

377454

B 41M 5/16

13



SECCION
DESCRIPCION
CLASE <u>B 41</u>
SUBCLASE <u>M</u>

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años se solicita para España y sus Provincias de Ultramar, a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY, de nacionalidad estadounidense, domiciliado en Dayton Ohio (Estados Unidos) por: "HOJAS SENSIBILIZADAS PARA DESARROLLAR COLOR CON TINTAS CROMOGENICAS BASICAS INCOLORAS"

Memoria Descriptiva

El presente invento se refiere a material de registro como el papel, sensibilizado para desarrollar a color con tintas incoloras de marcado. Particularmente se refiere a las hojas cuyos revestimientos incluye una sustancia polimera ácida, liposoluble capaz de reaccionar con sustancias cromógenas básicas

5

13-2-73



disueltas en disolventes de tipo lipoides.

Este material de marcado tiene su aplicación principal como hoja receptora de copia, que se coloca en un grupo de varias hojas, bajo una hoja llamada "de transferencia", portadora de la sustancia cromógena, como lactona violeta cristalizada, disuelta en un disolvente lipoides, que queda retenida en forma de microgota en cápsulas polímeras microscópicas piezorrompibles. Estas cápsulas revisten, yuxtapuestas, la hoja de transferencia, para dar lugar a la citada coloración mediante reacción con el reactivo ácido.

Otro uso del material de marcado es en la forma de hojas "autógenas" o "completas", en las cuales una hoja soporte es portadora de todo el material cromógeno, es decir de la sustancia cromógena encapsulada y la sustancia ácida, que conjuntamente dan lugar a la marca al actuar la presión.

Los reactivos ácidos utilizados para sensibilizar el material de marcado anteriormente citado se seleccionaba antes a partir de sustancias ácidas minerales insolubles en disolventes orgánicos y sustancias ácidas orgánicas polímeras, liposolubles, Las atapulguita es un ejemplo de los primeros, y

377454



entre los segundos eran las resinas fenólicas los preferidos.

En la Patente Española número 320.777 se aplicaron las sustancias ácidas a papel, finalmente granuladas, mezcladas con caolín en partículas o partículas de mineral de carácter ácido en la pasta de revestimiento del papel. En material de marcado de este tipo, la sustancia polímera, al ser soluble en el disolvente lipóideo del material cromógeno, proporciona una eficaz reacción formadora de color, y cualquier partícula de sustancia ácida mineral que pueda estar presente es útil, tanto por sus propiedades absorbentes de aceite como por su capacidad de exaltar el color formado como resultado de la reacción entre el polímero ácido y el material cromógeno. El caolín se incluye también en el revestimiento por sus excelentes propiedades como material standard para revestimiento de papel y por absorber solamente tinta lipóide, evitando por tanto, la producción excesiva de líquido en la impresión.

Una desventaja de las mezclas de revestimiento anteriormente utilizadas es que, para obtener una impresión comercialmente aceptable, se requería una gran cantidad de polímero ácido. Además, este material debe ser granulado muy finamente, operación

377454



que requiere bastante tiempo.

50 Se ha observado que es posible un considerable ahorro de sustancia polímera si las partículas de caolín o de otro mineral están recubiertas ellas mismas, por lo menos en parte, de la sustancia polímera. La gran superficie que ofrece el caolín al estar finamente granulado incrementa enormemente la posibilidad de disolverse el material polímero en la tinta líquida liberada por las cápsulas, al mismo tiempo que deja parte de la superficie libre para actuar como absorbente del fluido mar-  
55 cador utilizado. La tinta incolora reaccionante forma el color sobre las mismas partículas.

60 La cantidad de material polímero utilizado para sensibilizar esta hoja es extremadamente pequeña, comparada a la sensibilización con material polímero añadiendo simplemente partículas de material polímero a la mezcla de revestimiento de la hoja, ya que en este segundo caso, las propiedades de extenderse la coloración en las partículas no coinciden sino que son mucho menores que el área de las superficies de las partículas de mineral en conjunto. Así pues, se obtiene un conjunto mucho  
65 más eficiente y uniforme mediante este sistema de revestimiento

377454



de partículas, manifestándose en una gran intensidad de color tras la operación del marcado.

De esta forma, y de acuerdo con el invento, se prevé una hoja de registro sensibilizada para desarrollar color con tintas cromógenas incoloras básicas. Esta hoja comprende una hoja soporte revestida en su superficie con partículas finas de material mineral inorgánico lipoabsorbente, recubiertas individualmente, al menos parcialmente por una película de material polimérico orgánico ácido liposoluble, que reacciona con la tinta básica cromógena para producir el color.

Las partículas minerales del revestimiento sirven para dos fines, primero, actúan como superficie de expansión para el material polímero empleado a fin de que sus propiedades químicas se aprovechen al máximo, y segundo, para retener la tinta o líquido liberado de las cápsulas después de que pase de la hoja superior a la hoja receptora sensibilizada y coloreada in situ.

Para aumentar la capacidad de retención, las partículas de caolín, tras ser recubiertas de material polímero, pueden ser reducidas a un menor tamaño, mostrando entonces nuevas superfi-

377454



cies no revestidas, que actúan como superficie absorbente.

Entre los materiales polímeros ácidos liposolubles, las resinas fenólicas son los preferidos, y se puede citar los siguientes como ejemplo: p-cloro fenol- p-fenil fenol-p-terc butil fenol-, -octil fenol,-formando cada uno de ellos la correspondiente resina de fenol-formaldehido y, otras mezclas análogas. Hay un gran número de polímeros ácidos adecuados como partículas minerales de revestimiento, de acuerdo con el presente invento, como los antes mencionados, y se da una lista de sustancias básicas cromógenas que dan coloración intensa al reaccionar con un polímero ácido:

Aunque el caolín blanco es barato y universalmente utilizado como material para revestimientos de papel, se pueden utilizar otras sustancias para el revestimiento del papel, de acuerdo con las propiedades exigidas en la hoja sensibilizada desde el punto de vista reológico, así como del punto de vista del encolado del papel, hasta el punto de dedicar parte de las propiedades ácidas necesarias para convertir el tinte básico incoloro a su forma coloreada. Así pues, el caolín preferido se puede sustituir en parte en total por otras materiales re-

**377454**

lacionados con la fabricación de papel, tales como el carbonato cálcico, el óxido de zinc o la atapulguita.

Cualquier metodo de aplicación del material polímero en pequeñas cantidades a la superficie del material en partículas, puede ser empleado, como la pulverización, deposición en líquidos de mayor o menor tendencia a la evaporación, o mediante la molienda del material polímero junto con el mineral, la que se queda adherido por la adhesión natural de los materiales polímeros a las partículas minerales.

En relación con la aplicación del material polímero con un tipo determinado de molienda, es posible añadir una pequeña cantidad de disolvente del material polímero al caolín o a otro mineral cualquiera en partículas.

Para indicar algunos valores de la cantidad de material utilizado en la práctica de este invento, se prefiere usar solo tres libras y medid del mineral preparado en partículas recubiertas sobre una resma de 33 libras de papel (500 hojas de 25x38 pulgadas). De este peso del revestimiento solo del 4% al 8% es material fenólico, y el resto es: 16% de fijador papel-revestimiento y 78% mineral en partículas. Las partículas de

377454



revestimiento se pueden aplicar en una pasta acuosa a la hoja  
soporte. La pasta puede contener una cantidad suficiente de sus  
tancia fijadora para adherir las partículas a la hoja sin apenas  
enmascarar el polímero o las superficies expuestas del mineral  
140 en un grado que pudiera ser perjudicial. El uso de estas parti-  
culas recubiertas de polímero procedente de una solución del  
mismo evita la molturación costosa de material polímero sólido  
hasta la finura adecuada para revestir el papel, de la forma que  
posteriormente se describirá. El revestimiento total mineral  
145 recubierto de polímero, para la resma de papel antes citada de-  
be ser de unos 200 gr. Se pueden usar varios agentes dispersan-  
tes, agentes antiespuma y adhesivos, según lo exija cada caso,  
según la práctica del revestimiento ordinario de papel.

150 En el material autógeno o completo, el caolín recubierto  
u otras partículas minerales se mezclan con cápsulas microscópi-  
cas, contenedoras del material básico cromógeno en solución.

#### E J E M P L O S

Se hacen soluciones de varias resinas fenólicas, usando  
para cada solución los pesos de resina que se indican en la ta-  
155 bla que sigue y 200 gr. de etanol del 95%

377454



A cada una de las soluciones de resina se le añade el correspondiente peso de mineral o pigmento que se indica en dicha tabla. Las pastas resultantes se mezclan en un Ostevizer durante cinco minutos hasta dar una pasta espesa, que se extiende sobre una lamina fina de aluminio y se seca en un horno de aire circulatorio a unos 50°C, removiendo de vez en cuando para facilitar el secado, Los trozos de mineral cubierto de resina, secos, se molturan en un mortero y machacan hasta que tienen estructura púlvulenta fina.

En cada caso, la formulación de un revestimiento de papel se prepara con el plvo de mineral revestido de resina y se coloca sobre la superficie del papel con un rodillo Mayer, donde un peso total de revestimiento, en seco, de 5,0 libras(± 0,5 libras) por resmade 500 hojas de 25x38 pulgadas. La formulación del revestimiento de papel usado en cada caso es como sigue:

	<u>PESO</u> <u>(GRADOS)</u>	<u>PESO EN SE-</u> <u>CO(GRADOS)</u>
- Partículas minerales re- vestidas de resina.....	100	100
- Agua .....	100	-

Se mezclan en un Ostevizer a gran velocidad durante 5 minutos en presencia de trazas de agente dispersante amionico,

377454



como el Tamol 731, que es vendido por Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pennsylvania, E.E.U.U., se les añade a continuación material fijador.

	- Almidón de maiz ,etilado Solución acuosa al 20%)	45	9
180	- Solución acuosa de Latex de estireno-butadieno al 50%	14	7
	- Agua.....	100	-

Los papeles revestidos se desbastan y calandrados entre rodillos de acero y se prueban uno contra otro, para observar su capacidad para desarrollar una marca. Los resultados se muestran en la tabla que sigue, en las columnas denominadas "Intensidad Mecanográfica", en la que cuanto menor sea el número, tanto mejor y más intensa es la marca. El método de la prueba se expone a continuación de la tabla.

190	<u>% de RESINA SOBRE EL TOTAL DE RE- VESTIMIENTO</u>	<u>RESINA (CAN- TIDAD EN GRAMOS)</u>	<u>MINERAL O PIGMENTO EN GRAMOS</u>	<u>INTENSIDAD MECA- NOGRAFICA 20 MIN, 48 HORAS</u>	
	5,2,	A(2,4)+B(9,6)	Caolín(188)	56	48
	6,9	A(3,2)+B(12,8)	" (184)	49	43
	8,6	A(4,0)+B(16,0)	" (180)	45	40
	6,9	A(16,0)	W (184)	42	40
	6,9	B(16,0)	" (184)	53	46
	6,9	C(16,0)	" (184)	68	58
	6,9	D(16,0)	" (184)	40	38
	6,9	B(12,8)+E(3,2)	" (184)	54	46
195	6,9	B(12,8)+E(3,2)	Arcillas Sil- ton(184)	44	45



6,9	B(12,8)+E(3,2)	Oxido de zinc (184)	51	46
6,9	B(12,8)+E(3,2)	Carbonato cal- cico(184)	52	37
1,9	B(4,0)+Cloruro de zinc(10,0)	Caolín/186)	45	40

200 RESINA A: mezcla de resina de fenol-formaldehído, en la que los componentes fenólicos se obtienen de 3 partes p-clorofenol y 1 parte de p-octil fenol.

RESINA B: resina de p-terc butilfenol-formaldehído.

RESINA C: resina de p-octil fenol formaldehído.

RESINA D: resina de p-fenil fenol formaldehído.

205 RESINA E: mezcla de resina de fenol-formaldehído, en la que los componentes fenólicos se obtienen de 3 partes de p-cloro fenol y 1 parte de p-terc butil fenol.

Las marcas de prueba se hacen utilizando una "pareja múltiple", consistente en una hoja revestida de cápsulas, conocida como "papel NCR CB" y vendida por la National Cash Register Co.

210 Los lados revestidos de cápsulas están en contacto con la superficie sensibilizada de una hoja inferior, de acuerdo con la especificación correspondiente, Se usa una máquina de escribir "Electromatic", fabricada por International Business Machines Co.,  
215 a fin de lograr un tipo de impresión standard.



En general, se requiere alrededor de un 150% de las cantidades anteriores de resina en la tabla para dar una intensidad Mecanográfica equivalente cuando se halla presente la resina en forma de partículas finamente molturadas entremezcladas con las partículas de mineral. La economía de usar menos resina con el mineral revestido de resina del presente invento de lo que es necesario con los métodos ordinarios que utilizan una dispersión acuosa que precipita como revestimiento partículas de mineral y partículas de resina molturada, es una ventaja fundamental del presente invento. No obstante, las otras ventajas, como la de la facilidad de revestimiento y preparación del material son también de una gran importancia en la fabricación de las hojas que se reivindicán.

N O T A

La Patente Invención que por veinte años se solicita, deberá reacer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

12.- "HOJA SENSIBILIZADA PARA DESARROLLAR COLOR CON TINTAS CROMOGENICAS BASICAS INCOLORAS", que se caracteriza porque consta de una hoja soporte con un revestimiento en su superficie, el cual



13

consta de partículas finas de material mineral inorgánico, lipo-  
absorbente, dichas partículas están recubiertas individualmente  
al menos en parte, de una película polímera de sustancia orgá-  
nica ácida liposoluble, que reacciona con la tinta cromógena  
240 para formar el color, dichas partículas minerales son caolín  
y la sustancia polímera es un producto de condensación del  
p-fenil-fenol-aldehído.

29.- "HOJA SENSIBILIZADA PARA DESARROLLAR COLOR CON TIN-  
TAS CROMOGENICAS BASICAS INCOLORAS"

245 Todo ello, tal y como queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva, que consta de 13 hojas folia-  
das y mecanografiadas por una sola cara.

13 MAR. 1970

*Carlo Palterero*

377454