



388811

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>B 41</u>
SUBCLASE <u>M</u>

PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

por "UNOS PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE HOJAS Y CINTAS CARBOGRAFICAS SENSIBLES A LA PRESION, AUTO-REGENERADORAS", a favor de D. Pedro SITJAR Soler, de nacionalidad española, domiciliado en BARCELONA - Espronceda, 240.

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los presentes perfeccionamientos se refieren a la fabricación de hojas o cintas carbográficas sensibles a la presión, auto-regeneradoras, tal como papel carbón, papel de calcar y cintas para máquinas de escribir.

5. Las hojas o cintas de papel carbón actualmente conocidas son esencialmente tres tipos:

a).- Hojas o cintas que comprenden un soporte laminar, de tipo sintético o de seda, algodón o nylon en el caso de una cinta, sobre el cual se aplica una tinta que consiste esencial-

10. mente en ceras sólidas, aceites minerales, tintes y/o pigmentos.

Este tipo de tinta tiene la desventaja de reblandecerse cuando se la somete a temperaturas elevadas, haciendo que la hoja se vuelva adhesiva y produzca manchas, de modo que la escritura deja de ser adecuada y el papel carbográfico o cinta quedará

15. pronto inutilizable. Además, es imposible extender una capa de tinta sobre una de las caras del soporte sin extender una capa



de una cera sólida compensadora o de una resina en la otra cara, para proporcionar la compensación estática necesaria para garantizar la planicidad de la hoja. Esto da como resultado productos de considerable espesor y consiguientemente, de poca

5. sensibilidad.

Las tintas a base de ceras tienen la desventaja de su transferencia completa o en gran parte, bajo el efecto de la presión ejercida sobre la hoja o cualquier otro material sobre el cual se efectúan las marcas de escritura, con el resultado de que la hoja de copias o cinta tiene una corta duración.

10.

b).- Artículos análogos a los descritos anteriormente en los que sin embargo, las tintas contienen polímeros sintéticos como agente unitivo. Estos artículos, aunque son superiores a las tintas a base de cera, especialmente en cuanto

15. a su carácter adhesivo cuando se utilizan en climas cálidos y también en lo que respecta a su resistencia al curvado u ondulación, tienen también una duración relativamente corta.

c).- Artículos carbográficos auto-regeneradores, sensibles a la presión, esencialmente tal como se describen en la

20. Patente italiana nº 622.835, que contienen una tinta que consiste en un polímero sintético (en la práctica, un polímero de vinilo) que bajo unas condiciones apropiadas puede adoptar una estructura celular; un aceite que tiene la función doble de plastificador del polímero y de vehículo para el material colorante y un material colorante propiamente dicho. Este tipo de hojas

25. carbográficas o cinta, constituyen un importante perfeccionamiento puesto que la capa de material sintético celular unida al soporte forma una diminuta esponja en cuyas celdas se retienen los otros componentes de la tinta. Después de que, por presión

30. manual o mecánica, se ha transferido la tinta saliendo de algunas celdas del material hacia la superficie receptora, una cier-



ta cantidad de tinta de las celdas adyacentes pasa a las celdas agotadas y de este modo, después de un cierto tiempo, el papel de copias, carbón, cinta de máquina de escribir, etc. está otra vez en condiciones de recibir un cierto número de golpes en cualquier punto de su superficie. La duración de estos artículos queda por lo tanto muy mejorada.

El inventor ha descubierto un nuevo elemento de copias auto-regenerador, sensible a la presión, que difiere de todos los conocidos hasta el momento y que tiene una vida mucho más prolongada.

La presente Patente de introducción proporciona los medios para la fabricación de láminas auto-regeneradoras, sensibles a la presión, o bien cintas de todas las características, que comprenden una capa de soporte y otra de transferencia, de estructura celular, de uno o más ésteres de celulosa unidos al soporte, uno o más plastificadores en una proporción de 0,5 a 2,5 partes en peso de éster de celulosa para los ésteres de celulosa, un vehículo en forma de cera líquida tal como se ha definido anteriormente en una proporción de 10 a 60 por ciento en peso de plastificante y vehículo, no miscible con los tintes y pigmentos con los ésteres de celulosa.

El soporte puede comprender láminas o cintas de papel, polímeros artificiales o polímeros sintéticos, tales como poliésteres, nylon, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, polipropileno y polietileno. Se hace referencia a las láminas de polímeros sintéticos de alta resistencia, puesto que esos artículos de vida prolongada tienen también una resistencia mecánica adecuada.

Los ésteres preferidos son butirato de celulosa, propionato de celulosa, propionato acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa y acetato butirato propionato de celulosa.



- Entre los ésteres relacionados, se deben preferir los mezclados, puesto que proporcionan una capa esponjosa flexible con propiedades más adecuadas a la presente invención. De hecho, el modo como se forma la capa celular es fundamental para la presente Patente, puesto que si se fabricara esponja con celdas cerradas sin comunicación entre sí o con celdas de insuficiente volumen o incluso con celdas no proporcionadas a la viscosidad del líquido coloreado, el mecanismo de compensación a través de los pasos desde las celdas agotadas a las celdas todavía llenas de líquido no podría funcionar, mientras que por otra parte, un material esponjoso con celdas demasiado abiertas dejaría que la tinta, es decir el vehículo y los colorantes, pudiera exudar, con los efectos desagradables que se puede comprender por cualquier técnico en esta materia.
5. ra la presente Patente, puesto que si se fabricara esponja con celdas cerradas sin comunicación entre sí o con celdas de insuficiente volumen o incluso con celdas no proporcionadas a la viscosidad del líquido coloreado, el mecanismo de compensación a través de los pasos desde las celdas agotadas a las celdas todavía llenas de líquido no podría funcionar, mientras que por otra parte, un material esponjoso con celdas demasiado abiertas dejaría que la tinta, es decir el vehículo y los colorantes, pudiera exudar, con los efectos desagradables que se puede comprender por cualquier técnico en esta materia.
10. davía llenas de líquido no podría funcionar, mientras que por otra parte, un material esponjoso con celdas demasiado abiertas dejaría que la tinta, es decir el vehículo y los colorantes, pudiera exudar, con los efectos desagradables que se puede comprender por cualquier técnico en esta materia.
15. Se debe hacer hincapié en que si se prepara un material de revestimiento y de transferencia para hojas o cintas carbográficas auto-regenerantes, sensibles a la presión, sustituyendo los polímeros de vinilo por ésteres de celulosa, es decir compuestos que comprendan un éster de celulosa o un mineral, aceite vegetal o animal, un disolvente y un tinte, se obtiene un artículo de inferior calidad.
20. aceite vegetal o animal, un disolvente y un tinte, se obtiene un artículo de inferior calidad.
- La invención se basa en el descubrimiento de que para la formación de un material esponjoso de éster celulósico, es vital trabajar en presencia de una determinada cantidad de plastificante. Por lo tanto es necesario dissociar las dos funciones del plastificante y de elemento útil como vehículo para el tinte, para hacer posible la utilización de la cantidad óptima de cada uno de dichos componentes. En la práctica, se ha demostrado extremadamente difícil encontrar un vehículo sin ningún efecto plastificante sobre el éster de celulosa, excepto aquéllos cuya solubilidad y miscibilidad con respecto a éstos, son nulas o
25. tificante. Por lo tanto es necesario dissociar las dos funciones del plastificante y de elemento útil como vehículo para el tinte, para hacer posible la utilización de la cantidad óptima de cada uno de dichos componentes. En la práctica, se ha demostrado extremadamente difícil encontrar un vehículo sin ningún efecto plastificante sobre el éster de celulosa, excepto aquéllos cuya solubilidad y miscibilidad con respecto a éstos, son nulas o
30. plastificante sobre el éster de celulosa, excepto aquéllos cuya solubilidad y miscibilidad con respecto a éstos, son nulas o



prácticamente despreciables.

El inventor ha descubierto que las ceras líquidas cumplen estas exigencias.

Por dicho término se designan un amplio grupo de sustancias que son semejantes en muchos aspectos a las grasas líquidas pero que difieren de ellas en las siguientes propiedades:

- a).- Tienen un peso específico que va de 0,825 a 0,885.
- b).- Su viscosidad se encuentra comprendida entre 5,6 y 7,1<sup>o</sup> Engler a 20<sup>o</sup> C.
10. c).- Muestran un comportamiento totalmente distinto en comparación con las grasas líquidas a una temperatura mayor, permaneciendo su viscosidad prácticamente sin variación mientras que la viscosidad de las grasas varía considerablemente de acuerdo con la temperatura, disminuyendo rápidamente al aumentar la
15. temperatura.

Las ceras líquidas están compuestas en su mayor parte de ésteres de ácidos grasos no saturados y alcoholes no saturados monovalentes del tipo  $C_n H_{2n} O$  y contienen desde 35 a 40% en peso de residuos no saponificables, mientras que los aceites

20. grasos consisten en triglicéridos, es decir ésteres de glicerina con ácidos grasos de cadena larga y tienen solamente un contenido no saponificable de 1% a 5% en peso.

Las ceras líquidas son altamente resistentes a la oxidación, no se polimerizan ni se vuelven rancias. En la naturaleza

25. existen solamente dos ceras de este tipo: El aceite de esperma y la cera de las ballenas de pico.

Una diferencia todavía más marcada en cuanto a propiedades físicas y comportamiento se puede observar entre las ceras líquidas y sólidas de modo que la comparación entre estos productos es superflua. El plastificante está presente con una

30. proporción de 0,5 a 2,5 partes en peso del éster de celulosa.



- La cantidad de cera líquida en el artículo carbográfico de acuerdo con la invención debe encontrarse entre 10% y 60% en peso del plastificante total más el vehículo presente en el elemento, variando dentro de esta escala de acuerdo con
5. las fórmulas adoptadas y la utilización prevista. Se ha descubierto que estas ceras líquidas, que no penetran en ningún modo en la estructura del polímero sino que llenan las celdas y meramente llevan a cabo la función de vehículo, no solamente tienen la ventaja de aumentar la capacidad regenerativa sino que
  10. también inducen una mayor uniformidad de la distribución y, encima de todo, una mejor dispersión de los tintes. De hecho, las fórmulas que utilizan los porcentajes mayores ( de 30% a 50% en peso según la definición anterior), son mejores para la escritura.
  15. Se pueden emplear como aceites plastificantes del polímero esponjoso artificial: Aceites minerales y/o vegetales y/o aceites animales, tales como aceite de vaselina, aceites minerales de alquilato con una viscosidad de 0,5 a 25º Engler a 25º C, aceite de colza, aceite de ricino, aceite de pezuñas,
  20. aceite de semillas de colza, aceite de linaza, alcohol oléico, ácido oléico y ácido ricinoléico.
- La cantidad de estos aceites en la composición puede variar de 90% a 100% en peso del plastificante total.
- También se pueden añadir pequeñas cantidades de plas-
25. tificantes de diferentes tipos tales como el dioctil ftalato, trifenil fosfato y tricresil fosfato, que aumentarán la intensidad de color de la impresión conseguida. La cantidad de estos aditivos plastificantes puede variar de 1 a 10% en peso de los plastificantes totales.
  30. Se debe tener en cuenta que la utilización de una sola sustancia que tiene una función doble de plastificante y de



vehículo, constituye la mayor desventaja asimismo para los artículos auto-regenerativos carbográficos de tipo conocido, en los que la capa esponjosa consiste en un polímero de vinilo. También en este caso, la necesidad de llegar a una cantidad de

5. aceite suficiente para garantizar un cierto número de regeneraciones sin excesiva plastificación, hace necesario comprender y no permite que la hoja auto-regenerativa o cinta pueda durar tanto tiempo como las hojas o cintas según la presente invención.

No es posible llevar a cabo la invención con una capa

10. de revestimiento celular que no sea a base de ésteres de celulosa, particularmente de polímeros de vinilo, puesto que las ceras líquidas ejercen en estos polímeros una acción plastificante y son miscibles, compatibles y solubles en ellos.

Como disolventes y diluyentes para preparar la composición que se debe aplicar al soporte, se pueden utilizar todos

15. los disolventes de los ésteres de celulosa y del plastificante capaz de formar, por evaporación, un material celular plastificado de éster de celulosa dotado de las propiedades requeridas. Los disolventes preferidos son las cetonas tales como la acetona y la metiletilcetona, los alcohóles tales como etanol y metanol y disolventes aromáticos tales como el xilol y toluol.

20.

Se describe a continuación un proceso para preparar una hoja o cinta de acuerdo con la presente invención:

Los tintes y/o pigmentos se dispersan previamente en

25. aceite mineral y/o vegetal y/o animal y en las ceras líquidas, moliéndose a continuación en un molino de tres rodillos. La pasta que se obtiene de este modo se dispersa en un molino de bolas con una solución de éster de celulosa en un disolvente apropiado, tal como se indica anteriormente. El disolvente utilizado

30. se encuentra a proporción 2: 1 a 4: 1 en peso en relación con los componentes.

388811



- 8 -

La composición se distribuye sobre el soporte, hoja o cinta y el disolvente se evapora.

- Se ha descubierto también que es muy útil aplicar al soporte, antes de la capa de transferencia antes descrita, un
5. substrato de un compuesto determinado que lleva a cabo principalmente las siguientes funciones: Incrementar la duración de los artículos carbográficos y realizar un anclaje más completo de la capa celular al soporte. Además de estas principales ventajas, también se consigue mayor intensidad de la descrita así
  10. como una acción compensadora de las irregularidades de distribución en la capa superior que garantiza una absoluta uniformidad en la escritura.

- Se ha descubierto que, para conseguir las finalidades antedichas es necesario que el substrato contenga solamente al-
15. gunos de los componentes de la capa de transferencia, en proporciones bien definidas y críticas.

- De modo más preciso, el substrato consiste del mismo éster de celulosa utilizado en la capa de transferencia; una cera líquida, siendo la proporción de cera líquida a éster de
20. celulosa de 10% a 35% en peso; siendo asimismo la proporción de tintes y/o pigmentos a la celulosa de 10 a 35% en peso. El substrato se aplica por una primera dispersión de los tintes en las ceras líquidas y dispersando luego la pasta conseguida de este modo en una solución de un disolvente orgánico del po-
  25. límero; a continuación, el disolvente se elimina en condiciones apropiadas. Se debe observar que la capa de celulosa formada en este caso, difiere en cuanto a estructura y consistencia de la capa de transferencia, teniendo diferente composición en lo que respecta al número de componentes así como en lo que respec-
  30. ta a las proporciones relativas, teniendo sobre todo, celdas menores y más rígidas. Es esta misma diferencia de estructura



que es esencial para obtener las ventajas antes mencionadas.

Se ha descubierto también que otro aspecto típico consiste en el grosor del substrato que se debe mantener en valores que van de 3 a 5 gramos por m<sup>2</sup>. De hecho, con grosores menores, se consigue una adherencia poco adecuada de la capa celular del soporte, mientras que con grosores mayores se perjudica la sensibilidad del artículo.

Los siguientes ejemplos de revestimiento y capas de transferencia constituyen ejemplos ilustrativos de la invención.

EJEMPLO 1

	<u>Partes en</u>
	<u>peso</u>
15. Resina básica (acetobutirato de celulosa, 171/2)	10
Aceites minerales y/o vegetales	9
Dioctil ftalato plastificante	1
Producto tensoactivo	1
Pigmento y tintes	7
20. Cera de esperma líquida	8
Acetona	100

EJEMPLO 2

	<u>Partes en</u>
	<u>peso</u>
25. Resina básica, acetato de celulosa	5
Resina básica, butirato de celulosa 1/10 segundos	5
Aceites minerales y/o vegetales	10
Trifenil fosfato plastificante	1'5
Pigmentos y tintes	8
30. Cera de esperma líquida	5
Acetona	100



EJEMPLO 3

	<u>Partes en</u>
	<u>peso</u>
Resina básica, butirato de celulosa 1/10 segundos	20
5. Emulsificador catiónico	2
Aceites minerales y/o vegetales	10
Pigmentos y reflectantes azules	7
Cera líquida de esperma	5
Acetona	200

10. EJEMPLO 4

Composición en negro para cintas de máquina de escribir.

Los valores que se dan a continuación para los componentes individuales se refieren a partes en peso:

Acetobutirato de celulosa 171-2	150
15. Aceite de esperma	30
Acido ricinoléico	30
Aceite de colza	30
Acido oléico	5
Azules reflectantes )	
20. Azules alcalinos )	45
Negro de carbón	30
Acetona )	
Metiletiletona )	400

Esta composición, tratada del modo descrito anteriormente, se utiliza ampliamente para la aplicación sobre una cinta de polipropileno o de poliéster (25-20 micras de grosor) dando lugar a una cinta para máquinas de escribir con una duración de mil golpes por metro lineal. Si se prepara la misma cinta interponiendo entre la lámina ("film") de soporte y el compuesto de revestimiento y transferencia un substrato que tiene la siguiente composición:



Acetobutirato de celulosa 171/2	7
Negro de carbón	1
Aceite de esperma	1
Acetona	40
5. Agente unitivo y adhesivo	1

con un grosor de 5 gramos por m<sup>2</sup>, se consigue una cinta de máquina de escribir con una duración de diez mil golpes por metro lineal.

EJEMPLO 5

10. Composición en negro para papel carbón a utilizar en máquinas de escribir.

Todas las partes indicadas se refieren a peso.

Acetobutirato de celulosa 171/2	50
Aceite de esperma	55
15. Aceite ricinoléico	20
Aceite de colza	20
Azules reflectantes	45
Azules alcalinos	
Negro de carbón	35
20. Acetona	400
Metiletiletona	

Esta composición se trata del modo descrito anteriormente, aplicándose sobre un soporte delgado (12'5 - 20 micras de grosor) de resina de poliéster, dando lugar a una hoja de papel carbón que puede suministrar de 80-100 copias.

Una hoja de este tipo, sin embargo, después de unos 40 a 60 golpes, muestra la capa de revestimiento con un principio de desprendimiento. Si entre el soporte y la capa de revestimiento existe un substrato de 4 gramos por m<sup>2</sup> de la siguiente composición:

30. composición:

388811

- 1 2 -



Acetobutirato de celulosa 171/2	3
Negro de carbón	1
Aceite de esperma	1
Acetona	12
5. Agente de unión	0'5

se obtiene una hoja que dura 150 golpes sin ninguna tendencia a que la capa delgada se pueda desprender antes de su agotamiento total.

10.

EJEMPLO 6

Composición azul para preparar hojas para calco manual.

Acetobutirato de celulosa 1/10 segundos	34
Acetobutirato de celulosa 1/2 segundos	34
Aceite de esperma	45
15. Aceite de ricino	40
Aceite mineral de viscosidad 6 <sup>o</sup> Engler a 20 <sup>o</sup> C.	50
Azules reflectantes	80
Azules aloalinos	10
Azul de prusia	30
20. Acido oléico	30
Acetona	500

La composición preparada tal como se ha descrito anteriormente se puede aplicar a una lámina de poliéster de 12'5 micras o a un film de polipropileno de 15 micras.

25. Se obtiene de este modo una hoja para copia manual con una duración de 130 golpes.

Si entre el soporte y el revestimiento se dispone un substrato de la siguiente composición:

Acetobutirato de celulosa 171/2	3
30. Aceite de esperma	1
Pigmentos azules	1
Acetona	10



con un grosor de 3 gramos por m<sup>2</sup>, se consigue una hoja para calco manual con una duración de 180 a 200 golpes sin que la capa de tinta muestre ninguna tendencia a formar escamas o a separarse.

5. Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia de los perfeccionamientos descritos, será variable a los efectos de la actual Patente.

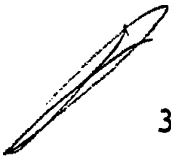
N O T A.

Se reivindica como objeto de esta Patente de introducción:

10. 1.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de hojas y cintas carbográficas sensibles a la presión, auto-regeneradoras, del tipo que comprenden una capa de soporte y una capa de transferencia constituida por una estructura celular de uno o más ésteres de celulosa unidos al soporte, uno o más plastificantes en una cantidad de 0,5 a 2,5 partes en peso de éster de celulosa para los ésteres de celulosa, un vehículo en forma de cera líquida tal como se ha definido anteriormente en una cantidad de 10 a 60% en peso de plastificante y vehículo, no miscible con los tintes y pigmentos y con los ésteres de celulosa.

25. 2.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de hojas y cintas carbográficas sensibles a la presión, auto-regeneradoras, según la reivindicación 1, en los cuales el éster de celulosa es el butirato de celulosa, propionato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetobutirato de celulosa, o acetato butirato propionato de celulosa.

30. 3.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de hojas y cintas carbográficas sensibles a la presión, auto-regeneradoras, según las reivindicaciones anteriores, en los que el plastificante consiste en 90 a 100% en peso de la cantidad total de plastificante de un aceite mineral, vegetal o animal, o una mezcla de dos o más



388811



de éstos.

4.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de hojas y cintas carbográficas sensibles a la presión, auto-regeneradoras, según las reivindicaciones anteriores, en los que del 1 a

5. 10% en peso de la cantidad total de plastificante, está constituida por uno o más plastificantes escogidos entre el grupo que comprende el dioctilftalato, trifenil fosfato, tricresil fosfato, o una mezcla de dos o más de éstos.

5.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de hojas  
10. y cintas carbográficas sensibles a la presión, auto-regeneradoras, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por comprender entre el soporte y la capa de transferencia, un substrato consistiendo esencialmente en los mismos ésteres de celulosa utilizados en la capa de transferencia, una  
15. cera líquida, tintes y/o pigmentos, estando presentes la cera líquida y los tintes o pigmentos, cada uno de ellos, en cantidades que van de 10 a 35% en peso de los ésteres de celulosa.

6.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de hojas y cintas carbográficas sensibles a la presión, auto-regeneradoras, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados por proceder a una solución o suspensión que comprende un disolvente y una composición formada por lo menos por un éster de celulosa, un plastificante en una proporción de 0'5 a 2'5 partes en peso de éster de celulosa, una cera líquida tal como la descrita anteriormente como vehículo para los tintes y pigmentos  
25. en una proporción de 10 a 60% de la cantidad de plastificante y una proporción de disolvente al compuesto desde 2:1 hasta 4:1 en peso, aplicándose a un soporte y evaporándose el disolvente de modo que una capa de transferencia celular permanezca después  
30. de la evaporación unida al soporte.

7.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de hojas



y cintas carbográficas sensibles a la presión, auto-regeneradoras, según la reivindicación 6, caracterizados porque se aplica al soporte, antes de la capa de transferencia, en dispersión con un disolvente orgánico, una mezcla por lo menos de un éster

5. de celulosa, una cera líquida, tintes y/o pigmentos, de modo que después de la evaporación del disolvente, queda un sustrato.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurran en la esencialidad de la Patente de introducción, definida en

10. las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

8.- "UNOS PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACIÓN DE HOJAS Y CINTAS CARBOGRÁFICAS SENSIBLES A LA PRESIÓN, AUTO-REGENERADORAS".

Consta la presente memoria de quince hojas foliadas,

15. mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, 18 FEB. 1971

P.A. de D. Pedro SITJAR Soler,

ALFONSO DURÁN

P. P.

Fdo.: Luis Durán Benéfame

JR/mm.