

PATENTE DE INVENCION

Lu/X 3350.

Int. B 4/M

428709

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL
DE CALCO SENSIBLE A LA PRESSION.

Solicitante: KORES HOLDING ZUG AG., entidad suiza, residente
en Baarerstrasse 57, CH-6300 Zug, Suiza.

La presente invención se refiere a un procedimien-
to para preparar materiales de calco, sensibles a la presión,
llamados también papeles copiadores químicos, que, como es sa-
bido, están dotados de una capa formadora del color y de una
5 capa receptora del colorante. Por presión, una parte del for-
mador de color reacciona con el receptor de colorante, bajo

una coloración local.

Los papeles de esta clase contienen en la mayoría de los casos compuestos orgánicos encerrados en microcápsulas, que se denominan formadores de color, ya que con los receptores de colorante dan una reacción de color. Tales formadores de color son, por ejemplo, lactona violeta cristal, lactona verde de ma-
5 laquita, azul de benzoilo-leucometileno, betalactama de rodamina o leucouramina. Como receptores de colorante sirven actualmente, por ejemplo, aquellos a base de atapulgita, zeolita,
10 caolín, resinas fenólicas, así como de compuestos de fenol con grupos fenólicos de reacción libre en conjunción con aglutinantes, por ejemplo, compuestos de polivinilo, cloruro de polivinilo y acetato de polivinilo y copolímeros de estos compuestos.
15 y, en caso dado, resinas, por ejemplo, derivados de ésteres de colofonia y alcohol así como, en caso dado, estearatos metálicos y ácido silícico. Generalmente, los formadores de color y los receptores de colorante se presentan en capas separadas. Un papel de estos se ha de componer sin embargo de una hoja que contiene tanto el formador de color como también el receptor
20 de colorante, en caso dado con una capa intermedia. Mediante presión, una parte del formador de color reacciona con la masa receptora de colorante, bajo coloración local.

Se ha comprobado ahora que las masas receptoras de colorante, empleadas en los papeles copiadores químicos, se
25 pueden mejorar en múltiples aspectos si a estas masas, y como

componentes de reacción principal, se les incorporan cloruros de sales metálicas, en caso dado junto con úrea o derivados de úrea.

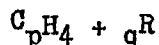
5 El empleo de cloruros metálicos conduce a una formación de color intensa, que se destaca por una especial estabilidad a la luz, alcanzándose esta formación de color con capas formadoras de color que tienen un espesor más reducido que las capas receptoras en las cuales se emplean principalmente receptores de colorantes de la clase tradicional, tales como
10 atapulgita o caolín.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a la producción de un material de calco sensible a la presión, a base de una masa formadora de colorante y una masa receptora de colorante que reacciona con la anterior bajo formación de color, que se caracteriza porque en la masa receptora de colorante y como componente de reacción, se incorpora un cloruro de un
15 metal con una masa atómica de 50 - 66, especialmente de zinc, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel o cobre; en caso dado, en conjunción con urea o sus derivados, por ejemplo,
20 tiourea; y adicionalmente un aglutinante y aditivos, estando la sal metálica ligada directamente con el aglutinante al material soporte y componiéndose la masa formadora de color de un producto previo de colorante, asimismo ligado directamente con el aglutinante, que reacciona con el receptor de colorante bajo
25 formación de color.

La masa receptora de colorante se puede aplicar sobre el soporte, con ayuda de un disolvente en el cual sea insoluble el cloruro de metal o bien la combinación de cloruro de metal y urea o de su derivado, en caso dado empleada, o también en forma de una fusión. En este último de los casos, se puede dispersar el cloruro de metal o la combinación a emplear en cera y aplicar a temperaturas de 50 - 220°C. Como ceras entran en consideración, por ejemplo, las ceras vegetales, animales o minerales, las ceras sintéticas y cloradas y las parafinas, las ceras de óxido, las ceras de polietileno y de óxido de polietileno con un peso molecular de 400 - 12000.

En la aplicación con disolventes, se pueden emplear los hidrocarburos alifáticos, los hidrocarburos clorados, los hidrocarburos aromáticos, los alcoholes, ésteres o cetonas.

Como ulterior aglutinante para la aplicación de la capa, son adecuados los compuestos de polivinilo, cloruro de polivinilo y acetato de polivinilo, o un copolímero de estos compuestos, a los cuales, en caso dado, se les agregan plastificantes, estearatos metálicos, tales como estearatos de cobalto o de zinc, resinas naturales o resinas sintéticas adicionales y, en caso dado, arcilla activa o inactiva, por ejemplo, caolín o ácido silícico. Como derivados de urea, se puede emplear también tiourea o un derivado arbitrario de fórmula general



donde p significa 1 - 20 y q significa 1 - 16 y R representa

5 uno de los grupos N_2O , N_2O_2 , N_2S ó N_4O_3 , ó un compuesto complejo con halógenos, especialmente un compuesto complejo de trifluoruro- o tricloruro-urea. Sin embargo, también son adecuadas la urea así como la tiourea y la difeniltiourea, a mencionar especialmente como aditivo al cloruro metálico.

10 Se ha podido apreciar que la adición de un estearato de metal o de una mezcla de una amida y alcohol a base de acetileno con productos de condensación cicloalifáticos conteniendo N u O, conduce a una intensificación de la reacción de color. Los estearatos utilizables en los materiales de calco según la presente invención son, además de los estearatos de cobalto y de zinc, también los estearatos de plomo, estaño, calcio, aluminio, bario y hierro.

15 En efecto, hasta ahora se han agregado asimismo sales metálicas a las masas receptoras de colorante, pero solamente en cantidades pequeñas para acelerar la formación de color y no para provocar la reacción de color propiamente dicha. Según la presente invención, las sales metálicas, especialmente el cloruro de zinc, o bien la combinación de cloruro de zinc y urea o sus derivados, se añaden en una cantidad de 20 un 5 - 90% en peso.

La proporción de mezcla entre el cloruro metálico y la urea, o su derivado, deberá ascender preferentemente a 5:1 - 1:1.

25 Como cloruro metálico, es especialmente adecuado

el cloruro de zinc; pero también con otros cloruros, tales como cloruro crómico, cloruro manganeso, cloruro férrico, cloruro níqueloso, cloruro cobaltoso o cloruro cúprico, se logran copias excelentemente intensas de color y estables de color.

5 Empleado cloruro de zinc y urea para la masa receptora de colorante, se seleccionará una proporción de mezcla de los componentes de 9:1 a 1:5.

10 La presente invención no solo aporta la ventaja de la obtención de las imágenes de transferencia de color más intenso y de color más sólido arriba mencionadas, sino que crea la posibilidad de aplicar la masa receptora de colorante en una aplicación considerablemente más delgada que como hasta ahora era posible. La masa receptora del colorante se puede aplicar en una cantidad de 2-5 g/m², pero sin embargo, es un efecto especial de la presente invención que una aplicación de solo 0,5 - 6 g/m², preferentemente 0,8 - 4 g/m², es suficiente sin que se presente una disminución de la calidad de las copias. Tales aplicaciones de capa delgada tienen la ventaja de que, en un juego de papales copiadores, se pueden emplear considerablemente más hojas a como hasta ahora era posible. El espesor de aplicación preferente depende de la clase del procedimiento de recubrimiento, o bien de la clase del disolvente empleado, o bien del medio de dispersión. Al emplear agua como medio de dispersión, los espesores de capa se en-

15

20

25

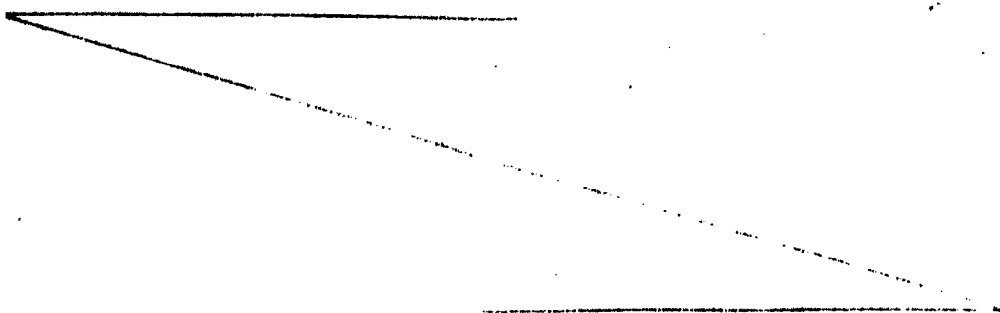
cuentran algo más altos que al emplear disolventes orgánicos, tales como acetona o alcohol etílico.

En la tabla dada a continuación se han resumido ensayos comparativos de los cuales se aprecia el progreso logrado con la presente invención. El formador de color se componía de dos partes de lactona violeta cristal y una parte de azul de benzoin-leucometileno. Las masas receptoras de colorante contenían:

- 5
- 1 = atapulgita + aglutinante
- 10 2 = cloruro de zinc + aglutinante
- 3 = urea + aglutinante
- 4 = atapulgita + cloruro de zinc + aglutinante
- 5 = atapulgita + urea + aglutinante
- 6 = cloruro de zinc + urea + aglutinante
- 15 7 = cloruro de zinc + urea + estearato de metal + aglutinante
- 8 = cloruro de zinc + urea + estearato de metal + atapulgita + aglutinante

Como disolvente se emplea acetona.

20 El espesor de aplicación ascendió a 2 - 2,5 g/m², empleándose para la aplicación acetona o bien agua.



Masa	Intensidad de reacción	
	Acetona	Acetona
1	casi ninguna reacción	reacción muy débil
2	color de reacción muy claro	buena reacción
3	ninguna reacción	ninguna reacción
4	reacción como 2	reacción como 2
5	reacción como 1	reacción como 1
6	reacción considerablemente más fuerte que en 1 a 5	reacción muy fuerte, mejor que en 1 a 5
7	reacción más intensa que en 6	reacción más intensa que en 6
8	ninguna mejora en la reacción en comparación con 7	ninguna mejora en la reacción en comparación con 7

De esta tabla se puede apreciar que con una masa receptora de colorante, que como componente de reacción contiene según la presente invención cloruro de zinc y urea, se lograron resultados mucho mejores que con las masas que no contienen estos componentes de reacción, pudiéndose mejorar algo estos resultados al emplear, además de esta combinación, asimismo un estearato metálico. Los estearatos utilizables en los papeles copiadores de la presente invención son, por ejemplo, estearato de plomo, de zinc, de estaño, de calcio, de aluminio, de bario y de hierro.

A continuación se indican ejemplos de masas receptoras de colorante y formadores de color utilizables en el material copiator de la presente invención, donde al emplearse masas que se aplican con ayuda de un disolvente también se menciona el disolvente correspondiente.

5

Ejemplos de masas receptoras de colorante

	1	Ozoquerita	80 partes
		Cera de polietileno	20 partes
		Mezcla de una amida y un alcohol a base de acetileno con productos de condensación cicloalifáticos conteniendo N y O	5 partes
10		Cloruro de zinc	25 partes
		Aplicación 2,8 g/m ²	
	2	Cera de carnauba	60 partes
15		Microcera	15 partes
		Cera de polietileno	15 partes
		Mezcla de una amida y un alcohol a base de acetileno con productos de condensación cicloalifáticos conteniendo N y O	6 partes
20		Cloruro de zinc	20 partes
		Urea	8 partes
		Aplicación 3,5 g/m ²	
	3	Cera dura	80 partes
		Parafina	30 partes
25		Resina de colofonia	6 partes

	Cloruro de zinc	30 partes
	Mezcla de una amida y un alcohol a base de acetileno con productos de condensación cicloalifáticos conteniendo N y O	3 partes
5	Aplicación 3 g/m ²	
4	Cloruro de zinc	15 partes
	Resina politerpénica	3 partes
	Carbonato cálcico	10 partes
	Estearato de zinc	3 partes
10	Cera de polietileno	1 parte
	Tiourea	5 partes
	Resina acrílica	5 partes
	Bencina	90 partes
	Aplicación 3,6 g/m ²	
15	5 Cloruro de zinc	20 partes
	Ester de ácido ftálico y alcohol hidroabi- etílico industrial	5 partes
	Dióxido de titanio	10 partes
	Urea	7 partes
20	Estearato de calcio	2 partes
	Cera de polietileno	5 partes
	Poliestireno	4 partes
	Tricloroetileno	80 partes
	Aplicación 3,8 g/m ²	
25	6 Cloruro de zinc	25 partes

	Urea	10 partes
	Estocalita	20 partes
	Estearato de calcio	6 partes
	Ftalato dibutílico	3 partes
5	Alcohol polivinílico	3 partes
	Agua	85 partes
	Aplicación 4 g/m ²	
7	Cloruro de zinc	15 partes
	Tiourea	5 partes
10	Estearato de zinc	5 partes
	Dispersión de acrilbutiral	2 partes
	Caolín (China Clay)	20 partes
	H ₂ O	90 partes
	Aplicación 1,9 g/m ²	
15	8 Cloruro de zinc	9 partes
	Atapulgita	5 partes
	Estearato de zinc	5 partes
	Caolín	5 partes
	Acetato de polivinilo	6 partes
20	Acido maléico de pentaeritritaéster de colofonia modificado	3 partes
	Acetona	120 partes
	Aplicación 1,7 g/m ²	
	9 Cloruro de zinc	12 partes
25	Atapulgita	3 partes

	Estearato de plomo	5 partes
	Carbonato de calcio	5 partes
	Ester de ácido ftálico y alcohol hidroabietí- lico industrial	6 partes
5	Copolímero de acetato de cloruro de vinilo	10 partes
	Metiletilcetona	80 partes
	Aplicación 2 g/m ²	
	10 Cloruro de zinc	8 partes
	Atapulgita	2 partes
10	Estearato de calcio	6 partes
	Ester de pentaeritrita modificado	8 partes
	Poliestireno	1 parte
	Acetato de vinilo	5 partes
	Acetona	90 partes
15	Tricloroetileno	10 partes
	Aplicación 1,4 g/m ²	
	11 Cloruro de zinc	15 partes
	Atapulgita	5 partes
	Polivinilbutiral	3 partes
20	Estearato de zinc	10 partes
	Dióxido de titanio	10 partes
	Ester glicerínico de colofonia polimerizado	5 partes
	Alcohol etílico	100 partes
	Aplicación 0,9 g/m ²	
25	12 Cloruro de zinc	20 partes

	Atapulgita	5 partes
	Estearato de calcio	5 partes
	Caolín	10 partes
	Alcohol polivinílico	5 partes
5	Agua	150 partes
	Aplicación 3,5 g/m ²	
13	Cloruro de zinc	12 partes
	Urea	4 partes
	Acetato de vinilo	1 parte
10	Ester de ácido ftálico y alcohol hidroxibietílico industrial	2 partes
	Acetona	80 partes
	Aplicación 2 g/m ²	
14	Cloruro férrico	15 partes
15	Urea	4 partes
	Acetato de vinilo	1 parte
	Ester de ácido ftálico y alcohol hidroxibietílico industrial	2 partes
	Acetona	80 partes
20	Aplicación 2,2 g/m ²	
<p>En lugar de cloruro férrico se puede emplear en igual forma también cloruro crómico, cloruro vanádico o cloruro manganoso.</p>		
15	Cloruro de zinc	16 partes
25	Difeniltiourea	6 partes

	Alcohol polivinílico	1,5 partes
	Estearato de calcio	5 partes
	H ₂ O	90 partes
	Aplicación 4,3 g/m ²	
5	16 Cloruro níqueloso ó cloruro cobaltoso	18 partes
	Difeniltiourea	6 partes
	Alcohol polivinílico	1,5 partes
	Estearato de calcio	5 partes
	H ₂ O	90 partes
10	Aplicación 4,4 g/m ²	
	17 Cloruro de zinc	15 partes
	Urea	10 partes
	Polivinilbutiral	3 partes
	Ester de pentaeritrita modificado	2 partes
15	Carbonato de calcio	10 partes
	Estearato de zinc	4 partes
	Alcohol etílico	120 partes
	Aplicación 0,9 g/m ²	
20	18 Cloruro de zinc	20 partes
	N-feniltiourea	10 partes
	Fécula	3 partes
	Dióxido de titanio	8 partes
	H ₂ O	130 partes
	Aplicación 5,3 g/m ²	

25

En lugar de cloruro de zinc se puede emplear en es-

te ejemplo cloruro cúprico.

Ejemplos para la masa formadora de color

	A) Urea	2 partes
	Lactona violeta cristal	5 partes
5	Azul de benzoil-leucometileno	2 partes
	Dióxido de titanio	25 partes
	Alcohol polivinílico	4 partes
	Agua	140 partes

10 Con una aplicación de $2,8 \text{ g/m}^2$ se obtiene una tonalidad de color azul.

	B) Urea	4 partes
	3,3-indolilrojoftálica	2 partes
	Lactona violeta cristal	6 partes
	Carbonato de calcio	20 partes
15	Acetato de vinilo	6 partes
	Acetona	105 partes

Con una aplicación de $2,1 \text{ g/m}^2$ se obtiene una escritura violeta.

	C) Tiourea	3 partes
20	Lactona verde malaquita	10 partes
	Caolín	15 partes
	Poliestireno	4 partes
	Tricloroetileno	80 partes

25 Con una aplicación de $2,5 \text{ g/m}^2$ se obtiene una escritura verde.

	D) 3-dietilamino-6-metil-7-anilino-fluorano	10 partes
	Carbonato de calcio	30 partes

Resina sintética a base de estireno y éster
de ácido maléico 6 partes
Alcohol etílico 90 partes

Con una aplicación de 2 g/m² se obtiene una tonali-
5 dad de color negra.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren
10 su principio fundamental. También se hace constar que el in-
vento corresponde a unas solicitudes de patentes presentadas
en Austria con los números y fechas siguientes: nº A 6656/73
de 27 de julio de 1.973; nº A 6657/73 de 27 de julio de 1.973 y
15 nº A 7806/73 de 10 de septiembre de 1.973; acogiéndose por lo
tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacio-
nales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del refe-
rido invento por lo que se solicita Patente de Invención por
20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
UN MATERIAL DE CALCO SENSIBLE A LA PRESION; caracterizándose
por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de un material
de calco sensible a la presión, a base de una masa formadora
de calor y de una masa receptora del colorante que reacciona
25 en contacto con la anterior bajo formación de color, caracte-
rizado porque en la masa receptora de colorante se incorpora,

como componente de reacción, un cloruro de un metal con una masa atómica de 50 - 66, especialmente zinc, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel o cobre, en caso dado en unión con úrea o sus derivados, tales como tiourea, y un aglutinante y aditivos, ligándose la sal metálica directamente con el aglutinante al material soporte y formando la masa formadora del color de un producto de colorante previo encamado en el aglutinante y que reacciona con el receptor de colorante bajo formación de color.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la masa receptora del colorante se incorpora urea o un derivado de urea de fórmula empírica $C_pH_4 + qR$, donde p significa 1 - 20 y q significa 1 - 16 y R representa uno de los grupos N_2O , N_2O_2 , N_2S ó N_4O_3 , ó un compuesto complejo con halógenos, especialmente un compuesto complejo de trifluoruro- ó triclorurourea.

10

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en la masa receptora de colorante se incorpora, como aglutinante, cera polietilénica con un peso molecular de 400 - 12000 ó un compuesto de polivinilo, cloruro de polivinilo y acetato de polivinilo, o un copolímero de estos compuestos y plastificantes, estearatos metálicos, tales como estearatos de cobalto o de zinc, resinas naturales o resinas sintéticas adicionales ó, en caso dado, arcilla activa o inactiva, tal como caolín o ácido silícico.

20

25

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones

1 - 3, caracterizado porque en la masa receptora de colorante se incorpora difeniltiourea.

5 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque en la masa receptora de colorante se incorpora una o varias de las sales cloruro zincuico, cloruro crómico, cloruro manganeso, cloruro férrico, cloruro níqueloso, cloruro cobaltoso o cloruro cúprico.

10 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la masa receptora de colorante se incorpora un 5 - 90 % en peso de cloruro de zinc o bien cloruro de zinc y urea o sus derivados.

15 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en la masa receptora de colorante se incorpora el cloruro metálico y la urea o bien su derivado, en una proporción de mezcla de 5 : 1 a 1 : 1.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado porque en la masa receptora de colorante se incorpora el cloruro de zinc y la urea en una proporción de 9 : 1 a 1 : 5.

20 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado porque en la masa receptora de colorante se incorpora una mezcla de una amida y un alcohol a base de acetileno con productos de condensación cicloalifáticos conteniendo N y O.

25 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 9, caracterizado porque la masa receptora de colorante se

aplica en una cantidad de 0,5 - 6 g/m², preferentemente de 4,8 - 4 g/m² sobre un soporte.

5 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 10, caracterizado porque en la masa formadora del colorante se incorpora urea.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 11, caracterizado porque la masa formadora de color y la masa receptora del colorante se aplican sobre un soporte.

10 13.- Procedimiento para la obtención de un material de calco sensible a la presión, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -5 SET. 1974

15

KORES HOLDING ZUG A.G.

I. GÓMEZ ACEBO Y MODET
p. e. Firmados L. Gasta Forafades

