

401049

Int. Cl.: B41M



1972

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: "PERFECCIONAMIENTOS DE HOJAS TRANSPORTADORAS-RECEPTORAS PARA MAQUINAS CONTABLES"

Memoria Descriptiva

Esta invención, se refiere a hojas transportadoras-receptoras para uso como hojas intermedias con el material de registro de formularios múltiples del tipo de "papel de calco sin carbón".

5

Los formularios múltiples de este tipo están formado co-

401049

22 MAR 1972



munmente por una sola hoja transportadora, que es la primera o superior, un número de hojas transportadoras-receptoras, que ocupan las posiciones intermedias en el grupo de hojas, y una sola hoja receptora que es la última o inferior del grupo. En la industria del papel de calco las hojas transportadoras se conocen como hojas CB y llevan por su parte posterior un recubrimiento reactivo de gotitas líquidas aisladas, Las hojas receptoras reciben la denominación de hojas CF y llevan un revestimiento seco correactivo en su cara delanteras. Las hojas transportadoras-receptoras son las hojas CFB y van recubiertas de correactivo seco por delante y de gotitas líquidas reactivas por detrás. En esta memoria se utilizará, de aquí en adelante, esta nomenclatura. Cuando en la memoria y las reivindicaciones se mencionen las hojas CFB, como "hojas intermedias", se hace referencia a su posición central en el grupo de hojas.

En toda la presente descripción se utiliza el término "correactivo" para designar las sustancias químicas que reaccionan con las sustancias cromogénicas incoloras para producir un color. Las sustancias cromogénicas, o "precursoras del color", son compuestos orgánicos fundamentalmente incoloros que reaccionan al

401049

22



entrar en contacto con los correactivos reveladores del color para producir una sustancia claramente coloreada, independientemente de si la sustancia claramente coloreada producida de esta forma es técnicamente un colorante soluble o un pigmento insoluble.

30 En la práctica, las gotitas líquidas del recubrimiento de las hojas CB (incluyendo la cara CB de las hojas CFB) están aisladas individualmente al estar envueltas en una película de material polimérico hidrófilo (cuando las gotitas líquidas son aceitosas) o hidrofóbico (cuando son muy polares o acuosas). Esta envoltura de las gotitas líquidas se puede obtener mediante los procesos conocidos de producción de microcápsulas individuales con núcleo líquido, o película continua de emulsión seca con una gran multiplicidad de inclusiones de gotitas líquidas. En cualquiera de estos dos casos el material de la película es rompible bajo
35 presión, presión como la que se produce al escribir o imprimir, liberándose las gotitas aisladas sobre la superficie de un papel cuando van aplicadas como recubrimiento de una hoja sobre la que se escribe o imprime. Las gotitas líquidas son incoloras o casi incoloras generalmente y deben ser capaces de producir un color distinto al reaccionar químicamente cuando se ponen en contacto
40
45

401049

22 MAR 1974



(preferiblemente un contacto mútuo entre soluciones) con un correactivo productor de color. Si las gotitas líquidas son de una solución de una sustancia cromogénica incolora precursora del color de reacción básica, como la lactona cristalizada violeta, el correactivo productor del color tiene que ser entonees una sustancia ácida (que sea, preferiblemente soluble en la solución de las gotitas líquidas) que reaccione con la sustancia cromogénica precursora del color para producir un colorante de color distintivo. Las sutancias que más corrientemente se usan como material ácido correactivo descrito son las resinas novolac de formaldehído fenólico parasustituídas solubles en aceite. También se conoce el sistema inverso en que la resina novolac se disuelve y se usa como gotitas líquidas aisladas en el recubrimiento CB utilizándose en el revestimiento CF el precursor cromogénico sólido y seco:

En la industria, todas las hojas CFB intermedias van recubiertas por las dos clases de reactivos productores de color, la solución precursora líquida por una cara y el correactivo ácido sólido por la otra, o el precursor seco por una cara y una solución líquida del correactivo ácido por la otra cara. Estas hojas



CFB conocidas que contienen los dos reactivos pueden reaccionar
solas, por lo tanto, y son difíciles de almacenar y manipular sin
que se produzca accidentalmente una coloración que las deteriore.
En los roles utilizados en la industria de papel CFB se producen
grandes manchas de color en todo su grosor cuando se les deja caer
70 desde alguna altura o por la presión originada por la maquinaria
de elevación que se emplea en su manipulación, como una simple ca-
rretilla elevadora.

En la presente invención se salva esta desventaja gracias a
que las hojas CFB por su diseño y construcción, no producen manchas
75 de color cuando reciben un tratamiento duro antes de su inclusión
en un sistema de formularios múltiples.

De este modo, la presente invención se caracteriza porque las
hojas transportadoras-receptoras para uso como hojas intermedias en
sistemas de formularios múltiples, comprende una hoja base una de cu-
80 yas superficies lleva gotitas líquidas aisladas de una sustancia
cromogénica precursora del color fundamentalmente incolora, o go-
titas líquidas aisladas de una sustancia correactiva que es un re-
velador del color para la sustancia cromogénica, y en su otra super-
ficie, en forma sólida y seca, el mismo tipo de material que en la
85 antedicha superficie en forma líquida.

401049

22 MAR 1952



En cualquier hoja transportadora-receptora dada que contenga la sustancia precursora del color de acuerdo con esta invención se puede utilizar en cada una de sus caras la misma sustancia cromogénica u otra diferente, solas o mezcladas. De la misma forma se pueden emplear cualesquiera correactivos dados, solos o mezclados, iguales o distintos en las dos caras de la hojas transportadora-receptora, de modo que una cara lleve un correactivo seco y la otra gotitas líquidas de una sustancia correactiva diferente. Es más, las sustancias correactivas presentes como material sólido y seco en una cara de la hoja transportadora-receptora no tienen que se siempre solubles en las gotitas líquidas de la solución cromogénica. La reacción de revelado del color en una superficie es bien conocida, como por ejemplo la de la lactona cristalizada violeta en solución en aceite reaccionando en una superficie de arcilla ácida, como la de atapulguita, y una solución oleosa de alizarina en la superficie de partículas inorgánicas sólidas básicas, como de carbonato cálcico.

Las gotitas aisladas mencionadas anteriormente como parte de algunos de los recubrimientos de las hojas transportadoras-receptoras, se describen generalmente como gotitas de una solución



líquida, pero incluyen también como equivalente operativo otras gotitas de sustancias precursoras del color y de sustancias correactivas, líquidas ellas mismas, como, por ejemplo, la N,N-dihexilditioxamina y otras N,N-dialquilditixamidas líquidas.

110 De aquí en adelante, las hojas CFB y los juegos de formularios múltiples que se mencionen en esta memoria se supondrán que contienen sustancias cromogénicas de reacción básica, incoloras o de un color muy claro, del tipo del trifenilmetano, un ejemplo del cual es la lactona cristalizada violeta, y sustancias

115 correactivas ácidas reveladoras del color como las resinas poliméricas ácidas solubles en aceite, como las resinas novolac de formaldehído fenólico parasustituído y las arcillas ácidas, especialmente la atapulguita.

Entre las sustancias precursoras del color apropiadas se

120 incluyen: 1º Las sustancias cromogénicas de reacción básica incoloras o de color muy claro (el mejor ejemplo de las cuales es la lactona cristalizada violeta). 2º Los agentes quelatizantes incoloros o de color muy claro, como las ditioxamidas, especialmente las N,N dialquil-(o diaralquil-) ditioxamidas, y los derivados

125 del catechol como el ácido gálico y los ésteres del mismo. 3º Las

401049

22 MAR 1972



sustancias cromogénicas de reacción ácida incoloras o de un color muy claro como las hidroxí-antraquinonas, especialmente los colorantes de alizarina.

130 Entre los correctivos reveladores del color adecuados para las sustancias precursoras que anteceden, se incluyen: Para las sustancias cromogénicas de reacción básica, sustancias ácidas, especialmente las resinas novolac de formaldehído fenólico para sustituido soluble en aceite (que son ácidas), para los agentes quelatizantes, sales metálicas, especialmente los resinosos de cobre y de níquel como correctivos de las ditioamidas, y sales de hierro y de vanadio como correctivos de los derivados del catechol, y para las sustancias cromogénicas ácidas compuestos básicos, especialmente bases soluble en aceite como las alquilguanidinas.

135

140 Las hojas CFB y los formularios múltiples de esta invención se comprenden mejor haciendo referencia a las figuras adjuntas:

Las figuras representan esquemáticamente en sección las hojas y los juegos múltiples de hojas de esta invención. En las figuras 1 a 4 se presentan las hojas individuales como unos

145



substratos de papel recubiertos y dispuestos en juegos de múltiples hojas. Estos juegos están presentados como amontonamientos verticales de hojas en sus posiciones normales de uso, Cuando se golpea la cara de la hoja superior de cualquiera de los juegos representados con un tipo de impresión entintado, en la superficie superior de cada una de las hojas que se encuentran debajo de la primera aparecen también una representación de la impresión hecha de este modo. Lo mismo sucede con los dos juegos de las hojas utilizadas antes de esta invención que se representan en la figura 6.

Las representaciones espirales de la figura 5 son diagramas esquemáticos seccionales de las hojas CFB 22 y 25 cuyo fin es poner de manifiesto la yuxtaposición de los recubrimientos de los papeles CFB cuando se les enrolla sobre sí mismos, como se hace con ellos después de las operaciones de recubrimiento y antes de que se les corte en hojas. Las representaciones en espiral de la figura 6 son lo mismo para los papeles CFB utilizados antes de esta invención y demuestran como el enrollamiento de estos papeles pone en contacto los recubrimientos mutuamente reactivos y productores de color.

401049 22 MAR.



En las figuras las cruces representan materiales ácidos en estado seco y las cruces dentro de un círculo, representan gotitas aisladas de soluciones de sustancias ácidas. Los puntos representan sustancias cromogénicas incoloras de reacción básica en estado seco y los puntos dentro de un círculo gotitas líquidas aisladas de estos materiales cromogénicos.

En las figuras 1, 2, y 4 la hoja 22 es una hoja CFB "toda básica" y en las figuras 2, 3 y 4 la hoja 25 es una hoja CFB "toda ácida". Las hojas de este tipo que solamente contienen cada una de ellas una de las dos clases de reactivos productores de color, son nuevas en esta especialidad. En la figura 6 se presentan dos hojas CFB equivalentes, la 27 y la 28, que son dos hojas "ácido-base" que solo difieren en la clase de reactivo (el ácido o el básico) que esta en estado líquido y que está en estado sólido. En los dos casos las hojas CFB anteriores a esta invención llevan un juego químico completo de compuestos productores de color y producen color y se manchan ellas mismas si se las somete a presión. Cuando se ponen las hojas CFB anteriores a esta invención en medio de un juego de formularios múltiples, como se presenta en el dibujo, o se enrollan sobre sí mismas, como se ve en las representaciones en



espiral que les acompañan, cada recubrimiento CFB se encuentra asociado íntimamente a dos recubrimientos CFB vecinos reactivos químicamente con él para producir color, encontrándose uno de los recubrimientos químicamente reactivos sobre la cara opuesta y el otro en la superficie contraria de la misma hoja.

Pero cuando se intercalan, sin embargo, las hojas CFB de esta invención en medio de un grupo de formularios múltiples, en el lado contrario de la misma hoja no va ningún recubrimiento que pueda reaccionar químicamente, sino solamente en el lado opuesto de dicha hoja, donde en la práctica ha de aparecer la impresión. De este modo, durante el almacenamiento y el uso el peligro de que el color se revele por accidente disminuye mucho, no habiendo posibilidad de que el color se forme en una sola hoja, antes de incorporarse en los grupos de formularios múltiples no hay por supuesto posibilidad de que el color se produzca por accidente ya que una hoja enrollada, o una pila de hojas de la misma clase, solamente contiene reactivo de una sola de las dos clases necesarias para producir el color.

Aunque es difícil de ver "a priori", pero puede verse fácilmente por las figuras 1-4, aun cuando las nuevas hojas CFB son

todas ácidas" o "todas básicas", es posible alternar consecutivamente los recubrimientos "líquidos" y "secos" en el formulario y hacer sin embargo que cada cara recubierta de sustancia ácida se enfrente con una cara recubierta de material básico.

210 Todas las hojas descritas se pueden fabricar mediante métodos conocidos que no forman parte de esta invención.

 La hoja CB 21, que es una hoja transportadora, está recubierta de gotitas aisladas de una solución líquida de material ácido. Esta solución es preferiblemente una solución oleosa de material ácido, como una solución en xilol de resina novolac de un formaldehído fenólico parasustituído, como la resina de formaldehído de parafenilfeno, aislada constituyendo el núcleo de unas microcápsulas individuales de poli(vinil alcohol) impregnadas en resina de formaldehído de resorcinol.

220 La hoja CB 24, que es otra hoja transportadora, está recubierta de gotitas aisladas de una solución líquida de un material cromogénico incoloro de reacción básica, que consiste preferiblemente en una solución oleosa de lactona cristalizada violeta, aislada formando el núcleo, de unas microcápsulas de paredes de gelatina. El solvente oleoso preferido para la lactona crista-

225



lizada violeta es una mezcla de 2:1 partes en peso de isopropilbifenil y una fracción de alto punto de ebullición de Keroseno.

La hoja CF 23, que es una hoja receptora, está recubierta con un material ácido seco que, preferiblemente, es la resina de formaldehído de parafenilfenol anteriormente mencionada.

230

Cuando el material ácido se utiliza seco, como en la hoja 23, el recubrimiento de atapulguita, tan conocido, da excelentes resultados.

La otra hoja CF 23, que es una hoja receptora, está recubierta con un material ácido seco que, preferiblemente, es la resina de formaldehído de parafenilfenol anteriormente mencionada. Cuando el material ácido se utiliza seco, como en la hoja 23, el recubrimiento de atapulguita, tan conocido, da excelentes resultados.

235

240

La otra hoja CF receptora, la 26, va recubierta con el material cromogénico básico seco descrito anteriormente. El material cromogénico seco se emplea preferiblemente como un adsorbente de partículas de un pigmento neutro, como la lactona cristalizada violeta, adsorbidas sobre partículas de carbonato calcico y aplicadas, junto con un material aglomerante, sobre la hoja sustrato

245

401049 22 MAR.



Aunque no es tan conveniente, el material cromogénico se puede aplicar directamente a la superficie del substrato soporte, como una pasta de partículas finamente divididas, por ejemplo, o disuelto en un solvente volátil que al evaporarse sobre la superficie del substrato deja sobre ella un residuo seco. La adsorción anteriormente mencionada de la lactona cristalizada violeta sobre partículas de carbonato cálcico finamente divididas se puede conseguir mediante el siguiente procedimiento. Se disuelven tres gramos de sustancia cromogénica incolora en 200 gramos de acetona y la solución se mezcla con 200 gramos de pigmento neutro en una mezcladora "Waring" durante 5 minutos. La dispersión resultante se deja secar al aire agitándola ocasionalmente hasta conseguir un polvo seco y suelto de un pigmento recubierto de sustancia cromogénica incolora o de un color muy claro.

Como se puede ver fácilmente por las figuras los recubrimientos de las hojas 21, 23, 24 y 26, definen todos los recubrimientos individuales de esta invención, estando las nuevas hojas CFB 22 y 25 recubiertas simplemente por sus dos caras con uno de los recubrimientos descritos.

La hoja CFB 22 se obtiene recubriendo una de las superfi-



cies del substrato soporte con un material cromogérico básico, seco, e incoloro, y la otra superficie con gotitas de una solución líquida de la sustancia cromogénica básica e incolora, aisladas y contenidas en una película de material polimérico.

270 La hoja CFB 25 se obtiene recubriendo una de las superficies del substrato soporte con un material ácido correactivo revelador del color y la otra superficie con gotitas de una solución líquida del material correactivo ácido revelador del color, aisladas y contenidas en una película de material polimérica.

275 -Generalmente es necesario utilizar materiales aglomerantes para adherir las diferentes materias sólidas al substrato a que se aplican. Cuando se emplean cápsulas de gelatina en una pasta que incluye como vehículo el utilizado en la fabricación de las cápsulas no hay que usar ningún aglomerante adicional, ya que la
280 gelatina misma sirve adecuadamente de aglomerante. Cuando la materia ácida es resina novolac, no es preciso usar ningún aglomerante. Cuando sea necesario o conveniente, como el operario lo puede fácilmente conocer y determinar, se puede utilizar uno cualquiera
285 de los materiales aglomerantes utilizados en la industria de recubrimientos del papel, de los cuales los mas convenientes son el al-

401049 22 MA
401049



midón y el poli(vinil alcohol).

N O T A

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

290

REIVINDICACIONES

1ª.-"PERFECCIONAMIENTOS DE HOJAS TRANSPORTADORAS-RECEPTORAS

PARA MAQUINAS CONTABLES; para uso como hojas intermedia en formularios múltiples de registro, formada por una hoja básica sobre una de cuyas superficies van aplicadas unas gotitas líquidas aisladas de una sustancia cromogénica precursora del color, fundamentalmente incolora, o gotitas líquidas aisladas de una sustancia correactiva que es el revelador del color de la sustancia cromogénica, llevando la mencionada hoja básica en la otra superficie, en forma sólida y seca, el mismo tipo de material reactivo que lleva en forma líquida en la primera cara.

2ª.-"PERFECCIONAMIENTOS DE HOJAS TRANSPORTADORAS-RECEPTORAS

PARA MAQUINAS CONTABLES; de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sustancia precursora del color es de reacción básica.

3ª.-"PERFECCIONAMIENTOS DE HOJAS TRANSPORTADORAS-RECEPTORAS

305 PARA MAQUINAS CONTABLES; de acuerdo con la reivindicación 2, en





la que la sustancia de reacción química básica incluye lactona
cristalizada violeta.

42.-"PERFECCIONAMIENTOS DE HOJAS TRANSPORTADORAS-RECEPTORAS
PARA MAQUINAS CONTABLES" de acuerdo con la reivindicación 3, en la
310 que la lactona cristalizada violeta va adsorbida sobre un pigmen-
to neutro presente en forma seca en el revestimiento que recubre
la superficie de la hoja.

52.-"PERFECCIONAMIENTOS DE HOJAS TRANSPORTADORAS-RECEPTORAS
PARA MAQUINAS CONTABLES" de acuerdo con la reivindicación 4, en
315 la que el pigmento neutro que recubre al papel, es carbonato cálcico.

62.-"PERFECCIONAMIENTOS DE HOJAS TRANSPORTADORAS-RECEPTORAS
PARA MAQUINAS CONTABLES" de acuerdo con las reivindicaciones 1 a
5, en la que la sustancia correactiva es(o incluye) una resina no-
320 velac de formaldehído fenólico parasustituído soluble en aceite.

72.-"PERFECCIONAMIENTOS DE HOJAS TRANSPORTADORAS-RECEPTORAS
PARA MAQUINAS CONTABLES" de acuerdo con la reivindicación 6, en
la que la mencionada resina es resina de formaldehído de parafe-
nilfenol.

325 82.-"PERFECCIONAMIENTOS DE HOJAS TRANSPORTADORAS-RECEPTORAS



401049 22 MAR



PARA MAQUINAS CONTABLES! de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, para uso con el material de registro de formularios múltiples del tipo de "papel de calco sin cargón".

92.-"PERFECCIONAMIENTOS DE HOJAS TRANSPORTADORAS-RECEPTORAS

330 PARA 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.

335

Madrid, 22 Marzo 1.972

401049

22 MAR 1972

THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY

Hoja única

Fig. 1.

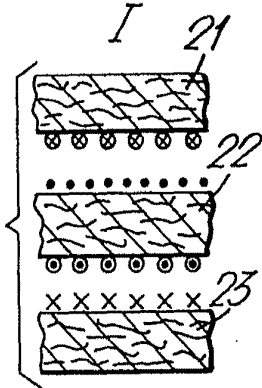


Fig. 2.

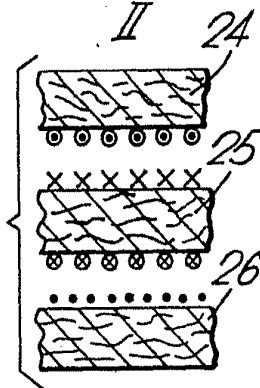


Fig. 3.

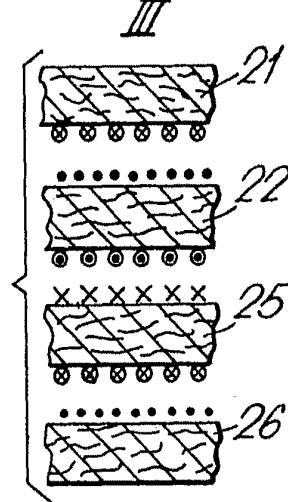


Fig. 4.

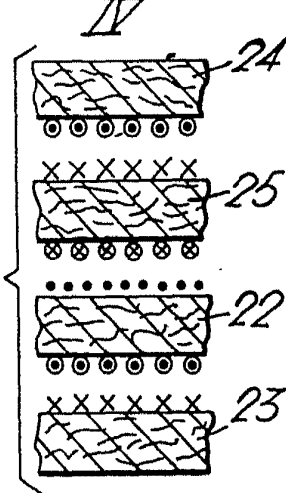


Fig. 6.

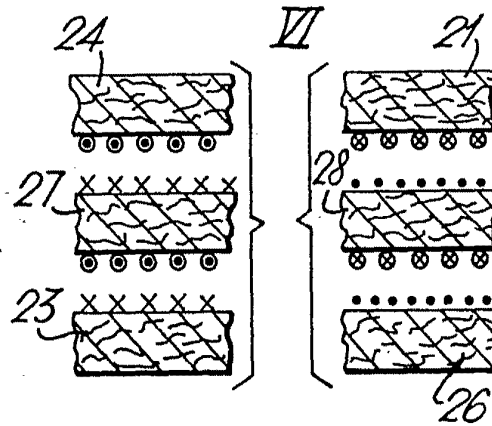
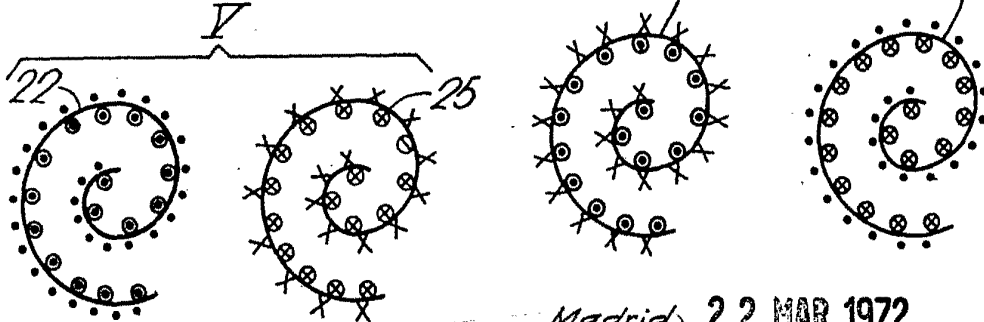


Fig. 5.



Madrid, 22 MAR. 1972

Carlos Palencia

Escala variable