

402993

402993



Int. Cl.²: 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: "PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HOJAS DE REGISTRO PARA MAQUINAS DE CONTABILIDAD"

Memoria Descriptiva

Esta invención se refiere a hojas de registro que llevan una resina fenólica ácida para reaccionar con sustancias cromógenas incoloras precursoras del color y desarrollar en las hojas un color útil.

5 Durante mucho tiempo se ha empleado con mucho éxito co-

402993



mercial las resinas novolacas fenol-formaldehido (preferentemen-
te las derivadas de la condensación de un fenol parasustituído
con formaldehido) en la fabricación de hojas de registro de
reacción ácida capaces de desarrollar un color en sustancias
10 cromógenas incoloras precursoras del color de reacción básica,
como la Lactona Violeta Cristalizada (VVL). Estas resinas y el
uso de las mismas se explican, por ejemplo, en la Especificación
de la Patente Española nº 316.761.

La hoja de registro de reacción ácida que se describe en
15 la especificación de la Patente Inglesa nº 1:212.731 representa
un adelanto sobre el material de registro de la primera referen-
cia citada. De acuerdo con esta invención, en el revestimiento de
las hojas se incluye una sal metálica ácida soluble en agua, co-
mo el cloruro de zinc, entremezclada y yuxtapuesta con partículas
20 de arcilla de caolín absorbentes de aceite y partículas de resi-
na fenol-formaldehido soluble en aceite: La combinación sal metá-
lica-caolín-resina fenólica aumenta la intensidad del color y
la resistencia a la decoloración de las impresiones hechas en
ella mediante sustancias cromógenas incoloras precursoras del
25 color de reacción básica. Además se observa un efecto sinérgico



definido que hace que el mejoramiento sea mayor que el previsto por la combinación aritmética de las intensidades y las velocidades de decoloración obtenidas en las impresiones hechas con estos tres agentes (caolín, cloruro de zinc y resina fenólica) por separado. De este modo, la mezcla de ciertas sales solubles en agua y de ciertas resinas solubles en aceite con caolín sobre una hoja de registro receptora representa un avance en esta especialidad.

Se ha descubierto ahora que se puede conseguir un aumento adicional de la velocidad e intensidad de impresión y/o resistencia a la decoloración si la parte metálica y la resina ácida son parte de la misma molécula soluble en agua y las dos están disponibles para la reacción desarrolladora del color en solución en aceite. Se puede realizar esto empleando ciertas sales metálicas solubles en aceite de las resinas de fenol-formaldehído. Estas sales se pueden preparar sustituyendo parte de los protones fenólicos de la resina por ciertos iones metálicos para dar un resinato metálico, que en la presente invención se denominará también resina modificada metálicamente.

El material de registro portador de la resina modificada de

402993



esta invención presenta una ventaja adicional sobre el material
de registro anteriormente mencionado en el que se emplean novolac-
cas en combinación con sales metálicas de polvo de novolaca se ad-
hieren al papel con aglomerantes de almidón cocido o de látex (co-
50 mo los látex de estireno-butadieno), pero las novolacas en combi-
nación con cloruro de zinc u otras sales solubles en agua no se
pueden adherir con éxito al papel con aglomerantes de látex y/o
almidón cocido, por lo que exigen en uso de otros aglomerantes, co-
mo el poli(vinilo alcohol) como único aglomerante y, además, estas
55 hojas no presentan buenas características con las máquinas y tin-
tas de impresión off-set.

Así pues, de acuerdo con la presente invención se prevé un
material de registro formado por una hoja soporte que lleva una
sustancia fenólica de reacción ácida capaz de producir color con
60 sustancias cromógenas incoloras precursoras del color de reacción
básica, cuando van disueltas en un solvente común a los dos reacti-
vos, y en el que la sustancia precursora del color va aplicada a
la misma hoja soporte que el material de reacción ácida o en una
hoja soporte separada, y en el que el mencionado material de reac-
65 ción ácida es una sal metálica soluble en aceite de una resina de

402993



conseguir aumento apreciable en la intensidad del color y la re
sistencia a la decoloración. Si se elige el zinc II como metal
para sustituir un protón fenólico en cada molécula de una muestra
comercial de resina de para-fenilfenol-formaldehido (que po-
see un promedio de tres unidades de repetición por molécula) se
90 puede introducir fácilmente hasta un máximo de aproximadamente
el 6% en peso de zinc. Aunque teóricamente es posible sustituir
todos los protones fenólicos de las novolacas fenol-formaldehi-
do por iones metálicos, en la literatura publicada sobre este
95 asunto hay bastante evidencia de que solo se puede sustituir
con facilidad un protón fenólico por molécula, los otros protones
fenólicos son menos ácidos a causa de su intervención en los en-
laces intramoleculares de hidrógeno. En la presente memoria des-
criptiva los "protones sustituibles" se definen como protones
100 fácilmente sustituibles, es decir, solamente un protón fenólico
aproximadamente por molécula de mezcla de resina. De esta forma,
los límites de porcentaje en peso mencionados más arriba para el
zinc II, es decir, del 1 al 6%, en el resinato de zinc derivado
de la resina de para-fenilfenol-formaldehido e especificada, repre-
105 senta la sustitución de unión metálico de entre un 15 al 100%



402993

de los protones sustituibles. A fin de mejorar la resistencia a la decoloración y la intensidad de color de las impresiones, los límites preferentes para la sustitución de protones o metalización en una novolaca fenol-formaldehído es de aproximadamente el 30 al 100% de los protones sustituibles. Para el zinc II y la novolaca para-fenilfenol-formaldehído especificada, estos límites preferibles de sustitución representan un resinato metálico con una composición que incluye entre un 2 y un 6% en peso de zinc II.

El reactivo formador de color descrito más arriba para uso con cromógenos básicos, completamente soluble en aceite (a diferencia de las arcillas ácidas y la combinación de agentes de la que son ejemplos la resina de para-fenilfenol-formaldehído y el cloruro de zinc) se puede emplear de diferentes modos entre los que se incluye el revestimiento particulado de hojas y una solución aplicada sobre las hojas (estos revestimientos, en combinación con solventes oleosos encapsulados, incluidos en los revestimientos o próximos a ellos para disolver y transferir el agente desarrollador del color que se utilice) y revestimientos de gotitas de solución de resina aisladas contenidas en forma

402993

19



de microcápsulas en una película polimérica hidrofílica orgánica,
o en una película de emulsión seca.

Se ha descubierto que todos los metales que se mencionan
a continuación aumentan la resistencia a la decoloración cuando
130 se emplean como cationes de la resina de para-fenilfenol-formal-
dehído en comparación con la misma resina no modificada. Aluminio
III, bario II, cadmio II, calcio II, cobalto II, cobre III, indio III
magnesio II, manganeso II, molibdeno V, níquel II, plomo II, sodio
I, estroncio II, estaño II, titanio IV, vanadio II, zinc II y circonio
135 IV.

Debe tenerse en cuenta la gran diversidad de resيناتos metá-
licos que se han probado y encontrado útiles para disminuir la
decoloración de las impresiones, pues incluye metales de los grupos
periódicos IA y B, II A y B, III A y B, IV A y B, V B, VII B y VIII
140 La elección del metal para los resيناتos que se van a emplear con
las sustancias cromógenas desarrolladoras del color resistentes a
la decoloración parece tener poca importancia ya que todos los re-
sinatos metálicos, por cuanto sabemos, funcionan bien en este sentido.
Ciertos cationes, como los del cadmio III, del zinc II y del circo-
145 nio II, dan resinas modificadas con mayor intensidad de color en



las impresiones frescas.

En la figura se puede apreciar el efecto de la sustitución de los protones fenólicos por iones metálicos, como el zinc II, sobre la intensidad del color desarrollado. En la figura la curva 10 representa la absorción de luz visible de una solución de CVL y resina (1 equivalente de CVL aproximadamente a 1.4 equivalentes de resina) y la curva 11 representa la de la solución de CVL y resina modificada con zinc del ejemplo 1 (1 equivalente de CVL aproximadamente a 1.3 equivalentes de resinato metálico que contiene el 5.0% en peso de zinc II). La densidad óptica de la absorción de pico de la curva 11 es de unas 4.7 veces la de la curva 10. En los dos casos el solvente es benceno y la concentración de CVL la misma. Se puede conseguir un aumento adicional de la absorción de pico, y por lo tanto de la intensidad del color, sustituyendo por zinc II más protones de resina o añadiendo a la solución más resina modificada con zinc, aunque el efecto se hace menos pronunciado, desde luego, cuando se va alcanzando el efecto máximo. En el punto de máximo efecto la curva 11 se puede intensificar hasta por lo menos unas 50 veces la densidad óptica de la curva 10.

402993



Se ha visto que, en general, la eficacia de las resinas modificadas metálicamente para mejorar la producción de color de las sustancias cromógenas precursoras, como el CVL, es inversamente proporcional a la capacidad quelatizante del ión metálico utilizado en la fabricación del resinato metálico. Por ejemplo, los metales que forman quelatos muy estables con la acetilacetona y cuyos logaritmos de la constante de estabilidad (log₁₀ K estabilidad corregido para la intensidad iónica cero) es mayor que 5.5 aproximadamente, no aumentan generalmente la producción de color del CVL cuando se utilizan para hacer resinosos metálicos. Se ha visto que los metales cuyos quelatos metalacetilacetona son más estables y cuyos logaritmos de la constante de ionización son inferiores al 5.5, aumentan por lo general la intensidad de color de la solución CVL resina. A estos iones metálicos y a las resinas modificadas por ellos se les denomina en la presente memoria "metales intensificadores del color" y "resinas modificadas intensificadoras del color". Es decir, la solución de CVL y resina modificada metálicamente presentan generalmente mayores densidades ópticas al aumentar la constante de estabilidad de los quelatos de los metales elegidos y la acetila-



tona. Debe observarse, sin embargo, que existe una gran variación entre las solubilidades en aceite de las resinas modificadas metálicamente intensificadoras del color que produce la máxima concentración posible de la especie coloreada en el aceite seleccionado. Los metales más útiles en cualquier sistema de registro de datos que se haya elegido son los metales intensificadores del color cuyos resinatos metálicos son fácilmente solubles en las gotitas líquidas empleadas como vehículo en las cápsulas del sistema de registro.

195 En la práctica, las tintas cromógenas incoloras y oleosas precursoras del color que se utilizan en la especialidad de los "papeles copiativos sin carbón" son soluciones en un vehículo oleoso de sustancias cromógenas precursoras del color, presentando la solución una constante dieléctrica de 5 ó menos. Típicos de los aceites empleados como vehículos de las tintas son los hidrocarburos aromáticos alquilizados y los ftalatos dialquílicos. Las resinas modificadas metálicamente utilizadas en esta invención están destinadas a desarrollar bien las tintas oleosas precursoras del color del tipo descrito. Los vehículos oleosos que se prefieren en la presente invención son los poco volátiles, como el bifenil clo-

402993



rizado o alquilizado, que dejan sobre la superficie del papel una impresión esencialmente húmeda en vez de una más volátil, como el xileno, que se evapora fácilmente y deja una impresión seca. El aumento de la intensidad de impresión por las resinas modificadas metálicamente utilizadas en la presente invención es considerablemente mayor en las impresiones húmedas que en las secas.

En la explicación anterior, se considera que las resinas modificadas metálicamente están recubiertas de una capa receptora para recibir y desarrollar el color en las sustancias líquidas precursoras del color, pero no son de uso tan limitado. Existen varios métodos de disponer en el material de registro los diversos componentes de los sistemas de desarrollo del color que comprende una sustancia precursora soluble en aceite, una resina polimérica correactiva soluble también en aceite y el aceite solvente de la sustancia precursora y de la resina mencionadas. En la Especificación de la Patente Española nº 316.761 se describe un número de estos métodos. Todas y cada una de las resinas modificadas metálicamente utilizadas en la presente invención se pueden aplicar como revestimiento de papel en forma particulada o en forma de solución impresa residual, o se pueden incluir entre las fibras de un sustrato fibroso (como el papel) o se pueden disolver en aceite y



encapsular en forma de gotitas antes de aplicarse al papel.

La inclusión en los revestimientos de resina modificada metálicamente, de microcápsulas que contienen un solvente oleoso (químicamente inerte) y del resinato metálico, produce unas hojas copiativas eficaces para uso con unas hojas receptoras que incluyen partículas de materiales cromógenos incoloros precursores del color. En la práctica, las microcápsulas que contienen el aceite se rompen bajo la presión producida al escribir y dejan libres las gotitas del solvente oleoso, que disuelven a las partículas inmediatas del resinato metálico y transfieren eficazmente la solución resultante a las partículas adyacentes de material cromógeno iniciando una reacción química de las partículas cromógenas "in situ". En los Ejemplos que más adelante se presentan se exponen preparaciones de estos dos tipos de hojas copiativas de resina modificada metálicamente, es decir, hojas una de cuyas superficies están revestidas de partículas de resinato metálico y microcápsulas que contienen un solvente oleoso inerte (ejemplo 2) y hojas revestidas de microcápsulas que contienen gotitas de solución en aceite de una resina modificada metálicamente (ejemplo 3)

Las resinas modificadas metálicamente se pueden aplicar a

402993



las hojas substrato de muy distintas maneras entre las que se incluyen:

1) aplicarse a las hojas en solución, 2) aplicarse como substrato por debajo de la superficie del material de registro fibroso 3) aplicarse como particulado (como polvo finamente molido) solo o en combinación con una capa de arcilla absorbente del aceite tal como el caolín y 4) aplicarse como película sobre las partículas del revestimiento del papel (que pueden ser partículas de caolín)

Entre los métodos de obtención de los resinatos metálicos útiles para la presente invención se incluye la reacción de una resina fenol-aldehído soluble en aceite (preferentemente la resina de novolaca fenol-formaldehído para-sustituído) con un hidróxido u óxido del metal elegido. También puede obtenerse un resinato metálico intermedio soluble en agua tratando la resina con una base acuosa fuerte (como, por ejemplo, el hidróxido de sodio acuoso) para producir una solución acuosa de resinato de sodio, y continuar después con un tratamiento de la solución de resinato de sodio con la solución acuosa de una sal del metal que se desea (cloruro de zinc por ejemplo) para dar lugar a la precipitación del resinato metálico que se pretende (el resinato de zinc en



este caso).

El método preferente supone la reacción de una masa fundida de fenol-aldehído de novolaca con el carboxilato o enolato del metal elegido. En el Ejemplo 1 se describe este método en el la

270 novolaca se funde y se trata con hidroxibenzoato de zinc en polvo para producir resinato de zinc y ácido benzoico. Cuando en vez del hidroxibenzoato de zinc se emplea el acetilacetato de zinc, se forma igualmente el resinato de zinc con acetilacetato libre en la reacción en fundición en caliente. Como variante de este

275 método a la mezcla reaccionante de fenol-formaldehído se le puede añadir una sal metálica en el momento de la fabricación de la resina. Hay que observar que en la condensación catalizada ácida de los fenoles y aldehidos monoméricos, generalmente se destilan de la mezcla reaccionante agua y ácido al proseguir la reacción.

280 La adición de una sal metálica ácida soluble en agua, como cloruro de zinc al medio reaccionante condensado, contribuye con ácido clorhídrico al destilado y deja como producto de la reacción resinato de zinc en el residuo. Hasta cierto punto el último método descrito supone probablemente la condensación de los fenolatos

285 metálicos monoméricos (como los fenolatos de zinc) con aldehidos pa-

402993



ra producir los resinatos metálicos que se desean.

Cuando la resina modificada metálicamente se va a utilizar para material de núcleos de microcápsulas, un método especialmente conveniente es el de disolver simplemente la novolaca elegida
290 junto con el carboxilato o enolato del metal que se desee en el aceite que se va a encapsular. Las novolacas utilizadas en esta in ven ción son suficientemente ácidas para captar los iones metálicos y actuar como resinatos metálicos incluso en presencia del anión de la sal metálica.

295 Como ya se ha indicado, la hoja de registro de la presente invención ofrece sobre la hoja presentada en la Especificación de la Patente Inglesa nº 1.212.730, la ventaja de la integridad de la superficie de la hoja. En otras palabras, es más resistente al "decapaje". Si un revestimiento carece de cohesión interna o
300 no se adhiere bien a la superficie del substrato soporte, en ese caso los rodillos impresores desprenden de la superficie trozos de revestimiento que después se pegan y obstruyen la superficie de impresión. La resistencia al decapaje es muy necesaria y conveniente ~~en~~ en las hojas CF para que se puedan imprimir como formu-
305 larios comerciales.



A continuación se presentan algunos datos comparativos,

<u>Hoja Probada</u>	<u>Resistencia de la superficie</u>
Hoja de la Especificación de la Patente Inglesa nº 1.212.731	25
Hoja de la Presente Invención	40-50

310 Las cifras que anteceden representan "unidades VVP" que son la viscosidad de la tinta que se emplea en la prueba de impresión(a la temperatura elegida) multiplicada por la menor velocidad del rollo de impresión que produce un decapaje apreciable. El aparato utilizado para la prueba de impresión es el probador

315 I.G.T. que se describe en el artículo "Surface Strength" de la obra "Paper Tests and Their Significance" publicada por la editorial Mead Corporation (páginas 15-16) en 1964 (2ª Edición). Debe observarse que los papeles con resistencia de superficie o "resistencia al decapaje" de unas 40 unidades VVP o más, ofrecen por lo

320 general una superficie satisfactoria para una amplia variedad de tintas y condiciones de impresión. Los papeles de resistencia de superficie de 25 a 30 unidades VVP pueden ser útiles para operaciones específicas de impresión pero, por lo general, no sirven para la impresión comercial. Los papeles de resistencia de superfi-

325 cie inferior a las 25 unidades VVP decididamente no poseen una

402993



calidad comercial satisfactoria para la mayoría de las operaciones de impresión de toda clase.

En la Tabla siguiente se presentan datos comparables de la hoja CF de la Especificación de la Patente Española nº 316.761 y la hoja CF sensibilizada con resina modificada metalicamente de la presente invención para uso con varias hojas CB copiativas cap sulares que dejan libre por presión tintas líquidas incoloras pre cursoras del color.

335

340

345



402003

PRUEBAS	(1) Hoja Nueva 20 minutos TI		(2) Decoloración TI durante 3 semanas en la pared			(3) 20 minutos TI en hojas expuestas 3 semanas en la pared		
	DPO	DOA	ARO	DPO	DOA	ARO	DPO	DOA
Hojas CB:ARO	48	64	53	53	90	49	47	75
Hojas CF anteriores a esta invención	45							
Hojas CF de esta invención	43	34	42	46	63	42	47	38
(4) Hoja nueva TI Instantáneo		66						
(5) TI instantáneo en hojas expuestas 3 semanas en la pared		61						
Hojas CF Anteriores a esta invención	49	51	53	52	82	75		
Hojas CF de esta invención	45	46	46	47	45	71		



HOJAS CF: Las Hojas anteriores a esta invención" son hojas CF de

350 caolín fenólico preparadas de acuerdo con la especificación de patente anteriormente mencionada con 5.5 partes de caolín por cada parte de resina de para-fenilfenol-formaldehido para conseguir una capa de un peso en seco de 4.5 libras por cada resma de 500 hojas de 25 por 38 pulgadas.

355 Las "hojas CF de esta invención" se fabrican de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 con una ligera variación en la formulación en seco: resina modificada con zinc (12.0) arcilla de caolín (60.0) gel de sílice (3.0) carbonato cálcico (9.0), aglomerante de latex de estireno-butadieno (7.5) y aglomerante de almidón cocido (8.5). La formulación en seco está formada por hasta el 30% de sólidos y se aplica como antes hasta dar 5 libras de peso del revestimiento en seco por cada resma. La resina modificada con zinc tiene un porcentaje el 5.0% en peso de zinc II y en la resina, aproximadamente del 90 al 100% de los protones disponibles están sustituidos por zinc (II)

360

365 HOJAS CB: ARO, hojas que por cada resma tienen 3.3 libras de micro

402993



cápsulas que contienen una solución de CVL(1.5partes) y azul de benzolenco-metileno(BLMB)(1.25 partes) en bifenil-alcano de punto de ebullición elevado(3.1).

370 DPO hojas que por cada resma tienen 3.0 libras de microcápsulas que contienen una solución de CVL(1.5 partes) y BLMB(1.25 partes en óxido de difenil-alcano de punto de ebullición elevado(2:1).

DOA hojas que por cada resma tienen 3.5 libras de microcápsulas que contienen una solución de CVL(1.5partes) y BLMB(1.25partes) en adipato de dioctil-henceno alquilizado(2:1).

375 DOP hojas que por cada resma tienen 2.6 libras de microcápsulas que contienen una solución de 2'-anilino-6'-dietilamino-3'-metilfluoran(2 partes) y BLMB(0.5 partes) en ftalato de dioctil-alcano de punto de ebullición elevado(2:1).

380 Las hojas ^CB utilizadas aquí están proyectadas para que transmitan a las hojas receptoras pesos lo más iguales posibles de tinta por unidad de superficie para fines comparativos.

PRUEBAS: TI representa la Intensidad Mecanográfica" y es igual a 100 veces el cociente de la reflectancia de un caracter impreso dividida por la reflectancia del fondo.El valor 100 de TI indica que no se puede más bajos de TI indican una impresión más oscura o intensa.

385



390 Columna (1). En esta columna se dan los valores TI medidos 20 minutos después de la impresión. Se ha elegido un tiempo de 20 minutos para que todas las impresiones estén completamente desarrolladas y las diferencias entre las velocidades de impresión no influyan con errores en los datos de intensidad de impresión.

3 95 Columna (2). En esta columna se dan los valores de TI para impresiones completamente desarrolladas que se han envejecido dejándolas colgadas en la pared durante 3 semanas expuestas al aire, a la luz natural y fluorescente de la habitación donde estaban colgadas y a la temperatura y niveles de humedad ambientes. Es ésta una medida de la estabilidad ambiental de los colores de las impresiones desarrolladas en esas hojas CF particulares.

400 Columna (3). En esta columna se dan los valores TI de impresiones hechas sobre hojas envejecidas durante 3 semanas colgadas de la pared antes de hacer la impresión. En esta una medida de la estabilidad de las hojas CF para conservar su capacidad para desarrollar color en sustancias cromógenas durante y después de estar expuestas a las condiciones ambientales.

405 Columna (4). En esta columna se dan los valores instantáneos de TI (es decir, inmediatamente después de producirse la imagen por pre-

402993



e) Velocidad de impresión en hojas viejas--La columna (5) comparada con la columna (3).

f) Pérdida de velocidad de impresión al envejecer--(d) comparado con (e).

430

Esta invención se comprenderá mejor por los siguientes ejemplos en los que todas las proporciones de ingredientes son en peso a no ser que se especifique otra cosa.

E J E M P L O 1

Se calienta una mezcla de 2 kilogramos de resina de p-fenilfenol-formaldehido con 400 gramos de hidroxibenzoato de zinc y se agita durante una hora en atmósfera de helio a elevadas temperaturas. La temperatura se eleva gradualmente desde la temperatura ambiente hasta los 200 ó 220 grados centígrados durante un periodo de unos 45 minutos^y despues de deja enfriar hasta unos 180 grados centígrados durante los 15 minutos siguientes. Al final del tiempo de reacción se vacia el resinato de zinc caliente desde la vasija en que se ha realizado la reacción y se le deja enfriar y endurecer. La resina endurecida se muele bajo agua hasta conseguir un polvo fino adecuado para aplicarse como recubrimiento particulado sobre una hoja de papel. El contenido de zinc de este resina-

445

402993



to(después de eliminar una pequeña cantidad de sedimento inorgánico insoluble en aceite presente en el producto de la reacción) es del 5.0% en peso.

Se prepara una pasta para revestir el papel, del 30% de contenido sólido, mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>Partes seco</u>	<u>Partes humedo</u>
Resina modificada con zinc preparada como queda explicado	9,0	21.8
Arcilla de caolín	63.0	63.0
Gel de sílice	3.0	3.0
455 Carbonato cálcico	9.0	9.0
Aglomerante de látex de estireno butadieno	6.5	13.0
Aglomerante de almidón cocido	9.5	95.0
agua	-	177.0
TOTALES	<u>100.0</u>	<u>381.8</u>

Se revisten en hojas de papel hilo (de 33 libras de stock básico) con una revestidora neumática (a la presión de 2.75 libras por pulgada cuadrada) y se secan pasándolas durante 12 segundos por un horno de aire caliente de gran velocidad a una temperatura media de 190 grados Fahrenheit, para dar un revestimiento de un peso en seco de 4 libras por resma de 500 hojas de 25 por 38 pulgadas con una superficie total de 3.300 pies cuadrados.

465 A las hojas CF descritas se acoplan hojas CB de papel NCR



comercial que llevan un revestimiento capsular de gotitas de solución en aceite de Lactona Violeta cristalizada(CVL) y azul de benzoil-lenco-metileno(BLMB) para formar parejas de hojas copiativas y receptoras productoras de marcas.

470

E J E M P L O 2

475

480

La pasta del Ejemplo 1, se aplica con un peso de 4 libras por resma(anteriormente especificada)sobre un papel cuya superficie lleva ya un revestimiento(de 2.5 libras por resma) de aceite que contiene microcápsulas adherido con aglomerante de almidón cocido.La hoja copiativa fabricada de este modo se empareja con una segunda hoja de papel que ha sido sumergida en una solución al 2% de CVL en alcohol y secada para que en ella queda un residuo de CVL con la cara revestida de la hoja copiativa en oposición a este segunda hoja.Cuando sobre la cara sin revestir de la hoja copiativa se escribe con un lápiz, en la segunda hoja aparece una copia de lo que se ha escrito como resultado de la transferencia del aceite con resinato metálico desde la superficie revestida de la hoja copiativa a la hoja que contiene CVL.

E J E M P L O 3

485

Se prepara una solución de resina modificada metálicamente

402993



disolviendo en 50 partes de 1,2,4-trimetilbenceno, 10 partes de re
sina de parafenilfenol-formaldehido y una solución de 14.5 partes
de naftenato de zinc en 25 partes de un hidrocarburo poco volátil
como solvente, y dispersando la solución en aceite en un vehículo
490 acuoso para conseguir unas gotitas de unas 3.5 micras de diámetro
medio. Esta solución se encapsula y las cápsulas resultantes se
aplican como revestimiento a papel de hilo de 33 libras (con pe-
so del revestimiento en seco de 2.5 libras por la resina anterior-
mente especificada) empleando como material aglomerante una parte
495 de poli(vinilo alcohol) por cada diez partes de cápsulas. Las hojas
recubiertas de cápsulas conteniendo resina modificada metálicamen-
te se emparejan con hojas sensibilizadas con CVL para formar jue-
gos cada uno de los cuales está formado por una hoja copiativa y
una hoja receptora. La presión ejercida al escribir, a mano o a má-
500 quina, sobre la superficie superior no recubierta de la hoja copia-
tiva (recubierta de cápsulas que contienen resina) que está unida a
la hoja receptora sensibilizada con CVL, produce en esta hoja re-
ceptora una copia en azul de lo escrito en la hoja copiativa.

E J E M P L O 4

Se producen hojas autosuficientes sensibles a la presión ca-
505 da una de las cuales contiene todos los elementos formadores del

402993



color, es decir, la resina modificada metálicamente, el material
cromógeno precursor del color y el solvente aislado capaz de di-
solver los dos correactivos, aplicando la pasta de resina modifi-
cada del Ejemplo 1, como recubrimiento a una hoja CB de "papel
515 NCR, comercial de revestimiento capsular o bien las cápsulas que
contienen resinato metálico del Ejemplo 3, se aplican directamen-
te sobre la hoja sensibilizada con CVL de este ejemplo.

N O T A

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

REIVINDICACIONES

1ª.-"PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HOJAS DE REGIS-
TERO PARA MAQUINAS DE CONTABILIDAD" que comprenden una hoja de
soporte que lleva una sustancia fenólica de reacción ácida ca-
525 paz de producir color en materiales cromógenos incoloros pre-
cursores del color (de reacción básica) cuando los dos reactivos
están disueltos en un solvente común, en la que el material
precursor del color va aplicado en la misma hoja soporte que el
material de reacción ácida o en una hoja soporte separada, y en
530 la que el material de reacción ácida es una sal metálica soluble



402993



en aceite de una resina fenol-formaldehido.

2ª.-"PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HOJAS DE REGISTRO PARA MAQUINAS DE CONTABILIDAD" de acuerdo con la reivindicación 1, en las que la sal mencionada es una sal de aluminio
535 bario, cadmio, manganeso, molibdeno, niquel, plomo, sodio, estroncio, estaño, titanio, vanadio, zinc o circonio.

3ª.-"PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HOJAS DE REGISTRO PARA MAQUINAS DE CONTABILIDAD" de acuerdo con la reivindicación 1, en las que la sal mencionada es un resinato para-
540 fenil-fenol formaldehido de zinc(II).

4ª.-"PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HOJAS DE REGISTRO PARA MAQUINAS DE CONTABILIDAD" de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el metal de la sal mencionada es un metal
seleccionado entre aquellos cuyos iones forman quelatos con
545 acetilacetatos que tienen un logaritmo de constante de estabilidad(\log_{10} Kestabilidad corregido para la intensidad iónica cero) no mayor que 5.5.

5ª.-"PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HOJAS DE REGISTRO PARA MAQUINAS DE CONTABILIDAD", de acuerdo con la reivindicación 1, fabricada sustancialmente como se ha descrito con
550



402993



referencia a los Ejemplos 1 a 4, inclusivos de la presente memoria.

6º.-"PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HOJAS DE REGISTRO PARA MAQUINAS DE CONTABILIDAD"

555 Todo ello, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de 30 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, a la que se acompañan los dibujos que la ilustran.

Madrid, 19 Mayo 1.972

560

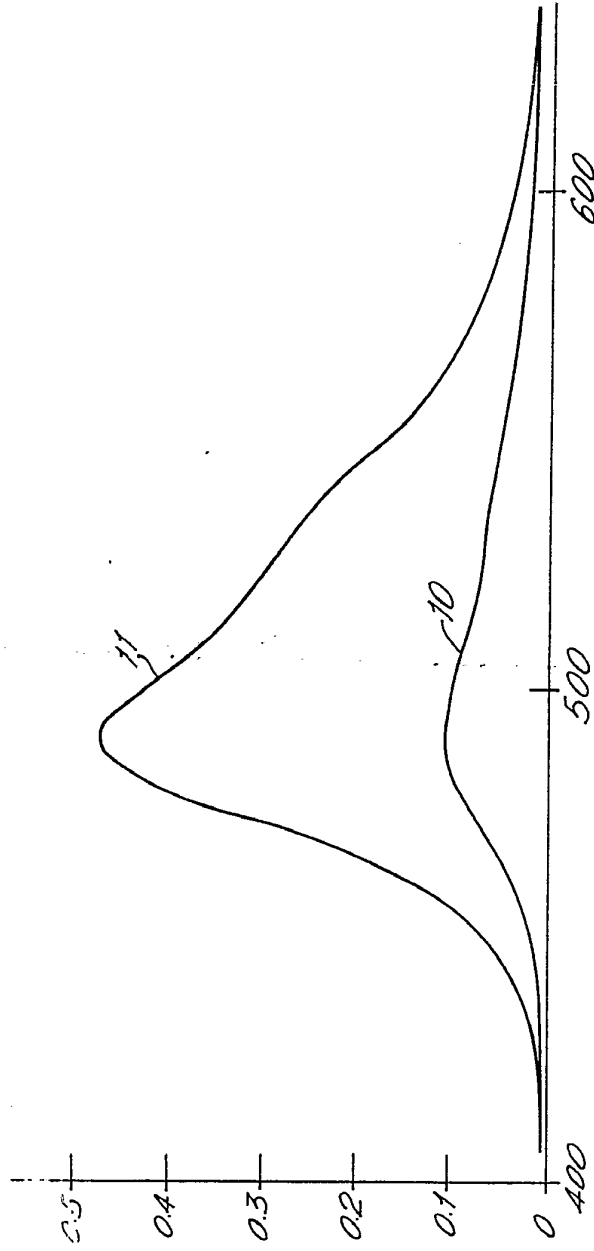


THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY

Hoja única

402993

402993

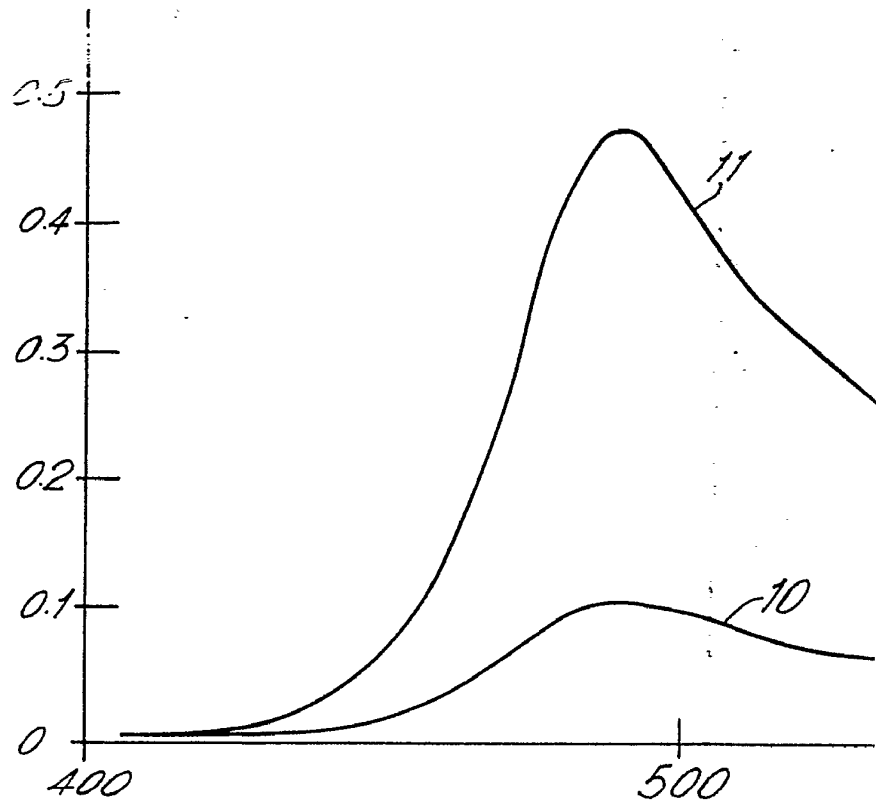


Madrid, 19 MAYO 1972

Carlo S. ...

Escala variable

402993

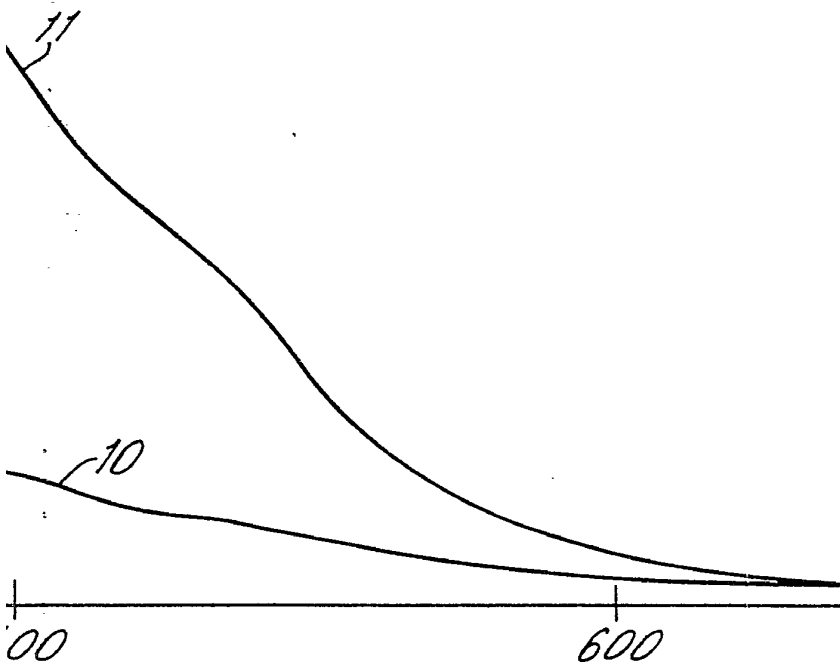


Escala variable

Hoja única



402993



Madrid, 19 MAYO 1972

Carlos Salazar