

402992

402992



1972

Int. Cl.º: <u>D21H</u>

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años para España y su Provincia de Ultramar se solicita, a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY, de nacionalidad estadounidense, domiciliado en Dayton, Ohio (Estados Unidos) por: "PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HOJAS DE REGISTRO PARA MAQUINAS DE CONTABILIDAD!"

Memoria Descriptiva

Esta invención se refiere a hojas de registro recubiertas de resina fenólica de reacción ácida como correactivo de sustancias cromogénicas incoloras precursoras de color para desarrollar sobre las mismas un color útil.

5

Hace tiempo que se utilizan con mucho éxito comercial las

402992



resinas de novolacas fenol-formaldehido, solubles en aceite prefe-  
riblemente las derivadas de la condensación de un fenol parasus-  
tituido con formaldehido, para fabricar hojas de registro de reac-  
ción ácida capaces de desarrollar color al ponerse en contacto  
10 con una sustancia cromogénica incolora de reacción básica precu-  
sora del color.

Estas resinas y el uso de las mismas se explican, por ejem-  
plo, en la Especificación de la Patente Española número 316.761.

La hoja de registro de reacción ácida que se describe en la  
15 Especificación de la Patente Inglesa nº 1.212.731, representa un  
perfeccionamiento sobre los materiales de registro de la referen-  
cia que se acaba de citar. De acuerdo con esta patente, para el re-  
cubrimiento de la hoja se usan sales metálicas ácidas solubles en  
agua, como el cloruro de zinc, entremezadas y, yuxtapuestas con  
20 partículas de arcilla de caolín absorbentes de aceite y con parti-  
culas de resina fenol-formaldehido solubles en aceite. La combina-  
ción sal metálica-caolín-resina fenólica produce una mejor intensi-  
dad y resistencia a la decoloración del color desarrollado en las  
impresiones hechas sobre la hoja con materiales cromogénicos inco-  
25 loros de reacción básica precursores del color. Se observa un claro

402992



efecto sinérgico que hace que el mejoramiento sea mayor que el predicho por la combinación aritmética de intensidades y velocidades de decoloración obtenidas por las impresiones desarrolladas por los tres agentes (caolín, cloruro de zinc y resina fenólica) por separado. De este modo, determinadas sales solubles en agua y ciertas resinas solubles en aceite mezcladas juntas con caolín sobre una hoja receptora representan un perfeccionamiento en esta especialidad.

Se ha visto ahora que se puede conseguir una mejora adicional de la intensidad de impresión y de la resistencia a la decoloración si la sal metálica y la resina ácida son las dos solubles en aceite y se presentan a la reacción generadora de color en solución oleosa las dos. Las hojas receptoras de esta clase son también más estables a las influencias ambientales antes de que se haga uso de ellas que las hojas receptoras conocidas. La velocidad de impresión de las hojas de esta invención es comparable a la de las hojas de buena calidad comercial.

El material de registro de la presente invención en el que se utilizan sales metálicas solubles en aceite presenta una ventaja adicional sobre los materiales de registro mencionados ante-



riormente en los que las sales metálicas empleadas son solubles  
en agua. Corrientemente, las partículas de novolacas en polvo se  
adhieren al papel mediante un aglutinante de almidón cocido y  
con aglutinantes de látex, como los látex de estireno-butadieno,  
50 pero las novolacas, en combinación con el cloruro de zinc y otras  
sales solubles en agua, no se pueden adherir con éxito al papel  
con aglomerantes de látex y almidón cocido, sino que exigen el  
empleo de otros aglomerantes como los de poli(vinilo-alcohol). Es  
difícil conseguir una adhesión adecuada con poli(vinilo-alcohol)  
55 como único aglomerante y, además, estas hojas no presentan buenas  
características de impresión con las máquinas y tintas para im-  
presión off-set.

Así pues, de acuerdo con la presente invención se prevé más  
hojas de registro que comprenden una hoja soporte que lleva el  
60 reactivo formador del color, y en el que la hoja soporte lleva tam-  
bien una sal metálica soluble en el solvente del reactivo formador  
del color.

Con "reactivo formador del color" se quiere decir uno de los  
reactivos del sistema productor del color que supone una reacción  
65 entre una resina fenol-formaldehído soluble en aceite y una sustan

402992



cia cromogénica incolora precursora del color de reacción básica, cuando los reactivos están disueltos en un solvente común.

Las hojas de registro de este tipo pueden llevar los dos reactivos en la misma hoja soporte (papel autónomo) o en hojas separadas que forman un sistema de hojas dobles. El solvente común de los reactivos están contenidos dentro de un material polimérico ~~form~~ 70 pible por presión, preferiblemente microcápsulas, y está aislado de uno de los reactivos (o de los dos) cuando va aplicado a una hoja soporte única. En los sistemas de dos hojas el solvente encapsulado va aplicado a una sola de las hojas, bien solo o bien 75 junto con uno de los reactivos, que puede ir disuelto en el solvente o aislado de él.

Se ha descubierto que la cantidad de color desarrollada con una cantidad fija de sustancia cromogénica incolora, como el Lactante Violeta Cristalizado (CVL) en concentración fija en solución 80 en aceite, por una resina fenólica se incrementa mucho mediante la sustitución de parte de los protones fenólicos de la resina por ciertos iones metálicos como el zinc (II). Esta sustitución de protones produce un resinato metálico, que denominaremos también en esta memoria descriptiva resina modificada metálicamente. El empleo 85

402992



de los resinatos metálicos como reactivos formadores de color con sustancias cromógenas precursoras se explica en la solicitud de la Patente nº (Caso 1.380).

90 En general, las resinas modificadas metálicamente de la mención  
solicitud de patente presentan propiedades de las hojas que la  
combinación de sales metálicas solubles en aceite y resinas fenólicas  
también solubles en aceite de la presente invención. Sin embargo  
la combinación de esta invención puede hacerse más económicamente  
y aventaja en rendimiento a las resinas de novolacas no modificadas  
95 conocidas hasta ahora en la especialidad.

Las sales metálicas útiles aquí para uso con las resinas fenol  
formaldehído, solubles en aceite en papeles copiativos piezosensibles  
del tipo del "Papel NCR" incluyen las sales solubles en aceite de  
aluminio III, bario II, cadmio II, calcio II, cerio III, cesio I, co-  
100 balto II, cobre III, indio III, hierro II y III, plomo II, magnesio  
II, manganeso II, molibdeno V, níquel II, sodio I, estroncio II, esta-  
ño II, titanio IV, vanadio IV, zinc II y circonio IV.

Entre los aniones adecuados de las sales metálicas útiles se  
incluyen los acetilacetatos, hexafluoroacetilacetatos, benzoatos,  
105 naftenatos, salicilatos, 2-etilhexanoatos, abietatos, oleatos y palmita-

402992 1911



tos. El amión debe hacer la sal metálica muy soluble en los sol-  
ventes oleosos utilizados como material de los núcleos de las tin-  
tas cromógenas encapsuladas de los papelas de copia sin papel car-  
bón. Ejemplos de los aceites empleados son los hidrocarburos, como  
110 los aceites de parafina, aceites aromáticos como el xileno y los  
bifeniles alquilizados, los ésteres de elevado peso molecular como  
el adipato y el ftalato dioctílicos, los halocarburos como el tri-  
clorobifenil, y los ésteres aromáticos como el óxidos de difenil.  
La combinación sal metálica/resina de esta invención está proyec-  
115 tada para que dé buen resultado en el desarrollo de tintas oleosas  
precursoras del color del tipo descrito. El vehículo oleoso que  
se prefiere aquí son los que son poco volátiles, como el bifenil  
clorizado o alquilizado, que deja una impresión esencialmente hú-  
meda sobre la superficie del papel en vez de los que son más volá-  
120 tiles, como el xileno, que rápidamente se evapora para dejar una  
impresión seca. El incremento de la intensidad de impresión por la  
cobminación sal metálica/resina de esta invención es considerable-  
mente mayor en las impresiones húmedas que en las secas. Es neces-  
aria una solubilidad rápida y considerable para conseguir en la prác-  
125 tica una velocidad satisfactoria de impresión. Para satisfacer esta



necesidad, el anión de la sal metálica debe tener un contenido de carbono de por lo menos cuatro y preferiblemente seis o más átomos de carbono. Las sales metálicas con aniones de menos de cuatro átomos de carbono mejoran la intensidad del color y su resistencia a la decoloración siempre y cuando sigan siendo solubles en aceite. Sin embargo, al descender el contenido de carbono por debajo, al descender el contenido de carbono por debajo de los cuatro átomos, las sales metálicas tienden a ser solubles en agua y las impresiones hechas con ellas se vuelven sucias y desiguales a causa del efecto de la humedad atmosférica en las hojas almacenadas. Por lo tanto, en las hojas de registro de la presente invención deben evitarse las sales metálicas de contenido de carbono inferior a cuatro átomos, que son solubles tanto en aceite como en agua.

De los iones metálicos que se han mencionado anteriormente por haberse encontrado útiles para esta invención, el preferible es el zinc II. Todos los iones metálicos citados mejoran la resistencia a la decoloración de las impresiones pero, el zinc II preferente, además de aumentar la resistencia a la decoloración, mejora notablemente la intensidad de impresión sobre la de las hojas conocidas y, además, la intensidad de impresión es mejor o por lo menos com

402992

19



parable a la de las hojas conocidas de buena calidad comercial que contienen aluminio III, cerio III, cobalto II, hierro II, hierro III, indio III, magnesio III y estaño II.

La combinación sal metálica/resina es totalmente soluble  
150 en aceite, al contrario que las arcillas ácidas y las combinaciones, ejemplos de las cuales son la resina para-fenilfenol-formaldehído junto con el cloruro de zinc y otras sales metálicas solubles en agua, así que puede utilizarse de muy variadas maneras incluyendo el recubrimiento en forma de partículas de una  
155 hoja, el recubrimiento de una hoja en forma de solución o en forma de gotitas encapsuladas de una solución en aceite. Las dos sustancias reaccionantes (la resina fenólica soluble en aceite y la sal metálica también soluble en aceite que se hayan seleccionado) pueden disolverse en aceite para la encapsulación juntas o por separado o pueden aplicarse como recubrimiento a las  
160 hojas substrato como residuo de una solución. Cuando la resina y la sal metálica elegidas se disuelven las dos en una solución mutua de aceite, en la solución se forma por lo menos algo (es decir cantidades apreciables) de resinato metálico, dependiendo en parte  
165 del aceite y de las dos sustancias correactivas que se hayan



elegido. Como se explica en la solicitud de esta misma fecha, el naftanato de zinc, y la resina para-fenilfenol-formaldehido en 1,2,4-trimetilbenceno forman facilmente el resinato de zinc en solución:

170

Se ha descubierto que, en general, la eficacia de las sales metálicas para incrementar la producción de color de las resinas ácidas con los precursores de color como el CVL es inversamente proporcional a la capacidad quelatizante del metal de la sal metálica. Por ejemplo, los metales que forman quelatos muy

175

estables con la acetilacetona, cuyas constantes de estabilidad tienen logaritmos ( $\log_{10} K_{\text{estabilidad}} \text{ corregido para la intensidad iónica cero}$ ) superiores a 5.5 aproximadamente, no incrementan la producción de color del CVL cuando se emplean conjuntamente con las resinas ácidas. Los metales de quelatos metal-acetilacetona

180

más inestables, cuyos logaritmos de la constante de estabilidad es inferior al 5.5 (aproximadamente), aumentan, según se ha visto, la intensidad del color de la combinación resina-CVL en solución. A estos iones metálicos se les da aquí la denominación de metales

185

reforzadores del color. Quiere decir lo que antecede que las soluciones de CVL, sales metálicas y resinas fenólicas, muestran mayo

402992



res densidades ópticas al disminuir las constantes de estabilidad de los quelatos de los metales elegidos y de la acetilacetona. Debe observarse sin embargo que existirá una amplia variación entre las solubilidades en aceite de estas sales metálicas reforzadoras del color, lo que afectará a la máxima concentración de las especies coloreadas que se pueden conseguir en el aceite seleccionado como vehículo. En cualquier sistema que se elija de materiales de registro, las sales metálicas más útiles son la de los metales reforzadores del color fácilmente solubles en las gotitas del vehículo líquido que se utiliza en las cápsulas del sistema. Para que un metal sea útil como reforzador del color con una resina fenólica en una hoja copiativa de material de registro, el metal tiene que ser uno de los reforzadores del color y tiene que estar presente en forma de sal metálica fácilmente soluble (en presencia de la resina elegida) en las gotitas de aceite aplicadas al papel copiativo.

En la explicación precedente, se considera que las sales metálicas y las resinas fenólicas recubren a una hoja receptora que recibe y desarrolla el color de las sustancias líquidas precursoras, sin embargo, su aplicación no es tan limitada. Existen varias formas de disponer en el material de registro los



diversos componentes de un sistema de formación de color que comprende una sustancia precursora soluble en aceite, una resina polimérica correaccionante también soluble en aceite y el aceite que sirve de solvente de las dos. En la figura 2 de la especificación de la Patente española nº 316.761 anteriormente mencionada se presenta un número de estas disposiciones. Todas y cada una de las sales metálicas y resinas fenólicas utilizadas en la presente invención se pueden aplicar como revestimiento sobre papel, juntas o por separado, o se pueden disolver en aceite y encapsular en forma de gotital de la solución antes de aplicarse al papel.

La combinación sales metálicas/resina fenólica utilizada en esta invención se puede: 1) aplicar a una hoja como solución de impresión, 2) aplicar como substrato por debajo de la superficie de un material de registro fibroso, 3) aplicar como un particulado o polvo finamente molido, solo o en combinación con una capa de arcilla adsorbente del aceite como el caolín, y 4) aplicar como un revestimiento sobre partículas individuales de un pigmento que se va a aplicar como una capa sobre el papel.

La utilización de resinas fenólicas solubles en aceite junto

402992



con las sales metálicas también solubles en aceite en la forma des-  
vrita en la presente memoria ofrece algunas mayores posibilidades  
en el modo de aplicación a la hoja substrato que el empleo de  
resinatos metálicos que se describe en la mencionada solicitud  
230 de esta fecha. Por ejemplo, la solución de resina fenólica se pue-  
de aplicar a la hoja como gotitas encapsuladas junto con partícu-  
las finamente molidas de la sal metálica soluble en aceite que  
pueden ir entremezcladas con las microcápsulas que contienen la  
resina o se pueden aplicar como revestimiento a una hoja recepto-  
235 ra sensibilizada al color para utilizarse conjuntamente con una  
hoja revestida con las microcápsulas que contienen la resina.

Lo mismo que con las resinas modificadas por un metal(o re-  
sinatos metálicos), la elección del metal de la sal metálica para  
uso con la presente invención tiene poca importancia en cuanto se  
240 refiere al mejoramiento de la resistencia a la decoloración de la  
impresión desarrollada, tiene más importancia en cuanto a la bue-  
na intensidad de impresión. Algunos metales que como resinatos me-  
tálicos se ha visto que sirven bien para mejorar la intensidad  
de impresión, no dan buen resultado como sales metálicas solubles  
245 en aceite mezcladas con resina y viceversa. Adem'as, la mezcla de



sal metálica y resina fenólica parece ser más limitada que  
los resinatos metálicos en su aplicación a diferentes sustan-  
cias cromógenas de reacción básica. Las mezclas que aquí se  
describen sirven para mejorar las impresiones hechas con CVL  
250 y sus análogos estructurales (es decir, los derivados de color  
inactivado del 4.4- diaminodifenilmetano) más marcadamente que  
las impresiones hechas con sustancias cromógenas de fluorán de  
reacción básica. Esta selectividad con respecto a los colorantes  
útiles sugiere que, por lo menos parte de los efectos beneficio-  
255 sos que se observan en las mezclas de resina/sal aquí descritas  
se deben a la reacción química directa entre la sustancia cromó-  
gena y la sal metálica y no a la combinación química de la re-  
sina con la sal metálica para producir un resinato metálico que  
después reacciona con la sustancia cromógena, como supondría una  
300 estricta analogía entre la mezcla resina/sal y los resinatos me-  
tálicos mencionados más arriba.

No se sabe, si realmente se produce o no una reacción en-  
tre las sales metálicas de la presente invención y los cromóge-  
nos (como el CVL) y si el producto de esta reacción, si es que  
305 tiene lugar, es coloreado o incoloro. El salicilato de zinc, que

402992



lleva un grupo fenol además del grupo carboxi metalizado, produce un color azul con la solución de CVL en aceite. Las soluciones en aceite de algunas otras sales metálicas adecuadas dan ocasionalmente un color azul claro cuando se les añade CVL, pero se cree que esto se debe a un exceso de ácido presente como contaminante en la sal metálica. En todo caso, la solución de una sal metálica en aceite, preferentemente en un aceite volátil, puede imprimirse en una hoja que contenga CVL sin desarrollo apreciable de color en la misma. El recubrimiento impreso incoloro resultante en la hoja presenta una buena superficie que contiene dos reactivos formadores de color, es decir, la sal metálica y el CVL, y que puede recibir una solución en aceite de una resina fenólica y dar una mejor impresión. Además como en el Ejemplo 4, tanto las sustancias cromógenas incoloras precursoras del color como las sales metálicas de esta invención se pueden disolver juntas en aceite (sin que se produzcan una coloración apreciable) y encapsularse y aplicarse a hojas de papel como revestimiento para emplearse como hojas copiativas con otras hojas receptoras que lleven el revestimiento normal de resina fenólica. El salicilato de zinc o cualquier otra sal metálica que desarrolle algún color con CVL en solu

402992



ción en aceite pueden usarse para la preparación de sal metálica para la impresión y para la preparación de microcápsulas que contengan gotitas de la solución oleosa de CVL y sal metálica, pero estos materiales no son preferentes porque el desarrollo de color en ellos con la resina fenólica ácida produce una impresión azul oscuro sobre fondo azul claro.

Las siguientes sales de zinc II son preferibles para utilizarse en los casos en que el CVL y las sales metálicas entran realmente en contacto en solución en aceite antes de emplearse para desarrollar el color: el acetilacetato, el caprilato, el laurato el 2-etilhexanoato, el oleato, el abietato y el naftanato, que no dan ninguna o muy poca coloración apreciable cuando se disuelven en soluciones oleosas de CVL.

Los pesos útiles de los materiales para la práctica de esta invención son del orden de una parte de ion metálico en forma de sal metálica soluble en aceite y de una a veinte partes de resina de novolaca fenol-formaldehído también soluble en aceite. Esta proporción de pesos de los materiales desarrolladores del color correactivos en combinación dan buen resultado en el desarrollo de los materiales cromógenos precursores, como la lactona



402992

violeta cristalizada (CVL) presentes en la proporción de hasta  
 media parte por diez partes. Una buena combinación práctica de  
 los reactivos formadores del color es la siguiente: diez partes de  
 resina, por una parte de ion metálico, por una parte de sustancia  
 cromógena precursora del color.

350

Esta invención se comprenderá mejor mediante los siguientes  
 ejemplos en las que todas las proporciones son en peso y todos  
 los porcentajes de las soluciones son también porcentajes  
 en peso, a no ser que se indique otra cosa.

355

EJEMPLO 1

Se prepara una pasta de un contenido sólido del 30% mezclando  
 los siguientes ingredientes:

	<u>Partes secas</u>	<u>Partes húmedas</u>
Resina de parafenilfenol-formaldehído	381	381
Acetilacetato de zinc	190	190
Caolin	3.429	3.429
gel de sílice	165	165
Carbonato cálcico	500	500
Aglomerante de látex estireno-butadieno	360	720
Aglomerante de almidón cocido	510	2.550
Agua	+	9.600

365

Se reviste papel de hilo (de 33 libras) con una máquina re-

402992

19



vestidora neumática(2.75 libras por pulgada cuadrada de presión del aire) y se seca pasándolo durante 12 segundos por un horno de aire de gran velocidad a la temperatura media de 190 grados Fahrenheit, para conseguir un revestimiento de un peso en seco de 4 libras por resina de 500 hojas de 25 por 38 pulgadas y una superficie total de 3.300 pies cuadrados.

A las anteriores hojas CF se unen hojas de "papel NCR" comercial con revestimiento que contiene cápsulas con gotitas de solución de CVL en aceite y azul de benzoil-lenco-metileno y formar de este modo parejas de hojas productoras de marcas en las que una hoja es la copiativa y la otra la receptora.

E J E M P L O 1b

El papel CF del Ejemplo 1a se prepara aplicando acetilacetato de zinc en un solvente orgánico volátil, como la acetona, a partículas de caolín que se secan después para producir un polvo suelto de partículas de caolín a las que por adsorción va adherida la sal de zinc. Estas partículas se aplican a la hoja en vez del acetilacetato de zinc y el caolín de la pasta del Ejemplo 1a. Este último método es particularmente útil para las sales de zinc no cristalinas difíciles de moler, como el naftenato,

402992



el oleato y el 2-etilhexonato de zinc.

E J E M P L O 2

Se prepara una pasta mezclando los siguientes ingredientes

	<u>Partes seco</u>	<u>Partes húmedo</u>
390 Abietato de zinc	12	12
Microcápsulas conteniendo resina de novolaca	38	130
Fibras de flóculos de celulosa alfa	16	16
Aglomerante de poli(vinilo alcohol) acuoso al 5%	6	120
Agua	-	122

395 Se hacen las microcápsulas utilizando para los núcleos una solución de resina de para-fenilfenol-formaldehido en xileno al 17%. Esta pasta se aplica a las hojas de papel que se secan hasta dar un peso de recubrimiento seco de 4.5 libras por la resina de papel anteriormente especificada. Las hojas revestidas de este modo se utilizan como hojas copiativas contra las hojas receptoras

400 (sensibilizadas sumergiéndolas en una solución al 1.5% de CVL en acetona y secándolas). Las parejas de hojas copiativas receptoras dan buenas impresiones con una notable resistencia a la de colocación.

E J E M P L O 3a

405 En una batea abierta se agita ocasionalmente una pasta es-



pesa de 99 partes de carbonato de calcio en 400 partes de una solución al 1% de CVL en acetona para permitir la evaporación de la acetona y producir un polvo suelto de partículas de carbonato cálcico que llevan CVL en adsorción. Se prepara una pasta mezclando 203 partes de las partículas de calcio recubiertas de CVL que se acaban de mencionar con 200 partes de silicato de sodio acuoso al 35%, 200 partes solución acuosa de poli(vinilo alcohol) al 5% y agua suficiente para conseguir un contenido final sólido del 30%. La pasta de este ejemplo se aplica como en el Ejemplo 1 al papel de hilo a razón de 2.0 libras por resma. Las hojas revestidas de este modo se imprimen después con una solución de benceno que contiene un porcentaje de zinc en forma de sal naftenato, para producir una hoja CF recubierta de CVL/sal metálica que da fácilmente impresiones satisfactorias cuando en ella se escribe con una solución al 20% de resina de para-fenilfenol-formaldehído en ftalato de dioctil. La solución de resina se aplica con pluma o mediante una hoja CB superpuesta sobre la que se ha aplicado un revestimiento de gotitas encapsuladas de una solución de resina.

E J E M P L O 3b

Se obtienen hojas CF revestidas de CVL/sal metálica equiva-

402992

19



lentes a las del Ejemplo 3a, moliendo cantidades similares de  
CVL y acetilacetona de zinc y aplicando el polvo resultante en  
forma de una pasta acuosa sobre las hojas de papel, empleando  
almidón cocido como aglomerante. Sin embargo, la velocidad de  
430 desarrollo del color de las impresiones hechas por presión so-  
bre estas últimas hojas es bastante menor que la del tipo de  
superposición.

EJEMPLO 4

Se encapsula una solución de CVL(1.5%) y naftenato-2-etil  
435 hexonato de zinc(4.3%) en ftalato de dioctil y las microcápsu-  
las resultantes se aplican como revestimiento con un peso de  
2.5 libras por cada resma de 500 hojas a hojas de papel de hilo  
utilizando la siguiente pasta:

	<u>Partes seco</u>	<u>Partes húmedo</u>
440 Microcápsulas	38	130
Fibras de flóculos de celulosa alfa	16	16
Aglomerante de almidón cocido	8	40
Agua	-	192

Las hojas resultantes dan buenas impresiones resistentes  
a la decoloración sobre hojas receptoras que contienen resina  
445 de novolaca.

402992

402992

N O T A

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

REIVINDICACIONES

450 1ª.-"PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HOJAS DE REGIS-  
TRO PARA MAQUINAS DE CONTABILIDAD!" que comprenden una hoja sopor  
te portadora de un reactivo formador del color (como se define en  
la presente memoria) y en los que la hoja soporte tambien lleva  
una sal metálica soluble en el solvente del reactivo formador del  
455 color.

2ª.-"PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HOJAS DE REGIS-  
TRO PARA MAQUINAS DE CONTABILIDAD!" de acuerdo con la reivindica-  
ción 1, en los que la sal metálica es una sal de uno de los si-  
guientes metales, aluminio, bario, cadmio, calcio, cerio, cesio, cobalto  
460 cobre, indio, magnesio, manganeso, molibdeno, niquel, plomo, sodio, es-  
troncio, estaño, titanio, vanadio, zinc y circonio.

3ª.-"PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HOJAS DE REGIS-  
TRO PARA MAQUINAS DE CONTABILIDAD!" de acuerdo con la reivindica-  
ción 2, en los que la sal metálica es el zinc II.

4ª.-"PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HOJAS DE REGIS-  
465 TRO PARA MAQUINAS DE CONTABILIDAD!" de acuerdo con la reivindica-

402992



ción 3 en los que la cal metálica es una de las siguientes sales, neftanato, acetilacetato, caprilato, laurato, 2-etilhexanoato, oleato y abietato de zinc II.

5ª.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE HOJAS DE RE-

470 GISTRO PARA MAQUINAS DE CONTABILIDAD"

Todo ello, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de 23 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

175

Madrid, 19 Mayo 1.972