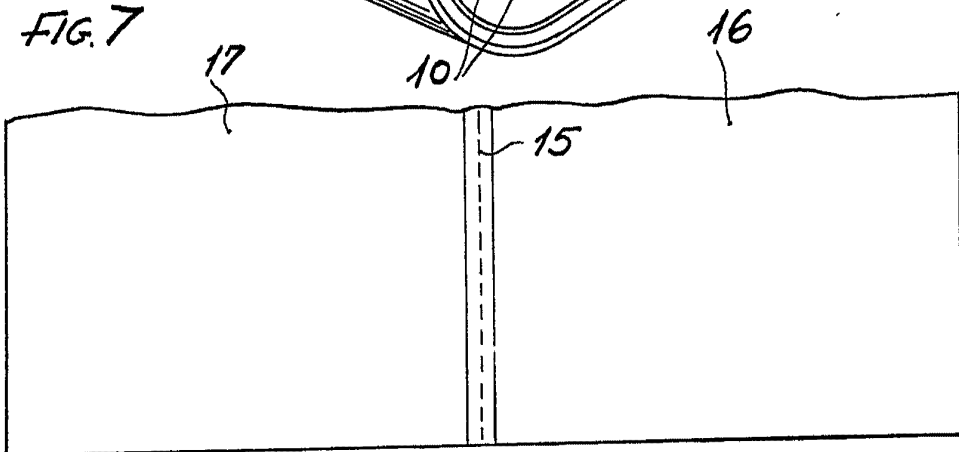
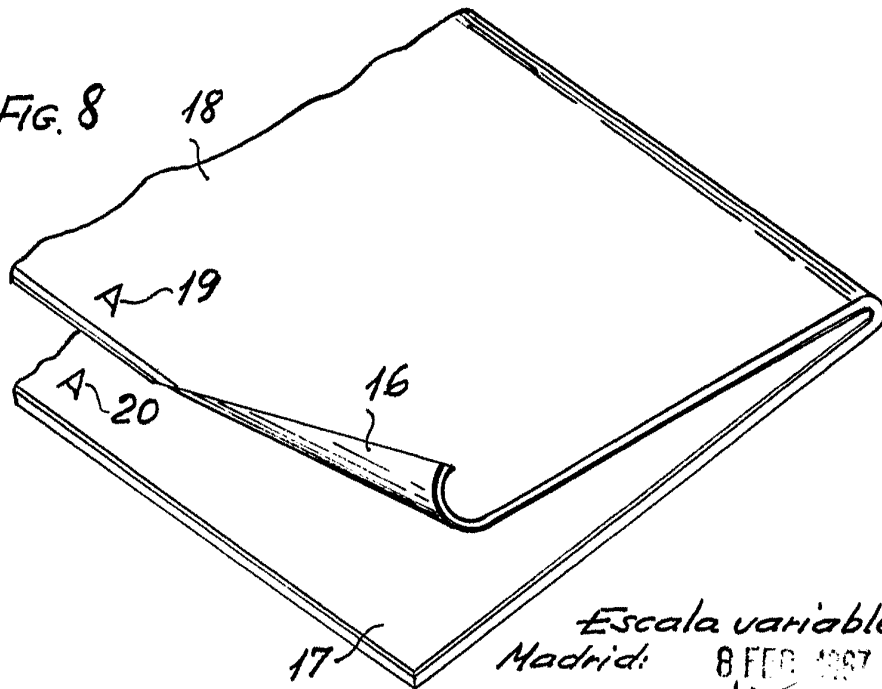


FIG. 8



Escala variable
Madrid: 8 FEB 1897