

P. 37.387.-

Case "43"-File No 4908



349615

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de THE MEAD CORPORATION, entidad norteamericana,  
establecida en 118 West First Street, Dayton, Ohio, Esta-  
dos Unidos de América, por:

"EN DISPOSITIVO DE HOJA REACTIVA PARA USO EN REVELAR UNA  
IMAGEN COLOREADA"

=====



Esta invención se refiere a la producción de una hoja reactiva para uso como una hoja receptora y reveladora de color para imágenes de tinte incoloro y a un método de revelar dichas imágenes.

5

Se ha hallado que un revestimiento delgado relativamente uniforme de un reactivo fenólico sólido puede ser aplicado a una base de papel contactando dicha base de papel con una película delgada de una solución consistente esencialmente en dicho reactivo fenólico en un solvente orgánico volátil y evaporando dicho solvente, e inesperadamente que dicho reactivo fenólico se retiene esencialmente completamente sobre la superficie contactada de la base de papel. Así explicado el reactivo fenólico es fácilmente disponible para la reacción con un tinte incoloro y se ha hallado que se forman marcas coloreadas bien definidas sobre la superficie de la base de papel al marcar la superficie con una tinta de marcar incolora que contiene un tinte incoloro disuelto en un líquido de soporte o vehículo.

10

15

20

25

La cantidad de revestimiento de reactivo fenólico necesario para producir una marca satisfactoria está comprendida entre los límites de 0,038 a 0,75 gramos por metro cuadrado, dependiendo ligeramente del reactivo fenólico particular utilizado. Dicha pequeña cantidad de revestimiento no afecta notablemente las propiedades,



particularmente las propiedades de resistencia, manipulación e impresión de la base de papel a la cual se aplica. Así, pueden producirse hojas reactivas que se parecen a papeles hilo de peso ligero, mientras era necesario revestir las hojas reactivas del arte anterior con un revestimiento reactivo de 7,5 a 11,3 gramos por metro cuadrado para obtener papel comercialmente aceptable. Dichas hojas revestidas del arte anterior no poseen las propiedades de manipulación e impresión de los papeles hilo, y las propiedades de resistencia para el mismo peso de papel son considerablemente inferiores.

Los reactivos reveladores del color utilizados en la presente invención son esencialmente materiales fenólicos insolubles en agua, sólidos y no volátiles. Dichos materiales deben ser capaces de reaccionar con un tinte incoloro disuelto en un líquido de soporte o vehículo para producir un material coloreado. Puesto que el color se revela tan sólo con el contacto molecular íntimo de los materiales fenólicos con el tinte incoloro, los materiales fenólicos deben ser solubles por lo menos en cantidades limitadas del líquido de soporte. También deberían ser químicamente estables y particularmente no reactivos hacia los productos químicos de la fabricación de papel contenidos en la base de papel. También es conveniente que los materiales fenólicos sean

22 MAR 1951



relativamente incoloros y que no se descoloren con el tiempo. Los materiales fenólicos convenientes se caracterizan por tener cuando menos una posición orto para el grupo OH fenólico ocupado por un grupo de hidrógeno, hidroxilo, metilo o metileno. Un grupo preferido de materiales fenólicos está constituido por los polímeros de condensación de resinas novolak fenol-formaldehído para sustituidos, por ejemplo un polímero de condensación para-fenilfenol-formaldehído que tiene una temperatura de reblandecimiento de anillo y bola de 91 a 107°C. Otros compuestos convenientes de este tipo incluyen polímeros de condensación de novolak de para-alcoholifenol-formaldehído en los que el radical alcoholilo contiene de 4 a 8 átomos de carbono, p-clorofenolformaldehído, o-clorofenol-formaldehído, y polímeros de condensación de novolak mezclados de para-cloro-para-alcoholifenoles en relación molar de 1:1 a 3:1 con formaldehído y mezclas de dichos polímeros.

Los tintes incoloros pueden ser elegidos de entre algunos de los tintes del tipo quinoide iónico, particularmente varios tintes de lactona, lactam, o leuco-auramina, como, por ejemplo, lactona violeta cristalina, lactona verde malaquita, 1,1-bis (para-amino-fenil) ftaleno, y 2,5 diclorofenil-leuco-auramina.

La composición reactiva de revestimiento es esencialmente una solución del material fenólico en un solvente orgánico volátil. El solvente debería secar -



rápida-mente y debería preferentemente disolver hasta una cantidad igual que el material fenólico de suerte que se puedan obtener las cantidades convenientes de materiales fenólicos secos aplicando las películas hú-  
5 medas delgadas del espesor especificado por esta inven-  
ción. Dichos solventes de secado rápido son el tolueno, xileno, alcohol isopropílico, acetona, metiletilcetona, y acetato butílico.

La composición fenólica de revestimiento puede ser  
10 aplicada a la base de papel por cualquier método en el cual la base de papel se pone en contacto de presión con una película húmeda uniforme de la composición de revestimiento que tiene un espesor que no es substancial-  
mente superior a  $5 \times 10^{-2}$  mm. Esto corresponde a una  
15 película húmeda según se aplica al papel que tiene una espesor de  $2,5 \times 10^{-3}$  mm. Por encima de este límite, la composición fenólica de revestimiento penetrará en la base de papel. Por ejemplo, la penetración de un papel  
hilo de 56 gramos de peso por metro cuadrado ocurrió  
20 cuando fué contactado con una película húmeda de la composición fenólica de revestimiento (una solución del 50% de condensado de p-fenilfenol-aldehído en tolueno) que tenía un espesor de  $7 \times 10^{-2}$  mm.

Por debajo de un espesor aplicado de  $1,25 \times 10^{-3}$  mm,  
25 es imposible obtener un revestimiento uniforme de material



fenólico seco en cantidad suficiente para revelar una marca coloreada bien definida. Los límites preferidos del espesor de la película húmeda aplicada se encuentran entre  $5 \times 10^{-3}$  y  $20 \times 10^{-3}$  mm.

5 El método preferido de aplicar el material fenólico delgado es por un dispositivo impresor offset modificado de fotograbado. La composición fenólica de revestimiento se dosifica sobre un rodillo de fotograbado al agua fuerte o grabado, haciéndola pasar por una línea de tangencia formada por el rodillo de fotograbado y un rodillo de superficie dura, es decir, un rodillo de caucho duro. La película dosificada se transfiere entonces en parte por contacto de presión rodante a un rodillo de material de composición más blando, es decir, un rodillo de caucho blando, desde el cual se transfiere a la superficie de la base de papel por contacto de presión rodante con el mismo. La presión entre el rodillo de caucho blando y un rodillo que apoya el papel no es crítica pero es de un orden bajo, siendo justamente suficiente para establecer contacto uniforme positivo de la película de revestimiento con la superficie de la base de papel.

10

15

20

Utilizando las películas húmedas delgadas de esta invención y los solventes de secado rápido, la porción de solvente de la composición de revestimiento, bien por

25



5  
10  
15  
secado al aire o secado por estufa, se evapora tan rápidamente que la penetración del material fenólico en la base se elimina esencialmente. Revestimientos de materiales fenólicos han sido aplicados a superficies de papel ampliamente diversificadas como papel de filtrar poroso y un papel de imprenta revestido con pigmento. El examen de los papeles revestidos de más arriba demostró que en ambos casos el material fenólico estaba apretadamente adherido y retenido esencialmente en forma completa sobre las superficies expuestas de la capa superior de fibras o partículas de pigmento. Ambos de los papeles fenólicos revestidos de más arriba dieron imágenes coloreadas bien definidas, cuando se ensayaron con una tinta de marcar incolora que contenía lactona violeta cristalina.

20  
25  
La concentración del material fenólico en la composición de revestimiento no afecta la penetración de la composición en la base de papel cuando se aplica por el método de la presente invención. Se aplicaron composiciones de revestimiento que contenían de 1 a 40% de un material fenólico, un condensado polimérico de para-fenilfenol-formaldehído a una forma de papel hilo sin una penetración observable del material fenólico. La cantidad preferida de para-fenilfenol es 0,075 a 0,75 gramo por metro cuadrado. Tanto más arriba como más abajo de esta



cantidad, la intensidad de la marca coloreada es más pobre que entre los límites preferidos.

5 A los espesores de la película húmeda utilizados, la viscosidad de la composición fenólica de revestimiento no afecta la penetración del material fenólico. Sin embargo, se ha hallado que empleando el método preferido de la presente invención, se prefiere mantener baja la viscosidad de la composición fenólica de revestimiento, de hecho más abajo de la que causa un exceso de la composición líquida sobre la que se encuentra en las ranuras del rodillo de fotograbado para pasar entre el rodillo de caucho duro y el rodillo de fotograbado.

10 Fórmanse imágenes coloreadas sobre los revestimientos de material fenólico elaborado según se describe más arriba, aplicando a los revestimientos secos, por cualquier medio conveniente, el tinte incoloro más arriba descrito en cualquier vehículo o soporte conveniente, que por lo menos disuelva parcialmente el revestimiento fenólico y permita así la mezcla de reacción del material fenólico y el tinte incoloro para formar una imagen coloreada donde el tinte incoloro ha entrado en contacto con el revestimiento fenólico. Esto puede lograrse escribiendo sobre el revestimiento fenólico con el tinte incoloro en un líquido de soporte o vehículo, 20 con un estilete, o contactando el revestimiento fenólico 25



5

con el tinte incoloro en un soporte o vehículo por otros medios convenientes. En cualquier caso, se formará una imagen coloreada donde el revestimiento es contactado por el tinte incoloro en un soporte o vehículo conveniente que disolverá el revestimiento fenólico donde se realiza el contacto.

Por vía de ilustración, pero no por vía de limitación del alcance de la invención, se detallan los ejemplos siguientes.

10

Ejemplo 1

15

Una forma de papel hilo no revestido con un peso de 56 gramos por metro cuadrado que contenía una carga de arcilla equivalente al 5%, fue revestido a una velocidad de 250 metros por minuto empleando un medio de impresión offset de fotograbado, según se describió anteriormente. Se aplicó una solución al 17,2% de condensado de para-fenilfenol-formaldehido en tolueno en un espesor de película húmeda de alrededor de  $1,8 \times 10^{-3}$  mm y secada en una estufa con circulación forzada del aire a una temperatura de 87°C para dar un revestimiento seco del condensado de 0,28 gramos por metro cuadrado sobre la superficie del papel.

20

Ejemplo 2

25

Se aplicó una solución al 13% de condensado de para-fenilfenol-formaldehido en tolueno a una forma de papel



hilo con un peso de 56 gramos por metro cuadrado de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se aplicó al papel un espesor de película húmeda de la solución de  $1,8 \times 10^{-2}$  mm y la película seca era de 0,21 gramo por metro cuadrado.

5

En la siguiente tabla se da una comparación de las propiedades de un papel revestido elaborado en los Ejemplos 1 y 2 con las propiedades de una hoja reactiva revestida con arcilla de Attapulugus elaborada comercialmente.



	Propiedades	Hoja reactiva con arcilla de Attapulcus del arte anterior	Hoja reactiva elaborada por el		Forma del papel hilo
			Ejem. 1	Ejem 2	
5	Peso base (1300 gr, por m <sup>2</sup> )	61,5	57,2	55,7	57,2
	Factor de reventamiento	19,4	24,2	25,0	23,6
	Factor de desgarramiento (en la dirección de la máquina)	59,7	71,7	73,6	73,0
	(Al través de la dirección de la máq.)	33,5	48,6	43,6	40,9
10	Rigidez Gurley (en la dirección de la máquina)	68,7	95,5	93,8	96,5
	(Al través de la dirección de la máq.)	33,5	48,6	43,6	46,9
	Resistencia a la perforación <sup>1</sup> (en la dirección de la máquina)	188	248	205	272
15	(Al través de la dirección de la máq.)	305	411	406	469
	Lisura o satinado Sheffield (por el lado revestido)	93	113	116	124
20	Intensidad de calandra <sup>2</sup>	50,0	54,6	57,9	---
	Intensidad de máquina de escribir <sup>3</sup>	62,7	63,2	65,9	---
	Legibilidad de los caracteres escritos a máquina <sup>4</sup>	buena	buena	buena	---



Nota 1 - La resistencia a la perforación se determinó por el método descrito en la patente norteamericana No. 3.099.153.

5 Nota 2 - La intensidad de calandra es una relación de contraste en la cual cuanto más bajos sean los valores numéricos, mayor es la intensidad de color. Este valor se determina colocando la superficie revestida de un papel reactivo a ensayar en contacto con el lado revestido de una hoja de transferencia normalizada, según  
10 se describe en la patente norteamericana No. 2.741.375, y luego haciendo pasar los papeles superpuestos a través de una máquina calandradora, los rodillos de la cual están sometidos a una carga standard conocida. Se emplea un opacímetro de Bausch & Lomb para obtener por  
15 lo menos tres mediciones del porcentaje de reflectancia de las zonas impresas y no impresas del papel reactivo 30 segundos después del calandrado y los resultados de dichas mediciones se promedian. La relación de la intensidad de calandra en por ciento se calcula entonces de acuerdo con la fórmula:

$$\text{Intensidad de calandra} = \frac{\text{reflectancia promedio de la zona impresa}}{\text{reflectancia promedio de la zona no impresa}} \times 100$$

25 Nota 3 - La intensidad de máquina de escribir es una relación de contraste semejante a la intensidad de



calandra, excepto que en lugar de hacer pasar el papel de transferencia y el papel reactivo superpuestos a través de una calandradora, se escriben en la máquina de escribir "emes" estrechamente espaciadas en los papeles superpuestos, empleando una máquina de escribir eléctrica especial sin cinta y las lecturas de opacímetro se realizan sobre el papel reactivo 20 minutos después de la escritura con máquina de escribir.

Nota 4 - Este es un ensayo subjetivo hecho escribiendo en una máquina de escribir sobre una hoja de transferencia superpuesta sobre una hoja reactiva y juzgando la apariencia de la reproducción escrita a máquina.

El revestimiento de la forma de papel hilo con los materiales fenólicos no tiene ningún efecto significativo sobre las propiedades de resistencia superiores del papel.

Las propiedades de resistencia superiores del papel revestido con condensado de para-fenilfenol-formaldehído, como en los Ejemplos 1 y 2, sobre las propiedades de las hojas revestidas con arcilla de Attapulguis del arte anterior, son aparentes de la comparación de los resultados de los ensayos de reventamiento, desgarramiento, rigidez y resistencia a la perforación. La legibilidad de los caracteres escritos con una máquina de escribir es equivalente a la producida sobre las



5  
10  
hojas reactivas del arte anterior. La intensidad de calandra y de máquina de escribir de la hoja reactiva producida por el Ejemplo 1, fueron 54,6 y 63,2, respectivamente, en comparación con 50,0 y 62,7 para la hoja del arte anterior. El calandrado de la hoja reactiva del Ejemplo 1 hasta un satinado o lisura Sheffield de 90, en comparación con la lisura de 93 de la hoja del arte anterior, produjo una hoja reactiva con los valores de intensidad de calandra y de máquina de escribir de 52,3 y 62,5, respectivamente.

15  
Las propiedades de manipulación e impresión de la hoja reactiva elaborada en el Ejemplo 1, cuando se utilizó la hoja en una prensa offset, y subsecuentemente comparadas, se encontró eran iguales a las de un papel hilo no revestido.

20  
Los papeles revestidos elaborados según se describe en los Ejemplos 1 y 2, se encontró formaban excelentes imágenes cuando se escribía en ellos con un estilete empleando tintes incoloros de los tipos precedentes en un soporte o vehículo tal como los que se especifican más arriba para la elaboración del revestimiento fenólico.

22 MAR 1968



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 23 de Enero de 1.967, bajo el núm. 610.766, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

10

- REIVINDICACIONES -

15

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

20

25

1.- Un dispositivo de hoja reactiva para uso en revelar una imagen coloreada partiendo de una imagen incolora formada por la aplicación de un tinte incoloro disuelto en un líquido de soporte, caracterizado porque dicha hoja comprende una base revestida por un lado con un revestimiento invisible consistente esencialmente en un polímero de condensación fenólico insoluble en agua no volátil y sustancialmente sólido, que es capaz de reaccionar con tintes incoloro para formar material coloreado, siendo dicho polímero aplicado a dicha base en una cantidad del orden de 0,038 a 0,75 gramos de sólido por metro cuadrado de papel base.



2.- Un dispositivo de hoja reactiva según se detalla en la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero es un producto de condensación de resina novolak de fenol-formaldehído en el que por lo menos una posición orto al grupo OH fenólico está ocupada por un hidrógeno, halógeno, hidroxilo, o un grupo metilo o metileno.

3.- Un dispositivo de hoja reactiva según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho polímero está seleccionado a partir de los polímeros de condensación de resina novolak de para-alcohol-fenol-formaldehído, donde el radical alcoholilo contiene de 4-8 átomos de carbono, para-fenilfenol-formaldehído, orto-clorofenol-formaldehído, para-clorofenol-formaldehído y los polímeros de condensación de resina novolak mezclados de para-cloro-paraalcoholifenoles en una relación molar con formaldehído de 1:1 a 3:1, y mezclas de dichos polímeros.

4.- Un dispositivo de hoja reactiva para uso en revelar una imagen coloreada.

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

La presente Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

22 MAR. 1969

Alberto de Eizaburu  
Por Poder