

587794



CAS 6947/E

20 JUN 1978

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 375.399 por PROCEDIMIENTO PARA CALCAR CON EMPLEO DE UN SISTEMA DE CALCO SENSIBLE A LA PRESION", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de la patente nº 375.399, (caso 6647/E) es un sistema de material de calco sensible a la presión, a base de un material de soporte ya usual para ello, el cual contiene una capa cobertora hecha de un pigmento blanco inorgánico y en esta capa cobertora de pigmento blanco o debajo de ella está distribuido en forma microdispersa a lo menos un colorante orgánico liposoluble, en cantidad tal que el aspecto del material así preparado aparezca a lo sumo débilmente coloreado, además de que existe un disolvente para el colorante dividido en forma microdispersa,

5.
10.

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 JUN 1978

POOR
QUALITY



disolvente que está en fase separada, ya sea incorporado a la capa cobertora de pigmento blanco, ya sea aplicado a una hoja de soporte separada.

5. Ahora se ha descubierto que se obtienen materiales de calco mejorados si se provee al material de calco anterior con otro sistema colorante.

- Objeto de este invento es por lo tanto un sistema de calco sensible a la presión que en un material de soporte. o sobre un material de soporte, contiene, distribuído en forma microdispersa, un colorante orgánico liposoluble en cantidad tal que el aspecto del material portador del colorante aparece a lo sumo débilmente coloreado, colorante que está distribuído en una capa cobertora de pigmento claro, debajo de ella o dentro del material de soporte, el
15. cual contiene eventualmente un pigmento claro, y además existe, en fase separada, un disolvente para el colorante distribuído en forma microdispersa, disolvente que está incorporado a la capa cobertora de pigmento claro, o aplicado al material de soporte, o aplicado a un material de
20. soporte separado, aparte de que:

- 1) el disolvente contiene una substancia cromógena que, al contacto con partículas de una materia sólida que se halla sobre otro substrato, produce una coloración visible o que, solamente por la acción del oxígeno del aire, produce una coloración; y
- 25.



971

2) se halla, si es preciso, sobre el material de soporte o en él o sobre la capa cobertora de pigmento claro o en ella, una materia sólida suscitadora de la coloración de la substancia cromógena.

5. La materia sólida suscitadora en el disolvente de la coloración del formador de colorante se designará a continuación, por brevedad, como catalizador, sin que esto afirme nada respecto al quimismo de la formación del colorante. Si se emplea este catalizador, ello significa también que se emplea un formador de colorante que sólo con ayuda del catalizador produce, en tiempo suficientemente breve, una coloración visible suficientemente intensa.

10.

En el primer caso, el colorante liposoluble se halla en una capa cobertora clara distribuido sobre la hoja o, sin capa cobertora, en la hoja, mientras que el sistema disolvente mantenido aparte se halla como capa más externa sobre la misma hoja y más precisamente, cuando existe una capa cobertora, encima de la capa cobertora; el catalizador se halla entonces

15.

20. A) o bien en la capa cobertora o, cuando no existe ésta, en la hoja, o bien
- B) el propio catalizador forma una capa tenue entre la capa cobertora y la capa de disolvente o, cuando no existe capa cobertora, entre la hoja de soporte y la
25. capa de disolvente.



- En el segundo caso, si se utilizan dos hojas, el sistema de disolvente se halla sobre la cara inferior cobertora (o sea de otra hoja que se coloca sobre la hoja inferior u hoja de soporte), mientras que el colorante liposoluble, o bien se halla junto con el pigmento claro sobre la cara superior de la hoja inferior (o sea de la hoja de soporte citada primeramente sobre la cual se produce la copia), o bien está incorporado, con adición de un pigmento de color claro o sin ella, a la hoja inferior, de modo que la hoja de soporte, estando uniformemente distribuido el colorante, puede ser aprovechada por ambas caras. También en el segundo caso
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- A) o bien el catalizador se halla en la capa cobertora o, cuando no existe ésta, en la hoja, o bien
- B) el propio catalizador forma una capa tenue sobre la capa cobertora o, cuando no existe ésta, sobre una cara o sobre ambas caras de la hoja de soporte.
- Eventualmente, el catalizador puede también estar incorporado junto con el colorante liposoluble a la hoja de soporte.
- 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 colorantes liposolubles.
- 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 entonces puede hallarse todavía por debajo de 0,5 %.

- En calidad de pigmentos entran en cuenta, entre otros,
5. 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), la arcilla, la ilita, el yeso, el cuarzo en polvo, el ácido silícico, el silicato sódico, el caolín, el talco, las resinas orgánicas (como
 10. las resinas epóxicas, fenoplásticas y aminoplásticas) y también los pigmentos orgánicos, como los pigmentos amarillos del grupo del amarillo Hansa.

- El tamaño granular del pigmento no debería exceder preferentemente de 1 micra y se halla de preferencia entre
15. 5 y 20 micras. Entre los pigmentos blancos orgánicos se prefieren los aminoplastos, por ejemplo los polvos de aminoplasto preparados según la patente británica 1 043 437 o procedimientos semejantes. La expresión "aminoplasto" tiene aquí el amplio significado que es usual en el campo de
 20. 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
 25. 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

5. 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 acetilen- diurea.

10. En calidad de componentes triacínicos entran en cuenta, junto con la melamina como representante principal, también las melaminas N-sustituídas, como la N-butil melamina, la N-fenilmelamina, la N-tolilmelamina, la N,N-dialilmelamina y la N-terciotilmelamina, lo mismo que melano, meleno, ammelina, ammelida, 2,4-diamino-6-fenila
15. mino-1,3,5-triacina, las aminotriacinas sustituidas con grupos aliloxílicos y las guanaminas, como la formoguanamina, la acetoguanamina, la caproguanamina, la capriloguanamina, la lauroguanamina, la estearoguanamina, la linoleo
20. guanamina, la delta³-tetrahidrobenzoguanamina, la hexahidrobenzoguanamina, la benzoguanamina y la orto-, meta-, y paratoluguanamina.

25. Las resinas aminoplásticas que cabe emplear según el 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 alquílicas, los polimerizados de etilenimina y las resinas naturales. Se emplean con preferencia resinas en cuyo endurecimiento o en cuya condensación se hayan añadido materias
5. 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 polialquilénicos no ionógenos o materias naturales no ionógenas, como tragacanto o goma arábiga, sulfatos de alcohol graso anionactivos, sulfonatos de alquil-arilo, ácido abietírico isomerizado, sales de ésteres de ácido sulfosuccínico o bases amónicas cuaternarias cationactivas.
- 10.
- 15.

- Resinas epóxidas 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.
- 20.

- Los pigmentos de la capa cobertora clara pueden reemplazarse también, a lo menos en parte, por otros polvos de resina orgánica de termoplastos, por ejemplo por polvo de polietileno y polvo de nilón.
- 25.



- Los colorantes liposolubles aptos para el material de calco pueden pertenecer a las más diversas clases de colorantes, como, por ejemplo, a los colorantes azoicos, antraquinónicos, ftalocianínicos, triarilmetánicos, acínicos y nitro. Estos colorantes deben tener buena solubilidad en los disolventes orgánicos, de modo que puedan compendiarse en general en el concepto de Solvent Dyes (colorantes solventes). La explicación del concepto Solvent Dyes y ejemplos de estos colorantes se hallan en el Colour Index, segunda edición, 1956, volumen 2, páginas 2815 y siguientes.
- 5.
- 10.

- En calidad de sustancia cromógena que al contacto con el catalizador forma una coloración, la fase de disolvente contiene de preferencia el compuesto 3,3-bis-(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilamino-ftalida, que es incoloro, pero que, por contacto de adsorción con material de trazado, hecho sensible mediante materias ácidas semejantes a la arcilla, como la atapulgita, o material de zeolita (por ejemplo, silicato sódico de aluminio) o materias en las que el sodio está substituído por iones de hidrógeno u otros iones metálicos, produce coloración azul. Otro formador de color que puede estar contenido en la fase de disolvente es normalmente incoloro, pero se oxida, asumiendo al mismo tiempo una tonalidad al cabo de algunas horas o de días, después de haber sido puesto en contacto con una de las materias arcillosas o similares que se han mencionado antes. Este
- 15.
- 20.
- 25.



compuesto es el azul de benzoil-leucometileno. El compuesto de ftalida, como todos los colores trifenilmetánicos, empalidece con el tiempo, mientras el segundo compuesto, que se oxida produciendo coloración, se mantiene imborrable. De

5. ello resulta que las marcas de color son producidas inmediatamente por el compuesto de ftalida, pero sólo se hacen duraderas por el segundo compuesto, el oxidante.

Como otras materias incoloras que al contacto de adsorción con arcilla ácida (por ejemplo, atapulgita), reaccionan inmediatamente produciendo coloración, cabe señalar

10. la lactona del verde de malaquita = 3,3-bis-(p-dimetilamino fenil)-ftalida y sus homólogos etílicos y propílicos, que sobre una hoja sensibilizada por medio de arcilla ácida producen marcas de color verde azulado.

En calidad de catalizadores sirven, además de las

15. arcillas ácidas o sustancias semejantes a la arcilla que se han mencionado antes (como la atapulgita o el material de zeolita), también las resinas ácidas cambiadoras de iones, los fenoplastos provistos de grupos sulfónicos, lo mismo que

20. las resinas de fenol-formaldehído (llamadas resoles), las resinas de fenol-acetaldehído, los carboxipolimetenos, el alquifensolacetileno, los copolímeros de anhídrido maleico y la colofonia.

Como se comprende, se eligen principalmente catalizadores de color claro.

25.



- Para la preparación del material de calco se procede primeramente a aplicar al soporte una suspensión de pigmento y colorante o a incorporar ya el colorante, y eventualmente el pigmento claro, al material de soporte durante 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 o incorporación de un pigmento blanco. El catalizador se aplica, o bien ulteriormente, como capa cimera, o junto con el pigmento claro.
- 5.
- 10.

- 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 apropiado (por ejemplo, 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.
- 20.

- 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 al-
- 25.



cohol polivinílico.

- Si el colorante debe estar distribuido en el propio material de soporte, se preparan los papeles de la manera ordinaria; con tal fin se añaden a la pasta acuosa de papel el colorante liposoluble finamente dividido, que debe ser insoluble en agua, el catalizador finamente dividido 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 resinas o también con cetenos 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.
- 5.
- 10.
- 15.

- El sistema de disolvente que contiene el formador de colorante y que disuelve el colorante liposoluble debe mantenerse separado 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 disolvente en microcápsulas. Estas cápsulas se preparan, por ejemplo, disolviendo en agua un material
- 20.
- 25.



- macromolecular de envoltura (por ejemplo, gelatina), añadiendo el material que se ha de encapsular (en el caso de un disolvente, éste debe ser inmisible con el agua, para que se obtenga una emulsión de disolvente) y suscitando luego
5. 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 continuación, por medio de un proceso de
10. endurecimiento, se solidifica el material de envoltura todavía líquido.

- 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 ejemplo, al escribir y prensar. Las materias elegidas para la
15. 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 inalterada en las condiciones normales de almacenamiento. En el caso preferido, en el que se emplean microcápsulas, éstas pueden estar incorporadas al material de
20. 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 aglomeran-
- 25.



tes son predominantemente agentes para el recubrimiento del papel, como por ejemplo, goma arábiga, alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa, caseína, metilcelulosa o dextrina.

- 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/m², y la cantidad de disolvente, de 3 a 6 g/m² aproximadamente.
5. 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 poco o nada volátil. Además, puede emplearse también una mezcla de disolventes que contenga componentes volátiles y componentes poco volátiles. En cantidad 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 poco o nada volátiles son el fosfato de tricresilo, el ftalato de dioctilo, el triclorobenceno, el nitrobenzono, el fosfato de tricloroetilo, el aceite de parafina, las
10. fracciones de éter de petróleo de punto de ebullición alto
- 15.
- 20.
- 25.



y el triclorodifenilo.

Al elegir el disolvente, además de procurar la buena capacidad de disolución del disolvente para el colorante liposoluble y el formador disuelto de colorante, con la con-

5. siguiente tinción máxima de los lugares de marcaje, debería buscarse 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
10. tenga evaporación suficiente y se desvanezca con rapidez satisfactoria del lugar de marcaje.

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

15. 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
20. 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 alquílicas, las resinas alquídicas estiro-ladas, las resinas
25. 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.

5. Resinas o aceites secantes son sobre todo el aceite de linaza, el aceite de madera, el aceite de oiticica, los aceites estirolados y las resinas de poliéster insaturadas y estiroladas.
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 metilo).
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
- 20.
- 25.



sintéticas (como fibras poliestéricas o acrílicas) y hojas de celulosa, de polímeros sintéticos y de metales (como el aluminio).

5. 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.

10. Los colorantes liposolubles están incorporados a un pigmento blanco o de color 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 restregamiento, y además resiste el envejecimiento. Los caracteres y signos transferidos aparecen claros y nítidos sobre la hoja que recibe la escritura y son estables por mucho tiempo sin que palidezcan o se escurran.
- 15.

20. En los ejemplos que siguen, mientras no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.



Ejemplo 1

- Se disuelven en 20 partes de goma arábica 160 partes de agua y en esta solución se emulsionan 80 partes de fosfato de di-n-butilo que contiene 4 % de 3,3-bis-(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilamino-ftalida (lactona de violeta cristal). Se prosigue el emulsiónamiento hasta que el tamaño de las gotitas del aceite llega a 5 micras. Se disuelven entonces 20 partes de gelatina en 160 partes de agua y se mezcla esta solución con la emulsión. Para este fin se emplea preferentemente gelatina de corteza de cerdo con un pH de 8 y una intensidad de gelación de 275 g (medido con el gelómetro Bloom). La mezcla de soles coloidales se ajusta a pH de 6,5 con hidróxido sódico al 20 % en agua y se diluyen 300 partes de esta mezcla con 700 partes de agua, sacudiendo y a 50°. Luego se rebaja la mezcla diluída hasta pH de 4,5 aproximadamente con ácido acético al 10 % en agua, lo que suscita la coacervación y hace que el complejo coloidal se deposite alrededor de las gotitas de aceite. Mientras la masa se halla todavía a temperatura de 50°, se añaden 2,19 partes de una solución de formaldehído y agua al 37 %. Cabe señalar que desde el principio de la dilución hasta este momento no transcurren más de 20 minutos. Luego se inicia la gelatinización introduciendo la mezcla en un baño de hielo y sacudiéndola hasta que su temperatura ha descendido hasta 10°. Se ajusta entonces el pH a 9 con hi-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



dróxido sódico al 10 % en agua, lo que acelera el endurecimiento de las cápsulas. Esta masa, sin más variación de su contenido de agua, se puede aplicar al papel, aunque su viscosidad puede modificarse añadiendo o extrayendo agua a voluntad.

5.

Menos de 2000 partes de esta capa de revestimiento capsuliforme bastan para revestir una resma de papel de formato 63,5 x 96,5 cm. En lugar de 80 partes de fosfato de tri-n-butilo pueden emplearse 80 partes de una mezcla en partes iguales de fosfato de tricloroetilo y triclorobenceno.

10.

El anverso se recubre con la masa de revestimiento siguiente:

15.

Se mantiene en agua a 90° durante 15 minutos 20 % de almidón para revestimiento de papel y luego se le enfría hasta la temperatura del ambiente.

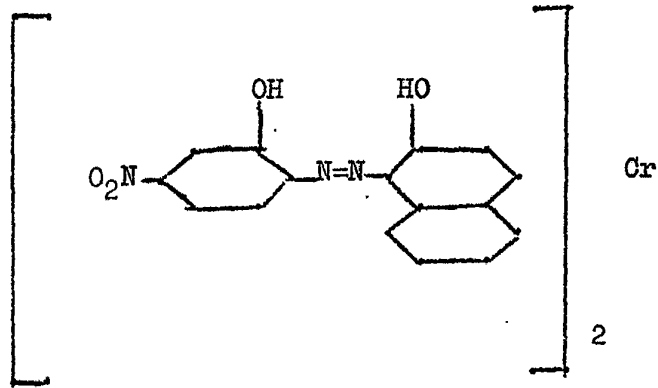
20.

Se dispersan en 3 partes de agua por medio de un molino de bolas 1 parte de atapulgustona y 0,02 partes del colorante negro de la constitución indicada al final de este ejemplo.

4 partes de esta dispersión se mezclan con 1 parte de la solución de almidón y se aplica la mezcla al papel de modo que se forme una capa de 0,015 mm de espesor aproximadamente. La inscripción aparece en color negro-violado.



5.



10.

Ejemplo 2

Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero se encapsulan 4 partes de una mezcla en partes iguales de lactona de violeta cristal y azul de benzoil-leuco-metileno.

15.

Ejemplo 3

Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero se encapsulan 4 partes de azul de benzoil-leuco-metileno.

20.

Ejemplo 4

Procediendo como en el Ejemplo 2, se encapsula y se reviste papel. El anverso se recubre con la masa de extensión siguiente:

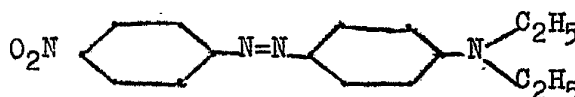
25.

En un molino de bolas se dispersan en 50 partes de agua 50 partes de dióxido de titanio y 20 partes de una resina fenólica ácida cuya preparación se describe más abajo, con adición de 5 partes de un producto de condensación a



- base de formaldehído y ácido naftalinsulfónico. A continuación se agregan 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). Por último, se efectúa agitando la adición de un latex de butadieno al 50 % (designación comercial: Dow-Latex 636). La masa para extender se ajusta, por adición de agua, a un contenido de materia sólida del 50 %.

10. Se muele en un molino de bolas el colorante de la constitución siguiente:



15. en una dispersión acuosa que contiene 20 % de este colorante y en presencia del producto de la condensación de formaldehído y ácido naftalinsulfónico. A la masa anterior se añade agitando 2 % de colorante (respecto al contenido de colorante) y con esta masa para extender se recubren papeles apropiados, aplicando un peso de 5 a 8 g por m². Los papeles revestidos pueden a continuación calandrarse perfectamente. La inscripción aparece de color violado.

20. Preparación de la resina fenólica ácida (según la patente francesa nº 1 472 832, Ejemplo 1):

25. Se calientan en reflujo durante 12 horas 170 partes de para-fenilfenol, 65 partes de solución acuosa de formal-



- dehído al 37 %, 10 partes de ácido clorhídrico al 37 %, 1 parte de dihidrato de ácido oxálico y 40 partes de agua. Después del enfriamiento, se decanta el agua. La resina que queda se calienta a temperatura de 120 a 130° y con presión reducida, a fin de eliminar el agua y las porciones volátiles. A continuación se vierte la resina flúida en una plana, para que se enfríe.
- 5.

Ejemplo 5

- Se encapsula de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 una solución al 4 % de lactona de violeta cristal en fosfato de tri-n-butilo. Se mezcla con 1 parte de esta masa encapsulada 1 parte de la dispersión, descrita asimismo en el Ejemplo 1, a base de atapulgustona, colorante negro y solución de almidón y se aplica la mezcla a papel. La inscripción aparece de color negro-violado en la hoja de soporte.
- 10.
- 15.

Ejemplo 6

- Se muelen en un molino de bolas 15 partes del colorante G.I. Solvent Black 1 y 5 partes de un polimetafosfato (Calgon PTH, de la firma Benckisser), hasta que las partículas tienen el tamaño de unas 5 micras.
- 20.

- Para mejorar la "solvent hold out" (capacidad de retención del disolvente) de un papel bruto, se embadurna éste previamente con una preparación de 5 g/litro de alginato sódico y 15 g/litro de una metilolmelamina eterificada
- 25.



(Pergaprint A de la firma CIBA A.G., de Basilea). La aplicación es de 1 g/m², peso en seco.

5. Con una dispersión constituida por 100 partes de una resina endurecida de melamina-formaldehido, finamente dividida y que tiene una superficie de 72 m²/g, 30 partes de alcohol polivinílico, 100 partes de una resina fenólica ácida 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 0 g/m², peso en seco.

10. La resina de melamina y formaldehido empleada se prepara así:

15. 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 formaldehido al 30 %, se ajusta a pH 7 con lejía sódica diluida y se calienta a 70°. Luego se agregan 180 partes de urea y se condensa durante tres horas a 70° y con pH 7.

20. 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, la cual 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 desnuda en un granulador de cuchillas, se le suspende en una
25. 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 de pitones.

5. Se obtienen 230 partes de un polvo blanco, con una densidad aparente de 77 g/litro aproximadamente y un peso específico de 1,46 g/cm³. La imagen del microscopio electrónico muestra partículas individuales aproximadamente esféricas, de un tamaño medio de 400 angstroms. La superficie específica asciende a 72 m²/g.

10. El anverso se reviste con la masa capsular como en el Ejemplo 1. La inscripción da una escritura de color negro-violado.

Ejemplo 7

15. 100 partes de celulosa sulfítica blanqueada se muelen en la máquina holandesa u otro sistema usual de molienda con una densidad de materia de 4 a 6 % y a 55° de índice de molturación según Schopper-Riegler (= índice 180 de Canadian Freeness, según DATA Sheet nº 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 adición de 12 partes de dióxido de titanio y 18 partes de caolín (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
- 20.
25. "solvent hold out" puede emplearse 1 parte de almidón ca-



tionactivo o 2 a 4 partes de un galactomanano.

5. 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 materia llega a la máquina papolera pasando por otras etapas del proceso de la fabricación de papel y poco antes de la entrada de la pasta se agrega un agente de retención, para mejorar el rendimiento del aditamento. Los papeles preparados de este modo en la máquina papelera tienen un peso superficial de 35 a 45 g/m².
- 10.

Se recubre este papel con la dispersión siguiente:

- Se mantiene en agua a 90° por 15 minutos 20 % (respecto al peso de agua) de almidón para revestimiento de papel y luego se enfría hasta la temperatura del ambiente.
15. Por medio de un molino de bolas, se dispersa 1 parte de atapulgustona en 3 partes de agua. 4 partes de esta dispersión se mezclan con 1 parte de la solución de almidón y se aplica la mezcla al papel de modo que se origine una capa de 0,015 mm de espesor aproximadamente. El anverso se recubre con la masa capsular de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.
- 20.

La inscripción aparece en color negro-violado.

Ejemplo 8

- Se produce de la manera que se ha descrito en el
25. Ejemplo 17 la cara portadora del colorante.

Se encapsulan, procediendo como en el Ejemplo 1, 80 partes de una mezcla en partes iguales de fosfato de di-beta-cloroetilo y 1,2,4-triclorobenceno que contiene disueltas 2 partes de lactona de violeta cristal y 10 partes de bálsamo del Canadá y la masa obtenida se emplea para recubrir papel.

La inscripción aparece en color negro-violado.

= . =

N O T A

10. Descrito el objeto de la presente invención, se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 1260/70 del 29.1.70.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 375.399 por Procedimiento para calcar con empleo de un sistema de calco 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 aparezca a lo sumo débilmente coloreado, colorante que está distribuido en una capa cobertora de pigmento claro o debajo de ella o dentro del material de soporte, el cual contiene eventualmente un pigmento claro, y además existe un disolvente para el colorante dividido en forma microdispersa, disolvente que está en fase

separada, ya sea incorporado a la capa cobertora de pigmento blanco, ya sea aplicado al material de soporte, ya sea aplicado a un material de soporte separado, mientras que

5. 1) el disolvente contiene una sustancia cromógena que, al contacto con partículas de una materia sólida que se halla en otro substrato, produce una coloración visible o que produce una coloración sólo por la acción del oxígeno del aire; y.
10. 2) sobre el material de soporte o en él o sobre la capa cobertora de pigmento blanco o en ella se halla, si es preciso, una materia sólida que suscita la coloración de la sustancia cromógena.

15. 2. Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas por hallarse sobre una hoja de soporte tanto un colorante distribuido en forma microdispersa en el pigmento blanco como, al mismo tiempo, un disolvente para él, en forma encapsulada, y por contener el pigmento blanco también un catalizador ácido, sólido, que es completamente insoluble.
- 20.

25. 3. Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas en que una hoja de soporte contiene, distribuida en forma microdispersa, el colorante con una capa de pigmento blanco, mientras que una segunda hoja está recubierta de una masa encapsulada en la que se halla el disol-

m Ge

vente, y el pigmento blanco contiene también un catalizador ácido, sólido, que es completamente insoluble.

4. Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas por la estructuración en dos capas de una de las
5. hojas de soporte, en la que la capa inferior consta fundamentalmente de un pigmento blanco inorgánico con un colorante orgánico distribuido finamente en él y la capa superior consta de un pigmento blanco inorgánico sin colorante, mientras que el disolvente encapsulado se halla sobre una
10. segunda hoja y en la capa superior de la hoja de soporte se halla un catalizador ácido, sólido, completamente insoluble.

5. Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas por una distribución uniforme del colorante finamente dividido y eventualmente también un pigmento blanco
15. dentro de la hoja de soporte, hecha de papel, y una segunda hoja sobre la que se halla el disolvente encapsulado, además de que el papel contiene también en distribución uniforme un catalizador ácido sólido, completamente insoluble.
20. luble.

6. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas en que el pigmento claro o blanco es un polvo de aminoplasto endurecido.

7. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 6
25. caracterizadas en que el disolvente encapsulado contiene

m/c

suplementariamente una resina disuelta.

8. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas por contener, en calidad de materia sólida que suscita la coloración, un compuesto de peso molecular alto con grupos de ácido libres, inorgánicos u orgánicos.
9. Mejoras, según la reivindicación 8, caracterizadas en que el compuesto ácido de peso molecular alto es una arcilla, una ceolita o una resina orgánica cambiadora de iones.
10. 10. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas en que la sustancia cromógena está constituida por lactona de violeta cristal y/o por azul de benzoil-leuco-metileno.
11. Mejoras, caracterizadas por el empleo de un sistema 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 aparezca a lo sumo débilmente coloreado, colorante que está distribuido en una capa cobertora de pigmento claro o debajo de ella o dentro del material de soporte, el cual contiene eventualmente un pigmento claro, y además existe un disolvente, en fase separada, para el colorante dividido en forma microdispersa, disolvente que está incorporado a la capa cobertora de pigmento blanco o aplicado al ma-
- 15.
- 20.
- 25.

m/c

terial de soporte o aplicado a un material de soporte separado, mientras que

5. 1) el disolvente contiene una sustancia cromógena, que al contacto con partículas de una materia sólida que se halla sobre otro substrato, produce una coloración visible o produce una coloración solamente por la acción del oxígeno del aire; y
10. 2) sobre el material de soporte o en él o sobre la capa cobertora de pigmento claro o en ella se halla, si es preciso, una materia sólida que suscita la coloración de la sustancia cromógena.

12. Mejoras, según la reivindicación 11, caracterizadas por el empleo de un sistema en el que sobre una hoja de soporte se halla tanto un colorante distribuído en forma microdispersa en el pigmento blanco, como, al mismo tiempo, un disolvente para él, en forma encapsulada, y además el pigmento blanco contiene también un catalizador ácido, sólido, que es completamente insoluble.
- 15.

13. Mejoras, según la reivindicación 11, caracterizadas por emplearse una hoja de soporte que contiene, distribuído 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, además de que el pigmento blanco
- 20.
25. contiene también un catalizador ácido, sólido, que es

am (e)

completamente insoluble.

14. Mejoras, según la reivindicación 11, carac-
terizadas por emplearse hojas de soporte hechas de papel,
en las que la masa de papel, el colorante finamente dividi-
5. do y eventualmente el pigmento blanco forman una capa úni-
ca, mientras que el disolvente encapsulado se halla sobre
la segunda hoja y el papel contiene también, en distribu-
ción uniforme, un catalizador ácido sólido, completamente
insoluble.

10. 15. Mejoras, según las reivindicaciones 11 a 13,
caracterizadas por emplearse sistemas en los que el pig-
mento claro o blanco es un polvo de aminoplasto endureci-
do.

15. 16. Mejoras, según las reivindicaciones 11 a 15,
caracterizadas por emplearse sistemas en los que disol-
vente encapsulado contiene todavía, suplementariamente,
una resina disuelta.

20. 17. Mejoras, según las reivindicaciones 11 a 16,
caracterizadas por emplearse sistemas que contienen, en
calidad de materia sólida suscitadora de la coloración,
un compuesto de peso molecular alto, orgánico o inorgá-
nico, con grupos de ácido libres.

25. 18. Mejoras, según la reivindicación 17, carac-
terizadas por emplearse sistemas que contienen, en cali-
dad de compuesto ácido de peso molecular alto, una arci-

ME

lla, una ceolita o una resina orgánica cambiadora de iones.

19. Mejoras, según las reivindicaciones 11 a 18, caracterizadas por emplearse sistemas en los que la sustancia cromógena está constituida por lactona de violeta cristal y/o por azul de benzil-leuco-metileno o sus derivados.

20. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 375.399 por Procedimiento para calcar con empleo de un sistema de calco sensible a la presión.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 31 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 Enero 1971

p.a.

JÁIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO

ME