

401047



Fe 14-7-75

Int. Cl.: D21H

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años, para España y su Provincia de Ultramar se solicita, a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY, de nacionalidad estadounidense, domiciliado en Dayton, Ohio (Estados Unidos) por: "PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO PIEZOSENSIBLES EMPLEADOS EN MAQUINAS CONTABLES"

Memoria Descriptiva

Esta invención, se refiere a un medio de registro de la clase en que una sustancia cromogénica incolora, como el 3,3-bis-(p-dimetilaminofenil) 6-dimetilaminoftalido, por ejemplo, en solución en un substrato soporte reacciona con una sustan
5 cia ácida, preferiblemente una resina fenólica, para producir

401047

22 MAR. 1971



marcas coloreadas a fin de registrar datos.

En una de las formas más importantes de este material de registro se utilizan unas microcápsulas que se rompen bajo presión (que generalmente contienen una solución de un de las sustancias reactivas), aplicadas como recubrimiento sobre una hoja soporte, para suministrar un medio líquido en el que pueda tener lugar la reacción cromogénica cuando se rompen las cápsulas. En la práctica es necesario generalmente encapsular una solución de material cromogénico a causa del deterioro que sufren estas sustancias, que se hacen inactivas o se coloran prematuramente cuando está expuestas a la atmósfera como recubrimiento seco de la superficie de la hoja soporte. Los medios de registro en que se emplean estas soluciones cromogénicas encapsuladas que, al romperse las cápsulas, reaccionan con una sustancia ácida (como una resina fenólica) sobre la misma hoja o sobre otra distante para formar marcas coloreadas, son en la actualidad bien conocidas como, por ejemplo, por la patente española nº 316.761, en la que se describen también algunos revestimientos secos menos satisfactorios.

Estos medios de registro presentan el inconveniente de que la solución encapsulada de sustancia cromogénica, que es muy cara,



tiene que encontrarse presente en considerable exceso si se quiere conseguir una intensidad de color adecuada, a causa de la ineficacia de la transferencia de la solución de las cápsulas que se rompen hasta ponerse en contacto y reaccionar con el material ácido.

30 Cuando el material ácido va aplicado como revestimiento seco sobre una hoja separada, que en la práctica se utiliza adyacente a la hoja revestida de cápsulas, en la mayoría de los casos solamente se transfiere de un 40 a un 50% de solución cromogénica.

En la presente invención se prevé una hoja de registro que
35 lleva partículas de un pigmento fundamentalmente neutro químicamente e insoluble en agua en las cuales hay adsorbida por lo menos una sustancia cromogénica básica fundamentalmente incolora capaz de formar, cuando reacciona con la sustancia ácida, una materia colorante.

40 Este revestimiento seco de material cromogénico mitiga el problema de deterioración atmosférica, eliminando de esta forma la necesidad de encapsular la solución de materia cromogénica y eliminando también la necesidad de utilizar un exceso tan grande de esta sustancia cromogénica. Puede ahorrarse hasta el 30% de sustancia cromogénica empleada, que es tan cara, al mismo tiempo que se
45

401047



consigue un color satisfactorio al aplicar a la hoja una solu-
ción de sustancia ácida. La solución de materia ácida puede
encapsularse, para mayor comodidad, y aplicarse a una hoja sepa-
rada desde la que se transfiere, cuando se rompen las cápsulas,
50 a la hoja de la presente invención, ya que la ineficacia de la
transferencia líquida tiene poca importancia entonces, dado el
menor coste de la sustancia ácida cuando se compara con el de
la sustancia cromogénica.

En el dibujo que se acompaña se presenta una realización
55 preferentemente de la invención y en el se ilustra un formula-
rio de registro de dos hojas formado por una primera hoja 20
cuyo anverso lleva un revestimiento de gotitas de tinta líquida
preferiblemente una solución de un polímero genómico, que se in-
dican con el número 25 y que pueden estar retenidas aisladas en
60 una matriz de material polimérico seco formador de película, co-
mo el de la patente norteamericana 2.374.862, o por las paredes
poliméricas de microcápsulas rompibles bajo presión, como las de
la patente norteamericana 2.712.507. Las gotitas se pueden mante-
ner aisladas para que queden libres por presión en cualquier otra
65 clase de material que forme una matriz aislante, como un tejido



plano o su equivalente, desde donde se puede transferir a la segunda hoja 21 para hacer en ella una marca por contacto con un reactivo cromogénico incoloro adsorbido, extendido sobre las partículas neutras de pigmento 22 (véase la ampliación de estas partículas en el círculo del ángulo inferior derecho del dibujo donde el material básico incoloro reactivo adsorbido aparece como puntitos alrededor de las partículas).

Este sistemas de dos hojas se puede multiplicar y convertir en un número mayor de hojas al que solamente limita la capacidad del mecanismo de impresión y de las hojas sensibilizadas para responder con definición suficiente, y en el que las hojas intermedias llevan por delante un recubrimiento de partículas 22 y por detrás un recubrimiento de partículas 25 y en el que la primera hoja no necesita más que el recubrimiento por detrás y la última hoja el recubrimiento por delante.

En otra forma de la invención, las gotitas aisladas de tinta incolora se pueden distribuir entre las partículas de pigmento que llevan adsorbida la sustancia cromogénica incolora "precursora del colorante", para constituir un sistema de hojas autógeno con una sola hoja substrato en el que se puede producir



401047

una marca sin necesidad de tinta exterior. Como los sistemas autógenos de hojas son conocidos desde hace mucho tiempo, no es necesario dar una explicación del mismo, sino que presentaremos un método práctico de realizarlo.

90 Las partículas de pigmento cubiertas de materias cromogénico de esta invención se aplican preferentemente sobre hojas de papel junto con una sustancia aglomerante, aunque también se pueden conseguir hojas sensibilizadas similares mediante otros métodos de aplicación, como el de incluir el pigmento recubierto
95 de material cromogénico entre las fibras del papel durante la fabricación de las hojas. También se pueden recubrir de partículas de pigmento cubiertas de la sustancia cromogénica de esta invención otros materiales distintos del papel, como hojas de plástico, para obtener un material sensibilizado de registro, pero
100 son preferibles las hojas fibrosas, especialmente las hojas de papel.

La estabilidad en el pigmento del adsorbato precursor mientras se encuentra en estado incoloro y también en el estado coloreado ya reaccionado, después de encontrarse con una sustancia
105 líquida del grado necesario de acidez, mejora en una proporción



francamente medible y económicamente conveniente. La estabilidad de los datos de cualquier registro depende en gran medida en su resistencia a la exposición a la luz, siendo un defecto intolerable el descoloramiento prematuro. La duración de los materiales de registro reivindicados tanto en estado virgen como ya usados se prolonga utilizando las enseñanzas de esta invención.

La estabilidad de la sustancia colorante en sus formas incolora y coloreadas es un factor importante en el éxito de todo el sistema. Al estar disuelta en un solvente evaporable la "tinta" que queda libre, se asegura un rápido secado del registro, aumentando mucho la sequedad del material coloreado su estabilidad y evitando que la impresión se corra. La tinta la aplica, en el ejemplo preferente, una primera hoja que lleva un revestimiento de microcápsulas incoloras que contienen la tinta, la cual es una sustancia ácida, reactiva, fenólica y polimérica disuelta en un solvente evaporable que se seca rápidamente para dejar el producto estable de la reacción/el cual es la forma coloreada del colorante en estado seco en el pigmento). Las paredes preferibles de las cápsulas para retener esta "tinta" de

401047

22 MAR 1972



secado rápido se presentan en la solicitud de patente nortea-

mericana nº 701.124, de fecha 29 de enero de 1.968, a nombre de

Robert G. Bayless y Donald D. Emrick. Esta misma patente fue con-

cedida en Inglaterra con el nº 1.199.720, con fecha de 6 mayor

130 1.970. Estas cápsulas especiales son particularmente adecuadas

para retener solventes líquidos de alta tensión de vapor y poco

tamaño molecular en las condiciones ambientales por lo que están

indicadas precisamente esta propiedad.

Las cápsulas especificadas en la invención Bayless-Emrick

135 se vuelven prácticamente impenetrables a los vapores de los sol-

ventes ocupando los poros de las mismas con un nuevo material

polimérico literalmente producido "in situ", a partir de unas

sustancias penetrantes que reaccionan y producen un material

polimérico completo de nueva formación. En realidad esto es hacer

140 que más cápsulas cuyas paredes eran penetrables anteriormente a

los vapores del solvente queden herméticas al paso de los men-

cionados vapores. Este sistema permite retener esos vapores y evi

ta la coloración prematura de cualquier pigmento aplicado como

revestimiento que pueda encontrarse al alcance de la difusión

145 del vapor en un sistema dado en que las cápsulas no sean hermé-

401047

22



ticas a la difusión del vapor.

Entre las sustancias cromogénicas típicas que se pueden emplear con esta invención se incluyen la lactona violeta cristalizada (que denominaremos de aquí en adelante CVL) el 3,3-bis-(1-etil-2-metilindol-3-il) ftalido, el 6-cloro-8-metoxibenzoindolinospiran, el N-(2,5-diclorofenol)-lencauranisna, el N-fenilauramina, el d-4,4 (dietilamino)fenil quetona, el bermellon (3-cloro-6-dietilamino-2-metil-fluoran) presentado en la patente norteamericana 2.442.908, el rosa (6-dietilamino-1,2-benzofluoran), el N-102 (2-anilino-6-dietilamino-3-metilfluoran), presentado y reivindicado en la solicitud de patente norteamericana nº 90.097, presentada el 16 de noviembre de 1.970, así como mezclas de dos o más de estas sustancias cromogénicas.

Entre los pigmentos insolubles en agua y fundamentalmente neutros que se pueden utilizar con este procedimiento se incluyen el carbonato cálcico, el óxido de zinc, el sulfato de bario, el óxido de titanio, el carbonato de bario, el carbonato de magnesio, el óxido de calcio, el titanato de magnesio y el sulfuro de zinc. Una mezcla especialmente eficaz y útil de partículas de pigmentos neutros que se puede emplear en este procedimiento es la del 95%.

401047

22 MAR. 1972



en peso de carbonato cálcico y el 5% en peso de óxido de zinc.

La única condición para que las partículas de pigmento sean útiles en esta invención es que sean insolubles en agua y aproximadamente, químicamente neutras, siendo más tolerable una

170 ligera basicidad que una ligera acidez ya que los pigmentos ácidos tienden a desarrollar el color de las sustancias cromogénicas antes de usarse. Algunos de los pigmentos relacionados más arriba absorben luz ultravioleta del orden de las 230 a las 380 milimicras y otras la reflejan. Es preferible, para uso general,

175 el carbonato cálcico, que presenta un grado medio de absorción de la luz ultravioleta entre los pigmentos nombrados más arriba ya que es eficaz para estabilizar las sustancias cromogénicas de reacción básica contra la descomposición producida por el medio ambiente y es a la vez barato y de fácil manipulación en

180 la especialidad de revestimientos del papel. El óxido de zinc, que presenta un elevado grado de absorción de la luz ultravioleta (y por tanto un reducido grado de reflectancia de dicha luz) es el pigmento más eficaz de los mencionados aquí para estabilizar

185 los materiales cromogénicos de relación básica aplicados por ad

401047

22



los otros pigmentos neutros contribuye a mejorar la estabilidad de los materiales cromogénicos aplicados a ellos. El pigmento preferible es una mezcla de carbonato cálcico (en cantidad preponderante) con óxido de zinc sobre la que se aplica un revestimiento de material cromogénico de reacción básica en la forma que se ha descrito anteriormente. Especialmente barata, eficaz y de fácil manipulación es una mezcla de aproximadamente el 90 al 95% en peso de carbonato cálcico y del 5 a l 10% en peso de óxido de zinc.

195 El método de aplicación del material cromogénico a las partículas minerales neutras es indiferente en esta invención siendo la única condición que la sustancia cromogénica sea adsorbida en estado incoloro por las partículas minerales. Entre los métodos que se pueden utilizar se encuentra el pasar la solución de la sustancia cromogénica por una capa de partículas minerales lo mismo que en los procesos cromatográficos y precipitando en la solución la sustancia cromogénica incolora en presencia de las partículas minerales mediante uno de los múltiples métodos inductores de la precipitación conocidos en la química, como la dilución de la solución cromogénica con una solución miscible pero no solvente

401047

22



de la sustancia cromogénica, la neutralización químicade la
solución acuosa ácida de la sustancia cromogénica, o el enfria-
miento de la solución cromogénica caliente.

Otro método de recubrir las partículas de pigmento con
210 una sustancia cromogénica(partículas de pigmento recubiertas de
CVL por ejemplo) es moler mecánicamente partículas sólidas y se-
cas de CVL junto con partículas de pigmento, que son más duras
que las de CVL, para que este contacto haga que las partículas
de pigmento se recubran bien de CVL. Este método no es eficaz y
215 en él se desaprovecha el CVL, pero se puede usar para aplicar
una capa de CVL que no se desprenda con facilidad aunque las ca-
pas aplicadas por el método descrito no son convenientes a causa
de la mencionada falta de eficacia y porque, además, la velocidad
de impresión que producen deja mucho que desear.

220 En los ejemplos que siguen se describen con más detalle va-
rias realizaciones específicas de la invención.

E J E M P L O 1

Partículas neutras de pigmento recubiertas de sustancia
cromogénica. Se disuelven tres gramos de sustancia cromogénica en
225 200 gramos de acetona y la solución se mezcla con 200 gramos de

401047



pigmento neutro en una mezcladora Waring durante 5 minutos 22 MAR. 1977

dispersión resultante se deja secar al aire, agitándola ocasionalmente, para producir un polvo seco y suelto de pigmento revestido de sustancia cromogénica incoloro o de un color muy claro.

230

El pigmento revestido de sustancia cromogénica (unos 203 gramos) se dispersa en agua en una mezcladora Waring en 20.0 gramos de silicato sódico al 35% (acuoso). A esta dispersión se le añaden

200 gramos de solución acuosa al 5% de poli(vinilo alcohol). Además del poli(vinilo alcohol), o en su lugar se pueden añadir o-

235

tros materiales aglomerantes como el almidón, o algún látex de los que sirven para recubrir el papel, de todos modos, es preferible incluir el poli(vinilo alcohol) ya que elimina cualquier traza de color que puedan tener los pigmentos revestidos por desarrollarse parcialmente el color de la sustancia cromogénica cuando

240

se revisten de ella los pigmentos. La pasta para el revestimiento (formulada como queda apuntado más arriba) se diluye en agua hasta una concentración total sólida de aproximadamente el 30% aplicándose después a un papel de 33 onzas con una varilla Meyer

245

nº 7. Después de secarse, el peso del revestimiento es de unas 3 onzas por resma de 500 hojas de 25x38 pulgadas. Las hojas revestidas

401047

22 MAR. 1955



preferibles son las que llevan una capa de partículas de carbonato cálcico con un revestimiento adsorbido de lactona cristalizada violeta(CVL). Las dos condiciones principales de la estabilidad del CVL en la hoja de papel, aparte de la coloración prematura que no ha sido problema en la práctica comercial, como tampoco en las hojas fabricadas de acuerdo con la presente invención son:

- 1) la decoloración de la impresión con el colorante desarrollado después de usarse(deterioro del colorante)
- 2) La disminución de la sensibilidad e intensidad potencial de la hoja antes de usarse(deterioro de la sustancia cromogénica).

En las hojas que se describen aquí la estabilidad de la sustancia cromogénica CVL y del colorante CVL desarrollado es mejor si se compara con la de los sistemas comerciales. Es decir, el CVL precursor adsorbido sobre un pigmento neutro, como el óxido de zinc, es más estable a la luz y a los agentes ambientales(más resistente que la solución encapsulada en gelatina de CVL precursor del color "Araclor 1242" y "Magnaflux Oil" en la proporción 2:1. Después de usarse, el colorante CVL es más estable y más resistente a la decoloración cuando se desarrolla mediante el líquido de resina fenó-



lica descrito más arriba cuando se aplica a las partículas de óxi-
do de zinc recubiertas de CVL que el sistema comercial en el que
una solución de 2:1 en "Aroclor 1242" y "Magnaflux Oil" de CVL
se aplica a una hoja de resina de caolín fenólico.

270

E J E M P L O 2

Se prepara una pasta de óxido de zinc, silicato sódico y
poli(vinilo alcohol) de acuerdo con el Ejemplo 1 pero sustituyen-
do las partículas neutras de pigmento recubiertas de sustancia
cromogénica de ese ejemplo por óxido de zinc sin recubrir. La pas-
tas se aplica a las hojas de papel con una varilla Meyer nº 10
hasta conseguir un peso en seco del revestimiento de 5 libras pa-
ra la resma anteriormente especificada. Las hojas recubiertas se
imprimen con una solución al 5% en xileno de lactona cristalina
violeta(CVL) con un grabado offset utilizando un cilindro de 165.
La hoja recubierta resultante da en la práctica el mismo resulta-
do que la hoja recubierta del Ejemplo 1 de la que difiere en que
el recubrimiento de material cromogénico se aplica sobre las par-
tículas de pigmento neutro después y no antes de que el substrato
de papel se recubra con las partículas de pigmento. Este procedi-
miento permite imprimir fácilmente el papel con diferentes solu-

285

401047

ciones cromogénicas para conseguir una hoja revestida de una
capasensibilizada capaz de producir diferentes colores en zo-
nas diferentes en respuesta a las tintas líquidas incoloras
ácidas.



290

N O T A

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

REIVINDICACIONES

1ª.-"PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO

295

PIEZOSENSIBLES EMPLEADOS EN MAQUINAS CONTABLES," caracterizada
por llevar partículas de un pigmento químicamente neutro inso-
luble en agua sobre las cuales se ha adsorbido, por lo menos,
una sustancia cromogénica básica incolora capaz de formar un
colorante al reaccionar con una sustancia ácida.

300

2ª.-"PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO

PIEZOSENSIBLES EMPLEADOS EN MAQUINAS CONTABLES," según la rei-
vindicación 1, en la que por lo menos, algunas de las partícu-
las están compuestas de un material muy absorbente de la luz
ultravioleta.

305

3ª.-"PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO

401047

PIEZOSENSIBLES EMPLEADOS EN MAQUINAS CONTABLES! según la reivindicación 2, en el que el material absorbente de la luz ultravioleta es óxido de zinc.



4ª.-"PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO

310 PIEZOSENSIBLES EMPLEADOS EN MAQUINAS CONTABLES! según la reivindicación 2, en la que el material absorbente de la luz ultravioleta es dióxido de titanio.

5ª.-"PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO

315 PIEZOSENSIBLES EMPLEADOS EN MAQUINAS CONTABLES! según las reivindicaciones precedentes, en la que entre las partículas se incluyen partículas de carbonato cálcico.

6ª.-"PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO

320 PIEZOSENSIBLES EMPLEADOS EN MAQUINAS CONTABLES! según la reivindicación 1, en la que entre las partículas se incluyen partículas de carbonato cálcico y de óxido de zinc, representando las partículas de carbonato cálcico al 90 al 95% del peso total de las partículas.

7ª.-"PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO

325 PIEZOSENSIBLES EMPLEADOS EN MAQUINAS CONTABLES! según las reivindicaciones precedentes, en las que el material cromogénico es (o incluye) lactona cristilizada violeta.

Pg

401047



8a.-"PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO

PIEZOSENSIBLES EMPLEADOS EN MAQUINAS CONTABLES! según las reivindicaciones anteriores, fundamentalmente como se ha descrito en la presente memoria y con referencia a los ejemplos 1 y 2.

330

9a.-"PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO

PIEZOSENSIBLES EMPLEADOS EN MAQUINAS CONTABLES! sensiblemente a la presión dispuesta en sistemas de una o múltiples hojas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

10.-"PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR MATERIALES DE REGISTRO

335

PIEZOSENSIBLES EMPLEADOS EN MAQUINAS CONTABLES!

Todo ello, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de 18 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, a la que se acompañan los dibujos que la ilustran.

340

Madrid, 22 Marzo 1.972

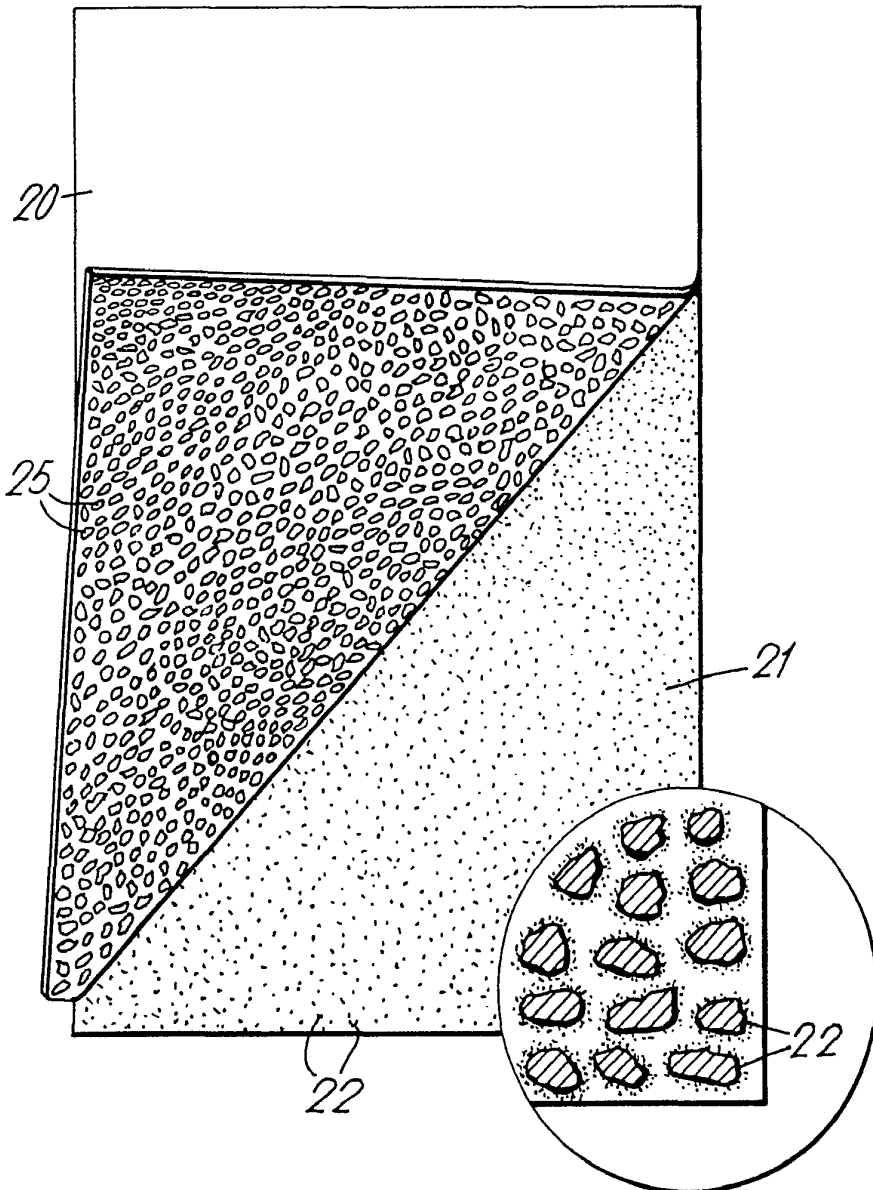
bez

401047

22 MAR 1972



I



22 MAR. 1972

Madrid

Escala variable

Carlo Palencero