



CASE 6647/E

375399

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION: C  
CLAVE: B41  
SUBCLAS: M

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA CALCAR CON EMPLEO DE UN SISTEMA DE CALCO SENSIBLE A LA PRESION", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un sistema de calco sensible a la presión y al respectivo procedimiento para calcar.

- Objeto de este invento es un sistema de calco
5. sensible a la presión que contiene, en un material de soporte o sobre él, a lo menos un colorante orgánico liposoluble, distribuido en forma microdispersa y en tal cantidad que el aspecto del material que contiene el colorante aparece a lo sumo débilmente coloreado, el colorante está
  10. distribuido en una capa cobertora de pigmento claro o deba

375399



jo de ella o dentro del material de soporte, que eventual -  
mente contiene un pigmento claro, y además existe un disol-  
vente para el colorante dividido en forma microdispersa, di-  
solvente que está en fase separada, bien incorporado a la  
5. capa cobertora de pigmento blanco, bien aplicado al material  
de soporte o bien aplicado a un material de soporte aparte.

- En el primer caso, el colorante se halla en una  
capa cobertora clara distribuido sobre la hoja o, sin capa  
cobertora, en la hoja, mientras que el sistema disolvente  
10. mantenido aparte se halla como capa más externa sobre la  
misma hoja y más precisamente, cuando existe una capa cober-  
tora, encima de la capa cobertora; en cambio, cuando se uti-  
lizan dos hojas, el sistema disolvente se halla sobre la ca-  
ra inferior de la hoja cobertora (o sea de la hoja superior),  
15. mientras que el colorante, o bien se halla junto con el pig-  
mento claro sobre la capa superior de la hoja inferior (o  
sea de la hoja de soporte que se ha mencionado primeramente),  
bien, con adición o no de un pigmento de color claro, está  
incorporado a la hoja inferior, de modo que esta hoja, cuan-  
do la distribución del colorante es uniforme, puede utili -  
zarse por ambas caras.

- Si se emplea una capa cobertora, ésta contiene el  
pigmento blanco o de color claro y más o menos entre 0,5 y  
2. (respecto al peso del pigmento) de porciones de coloran-  
tes liposolubles.  
25.

Si el colorante liposoluble se halla en la hoja,  
este porcentaje se refiere a la cantidad total del material  
de soporte o sea, por ejemplo, de las fibras de papel, y en  
tonces puede hallarse todavía por debajo de 0,5 %.

375399



- En calidad de pigmentos entran en cuenta, entre otros, el dióxido de titanio, el sulfato de bario, el óxido de zinc, el sulfato de magnesio, la mica, los carbonatos cálcicos (como, por ejemplo, la creta), las arcillas, la illita,
5. el yeso, el cuarzo en polvo, el ácido silícico, el silicato sódico, el caolín, el talco, las resinas orgánicas (como las resinas epóxicas, fenoplásticas y aminoplásticas) y también los pigmentos orgánicos, como los pigmentos amarillos del grupo del amarillo Hansa.
10. El tamaño granular del pigmento no debería exceder preferentemente de 1 micra. Entre los pigmentos blancos orgánicos se prefieren los aminoplastos, por ejemplo los polvos de aminoplastos preparados según la patente británica 1.043,437 o procedimientos semejantes. La expresión "aminoplasto" tiene aquí el amplio significado que es usual en el
15. campo de la técnica. Abarca sobre todo los productos de condensación de aldehídos, en particular el formaldehído, eventualmente en asociación con otros aldehídos (como el aldehído acético, el aldehído butírico, el glioxal, la acroleína, el furfurool y el aldehído crotonico), con formadores de aminoplasto, como urea, tiourea, cianamida, dicianamida, aminotriacinas, uretanos, guanidina, sulfocianuro amónico, sulfocianuros metálicos (como sulfocianuro de calcio o de aluminio), guaniltiourea y otros derivados de urea o respectivamente sus compuestos metilólicos. Derivados de urea apropiados son, por ejemplo, las alquil- o aril-ureas y -tioureas y las alquilen-ureas o -diureas, como la etilen- y la propilen-urea, la dihidroxietilenurea y la acetilendiurea.
20. 25.

En calidad de componentes triacínicos entran en

-4-  
375399



- cuenta, junto con la melamina como representante principal, también las melaminas N-sustituidas, como la N-butilmelamina, la N-fenilmelamina, la N-tolilmelamina, la N,N-dialilmelamina y la N-terciotilmelamina, lo mismo que melamo, melemo, ammelina, ammelida, 2,4-diamino-6-fenilamino-1,3,5-triacina, las aminotriacinas substituidas con grupos aliloalifáticos y las guanaminas, como la formoguanamina, la acetoguanamina, la caproguanamina, la capriloguanamina, la lauroguanamina, la estearoguanamina, la linoleoguanamina, la delta<sup>3</sup>-tetrahidrobenzoguanamina, la hexahidrobenzoguanamina, la benzoguanamina y la orto-, meta- y para- toluoguanamina.

- Las resinas aminoplásticas que cabe emplear según este invento pueden contener también aditivos modificadores o estar sulfuradas. A este aspecto pertenece la adición de fenol, cresoles, xilenoles, butilfenoles, octilfenoles y nonilfenoles y además de ácido salicílico, particularmente en forma de precondensados a base de formaldehído con fenol, cresol o xilenol, en cuyo caso los compuestos metilólicos o las novolacas de condensación más alta pueden añadirse en cualquier etapa de la condensación. Otros aditivos abarcan las proteínas (como la caseína de ácido), las resinas alquídicas, los polimerizados de etilenimina y las resinas naturales. Se emplean con preferencia resinas en cuyo endu-  
recimiento o en cuya condensación se hayan añadido materias tensioactivas, para lo cual entran en cuenta lo mismo los representantes no ionógenos que los ionógenos de esta clase de materias, como, por ejemplo, éteres polietilénicos no ionógenos o materias naturales no ionógenas, como tra-



gacanto o goma arábiga, sulfatos de alcohol graso anionac-  
tivos, sulfonatos de alquil-arilo, ácido abietínico isome-  
rizado, sales de ésteres de ácido sulfosuccínico o bases  
amónicas cuaternarias cationactivas.

5. Resinas epóxicas apropiadas que pueden emplearse  
en forma de polvo como capa cobertora porosa se obtienen,  
por ejemplo, endureciendo con tiourea poliepóxidos solubles  
en agua y secándolos y desmenuzándolos apropiadamente.

10. Los pigmentos de la capa cobertora clara pueden  
reemplazarse también, a lo menos en parte, por otros pol-  
vos de resina orgánica de termoplastos, por ejemplo por  
polvo de polietileno y polvo de nilón.

15. Los colorantes aptos para el material de calco  
pueden pertenecer a las más diversas clases de colorantes,  
como, por ejemplo, a los colorantes azoicos, antraquinóni-  
cos, ftalocianínicos, triarilmetánicos, acínicos y nitro.  
Estos colorantes deben tener buena solubilidad en los di-  
solventes orgánicos, para que puedan compendiarse en gene-  
ral en el concepto de Solvent Dyes (colorantes solventes).

20. La explicación del concepto Solvent Dyes y ejemplos de es-  
tos colorantes se hallan en el Colour Index, segunda edi-  
ción, 1956, volumen 2, páginas 2815 y siguientes.

25. Para la preparación del material de calco se pro-  
cede primeramente a aplicar al soporte una suspensión de  
pigmento y colorante o a incorporar ya el colorante, y even-  
tualmente el pigmento claro, al material de soporte duran-  
te la preparación de éste. El material así estratificado o  
preparado presenta muy escaso color propio, que se puede  
eliminar todavía por recubrimiento con un pigmento blanco

375399



o incorporación de un pigmento blanco.

También se puede tratar primeramente el soporte con un colorante que esté disuelto en un disolvente orgánico, o aplicar el colorante, microdisperso en un diluyente

5. apropiado (agua o un disolvente orgánico), al soporte y luego sobreponer la respectiva capa de pigmento. El espesor de esta capa recubridora puede variar dentro de ciertos límites. Debe tener, de una parte, tal poder cubriente que enmascare todo lo posible el color propio de la capa colorante y, de otra parte, no debe impedir que, cuando se ejerza una presión para escribir, el disolvente llegue al colorante y la solución de colorante resultante presente el efecto de calco coloreado deseado.

15. En calidad de aglomerantes para la capa blanca sirven, por ejemplo cuando se emplea papel como soporte, los aglomerantes solubles en agua, como los alginatos y el alcohol polivinílico.

20. Si el colorante debe estar distribuido en el propio material de soporte, se preparan los papeles de la manera ordinaria; pero se añade a la pasta de papel acuosa el colorante liposoluble finamente dividido, el cual debe ser insoluble en agua, y eventualmente también un pigmento claro finamente dividido. Es ventajoso reducir la capacidad de penetración del papel por los disolventes orgánicos o mejorar la llamada "solvent hold out" (o sea la capacidad del papel de absorber muy poco disolvente) mediante la incorporación de polisacáridos y derivados de éstos, como almidón, goma vegetal o alginatos. El encolamiento del papel se efectúa de la manera ordinaria, con resina o también con cete-
- 25.

nos de ácidos grasos superiores (como el ácido esteárico). En este caso, las microcápsulas deben estar aplicadas por fuera, sobre el material de soporte, o en una hoja separada.

- El disolvente para el colorante debe mantenerse se-
5. parado del sistema de pigmento-colorante y no soltarse hasta que se ejerza presión. Existen varios procedimientos conocidos para aplicar a un soporte disolventes o líquidos en general en distribución muy fina y aislados de cualquier otro sistema. Un método preferido es la encapsulación del
  10. disolvente en microcápsulas. Estas cápsulas se preparan, por ejemplo, disolviendo en agua un material macromolecular de envoltura (por ejemplo, gelatina), añadiendo el material que se ha de encapsular (en el caso de un disolvente, éste debe ser inmiscible con el agua, para que se obtenga una
  15. emulsión de disolvente) y suscitando luego por adición de otros componentes de peso molecular alto (como, por ejemplo, goma arábiga), por variación del pH o por calentamiento, una separación de fases, con lo cual el material de envoltura rodea las partículas de disolvente emulsionadas. A continua-
  20. ción, por medio de un proceso de endurecimiento, se solidifica el material de envoltura todavía fluido.

- Estas microcápsulas, cuando están aplicadas en gran cantidad unas junto a otras sobre una hoja de soporte, pueden ser rotas por presión, como la que se produce, por
25. ejemplo, al escribir y prensar. Las materias elegidas para la formación de la envoltura de las microcápsulas no solamente deben ser frangibles por presión, sino que además no deben reaccionar con el disolvente, para que la envoltura de la cápsula quede incólume en las condiciones normales de

375399



almacenamiento. En el caso preferido, en el que se emplean microcápsulas, éstas pueden estar incorporadas al material de soporte o recubrir éste en forma de una capa delgada. La fijación del material capsular al soporte se efectúa de preferencia con un aglomerante apropiado. Puesto que el papel es el material preferido para el soporte, dichos aglomerantes son predominantes agentes para el recubrimiento del papel, como, por ejemplo, goma arábiga, alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa, caseína, metilcelulosa o dextrina.

5. El tamaño de las cápsulas no debería ser por lo general mayor de 50 micras. El límite superior preferido es sin embargo de 15 micras. De preferencia, el tamaño es de 5 a 10 micras. La cantidad de masa capsular por metro cuadrado de material de soporte es por término medio de 5 a 10 g/m<sup>2</sup>, y la cantidad de disolvente, de 3 a 6 g/m<sup>2</sup> aproximadamente.

10. La cápsula rota al ejercer presión debe soltar un disolvente capaz de disolver el colorante del sistema pigmento-colorante; sólo así puede producirse una huella de color y por lo tanto el calco coloreado deseado. El disolvente puede ser volátil o no volátil. Además, puede emplearse también una mezcla de disolventes que contengan ingredientes volátiles e ingredientes no volátiles. En calidad de disolventes volátiles son aptos, por ejemplo, el cloroformo, el percloroetileno, el acetato de etilo, el benceno, el tolueno, el xileno y las fracciones de éter de petróleo de punto de ebullición bajo. Ejemplos de disolventes no volátiles son el fosfato de tricresilo, el ftalato de dioctilo, el triclorobenceno, el nitrobenzono, el fosfato de tricloroeti

375399



lo, el aceite de parafina y las fracciones de éter de petróleo de punto de ebullición alto.

- Al elegir el disolvente, además de la buena capacidad de éste para disolver el colorante, con la consiguiente tinción máxima de los lugares de marcaje, debería procurarse también que no ocasione sobre la hoja que ha de recibir el escrito ningún fallo en la imagen de éste, como acaso formación de gotas o corrimiento de la escritura. Para ello se elige el disolvente, de preferencia, de modo que tenga evaporación suficiente y se desvanezca con rapidez satisfactoria del lugar de marcaje.
- 5.
- 10.

Si se quiere fijar de manera especialmente duradera los lugares transparentes de la capa recubridora que constituye la imagen de la escritura, puede emplearse :

- 15.
- 20.
- 1) como líquido orgánico, una solución de una resina orgánica que
    - a) constituya una resina no secante o
    - b) constituya una resina o aceite secante;o bien
  - 2) como líquido orgánico, un monómero estabilizado, solo o en mezcla con un disolvente orgánico.

Resinas no secantes que pueden estar disueltas en el líquido orgánico son las resinas de ftalato, las resinas alquídicas, las resinas alquídicas estiroladas, las resinas solubles y modificadas de fenol-formaldehído y aminoplastos, las resinas cetónicas y asimismo las resinas naturales, como la colofonia, los copales y la goma laca, y los almidones etilados, que deben ser todos de viscosidad baja, es decir, presentar índices K bajos.

25.

375399



Resinas o aceites secantes son sobre todo el aceite de linaza, el aceite de madera, el aceite de ioticica, los aceites estirolados y las resinas de poliéster insaturadas y estiroladas.

5. Monómeros, que si es preciso pueden contener un estabilizador (como, por ejemplo, la hidroquinona), son, por ejemplo, el estireno, el divinilbenceno y los ésteres acrílicos (como el acrilato de butilo o el metacrilato de butilo).

10. Para lograr un secado más rápido, o respectivamente una resinificación o polimerización más rápida, puede agregarse al pigmento claro o blanco una cantidad suficiente de un catalizador de la polimerización, como un peróxido (por ejemplo, peróxido de dibenzoilo), y eventualmente activadores, como agentes de reducción o secantes (por ejemplo, naftenato de cobalto en presencia de ciclohexanona o peróxido de metiletilcetona).

15. En calidad de material de soporte pueden emplearse los papeles usuales y conocidos para los fines de calco y siempre que se aplique una capa recubridora que contenga el colorante, también el vellón de fibra a base de fibras sintéticas (como fibras poliestéricas o acrílicas) y hojas de celulosa, de polímeros sintéticos y de metales (como el aluminio).

20. Con la definición de "papel" se engloban en esta exposición no sólo los papeles normales hechos de fibras de celulosa, sino también los papeles en los que las fibras de celulosa están reemplazadas totalmente (pero de preferencia sólo en parte) por fibras sintéticas de polímeros.

25.

375399



El material para calcar obtenido según este inven-  
to permite calcos de cualquier matiz, pues puede incluirse  
gran número de colorantes y de mezclas de colorantes. Los  
colorantes están incorporados a un pigmento blanco o de co-

- 5. lor claro o recubiertos por un pigmento de este tipo, de modo que el material de calcar tiene el aspecto de un papel de escribir blanco ordinario. Es resistente al tacto y al res-  
tregamiento, y además resiste el envejecimiento. Los caracte-  
res y signos transferidos aparecen claros y nítidos sobre
- 10. la hoja que recibe la escritura y son estables por mucho tiempo sin que palidezcan o se escurran.

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

15. EJEMPLO 1.-

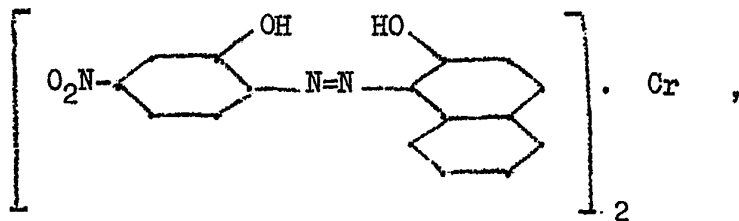
A) - Sistema de pigmento-colorante.-

I. En un molino de bolas se muelen muy finamente 500 partes de dióxido de titanio (anatasa o rutilo) en 750 partes de una solución acuosa de 25 partes de alcohol polivinílico en 725 partes de agua.

En lugar del alcohol polivinílico pueden incluirse también 30 partes de goma arábiga.

II. Se muelen muy finamente, asimismo en un molino de bolas, 20 partes del colorante de la fórmula

25.



375399



5 partes de un producto de condensación de formaldehído y ácido naftalinsulfónico y 100 partes de agua.

Se agitan intensamente 20 partes de I y 0,4 partes de II y luego se aplica la mezcla sobre papeles apropiados y se seca. Para enmascarar el color propio del papel pigmentado, puede recubrirse éste todavía con una capa delgada de I.

B) Sistema disolvente.

Se encapsula, de la manera que se describe más abajo, una mezcla de 1 parte de fosfato de tricloroetilo y 1 parte de triclorobenceno (mezcla de isómeros).

Se emplea la masa capsular para recubrir papel, en presencia de alcohol polivinílico.

Los dos papeles recubiertos de la manera que se ha descrito forman un sistema de calco sensible a la presión: se escribe sobre el papel que tiene la cara inferior recubierta con la masa capsular, lo que hace que sobre la cara superior del papel que lleva el pigmento aparezca la copia en escritura de color gris oscuro hasta negro.

La encapsulación del disolvente se efectúa así :

Se disuelven 10 partes de gelatina en 90 partes de agua. A temperatura de 45 a 55° C, se añaden 100 partes de la mezcla de disolventes citada antes y se emulsiona. Se agrega, agitando, una solución de 10 partes de goma arábiga en 90 partes de agua. Se vierte esta emulsión, agitando, en 700 cc de agua a 50° C y se procede consecutivamente al endurecimiento con 6 partes de dialdehído glutárico a unos 30°C.

Después del endurecimiento, se añaden 25 partes de alcohol polivinílico y se recubre con esta masa un papel

375399



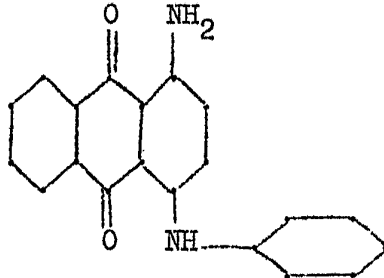
apropiado.

En lugar del colorante mencionado antes pueden emplearse también los colorantes siguientes :

Colorante de la fórmula

Matiz

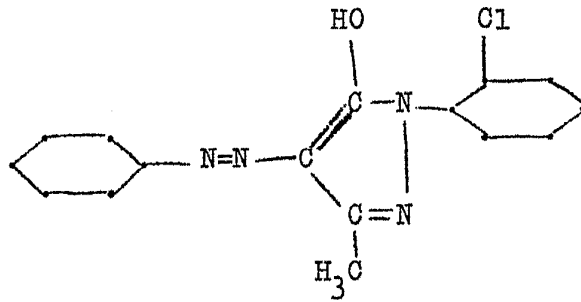
5.



azul

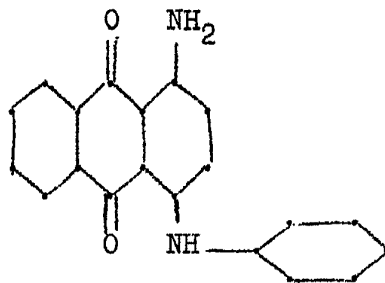
10. Mezcla en partes iguales de los colorantes de las fórmulas

15.



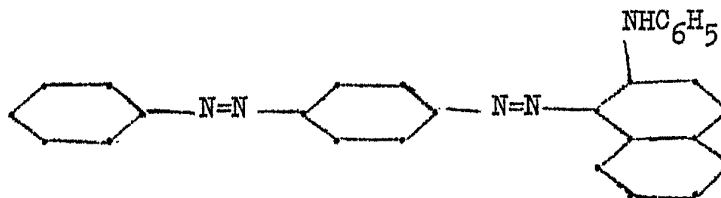
verde

20.



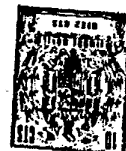
Colorante de la fórmula

25.



rojo

375399



EJEMPLO 2.-

Con una solución de 1 parte de Nigrosin (50 415 B del Colour Index) en una mezcla de 20 partes de acetona y 20 partes de alcohol etílico se colorea papel, que luego se seca.

5.

Una de las caras del papel se recubre con la preparación de pigmento siguiente :

500 partes de óxido de zinc, que se dispersan muy finamente en 750 partes de una solución acuosa de 25 partes de alcohol polivinílico y 700 partes de agua.

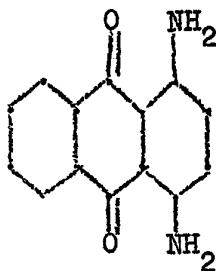
10.

En combinación con el papel que se ha descrito en el Ejemplo 1, el cual está recubierto con disolvente encapsulado, se obtiene un sistema de calco sensible a la presión. La copia aparece en escritura de color negro morado.

15.

EJEMPLO 3.-

Se tiñe papel con una solución de 1 parte del colorante de la fórmula



20.

en 30 partes de metiletiloetona y se le seca. Una cara del papel se recubre con la preparación de dióxido de titanio que se ha descrito en el Ejemplo 1. En combinación con un papel recubierto con la mezcla de disolventes encapsulada, a base de partes iguales de fosfato de tricresilo y percloroetileno, se obtiene un sistema de calco sensible a la presión que hace aparecer la copia en escritura roja.

25.

375399

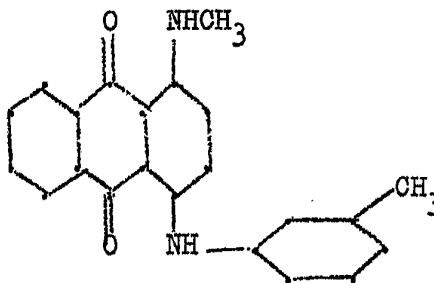


EJEMPLO 4.-

5. Se recubre papel con una mezcla en partes iguales de la masa de colorante y pigmento blanco que se ha descrito en el Ejemplo 1 y de masa encapsulada que contiene disolvente. En combinación con un papel no tratado, se obtiene un sistema de calco. La copia aparece en escritura gris oscura sobre la cara recubierta.

EJEMPLO 5.-

10. Se muele muy finamente en un molino de bolas el colorante de la fórmula



15.

20. en presencia de un producto de condensación de formaldehído y ácido naftalinsulfónico. A 10 partes de una dispersión acuosa que contiene 20% de este colorante se agrega, en cantidad de espesante y aglomerante, 3 % de alcohol polivinílico. Con esta tinta a imprimir se impregna papel, que luego se seca.

25.

Para ocultar el color propio, se aplica una capa de 6 micras de espesor de la preparación de dióxido de titanio que se ha descrito en el Ejemplo 1.

Junto con un papel que contenga un disolvente encapsulado, se obtiene un sistema de calco sensible a la presión, que da una copia azul.

EJEMPLO 6.-



375399

Se muelen en un molino de bolas, hasta unas 5 micras de tamaño de las partículas, 15 partes del colorante O.I. Solvent Blak 1 y 5 partes de un polimetafosfato (Calgon PTH, de la firma Benckisser).

5. Para mejorar la "solvent hold out" de un papel bruto, se le embadurna previamente con una preparación de 5 g/l de alginato sódico y 15 g/l de una metilolmelamina eterificada (Pergaprint A, de la firma Ciba AG. de Basilea). La aplicación es de 1 g/m<sup>2</sup>, peso en seco.

10. Con una dispersión constituida por 200 partes de una resina de melamina-formaldehído, endurecida y finamente dividida, que tiene una superficie de 72 m<sup>2</sup>/g, 30 partes de alcohol polivinílico y 970 partes de agua, se recubre la capa de colorante de modo que se origine una superficie blanca y lisa. La aplicación es de 10 g/m<sup>2</sup>, peso en seco.

La resina de melamina y formaldehído empleada se prepara así :

Se disuelven en 315 partes de agua 6,3 partes de una carboximetilcelulosa sódica de peso molecular alto, se añaden 450 partes de solución acuosa de formaldehído al 30 %, se ajusta a pH 7 con lejía de bicarbonato sódico y se calienta a 70°. Luego se agregan 180 partes de urea y se condensa durante tres horas a 70° y con pH 7.

25. El precondensado resultante se enfría hasta 50° y se mezcla rápidamente con una solución de 9,7 partes de ácido sulfamínico en 300 partes de agua, que se ha calentado igualmente a 50°. La formación de gel se inicia al cabo de 12 segundos y la temperatura sube hasta 60-65°. Se deja el gel a esta temperatura por tres horas, se le desmenuza

375399



en un granulador de cuchillas, se le suspende en una cantidad una a dos veces mayor de agua, se centrifuga, se lava y se seca a 80° C en corriente de aire. Después del enfriamiento, se desaglomera el producto moliéndolo en un molino

5. de pitones.

Se obtienen 230 partes de un polvo blanco, con una densidad aparente de 77 g/l aproximadamente y un peso específico de 1,46 g/cm<sup>2</sup>. La imagen del microscopio electrónico muestra partículas individuales aproximadamente esféricas, de un tamaño medio de 400 angstroms. La superficie específica asciende a 72 m<sup>2</sup>/g.

10.

Junto con un papel que se haya recubierto de disolvente encapsulado, se obtiene un sistema de calco sensible a la presión, que da escritura negra.

15.

Las microcápsulas se preparan así: con 20 partes de goma de acacia, disueltas en 160 partes de agua, se prepara un sol y en él se emulsionan 80 partes de la mezcla de disolventes que se ha indicado antes. Se mezcla con la emulsión un segundo sol constituido por 20 partes de gelatina de piel de cerdo, con punto isoelectrico en pH 8, y 160 partes de agua. En esta mezcla, con agitación constante, se inyecta agua durante una hora. Todos los pasos anteriores se realizan con ingredientes que se hallan a temperatura de 50°C. La mezcla resultante se vierte en tanta agua a 0°

20.

que el peso total asciende a 1500 partes. Se agita la mezcla y se la deja reposar durante una hora a temperatura que no sobrepase los 6°. El endurecimiento consecutivo se efectúa con 10 partes de dialdehído glutárico, a temperatura de 30 a 35°.

25.



# 375399

### EJEMPLO 7.-

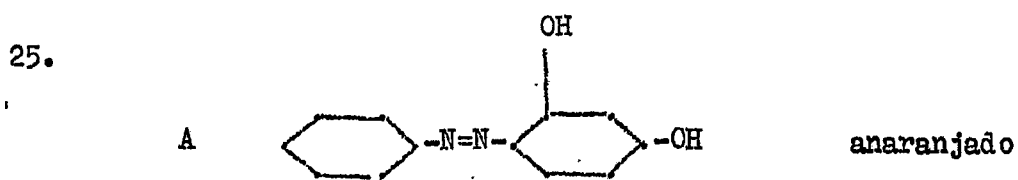
Se recubre un papel con un sistema de pigmento-colorante como el del Ejemplo 1, A), de modo que el peso de la aplicación sea de 10 g/m<sup>2</sup>, peso en seco. La capa de aspecto gris se recubre con la dispersión de condensado de melamina y formaldehído que se ha descrito en el Ejemplo 6, para que se origine una superficie blanca. La aplicación es de 5 g/m<sup>2</sup>, peso en seco.

De la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, se encapsula 1 parte de fosfato de tricloroetilo, 1 parte de triclorobenceno y 0,2 partes de una resina cetónica a base de ciclohexanona y metilciclohexanona, preparada por condensación con lejía sódica (marca: resina sintética AWI de la BASF; punto de reblandecimiento, 75 a 85°, según DIN 53 180). Con esta masa encapsulada se recubre papel con una aplicación de 8 g/m<sup>2</sup>.

El papel que contiene el colorante forma con el papel que lleva el disolvente un material de calco sensible a la presión que da una escritura negra.

### 20. EJEMPLO 8.-

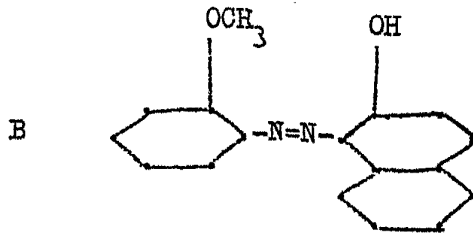
En lugar del colorante C.I. Solvent Black 1, mencionado en el Ejemplo 6, pueden emplearse los colorantes siguientes :



375399

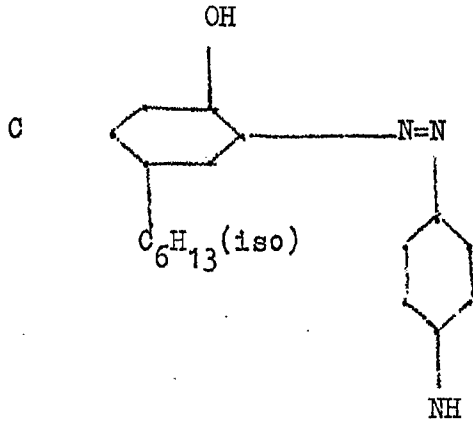


5.



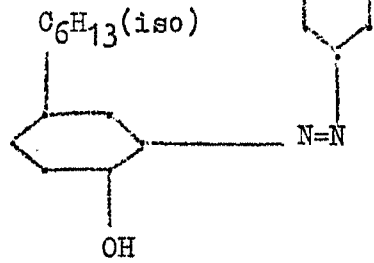
rojo

10.



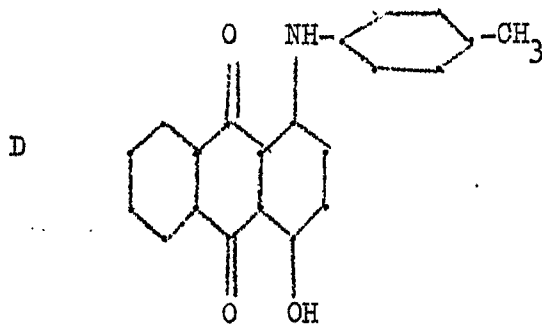
pardo

15.



20.

25.

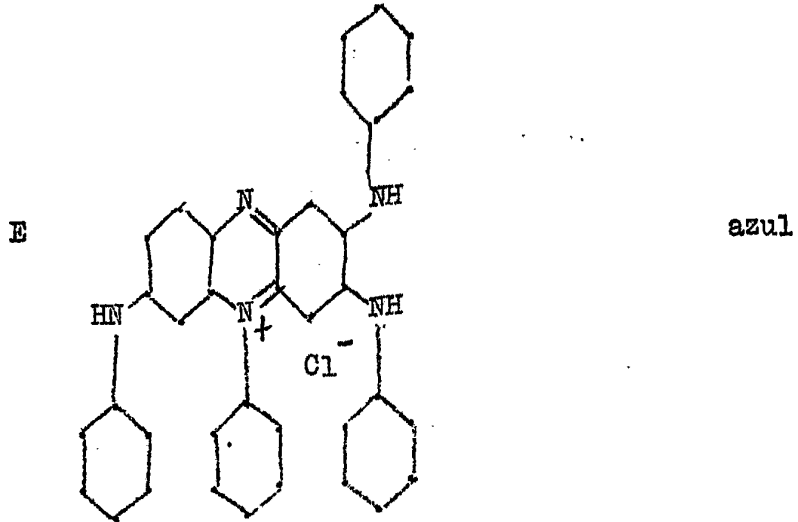


morado

375399

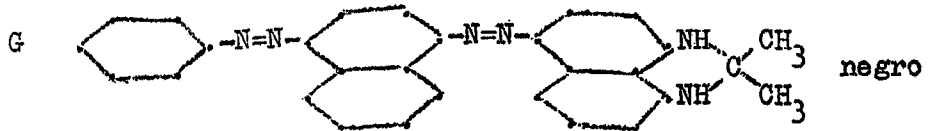


5.



10.

F. Nigrosin negro  
 (C.I. Solvent Black 5)



15.

EJEMPLO 9.-

Sistema de pigmento-colorante (masa para extender).-

20.

Se dispersan bien en 50 partes de agua 70 partes de dióxido de titanio y 30 partes de carbonato cálcico, así como 0,3 partes de polifosfato como agente dispersante. A continuación, agitando, se añaden 50 partes de una solución de almidón al 20%, de viscosidad mediana. (El almidón se disuelve a 90° en solución al 20% durante 20 minutos).

25.

Por último, también con agitación, se procede a añadir 20 partes de un látex de butadieno al 50% (designación comercial, Dow-Latex 636). La masa para extender de la formulación anterior se ajusta luego por adición de agua a un contenido de materia sólida del 50%.

Se muele muy finamente en un molino de bolas el



375399

5. colorante 1-metilamino-4-(m-toluilino)-antraquinona, en presencia del producto de condensación de formaldehído y ácido naftalinsulfónico en una dispersión acuosa que contiene 20% de este colorante. Agitando, se añade a la masa para extender anterior 2,4 % de colorante (respecto al contenido de materia sólida).

10. La masa para extender así preparada, que es casi incolora, se aplica a papeles apropiados con los dispositivos de aplicación usuales (por ejemplo, recubridora de cuchillas o prensa de encolar) y se seca. El peso de la aplicación es de 8 a 10 g/m<sup>2</sup>. Los papeles revestidos se calandran a continuación con justeza para que el revestimiento adquiriera gran lisura superficial y superficie cerrada.

15. El sistema de disolvente es el mismo que se ha descrito en B) del Ejemplo 1.

20. Los dos papeles preparados del modo que se ha descrito forman un sistema de calco sensible a la presión, el cual se caracteriza en que la escritura resultante presenta bordes nítidos, la capa de pigmento es blanca y el papel de calco no se diferencia en el aspecto de los papeles revestidos usuales. La copia aparece en escritura azul.

EJEMPLO 10.-

25. 100 partes de celulosa sulfítica blanqueada se muelen en la maquina holandesa u otro sistema usual de molienda con una densidad de materia de 4 a 6 % y a 55<sup>o</sup> de índice de molidura según Schopper-Riegler (= índice 180 de Canadian Freeness, según DATA Sheet N<sup>o</sup> Z-5, de la Canadian Pulp and Paper Association) y a continuación se deja la materia molida en una tina mezcladora. En esta tina se efectúa la

375399



adición de 12 partes de dióxido de titanio y 18 partes de cao  
lín (de marcas corrientes en el comercio). Luego se añaden  
a la suspensión de materia 0,3 partes del colorante que se  
ha descrito en el Ejemplo 9. Para mejorar la "solvent hold

5. out" puede emplearse 1 parte de almidón cationactivo o 2 a 4  
partes de un galactomanano.

La suspensión de materia así preparada se encola a  
continuación de la manera ordinaria con 2 partes de cola de  
resina y 3 partes de sulfato de aluminio. La mezcla de mate-  
ria llega a la máquina papelera pasando por otras etapas del  
proceso de la fabricación de papel y poco antes de la entra-  
da de la pasta se agrega un agente de retención, para mejo -  
rar el rendimiento del aditamento. Los papeles preparados de  
este modo en la máquina papelera tienen un peso superficial

15. de 35 a 45 g/m<sup>2</sup>.

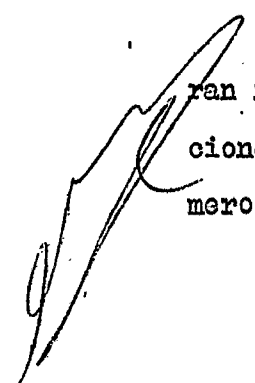
El sistema disolvente es el mismo que se ha descri-  
to en B) del ejemplo 1.

Los dos papeles preparados de la manera que se ha  
descrito forman un sistema de calco sensible a la presión,  
que se distingue en que la escritura resultante tiene bordes  
nítidos, el papel no se diferencia en el aspecto de los otros  
papeles y la preparación es sencilla porque para el soporte  
de la escritura propiamente dicho no se necesita ninguna ope-  
ración complementaria de acabado.

- 20.

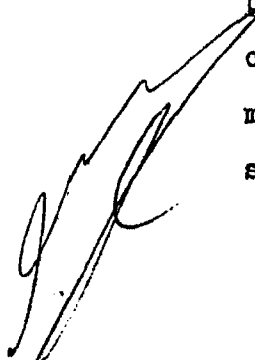
#### REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento, se decla -  
ran nuevas y de propia invención las siguientes reivindica -  
ciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas nú-  
meros 485/69 del 15.1.69 y 18335/69 del 9.12.69



375399



- 1.- Procedimiento para calcar con empleo de un sistema de calco sensible a la presión, caracterizado porque, en un material soporte o sobre él se prepara un sistema formado por un colorante orgánico liposoluble y un pigmento, distribuido a tamaños granulares preferentemente comprendidos entre 5 y 20 micras y más especialmente menores de una micra, en proporción comprendida, preferentemente, entre 0,5 y 2% respecto al peso de pigmento blanco total en el caso de constituir una capa cobertora del soporte, o bien 0,5 a 2% o menos respecto al soporte total en caso de integrarse en el soporte, en forma tal que el aspecto del conjunto que contiene el colorante aparece a lo sumo débilmente coloreado; y distribuyéndose el colorante bien en una capa cobertora de pigmento claro, o debajo de ella, o dentro del material soporte, con incorporación de un disolvente en fase separada, bien en la capa cobertora de pigmento blanco, o en el mismo material soporte, o en un material soporte auxiliar.
5. 10. 15.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el sistema de calco está formado por una hoja soporte sobre el que se incorpora el colorante distribuido en forma microdispersa en el pigmento blanco, y al mismo tiempo, un disolvente para él, en forma encapsulada.
- 20.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sistema de calco está constituido por una hoja soporte que contiene distribuido en forma microdispersa el colorante con una capa de pigmento blanco, mientras una segunda hoja está recubierta de una masa encapsulada en la que se halla el disolvente.
- 25.
- 

375399



- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sistema de calco está constituido por una hoja soporte que tiene una estructuración en dos capas, de las que la inferior está constituida fundamentalmente por un pigmento blanco inorgánico con el colorante orgánico liposoluble distribuido en él en forma microdispersa, mientras la capa superior está constituida por un pigmento blanco inorgánico, sin colorante, y el disolvente encapsulado se halla sobre una segunda hoja de soporte.
5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sistema de calco está constituido por hojas soporte de papel, en cuya preparación la masa de papel, el colorante finamente dividido y eventualmente el pigmento blanco forman una capa única, mientras el disolvente encapsulado se halla sobre la segunda hoja.
10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el pigmento claro o blanco contenido en los sistemas es un polvo de aminoplasto endurecido.
15. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el disolvente encapsulado de los sistemas de calco contiene todavía, complementariamente, una resina disuelta.
20. 8.- Procedimiento para calcar con empleo de un sistema de calco sensible a la presión.
25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 14 de enero de 1969.  
P.A.

JOSÉ ISERN

P.A.

Firmado: JOSE F. NIETO