

4 1 1 0 4 4



P.- 53.282

F1005-K16
(MIZU)/HO

Int. Cl.:	B 41 M

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MIZUSAWA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

entidad japonesa

establecida en 22, 2-chome, Imabashi, Higashi-ku,
Osaka, Japón

por: "UN METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ACUOSA QUE
CONTIENE UN FORMADOR DE COLOR PARA PAPEL DE REGIS-
TRO SENSIBLE A LA PRESION"
(Clase Internacional B41m)



Esta invención se refiere a una composición acuosa que contiene una sustancia formadora de color para papel de registro sensible a la presión, y a un método para producir esta composición.

5 Más específicamente, esta invención se refiere a una composición acuosa que comprende una dispersión de partículas finas de un mineral arcilloso del grupo de la montmorillonita, un mineral arcilloso del tipo de halloysita del grupo de la caolinita, o uno de sus productos tratado con
10 ácido, en un medio acuoso que contiene un disolvente orgánico miscible con agua en cantidad que no excede de 30% en peso, teniendo dicha composición un coeficiente de afinidad para el agua (Kw) según se define más adelante en esta Memoria, de 1,3 a 3, y a un método para producir dicha composición.
15

Los papeles de registro sensibles a la presión convencionales, con alguna excepción en el caso de papeles especiales, son en todos los casos aquellos que están basados en una reacción de desarrollo de color atribuible a la
20 transferencia de electrones entre un compuesto leuco de un colorante orgánico donador de electrones y una sustancia formadora de color que es un aceptador de electrones (Patente de EE.UU. 2.548.366).

25 El compuesto leuco de un colorante orgánico, el reactivo de color, puede ser, por ejemplo, una mezcla de dos

411044

27



colorantes que exhiben comportamientos de coloración diferentes uno de otro. Uno de estos colorantes es el que, como por ejemplo en el caso de derivados del trifenilmetano, desarrolla color intenso e inmediatamente al ponerse en contacto con un ácido sólido, pero que tiene tendencia a debilitarse fácilmente (colorante primario que desarrolla color). El segundo colorante es aquel que no desarrolla color inmediatamente al ponerse en contacto con un ácido sólido sino que desarrolla completamente su color después de un lapso de varios días y exhibe suficiente solidez a la luz solar. Un ejemplo de uno de tales colorantes es un azul acil-leucometileno (colorante secundario que desarrolla color).

Por otra parte, se usan en general ácidos sólidos como sustancias formadoras de color, pero también se usan partículas finamente divididas de un polímero sintético orgánico tal como una resina de fenol. Los ácidos sólidos conocidos incluyen caolín, bentonita, atapulgita, gel de sílice, arcilla ácida, arcilla activada y halloysita.

El papel de registro sensible a la presión que utiliza estos colorantes y formadores de color, está constituido por dos clases de papel: uno la hoja de transferencia (a la que se denomina como dorso recubierto o simplemente DR), una hoja de papel que ha sido recubierta con microcápsulas que constan de una cubierta de gelificación, goma arábiga o una resina sintética, y una solución oleosa de colo-

411044

27



5 rantes primario y secundario de desarrollo de color y que poseen un tamaño de varias micras de diámetro, y la otra la hoja de recepción (a la que se denomina como frente re- cubierto o simplemente FR), una hoja de papel recubierta con una sustancia formadora de color tal como el ácido só- lido o el polímero orgánico sintético descritos. Cuando las dos hojas de papel se superponen con sus superficies recu- biertas una frente a la otra y se aplica presión con un lá- piz, un bolígrafo o una máquina de escribir, las cápsulas 10 de la porción en que ha sido aplicada la presión se rompen y los colorantes oleoso e incoloro se ponen en contacto con el formador de color desarrollando color e imprimiendo de este modo esta porción con una marca coloreada. Cuando se necesitan dos o más copias, se usan una o más hojas de pa- 15 pel intermedias, que se denominan en general como hoja con frente y dorso recubiertos (o FDR), una hoja que tiene el frente recubierto con la sustancia formadora de color y el dorso recubierto con los colorantes que desarrollan color, intercaladas entre la hoja de transferencia y la hoja de 20 recepción.

25 En el procedimiento convencional para producir una hoja de recepción u hoja intermedia usando un ácido sólido como formador de color, una arcilla ácida que pertenece a los minerales arcillosos de la montmorillonita o su producto tratado con ácido (arcilla activada), se pulveriza en seco

411044



5 hasta obtener partículas de las cuales el 75% en peso, por lo menos, tienen no más de 10 micras de tamaño de partícula y no más del 15% en peso, aproximadamente, de las cuales tienen no más de 1 micra de tamaño de partícula, y estas partículas se depositan sobre hojas de papel y se unen a ellas, utilizando una gran cantidad de una pasta tal como caseína, carboximetilcelulosa, o un adhesivo sintético tal como un látex de SBR para formar la hoja de recepción u hoja intermedia.

10 Estas hojas de recepción u hojas intermedias convencionales son gruesas y tienen un tacto áspero en la superficie y un brillo superficial deficiente. Además, ya que el color se desarrolla sobre las partículas de ácido sólido depositadas sobre la hoja de recepción u hoja intermedia, las partículas tienden a desprenderse o exfoliarse. También, estas hojas tienen el defecto de ser muy abrasivas contra la maquinaria y ocasionan desgaste de partes de las máquinas, tipos de imprenta, etc.

20 Un objeto principal de esta invención es proporcionar una composición acuosa que contiene una sustancia formadora de color sólida para un papel de registro sensible a la presión, que tiene buenas capacidades de desarrollo de color primario y secundario y muy buena propiedad de uniformidad, así como un método para producir la composición acuosa.

25 Otro objeto de esta invención es proporcionar una

411044

27



5 composición acuosa que contiene una sustancia formadora de color para un papel de registro sensible a la presión, que cuando se deposita sobre una hoja de recepción u hoja intermedia y se une a ella, proporciona una superficie uniforme y brillante y tiene una tendencia reducida a ocasionar desgaste o daño a los tipos de imprenta o cuchilas cortantes cuando se imprime o se corta la hoja, así como también un método para producir la composición acuosa.

10 Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar una composición acuosa que contiene una sustancia formadora de color para un papel de registro sensible a la presión que tiene una viscosidad relativamente baja y puede depositarse fácilmente aún a una concentración relativamente alta, y un método para producir la composición acuosa.

15

Otros objetos y ventajas de esta invención serán evidentes de la descripción que sigue.

20

Conforme a la presente invención, los objetos y ventajas anteriores pueden ser conseguidos mediante una composición acuosa que comprende una dispersión de partículas finas de un mineral arcilloso del grupo de la montmorillonita, un mineral arcilloso del tipo de halloysita del grupo de la caolinita, o uno de sus productos tratado con ácido, en un medio acuoso que contiene un disolvente orgánico miscible con agua en cantidad que no excede de 30% en peso, te

25

411044

27 

niendo dicha composición un coeficiente de afinidad para el agua (K_w), definido a continuación, de 1,3 a 3:

$$K_w = \frac{W_1 - W_2}{W_2 - W_1 \times (5,85 \times 10^{-2} \times \frac{AX}{B})}$$

5

10

15

20

25

en la que W_1 es el peso en gramos de una porción precipitada de una muestra que queda en un tubo de precipitación centrífuga cuando se toma en dicho tubo de precipitación centrífuga una cantidad dada (por ejemplo, 5 g) de la muestra de dicha composición acuosa que contiene dicho mineral arcilloso o su producto tratado con ácido en una concentración de 10% en peso, cuyo pH ha sido ajustado a 2 ($\pm 0,5$) con una solución acuosa de ácido clorhídrico o de hidróxido sódico, y se hace girar mediante un separador centrífugo durante 10 minutos con un efecto centrífugo de 800 G, y el líquido que sobrenada resultante se separa; W_2 es el peso en gramos del sólido obtenido secando dicha porción precipitada (W_1 gramos) a 500°C a un contenido de humedad en equilibrio; A es la normalidad de dicha solución acuosa de ácido clorhídrico o hidróxido sódico usada para ajustar el pH de dicha composición acuosa a 2 ($\pm 0,5$); X es la cantidad en mililitros de dicha solución acuosa de ácido clorhídrico o hidróxido sódico; y B es el peso en gramos de dicha composición acuosa usada como muestra (por ejemplo, 5 g).



Además, conforme a la presente invención, la composición acuosa antes descrita puede ser producida, por ejemplo, secando un mineral arcilloso del grupo de la montmorillonita, un mineral arcilloso de tipo halloysita del grupo de la caolinita, o uno de sus productos tratado con ácido, a una temperatura que no excede de 650°C, si se desea pulverizando en seco dicho mineral arcilloso o uno de sus productos tratado con ácido (pulverización en atmósfera gaseosa), pulverizándole después en un medio líquido que comprende agua, un disolvente orgánico o una mezcla de éstos, si se desea reemplazando dicho medio líquido por un medio acuoso que contiene no más de 30% en peso (incluyendo cero por ciento) de un disolvente orgánico miscible con agua para formar una dispersión de las partículas finamente divididas de dicho mineral arcilloso o su producto tratado con ácido, en dicho medio acuoso, y ajustando el coeficiente de afinidad para el agua, según se define por la siguiente ecuación, de dicha composición acuosa a no menos de 1,3 pero no más de 3:

$$Kw = \frac{W_1 - W_2}{W_2 - W_1 \times (5,85 \times 10^{-2} \times \frac{AX}{B})}$$

en la que W_1 es el peso en gramos de una porción precipitada de una muestra que queda en un tubo de precipitación centrífuga cuando se toma en dicho tubo de precipitación centrífuga

411044



ga una cantidad dada (por ejemplo, 5 g) de la muestra de
dicha composición acuosa que contiene dicho mineral arcil-
loso o su producto tratado con ácido en una concentración
de 10% en peso, cuyo pH ha sido ajustado a $2(\pm 0,5)$ con una
5 solución acuosa de ácido clorhídrico o hidróxido sódico, y
se hace girar mediante un separador centrífugo durante 10
minutos con un efecto centrífugo de 800 G, y el líquido que
sobrenada resultante se separa; W_2 es el peso en gramos del
sólido obtenido secando dicha porción precipitada (W_1 gramos)
10 a 500°C , a un contenido de humedad en equilibrio; A es la
normalidad de dicha solución acuosa de ácido clorhídrico o
hidróxido sódico usada para ajustar el pH de dicha composi-
ción acuosa a $2(\pm 0,5)$; X es la cantidad en mililitros de
dicha solución acuosa de ácido clorhídrico o hidróxido só-
15 dico; y B es el peso en gramos de dicha composición acuosa
utilizada como muestra (por ejemplo, 5 g).

I. Mineral arcilloso de partida utilizable en la presen-
te invención

20

Los minerales arcillosos del grupo de la montmo-
rillonita se clasifican en dos tipos, el tipo dioctaédrico
y el tipo trioctaédrico. Un ejemplo típico conocido es la
arcilla ácida o sub-bentonita. Aún cuando un mineral arcillo
25 so del grupo de la montmorillonita varía en composición se-

13.3.73



gún el lugar en que se presenta, consta fundamentalmente de SiO_2 y Al_2O_3 y contiene otros diversos ingredientes tales como MgO , Fe_2O_3 (FeO), CaO , Na_2O , K_2O y MnO . Una suspensión acuosa de este mineral tiene generalmente un pH de 4,5 a 9 aproximadamente. Cualquiera de tales minerales arcillosos del grupo de la montmorillonita puede ser usado como material en la presente invención, pero de estos minerales son preferidos aquellos que tienen un área superficial específica de $60 \text{ m}^2/\text{g}$ por lo menos y en especial $85 \text{ m}^2/\text{g}$ por lo menos. Los minerales arcillosos del grupo de la montmorillonita que tienen un área superficial específica comprendida en este intervalo se denominan, en general, arcilla ácida o sub-bentonita. Los productos obtenidos tratando estas arcillas de montmorillonita, tales como arcilla ácida o sub-bentonita, con un ácido orgánico o inorgánico tal como ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido nítrico, o con una solución acuosa de este ácido orgánico o inorgánico, se denominan arcillas activadas, que son preferidas debido a un área superficial aumentada y a una capacidad de adsorción de colorantes incrementada, comparadas con las arcillas ácidas. Cuando la solución acuosa se usa en este tratamiento ácido, la concentración de la solución acuosa es habitualmente de 5% por lo menos, de preferencia de 10% por lo menos. Si se desea, la solución acuosa puede calentarse a una temperatura

411044



no superior a unos 300°C, en general no superior a 100°C.
El tiempo de tratamiento puede ser más corto con temperatu-
ras de calentamiento más altas, y varía según las tempera-
turas de calentamiento. En general, está comprendido entre
5 varios minutos y varias decenas de horas. Después de este
tratamiento ácido, la arcilla se lava generalmente con agua.
En la presente Memoria Descriptiva y en las reivindicacio-
nes, a este producto obtenido tratando el mineral arcilloso
de montmorillonita con el ácido inorgánico u orgánico o su
10 solución acuosa, que se denomina habitualmente arcilla acti-
vada, se hace referencia como un producto tratado con ácido
del mineral arcilloso de montmorillonita. Estos productos
tratados con ácido son arcillas de partida preferidas en la
presente invención, y aquéllos que tienen un área superfi-
15 cial específica de 100 m²/g por lo menos, exhiben una capa-
cidad excelente de desarrollo de color, y son especialmen-
te preferidos. Las suspensiones acuosas (por ejemplo, sus-
pensiones acuosas al 10% en peso) de tales productos trata-
dos con ácido, habitualmente tienen un pH inferior a 4,5.

20. Otro tipo de mineral arcilloso que puede usarse en
la presente invención es la halloysita que pertenece al gru-
po de la caolinita. La composición de estos minerales arci-
llosos de halloysita y el pH de sus suspensiones acuosas son
similares a los de la arcilla ácida o sub-bentonita antes
25 descrita.



También puede usarse como arcilla de partida en esta invención los productos obtenidos por tratamiento con ácido de esta halloysita, de la misma forma que en el caso de arcilla ácida o sub-bentonita.

5 La halloysita tiene habitualmente un área superficial específica de $85 \text{ m}^2/\text{g}$, pero son especialmente preferidas aquellas que tienen un área superficial específica de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ por lo menos.

10 Los productos tratados con ácido de los minerales arcillosos de montmorillonita o de halloysita del grupo de la caolinita, son preferidos debido a un área superficial aumentada y a una capacidad aumentada de desarrollo de color para colorantes primarios y secundarios sensibles a la presión, comparados con aquellos que no están tratados con
15 ácido. Principalmente, los productos tratados con ácido de los minerales arcillosos de montmorillonita son especialmente preferidos.

20 II. Desecación

Los minerales arcillosos de montmorillonita o de halloysita del grupo de la caolinita, o sus productos tratados con ácido anteriormente descritos, se secan (o calcinan) a una temperatura tal que su estructura estratificada
25 no se destruya, en especial a una temperatura comprendida

411044



entre 200°C y 650°C, preferiblemente entre 250°C y 600°C y especialmente preferible entre 300°C y 500°C. y si se desea, se pulverizan en estado seco (en atmósfera gaseosa) en un pulverizador tal como un molino de rodillos, un molino de bo-
5 las o un molino tubular. El producto que resulta luego se pulveriza en húmedo como se describirá más adelante.

Se prefiere que después de la desecación y pulverización opcional anteriores, el contenido de partículas que tiene un tamaño de partícula no mayor de 1 micra se ajusta
10 a no menos del 10% en peso.

III. Pulverización en húmedo

El mineral arcilloso o su producto tratado con ácido, secado y opcionalmente pulverizado en seco, se pulveriza
15 en húmedo entonces en un medio líquido que comprende (a) agua, (b) un disolvente orgánico, o (c) una mezcla del disolvente orgánico y agua, de modo que su coeficiente de afinidad para el agua (K_w) según se ha definido anteriormente, es 1,3 a 3,
20 preferiblemente de 1,4 a 2,7.

El disolvente orgánico (b) puede ser (b-1) un disolvente orgánico polar miscible con agua o (b-2) un disolvente orgánico no polar inmiscible con agua. La pulverización puede efectuarse con medios adecuados cualesquiera tales
25 como utilizando un molino de bolas, un molino tubular, un

411044



molino kady, un homogeneizador, un molino de alta velocidad, un molino coloidal, o un molidor o por irradiación ultrasónica. Alternativamente, puede efectuarse agitando con un agitador de tipo convencional equipado con aspas de agitación.

5 Si se desea, después de este tratamiento de pulverización, se clasifican las partículas más finamente divididas (elutriación) para separar el mineral arcilloso o su producto tratado con ácido que tiene el coeficiente de afinidad para el agua especificado.

10 El grado de la pulverización o agitación anteriores y/o el tiempo requerido para ello pueden ser tales que la composición acuosa conforme a la presente invención que comprende una dispersión del mineral arcilloso del grupo de la montmorillonita, mineral arcilloso de halloysita del grupo de la caolinita o su producto tratado con ácido, en un

15 medio acuoso que contiene no más del 30% en peso del disolvente orgánico miscible con agua, tiene un coeficiente de afinidad para el agua (K_w) de 1,3 por lo menos pero menos de 3, preferiblemente de 1,4 a 2,7.

20 Habitualmente, tal tratamiento de pulverización puede llevarse a cabo en dicho medio líquido durante un periodo de tiempo comprendido entre varios minutos a varias decenas de horas.

25 Adecuadamente, la pulverización en húmedo se lleva a cabo no sólo hasta el grado y durante el tiempo que

411044

27



hacen que la composición acuosa de esta invención tenga el coeficiente de afinidad para el agua anteriormente especificado (Kw); sino también, cuando la pulverización en seco no se efectúa antes de la pulverización en húmedo, dicha
5 composición acuosa se pulveriza en húmedo de modo que el mineral arcilloso o su producto tratado con ácido contenido en él se divide en partículas de las cuales al menos 15% en peso, ventajosamente al menos 20% en peso, son partículas que tienen un diámetro de partícula no mayor de 1 micra.

10 El disolvente orgánico polar (disolvente orgánico miscible con agua) utilizado para la pulverización en húmedo puede ser, por ejemplo, un alcohol tal como metanol, etanol, butanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol o glicerina, o una cetona tal como acetona o metil-etil-cetona.
15 Estos se usan o bien solos o en combinación. Se prefieren aquéllos que tienen un punto de ebullición no mayor de 100°C, en especial no mayor de 90°C, por su facilidad de evaporación después de que la composición acuosa de esta invención ha sido depositada, por ejemplo, sobre una hoja de base
20 para una hoja de recepción.

En el procedimiento de pulverización en húmedo, puede utilizarse el disolvente orgánico no polar (disolvente inmiscible con agua) citado en (b-2) anteriormente. Ejemplos de uno de tales disolventes son un hidrocarburo tal como propano, butano, pentano, hexano, ciclohexano, benceno, tolueno
25

411044

27 MAR 1973



o xileno, un hidrocarburo halogenado tal como tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, tricloroetano, clorobenceno, diclorobenceno, o triclorobenceno, o un éster tal como acetato de metilo o acetato de etilo. Estos disolventes no polares son preferiblemente volátiles, debido a la necesidad de ser reemplazados por el medio acuoso que contiene no más de 30% en peso del disolvente orgánico miscible con agua. Son especialmente preferidos aquellos que tienen un punto de ebullición no superior a 100°C, en especial no mayor de 90°C.

No sólomente el agua, sino que también puede usarse para poner en práctica la pulverización en húmedo una mezcla de agua y el disolvente orgánico polar anteriormente descrito, una mezcla de agua y el disolvente orgánico no polar o una mezcla del disolvente orgánico polar y el disolvente orgánico no polar.

Mediante la pulverización en húmedo en tal medio líquido, el mineral arcilloso o su producto tratado con ácido se divide uniformemente en partículas más finas y su propiedad de hidratación aumenta hasta que el coeficiente de afinidad para el agua, como se ha definido con anterioridad en esta Memoria, alcanza un valor adecuado comprendido entre 1,3 y 3.

Si el mineral arcilloso del grupo de la montmorillonita, el mineral arcilloso del tipo halloysita del grupo

411044

27 MAR 1973



de la caolinita, o uno de sus productos tratados con ácido, simplemente se pulverizan en seco, e incluso si las partículas pulverizadas que resultan se dispersan en el medio acuoso usado en esta invención que contiene no más de 30% en peso de un disolvente orgánico miscible con agua, es muy difícil o aún imposible, aumentar el coeficiente de afinidad para el agua (Kw) a más de 1,3.

Conforme a la técnica de pulverización en húmedo según la presente invención, la propiedad de hidratación del mineral arcilloso aumenta y como resultado su coeficiente de afinidad para el agua aumenta. Además, el mineral arcilloso puede ser pulverizado muy uniformemente en comparación con la técnica de pulverización en seco.

Existe una relación específica entre la temperatura a que se lleva a cabo la etapa de desecación antes de la pulverización en húmedo y la viscosidad (unidad, centipoises, por ejemplo) de la composición acuosa obtenida después del tratamiento en húmedo. En general, con temperaturas de desecación más altas para el mineral arcilloso de partida, la viscosidad de la composición acuosa que resulta disminuye, y cuanto mayor es la temperatura de desecación, más largo es el tiempo requerido para el tratamiento en húmedo para obtener un coeficiente de afinidad para el agua específico. Sin embargo mediante la pulverización en húmedo el mineral arcilloso o su producto tratado con ácido después de

411044



secarle a una temperatura no mayor de 650°C y si se desea, después de clasificar adicionalmente (elutriación) las partículas finamente divididas del mineral arcilloso, puede obtenerse una composición acuosa de viscosidad relativamente baja a la vez que aumenta su coeficiente de afinidad para el agua (Kw) a 1,3-3, preferiblemente 1,4-2,7. Esta composición acuosa puede depositarse fácilmente sobre una hoja de base de una hoja de recepción u hoja intermedia, y después de secar, tiene buenas capacidades de desarrollo de color primario y secundario y proporciona una uniformidad superficial muy buena. Por consiguiente es muy útil como sustancia formadora de color para papel de registro sensible a la presión.

Quando se usa un medio acuoso (que puede estar constituido solamente por agua) que contiene no más de 30% en peso de un disolvente orgánico miscible con agua (disolvente orgánico polar) para la pulverización en húmedo antes mencionada como medio líquido, la composición acuosa de esta invención se obtiene directamente mediante esta pulverización en húmedo. Si se desea, tal composición acuosa puede ser sometida a una operación tal como decantación o evaporación para eliminar parte del medio acuoso. O puede añadirse a esta composición acuosa un medio acuoso de composición adecuada para controlar la concentración del mineral arcilloso o su producto tratado con ácido dispersado en la composición

411044

27



73

acuosa.

Si el medio líquido para la pulverización en húme
do es diferente del medio acuoso que contiene no más de
30% en peso de un disolvente orgánico miscible con agua, por
ejemplo, cuando es un disolvente orgánico miscible con agua,
5 un disolvente orgánico no polar, una mezcla de éstos, una
mezcla de agua y más de 30% en peso de un disolvente orgáni
co miscible con agua, o una mezcla de agua y un disolvente
orgánico no polar, es necesario que después de la pulveriza
10 ción en húmedo, tal medio líquido sea reemplazado por un
medio acuoso que contenga no más de 30% en peso (incluso ce
ro por ciento) del disolvente orgánico miscible con agua pa
ra constituir la composición acuosa de esta invención. Este
reemplazo puede llevarse a cabo por medios o procedimientos
15 cualesquiera conocidos por los expertos en la técnica.

Por ejemplo, cuando la pulverización en húmedo se
lleva a cabo en un disolvente orgánico polar o una solución
acuosa del disolvente orgánico polar en una concentración de
más de 30% en peso, la concentración del disolvente orgánico
20 polar en el medio se ajusta a un valor no mayor de 30% en pe
so, y se ajusta el coeficiente de afinidad para el agua se
gún se ha definido anteriormente, a 1,3-3, preferiblemente
1,4-2,7. El ajuste de la concentración del disolvente orgáni
nico polar se lleva a cabo, por ejemplo, separando y elimi
25 nando parte o casi la totalidad del disolvente orgánico de

411044



la composición pulverizada en húmedo por medios arbitrarios tales como decantación, filtración o evaporación, y añadiendo una cantidad adecuada de agua o de un medio acuoso que contiene no más de 30% en peso del disolvente orgánico, y si se desea, agitando la mezcla para formar una dispersión uniforme.

Cuando la pulverización en húmedo se lleva a cabo en un disolvente orgánico no polar, éste se reemplaza por un medio acuoso que contiene no más de 30% en peso (incluso cero por ciento) de un disolvente orgánico polar para ajustar el coeficiente de afinidad para el agua, como se ha definido anteriormente, a un valor comprendido entre 1,3 y 3, preferiblemente entre 1,4 y 2,7. Este reemplazo puede llevarse a cabo fácilmente añadiendo agua o un medio acuoso que contiene un disolvente orgánico polar en una concentración adecuada a la composición pulverizada en húmedo, si se desea agitando la mezcla y separando el disolvente orgánico no polar, por ejemplo por decantación. El mismo procedimiento puede ser aplicado cuando la pulverización en húmedo se lleva a cabo utilizando agua y un disolvente orgánico no polar.

La composición acuosa de esta invención puede contener además un hidróxido alcalino tal como el hidróxido sódico o el hidróxido potásico, una sal de ácido fosfórico tal como el hexametáfosfato sódico o el fosfato trisódico, una sal de amonio tal como carbonato de amonio o sulfato



411044

amónico, un hidróxido de metal alcalinotérreo o de un metal
térreo, tal como el hidróxido de calcio, el hidróxido de
magnesio, o el hidróxido de aluminio, un auxiliar o diluyen
te que forma color, tal como un óxido o hidróxido de un me-
5 tal anfótero tal como zinc, estaño o bismuto, o un complejo
de un metal de transición tal como hierro, cobalto o cobre,
y otro aditivo tal como un agente tensoactivo o aglutinante.
Estos aditivos se añaden durante la pulverización en húmedo
o después de reemplazar el medio líquido por el medio acuoso
10 usado en esta invención. Si se desea, después de la adición,
la mezcla se agita para formar una composición uniforme.

Conforme a esta invención, puede obtenerse por el
procedimiento antes descrito, una composición acuosa que con-
15 tiene de 5 a 40% en peso, preferiblemente de 10 a 30% en pe-
so, del mineral arcilloso del grupo de la montmorillonita,
del mineral arcilloso tipo halloysita del grupo de la caoli-
nita, o uno de sus productos tratados con ácido. Las partí-
culas del mineral arcilloso (o su producto tratado con áci-
20 do) están pulverizadas muy uniformemente en la composición
acuosa, y la composición acuosa tiene una propiedad de hidra-
tación aumentada como pone de manifiesto el coeficiente de
afinidad para el agua antes descrito. Además, la composición
acuosa tiene una viscosidad relativamente baja y puede depo-
25 sitarse con facilidad sobre un papel de base, proporcionando



una uniformidad superficial elevada. Las hojas de recepción u hojas intermedias obtenidas depositando como capa esta solución acuosa tienen superficies uniformes y brillantes, y son delgadas. Poseen una tendencia reducida a ocasionar desgaste a las cuchillas cortantes o tipos de imprenta, y las capacidades de desarrollo de color, primario y secundario, han probado ser excelentes. Las diversas ventajas de la composición acuosa de esta invención será demostrada más específicamente mediante los Ejemplos siguientes.

La invención será ilustrada además por los Ejemplos que siguen, en los que las condiciones de tratamiento con ácido, el método de pulverización, y los métodos de ensayo para el coeficiente de afinidad para el agua, tamaño de partícula, uniformidad, capacidad de desarrollo de color y área superficial específica fueron los mostrados a continuación.

(1) Tratamiento con ácido

La arcilla en ensayo, 1 Kg (sobre base seca), se coloca en 1,8 litros de ácido sulfúrico de 34% (en peso), y se trata durante 12 horas a 85°C, seguido de lavado con agua.

(2) Mortero (molturación de desintegración)

Una cantidad adecuada de la arcilla en ensayo o de

411044

27 MAR

27 MAR



su producto tratado con ácido se coloca en un mortero, y se desintegra ligeramente durante 5 minutos mediante una mano de mortero.

5 (3) Pulverización en seco

La arcilla en ensayo o su producto tratado con ácido se seca y se pulverizan 100 g de esta muestra en un molino de bolas de 1 litro utilizando 500 ml de bolas cerámicas que tienen un diámetro de 5 mm (unos 800 g). Se determina el tiempo requerido para la pulverización. Las partículas pulverizadas se tamizan a través de un tamiz de 0,500 mm de abertura, y se usan como muestra de ensayo.

15 (4) Pulverización en húmedo

La arcilla en ensayo o su producto tratado con ácido (30 g) se coloca en un molino de bolas de 1 litro junto con 500 ml de bolas cerámicas que tienen un diámetro de 5 mm (aproximadamente 800 g) y 270 g de agua (concentración 10% en peso aproximadamente), y se pulveriza en estado húmedo. Se determina el tiempo requerido para la pulverización.

(5) Coefficiente de afinidad para el agua

25 Se trata una composición acuosa que contiene el mi

411044

27



neral arcilloso en ensayo o su producto tratado con ácido,
con una solución acuosa de ácido clorhídrico o de hidróxi-
do sódico para ajustar su pH a $2(\pm 0,5)$ y su concentración
a 10% en peso (500^o base). Después se usa como muestra una
5 cierta cantidad (por ejemplo, 5 g) de la composición acuo-
sa tratada. La muestra se coloca en un tubo de precipita-
ción centrífuga y se hace girar mediante una centrífuga du-
rante 10 minutos con un efecto centrífugo de 800 G. El lí-
quido que sobrenada resultante se separa del tubo, por ejem-
10 plo mediante decantación. El peso de la porción precipitada
que permanece en el tubo se denomina W_1 . El coeficiente de
afinidad para el agua, K_w , se calcula de la siguiente ecua-
ción.

15

$$K_w = \frac{W_1 - W_2}{W_2 - W_1 \times (5,85 \times 10^{-2} \times \frac{AX}{B})}$$

20 en la que W_2 es el peso en gramos del sólido obtenido secan-
do dicha porción precipitada (W_1 gramos) a 500^oC a un conte-
nido de humedad en equilibrio; A es la normalidad de dicha
solución acuosa de ácido clorhídrico o de hidróxido sódico
utilizada para ajustar el pH de dicha composición acuosa a
2($\pm 0,5$); X es la cantidad en mililitros de dicha solución
25 acuosa de ácido clorhídrico o hidróxido sódico; y B es el

411044



peso en gramos de dicha composición acuosa usada como muestra (por ejemplo, 5 gramos).

5 El pH de la composición acuosa puede medirse mediante métodos conocidos, por ejemplo utilizando un medidor de pH de electrodo de vidrio o un papel de ensayo de pH.

10 En la definición anterior del coeficiente de afinidad para el agua, la rotación de la centrífuga con un efecto centrífugo de 800 G significa que el tubo de precipitación se hace girar de modo que la aceleración debida a la fuerza centrífuga que actúa en un punto situado a 1/2 de la profundidad de la suspensión acuosa contenida en el tubo de precipitación centrífuga sea 800 veces mayor que la aceleración de la gravedad. El efecto centrífugo (Z) se calcula según la ecuación siguiente.

15

$$\text{Efecto centrífugo (Z)} = r \times \left(\frac{2 \pi n}{60} \right)^2 \times 1/980$$

$$= \frac{r \times n^2}{9 \times 10^4}$$

20

en la que r es la distancia en centímetros desde el centro del eje de rotación de la centrífuga hasta 1/2 de la profundidad de la suspensión en el disolvente polar contenida en el tubo de precipitación; y n es la velocidad de rotación del tubo de precipitación en revoluciones por minuto.

25

411044



Las condiciones específicas de la medida son las siguientes:

La muestra en ensayo (10 g sobre base seca) se coloca en un vaso de 300 ml y se mezcla con agua y añade ácido clorhídrico acuoso 12N para formar una suspensión que tiene una concentración de sólidos del 10% en peso cuyo pH ha sido ajustado a $2(\pm 0,2)$ utilizando un medidor de pH de electrodo de vidrio. Se pesan con exactitud cinco gramos de la suspensión en un tubo de precipitación centrífuga de vidrio provisto de tapón que tiene un diámetro interior de 15 mm y una longitud de 100 a 120 mm y se agita vigorosamente a temperatura ambiente durante 30 minutos, por medio de un vibrador que produce un movimiento de vaivén 100 veces por minuto. El tubo de precipitación se coloca después en un separador centrífugo (el radio máximo de rotación es de 55 mm) y se hace girar durante 10 minutos a 2500 revoluciones por minuto. (La aceleración debida a la fuerza centrífuga que actúa en el punto situado a $1/2$ de la profundidad de la suspensión líquida en el tubo de precipitación corresponde a 800 veces la aceleración de la gravedad. La aceleración de la fuerza centrífuga en el fondo del tubo de precipitación es $1,061 \times 10^6 \text{ cm/seg}^2 \doteq 1083 \text{ G}$). El líquido que sobrenada resultante se separa y después se determina con exactitud el peso de la porción precipitada que permanece en el tubo de precipitación centrífuga y se seca mediante una estufa.

411044 27



de temperatura constante a 110°C hasta alcanzar un contenido de humedad de equilibrio. Se deja enfriar en un desecador y se determina su peso. La relación del peso de medio acuoso al contenido de sólidos de la porción precipitada se expresa como el coeficiente de afinidad para el agua(Kw).

(6) Método de medida del tamaño de partícula de los minerales arcillosos

La medida del tamaño de partícula se lleva a cabo utilizando una pipeta de sedimentación de Andreasen. Los detalles están descritos en la Enciclopedia de Tecnología Química (R.E. Kirk y D.Othmer), Vol. 12, pág. 490 (1954). Específicamente esta medida se efectúa conforme a JIS Z 8901 utilizando un instrumento de medida del tamaño de partícula para polvos de ensayo. Ya que la dispersión inicial de partículas es de importancia especial en la presente invención, el tamaño de partícula se mide por el método siguiente.

Se coloca una composición acuosa que tiene un contenido de sólidos de unos 5 g en un frasco de boca estrecha de 1 litro y se agita con la adición de 500 ml de una solución acuosa al 0,12% de pirofosfato sódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). La mezcla se agita vigorosamente durante 30 minutos por medio de un vibrador que tiene un movimiento de vaivén de 140 veces por minuto y que tiene una amplitud de 8 cm. Después



de agitar, la mezcla se pasa al cilindro de una pipeta de Andreasen, se llena hasta la línea marcada 20 cm, y después se mezcla bien. Inmediatamente, se aspira la muestra a un depósito de líquido y se coloca en un frasco de medida con un tamaño de 5 x 5 cm (aproximadamente 100 ml). El depósito de líquido se lava dos veces con agua y el líquido de lavado se coloca también en el mismo frasco. La muestra se seca a 110°C hasta peso constante. Después de secar, se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente en un desecador y se determina su peso (W_1 g). Este se usa como blanco.

Después de recoger el blanco, la suspensión se agita bien otra vez y se deja en reposo. Se toman precauciones para que no vibre el aparato total hasta que se recoge toda la muestra.

La velocidad de precipitación (velocidad terminal) de partículas finas en un líquido se considera que obedece la Ley de Stokes. La velocidad u (cm/seg) de una partícula que tiene un diámetro de d (μ) y una densidad ρ (g/cm^3) que sedimenta en un líquido que tiene una densidad ρ' (g/cm^3) y una viscosidad η (centipoises) se expresa mediante la ecuación siguiente.

$$u = \frac{980}{18} \times 10^{-6} \times \frac{d^2 (\rho - \rho')}{\eta} \text{ (cm/seg.)}$$

25

411044

27



5 Por consiguiente, el tiempo (t en segundos) requerido para que una partícula que tiene un diámetro de 1 micra, presente en la superficie del líquido, sedimente a la profundidad de 19,5 cm (el nivel del líquido se hace descender 0,5 cm para cada muestreo) se expresa mediante la ecuación siguiente.

$$t = \frac{19.5}{u} = \frac{351}{98} \times 10^5 \times \frac{\eta}{\rho - \rho'}$$

$$= 3,58 \times 10^3 \times \frac{\eta}{\rho - \rho'} \quad (\text{seg.})$$

10

15 Por ejemplo, cuando una partícula de arcilla que tiene una densidad $\rho = 2,4 \text{ g/cm}^3$ sedimenta en agua a 20°C ($\eta = 1 \text{ cp}$, $\rho' = 1 \text{ g/cm}^3$), $t = 256.000$ segundos (71 horas 6 minutos y 40 segundos). En otras palabras, cuando han transcurrido 71 horas, 6 minutos y 40 segundos después de agitar, por lo menos aquellas partículas que tienen un diámetro de 1 micra o mayor no existen. Si en este momento se aspira suavemente una muestra desde esta profundidad al depósito de líquido de modo que no ocasione trastorno a la capa de suspensión, la muestra no contiene partículas que posean un diámetro superior a 1 micra. De la misma forma que en el caso del blanco, la muestra aspirada se coloca en un frasco de medida (5 x 5 cm, 10 ml) y el depósito de líquido se lava dos veces con agua. El líquido de lavado se añade al mismo frasco de

25

13.3.73

411044

27



medida y después se seca la muestra a 110°C hasta peso constante. Se enfría en el desecador y se pesa (W_2 gramos). El contenido de partículas que tienen un diámetro de partícula de 1 micra o menos se calcula mediante la fórmula siguiente.

5

$$\text{Contenido (\%)} = \frac{W_2 - W'_2}{W_1 - W'_1} \times 100$$

10 en la que W'_1 y W'_2 son los pesos en gramos de los frascos de medida cuando se obtienen respectivamente los pesos W_1 y W_2 .

(7) Propiedad de uniformidad

15

Un método similar al método BEKK para medir la uniformidad de la superficie del papel (véase (Norma TAPPI T 479, Sm-48 Método Mejorado; Tappi, Vol. 54, N° 5, pag. 789 (1971))).

(7-1) Aparato

20

Una parte de un tubo escalonado (A) que tiene un diámetro exterior de 9 mm para asegurar un tubo de caucho (diámetro interior 6 mm), está acoplado a uno de los extremos de un tubo grueso de acero inoxidable (diámetro interior 15 mm, longitud unos 80 mm), y una parte saliente (B) que tiene un espesor de 8 mm y un diámetro exterior de 40 mm está

25

13.3.73

411044

27



5 acoplada al otro extremo. La parte anular (diámetro exterior 40 mm, diámetro interior 15 mm) sobre la superficie externa está acabada con precisión. El aparato incluye también (C) un disco inoxidable que tiene un espesor de 10 mm y un diámetro de 50 mm y está acabado en la superficie externa, (D) un manómetro de mercurio, (E) una llave de tres vías, (F) tubos que conducen a una bomba de vacío (tubo de caucho grueso, colectores), y (G) un peso. En funcionamiento, el tubo grueso de acero inoxidable está erguido perpendicularmente a (B) en la parte superior y (A) en la parte inferior. A y E están conectados uno con otro mediante el tubo de caucho y las dos ramas de E están conectadas a D y F mediante los tubos de caucho. Un colector de mercurio (de unos 130 ml) está unido entre E y D.

15 (7-2) Procedimiento

20 30 g de la composición acuosa de muestra que tiene una concentración de 20% en peso (concentración ajustada por filtración y concentración o dilución con agua), se colocan en un vaso de 100 ml y se agita completamente después de añadir 1 ml de látex de SBR al 50%. Después se deposita sobre papel Kent que tiene una longitud de 15 cm y una anchura de 10 cm utilizando una varilla de recubrimiento (No. 10 producto de R.D. Specialties Company, EE.UU.), y se deja secar espontáneamente. El papel recubierto se inserta entre las superficies de acero inoxidable acabadas B y C (con la super-

411044



ficie recubierta frente a la superficie B). El peso (G) se coloca sobre C ($G+C = 1.326$ g), y se conecta a la bomba de vacío mediante la llave de tres vías. Se continúa la aspiración hasta que la lectura del manómetro de mercurio alcanza de -90 a -100 mm de Hg e inmediatamente se cierra el lado de succión de la llave de tres vías. Se mide el tiempo comenzando cuando la lectura del manómetro es -80 mm de Hg y terminando cuando alcanza -20 mm de Hg utilizando un cronómetro, y el tiempo en segundos medido de este modo determina la propiedad de uniformidad.

Cuando no hay nada interpuesto entre B y C (blanco) este tiempo es de unos 60 minutos.

(8) Capacidad de desarrollo de color

15

(8-1) Preparación de una hoja de recepción como muestra de ensayo:-

20

30 g de la composición acuosa de muestra que tiene una concentración de 20% en peso (habiéndose ajustado la concentración mediante filtración y concentración o dilución con agua), y completamente agitada después de la adición de 1 ml de látex de SBR al 50%. La mezcla se deposita sobre papel Kent que tiene una longitud de 15 cm y una anchura de 10 cm utilizando una varilla de recubrimiento (No. 10, producto de R.D. Specialties Company, EE.UU.). Se preparan de es-

25

13.3.73

411044

27



te modo cinco hojas de papel recubiertas y se deja secar espontáneamente el recubrimiento.

(8-2) Capacidad de desarrollo de color primario:-

5 Una hoja de transferencia recubierta con cápsulas que contienen un colorante primario que desarrolla color (lactona del violeta cristal) se superpone sobre la hoja de recepción anteriormente preparada, y se desarrolla color aplicando presión. En otras palabras, estas hojas están superpuestas de modo que la superficie recubierta de sustancia formadora de color de la hoja de recepción está frente a la superficie recubierta con cápsulas de la hoja de transferencia, y se aplica una presión de 500 Kg/cm² para aplastar completamente las cápsulas y formar color sobre la hoja de recepción.

10
15 (8-3) Evaluación de la capacidad de desarrollo de color primario:-

La densidad visual de la superficie coloreada de la hoja de recepción se mide mediante un densitómetro al cabo de 1 hora y 168 horas respectivamente después del desarrollo del color. La evaluación se hace basándose en el valor promedio de las cinco muestras y observación a simple vista.

20 X : El desarrollo de color es débil e impracticable.

25  : El desarrollo de color es débil pero practi-

411044

27



cable.

- : Desarrollo de color suficientemente practicable, igual que el producto convencional.
- ◎ : Mejor desarrollo de color que ○
- ◎◎ : Desarrollo de color sumamente bueno.

5

(8-4) Capacidad de desarrollo de color secundario:-

(A) Método de desarrollo de color

10 El mismo que el método indicado en (8-2) excepto que se usa una hoja de transferencia recubierta con cápsu-
las que contienen un colorante secundario que desarrolla color (azul de benzoil-leucometileno) en lugar de la hoja de transferencia recubierta con cápsulas que contienen el colo-
rante primario que desarrolla color.

15 (B) Evaluación de la capacidad de desarrollo de color secundario.

20 Se usa el método (8-3) con respecto la superficie coloreada de la hoja de recepción obtenida mediante el método anterior. Los resultados se muestran en las tablas que aparecen en los Ejemplos; la capacidad de desarrollo de color después de 1 hora y 168 horas se proporciona como evaluación global.

(9) Area superficial específica

25

13.3.73

411044



Se mide el área superficial específica de cada muestra según el denominado método BET basado en la adsorción de nitrógeno gaseoso. Para detalles, puede hacerse referencia a la bibliografía de referencia siguiente.

5 S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem Soc. Vol. 60, 309 (1938)

Una parte de la suspensión cuya concentración y pH han sido ajustados a 10% en peso y $2(\pm 0,5)$ para medir su coeficiente de afinidad para el agua, se seca a 150°C hasta peso constante. La muestra desecada (0,5 a 0,6 g) se coloca en un frasco de medida, se seca a 110°C durante una hora y después se pesa con precisión. La muestra se coloca en un tubo de muestra de adsorción (2-5 ml), y se calienta a 200°C. El tubo se desairea después hasta que el grado de vacío dentro del tubo alcanza 10^{-4} mm de Hg, y se deja enfriar la muestra. Entonces, el tubo de muestra de adsorción se coloca en nitrógeno líquido a unos -196°C. La cantidad de N_2 gaseoso adsorbido se mide en 4 a 5 puntos entre $P_{N_2}/P_o = 0,05-0,30$ (P_{N_2} : Presión del nitrógeno gaseoso, P_o ; Presión atmosférica en el momento de la medida). La cantidad de N_2 gaseoso adsorbido, de la que ha sido sustraída el volumen muerto, se convierte en la cantidad de adsorción a 0°C y 1 atmósfera y se sustituye en la fórmula B.E.T. para determinar V_m (cm^3/g) (ésto muestra la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido que se necesita para formar una capa monomolecu-

10

15

20

25

411044

27



lar sobre la superficie de la muestra).

El área superficial específica S se calcula basándose en la ecuación siguiente.

5

$$S = 4,35 \times V_m \left(\frac{m^2}{g} \right)$$

Ejemplos 1 a 4

10 Cada una de las sustancias arcilla ácida que se presenta en Nakajo-machi, Kitakambara-gun, Prefectura de Niigata, Japón (a la que se denomina arcilla ácida A), arcilla ácida que se presenta en Shibata, Prefectura de Niigata (que se denomina como arcilla ácida B), halloysita hidratada que se presenta en Niigata, y un producto tratado con ácido de la arcilla ácida A, se secó durante 90 minutos a una temperatura de 110, 200, 300, 400, 500 y 600°C respectivamente, y se pulverizó en agua para formar una composición acuosa. Se midieron el coeficiente de afinidad para el agua, la propiedad de uniformidad, el tamaño de partícula, la capacidad de desarrollo de color y el área superficial específica de cada muestra. Los resultados se muestran en las Tablas 1 a 4.

25

13.3.73



411044

Experimentos sobre Arcilla Acida A

Tabla 1

Asuntos	Temperatura de secado antes de la pulverización (°C)	Método de pulverización	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de afinidad para el agua (Kw)	Contenido de partículas con tamaño de 1/4 o menos (%)	Propiedad de uniformidad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Área superficial específica (m ² /g)
							Primario	Secundario	
Comp. Ej. 1-1	110	Mortero	-	1,2	-	-	△	△	115
Comp. Ej. 1-2	"	En seco	30	1,2	10	10	△	△	115
Ej. 1-1	"	En húmedo	10	2,0	10	10	△	△	115
Comp. Ej. 1-3	200	Mortero	-	1,2	-	-	△	△	115
Comp. Ej. 1-4	"	En seco	30	1,2	10	5	△	△	115
Ej. 1-2	"	En húmedo	10	1,8	15	20	△	△	115
Comp. Ej. 1-5	300	Mortero	-	1,2	-	-	○	○	110
Comp. Ej. 1-6	"	En seco	30	1,2	5	5	○	○	110
Ej. 1-3	"	En húmedo	30	2,0	20	20	○	○	110
Comp. Ej. 1-7	400	Mortero	-	1,1	-	-	○	○	100



411044

Asuntos	Operación No.	Temperatura de secado antes de la pulverización (°C)	Método de pulverización	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de afinidad para el agua (Kw)	Contenido de partículas con tamaño de 1 μ o menos (%)	Propiedad de uniformidad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Área superficial específica (m ² /g)
								Primario	Secundario	
Comp. Ej. 1-8	400	En seco	30	1,1	5	5	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	100	
Ej. 1-4	"	En húmedo	10	1,5	20	20	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	100	
Ej. 1-5	"	En húmedo	60	2,4	30	30	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	100	
Comp. Ej. 1-9	500	Mortero	-	1,0	-	-	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	80	
Comp. Ej. 1-10	"	En seco	30	1,0	5	Inferior a 5	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	80	
Ej. 1-6	"	En húmedo	30	1,5	20	20	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	80	
Ej. 1-7	"	En húmedo	60	1,7	30	30	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	80	
Comp. Ej. 1-11	600	Mortero	-	Inferior a 1	-	-	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	70	
Comp. Ej. 1-12	"	En seco	30	Inferior a 1	5	Inferior a 5	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	70	
Ej. 1-8	"	En húmedo	50	1,5	20	Superior a 20	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	70	



27

411044

Asuntos Opera- ción No.	Tempera- tura de secado antes de la pulve- rización (°C)	Método de pulveriza- ción	Tiempo de pulve- rización (min.)	Coeficien- te de efi- cacia pa- ra el agua (K _w)	Conteni- do de par- tículas con tamaño de 1 / _u o menos (%)	Propiedad de unifor- midad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Area super- ficial es- pecífica (m ² /g)
							Prima- rio	Secun- dario	
Ej. 1-9	600	En húmedo	60	1,7	Superior a 20	Superior a 20	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	70
Ej. 1-10	"	En húmedo	1200	2,6	Superior a 85	Superior a 20	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	70



411044

Tabla 2
Experimentos sobre Arcilla Acida B

Asuntos	Temperatura de secado antes de la pulverización (°C)	Método de pulverización	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de afinidad para el agua (Kw)	Contenido de partículas de 1/μ o menos (%)	Propiedad de uniformidad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Area superficial específica (m ² /g)
							Primario	Secundario	
Comp. Ej. 2-1	110	Mortero	-	1,2	-	-	△	△	125
Comp. Ej. 2-2	"	En seco	30	1,2	10	10	△	△	125
Ej. 2-1	"	En húmedo	10	2,0	10	10	△	△	125
Comp. Ej. 2-3	200	Mortero	-	1,1	-	-	△	△	125
Comp. Ej. 2-4	"	En seco	30	1,2	Inferior a 10	5	△	△	125
Ej. 2-2	"	En húmedo	10	1,8	10	20	△	△	125
Comp. Ej. 2-5	300	Mortero	-	1,1	-	-	○	○	125
Comp. Ej. 2-6	"	En seco	30	1,1	Inferior a 5	5	○	○	125



411044

Asuntos	Operación No.	Temperatura de secado antes de la pulverización (°C)	Método de pulverización	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de afinidad para el agua (Kw)	Contenido de partículas de 1 μ o menos (%)	Propiedad de uniformidad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Área superficial específica (m^2/g)
								Primario	Secundario	
Ej. 2-3		300	En húmedo	30	2,0	15	20	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	125
Comp. Ej. 2-7		400	Mortero	-	1,0	-	-	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	120
Comp. Ej. 2-8		"	En seco	30	1,0	Inferior a 5	5	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	120
Ej. 2-4		"	En húmedo	60	2,4	20	30	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	120
Comp. Ej. 2-9		500	Mortero	-	1	-	-	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	90
Comp. Ej. 2-10		"	En seco	30	1	Inferior a 5	Inferior a 5	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	90
Ej. 2-5		"	En húmedo	120	2,5	20	30	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	90
Comp. Ej. 2-11		600	Mortero	-	Inferior a 1	-	-	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	60
Comp. Ej. 2-12		"	En seco	30	Inferior a 1	Inferior a 5	Inferior a 5	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	60



Asuntos Operación No.	Temperatura de secado antes de la pulverización (°C)	Método de pulverización	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de afinidad para el agua (K _w)	Contenido de partículas de 1/μ o menos (%)	Propiedad de uniformidad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Área superficial específica (m ² /g)
							Primario	Secundario	
Ej. 2-6	600	En húmedo	30	1,5	20	20	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	60
Ej. 2-7	"	En húmedo	150	2,5	25	40	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	60

411044



411044

Tabla 3
Experimentos sobre Holloysita

Asuntos Operación No.	Temperatura de secado antes de la pulverización (°C)	Método de pulverización	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de eficiencia para el agua (Kw)	Contenido de partículas de 1/10 o menos (%)	Propiedad de uniformidad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Área superficial específica (m ² /g)
							Primario	Secundario	
Comp. Ej. 3-1	110	Mortero	-	1,2	-	-	○	○	85
Comp. Ej. 3-2	"	En seco	30	1,2	10	10	○	○	85
Ej. 3-1	"	En húmedo	30	1,7	10	10	○	○	85
Comp. Ej. 3-3	200	Mortero	-	1,1	-	-	○	○	85
Comp. Ej. 3-4	"	En seco	30	1,1	10	Inferior a 10	○	○	85
Ej. 3-2	"	En húmedo	240	2,4	50	40	○	○	85
Comp. Ej. 3-5	300	Mortero	-	1,0	-	-	○	○	85
Comp. Ej. 3-6	"	En seco	30	1,0	5	Inferior a 10	○	○	85



411044

Asuntos Operación No.	Temperatura de secado antes de la pulverización (°C)	Método de pulverización	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de afinidad para el agua (Kw)	Contenido de partículas de 1/8 o menos (%)	Propiedad de uniformidad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Área superficial específica (m ² /g)
							Primario	Secundario	
Ej. 3-3	300	En húmedo	240	2,4	50	40	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	85
Comp. Ej. 3-7	400	Mortero	-	1,0	-	-	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	80
Comp. Ej. 3-8	"	En seco	30	1,1	5	5	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	80
Ej. 3-4	"	En húmedo	360	2,5	50	Inferior a 50	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	80
Comp. Ej. 3-9	500	Mortero	-	1,0	-	-	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	80
Comp. Ej. 3-10	"	En seco	30	1,1	5	5	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	80
Ej. 3-5	"	En húmedo	480	2,5	50	Superior a 50	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	80
Comp. Ej. 3-11	600	Mortero	-	1,0	-	-	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	64
Comp. Ej. 3-12	"	En seco	30	1,1	5	5	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	64

411044



Asuntos Operación No.	Temperatura de secado antes de la pulverización (°C)	Método de pulverización	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de afinidad para el agua (KW)	Contenido de partículas de 1/μ o menos (%)	Propiedad de uniformidad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Área superficial específica (m ² /g)
							Primario	Secundario	
Ej. 3-6	600	En húmedo	240	1,6	50	30	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	64
Ej. 3-7	"	En húmedo	1320	2,3	80	60	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	64



Experimentos sobre Arcilla Acida A tratada con ácido

411044

Tabla 4

Asuntos Opera- ción No.	Tempera- tura de secado antes de la pulve- rización (°C)	Método de pulveriza- ción	Tiempo de pul- veriza- ción (min.)	Coeficien- te de afi- nidad para el agua (KW)	Contenido de partícu- las de 1/10 o menos (%)	Propiedad de unifor- midad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Area super- ficial es- pecífica (m ² /g)
							Prima- rio	Secun- dario	
Comp. Ej. 4-1	110	Mortero	-	1,2	-	-	○	○	250
Comp. Ej. 4-2	"	En seco	30	1,2	10	10	○	○	250
Ej. 4-1	"	En húmedo	30	2,7	15	Inferior a 20	○	○	250
Comp. Ej. 4-3	200	Mortero	-	1,2	-	-	○	○	250
Comp. Ej. 4-4	"	En seco	30	1,2	10	10	○	○	250
Ej. 4-2	"	En húmedo	70	2,5	45	Superior a 50	○	○	250
Comp. Ej. 4-5	300	Mortero	-	1,1	-	-	○	○	250
Comp. Ej. 4-6	"	En seco	30	1,2	10	10	○	○	250



711044

Asuntos	Temperatura de secado antes de la pulverización (°C)	Método de pulverización	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de afinidad para el agua (KW)	Contenido de partículas de 1/4 o menos (%)	Propiedad de uniformidad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Área superficial específica (m ² /g)
							Primario	Secundario	
Ej. 4-3	300	En húmedo	90	2,4	45	50	⊙	⊙	250
Comp. Ej. 4-7	400	Mortero	-	1,1	-	-	⊙	⊙	250
Comp. Ej. 4-8	"	En seco	30	1,1	5	5	⊙	⊙	250
Ej. 4-4	"	En húmedo	45	1,8	20	30	⊙	⊙	250
Ej. 4-5	"	En húmedo	180	2,4	45	55	⊙	⊙	250
Comp. Ej. 4-9	500	Mortero	-	1,1	-	-	⊙	⊙	200
Comp. Ej. 4-10	"	En seco	30	1,1	5	5	⊙	⊙	200
Ej. 4-6	"	En húmedo	240	2,4	45	55	⊙	⊙	200
Comp. Ej. 4-11	600	Mortero	-	1,0	10	-	⊙	⊙	200



7411044

Asuntos Operación No.	Temperatura de secado antes de la pulverización (°C)	Método de pulverización	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de afinidad para el agua (Kw)	Contenido de partículas de 1/8 o menos (%)	Propiedad de uniformidad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Área superficial específica (m ² /g)
							Primario	Secundario	
Comp. Ej. 4-12	600	En seco	30	1,1	5	5			200
Ej. 4-7	"	En húmedo	90	1,7	20	25			200
Ej. 4-8	"	En húmedo	360	2,4	45	60			200
Ej. 4-9	"	En húmedo	600	3	50	Superior a 60			200



411044

Ejemplo 5

5 Se secó un producto tratado con ácido de la arcilla ácida A, y se pulverizó en un disolvente orgánico polar o su solución acuosa. El líquido se separó por filtración y se añadió agua para formar una composición acuosa que tenía una concentración de 20% en peso aproximadamente. Se midieron el coeficiente de afinidad para el agua, la propiedad de uniformidad, el tamaño de partícula, la capacidad de desarrollo de color y el área superficial específica de cada muestra. Los resultados se indican en la Tabla 5.

10



411044

Tabla 5

Experimentos sobre Arcilla Acida A tratada con ácido

Asunto Operación No.	Temperatura de secado antes de la pulverización (°C)	Medio líquido	Proporción de disolvente polar a agua en el medio líquido	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de afinidad para el agua (K _w)	Contenido de partículas con tamaño de 1/μ o menos (%)	Propiedad de uniformidad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Área superficial específica (m ² /g)
								Primario	Secundario	
Ej. 5-1	300	Etanol	100 : 0	120	2,6	45	Superior a 60			225
Ej. 5-2	500	"	"	120	2,4	40	50			180
Ej. 5-3	300	Etanol + agua	75 : 25	120	2,6	45	Superior a 60			225
Ej. 5-4	500	"	"	120	2,4	40	50			180

(continúa)



411044

Tabla 5 (continuación)

Ej. 5-5	300	Etanol + agua	50 : 50	120	2,6	45	60			225
Ej. 5-6	500	"	"	120	2,4	40	50			180
Ej. 5-7	300	"	25 : 75	120	2,6	45	60			225
Ej. 5-8	500	"	"	120	2,4	40	50			180
Comp. Ej. 5-1	300	Producto pulverizado en seco	-	120	1,2	15	20			250
Comp. Ej. 5-2	500	"	-	120	1,0	10	10			200

27



411044

Ejemplo 6

5 Se secó a 300°C un producto tratado con ácido de
la arcilla ácida A y se pulverizó en un disolvente orgánico
no polar o en una mezcla de un disolvente orgánico no polar
y un disolvente orgánico polar. Se eliminó el disolvente y
se añadió agua para formar una composición acuosa que tenía
una concentración de 15% en peso aproximadamente. Se midie-
ron el coeficiente de afinidad para el agua, el contenido de
10 partículas que tenían un tamaño de partícula de 1 micra o me-
nos, la propiedad de uniformidad, la capacidad de desarrollo
de color y el área superficial específica. Los resultados se
muestran en la Tabla 6.



411044

Tabla 6

Asunto Operación No.	Disolvente	Proporción de mezclado de disolventes	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de afinidad para el agua (Kw)	Contenido de partículas con tamaño de 1/8 o menos (%)	Propiedad de uniformidad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Área superficial específica (m ² /g)
							Primario	Secundario	
Ej. 6-1	benceno	-	120	2,2	26	30			220
Ej. 6-2	"	-	600	2,6	40	60			220
Ej. 6-3	Tetracloruro de carbono	-	120	2,0	25	30			220
Ej. 6-4	n-hexano	-	120	2,1	30	40			220

(continúa)



411044

Tabla 6 (continuación)

Ej. 6-5	benceno- etanol	benceno: etanol (= 60/40)	120	2, 4	30	40			200
Ej. 6-6	"	benceno: etanol (= 30/70)	120	2, 3	30	40			200
Ej. 6-7	benceno- agua	benceno: agua (= 20/80)	120	2, 5	30	30			250
Comp. Ej. 5-1	Producto pulverizado en seco		120	1, 2	15	20			250



411044

Ejemplo 7

Se añadieron 20 ml de una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico a 100 g (sobre base seca) de un producto tratado con ácido de la arcilla ácida A y se mezcló completamente. La mezcla se secó a 110°C y se pulverizó en un disolvente orgánico polar o su solución acuosa. El líquido se eliminó por filtración y se añadió agua para formar una composición acuosa que tenía una concentración de 25% aproximadamente. Se midieron el coeficiente de afinidad para el agua, el tamaño de partícula, la propiedad de uniformidad, la capacidad de desarrollo de color y el área superficial específica. Los resultados se muestran en la Tabla

7.



Tabla 7

Asunto	Disolvente polar	Proporción de disolvente a agua	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de afinidad para el agua (Kw)	Contenido de partículas con tamaño de $1/\mu$ o menos (%)	Propiedad de uniformidad (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Area superficial específica (m^2/g)
							Primario	Secundario	
Ej. 7-1	etanol	100:0	120	2,5	45	Superior a 60			235
Ej. 7-2	etanol-agua	75:25	120	2,5	40	60			225
Ej. 7-3	"	50:50	120	2,5	35	50			200
Comp. Ej. 5-1	Producto pulverizado en seco	-	120	1,2	15	20			250

411044

22

411044

27



Ejemplo 8

5 Un producto tratado con ácido de arcilla ácida A se secó a 300°C y se pulverizó en etanol, en una solución acuosa de etanol o en agua. Si se desea, el líquido se elimina por filtración. Se añadió etanol, agua o una mezcla de estas sustancias para formar una composición acuosa que era una dispersión del producto tratado con ácido de la arcilla ácida A a una concentración de 20% en peso en un medio acuoso que contenía 30% en peso de etanol. Se midieron el coeficiente de afinidad para el agua, la propiedad de uniformidad, el tamaño de partícula, la capacidad de desarrollo de color y el área superficial específica. Los resultados se indican en la Tabla 8.

10



411044

Tabla 8

Asunto	Temperatura de secado antes de la pulverización (°C)	Medio líquido	Proporción de disolvente polar a agua en el medio líquido	Tiempo de pulverización (min.)	Coeficiente de afinidad para el agua (Kw)	Contenido de partículas con tamaño de 1/μ o menos (%)	Propiedad de uniformidad de milled (seg.)	Capacidad de desarrollo de color		Área superficial específica (m ² /g)
								Primario	Secundario	
Ej. 8-1	300	Etanol	-	120	2,4	45	Superior a 60			225
Ej. 8-2	"	Etanol-agua	70:50	120	2,4	45	Superior a 60			225
Ej. 8-3	"	"	50:50	120	2,3	45	Superior a 60			225
Ej. 8-4	"	"	30:70	120	2,4	45	Superior a 60			225
Ej. 8-5	"	Agua	-	120	2,5	50	Superior a 60			250
Comp. Ej. 5-1	"	Producto pulverizado en seco	-	120	1,2	15	10			250

411044²⁷



Ejemplo 9

5 Se midieron las viscosidades de las suspensiones de muestra en el Ejemplo 4-1 (temperatura de desecación 110°C), Ejemplo 4-2 (temperatura de desecación 200°C), Ejem-
plo 4-3 (temperatura de desecación 300°C), Ejemplo 4-5 (tem-
peratura de desecación 400°C), Ejemplo 4-6 (temperatura de
desecación 500°C) y Ejemplo 4-8 (temperatura de desecación
10 600°C), mediante un viscosímetro tipo Brookfield (viscosí-
metro tipo B). Los resultados se muestran en la Figura 1 en
la que el eje de ordenadas representa la viscosidad en cen-
tipoises y el eje de abscisas la temperatura de desecación
en grados centígrados antes de la pulverización.

15 Esta solicitud que corresponde a las presentadas en el Japón, los días 28 de Enero de 1.972, con el número 9785/72, 16 de Febrero de 1.972, con el N° 15609/72 y 6 de
Marzo de 1.972, con el N° 22288/72, se acoge a los benefi-
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.

20

Reivindicaciones

25

Los puntos de invención propia y nueva que se pre

13.3.73

E

411044



sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un método para preparar una composición acuosa que contiene un formador de color para papel de registro sensible a la presión que tiene uniformidad excelente, que comprende secar un mineral arcilloso del grupo de la montmorillonita, un mineral arcilloso del tipo de halloysita del 10 grupo de la caolinita, o uno de sus productos tratados con ácido, a una temperatura que no excede de 650°C, si se desea pulverizar en seco dicho mineral arcilloso (pulverizando en una atmósfera gaseosa), pulverizar después o agitarle en un medio líquido que comprende agua, un disolvente orgánico 15 o una mezcla de éstos, reemplazar si se desea dicho medio líquido por un medio acuoso que contiene no más de 30% en peso (incluso cero por ciento) de un disolvente orgánico miscible con agua para formar una dispersión de las partículas finamente divididas de dicho mineral arcilloso o su producto tratado con ácido en dicho medio acuoso, y ajustar 20 el coeficiente de afinidad para el agua, definido por la acuación siguiente, de dicha composición acuosa a no menos de 1,3 pero no más de 3:

25

11.6.75

- 60 -

411044 13



$$Kw = \frac{w_1 - w_2}{w_2 - w_1 \times (5,85 \times 10^{-2} \times \frac{AX}{B})}$$

en la que w_1 es el peso en gramos de una porción precipitada de una muestra que permanece en un tubo de precipitación centrífuga cuando una cantidad dada (por ejemplo, 5 g) de la muestra de dicha composición acuosa que contiene dicho mineral arcilloso o su producto tratado con ácido a una concentración de 10% en peso, cuyo pH ha sido ajustado a $2(\pm 0,5)$ con una solución acuosa de ácido clorhídrico o de hidróxido sódico, se introduce en dicho tubo de precipitación centrífuga y se hace girar mediante un separador centrífugo durante 10 minutos con un efecto centrífugo de 800 G, y el líquido que sobrenada resultante se separa; w_2 es el peso en gramos del sólido obtenido secando dicha porción precipitada (w_1 gramos) a 500°C a un contenido de humedad en equilibrio; A es la normalidad de dicha solución acuosa de ácido clorhídrico o hidróxido sódico usada para ajustar el pH de dicha composición acuosa a $2(\pm 0,5)$; X es la cantidad en mililitros de dicha solución acuosa de ácido clorhídrico o hidróxido sódico; y B es el peso en gramos de dicha composición acuosa usada como muestra (por ejemplo, 5 g).

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho mineral arcilloso o su producto tratado con ácido se seca a una temperatura que no excede de 650°C , si se de-

11.6.75

- 61 -

411044



5 sea, se pulveriza en seco, y después se pulveriza en un medio acuoso que contiene no más de 30% en peso (incluso cero por ciento) de un disolvente orgánico miscible con agua, ajustando con ello el coeficiente de afinidad para el agua a 1,3 - 3.

10 3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho mineral arcilloso o su producto tratado con ácido se seca a una temperatura que no excede de 650°C, si se desea, se pulveriza en seco, y se pulveriza en un disolvente orgánico polar o una solución acuosa de dicho disolvente orgánico polar que contiene el disolvente en una cantidad superior al 30% en peso, y después se ajusta la concentración del disolvente orgánico polar en el medio a no más de 30% en peso, ajustando con ello el coeficiente de afinidad para el agua al,3 - 3.

15 4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho mineral arcilloso o su producto tratado con ácido se seca a una temperatura que no excede de 650°C, se pulveriza en seco si se desea, y se pulveriza en un disolvente orgánico no polar, y después el disolvente orgánico no polar se reemplaza por un medio acuoso que contiene no más de 30% en peso (incluso cero por ciento) de un disolvente orgánico polar, ajustando con ello el coeficiente de afinidad para el agua a 1,3 - 3.

20 5ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones

411044



5 ciones 1ª a 4ª, en el que dicha pulverización se lleva a ca
bo de modo que al menos 15% en peso de las partículas del mi
neral arcilloso o su producto tratado con ácido dispersas en
dicha composición acuosa, tienen un tamaño de partícula de
1 micra o menos, determinado por el método de la pipeta de
Andreasen.

10 6ª.- Un método según cualquiera de las reivindi-
caciones 1ª a 5ª, en el que dicha pulverización se lleva a
cabo de modo que el coeficiente de afinidad para el agua de
dicha composición acuosa alcanza un intervalo comprendido
entre 1,4 - 2,7.

15 7ª.- Un método para preparar una composición acuo-
sa que contiene un formador de color para papel de registro
sensible a la presión.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y con los
fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de sesenta y tres hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

25

Madrid,

13 JUN. 1975

P. A.

25

Alberto de EIZABURU
Por Poder.

11.6.75

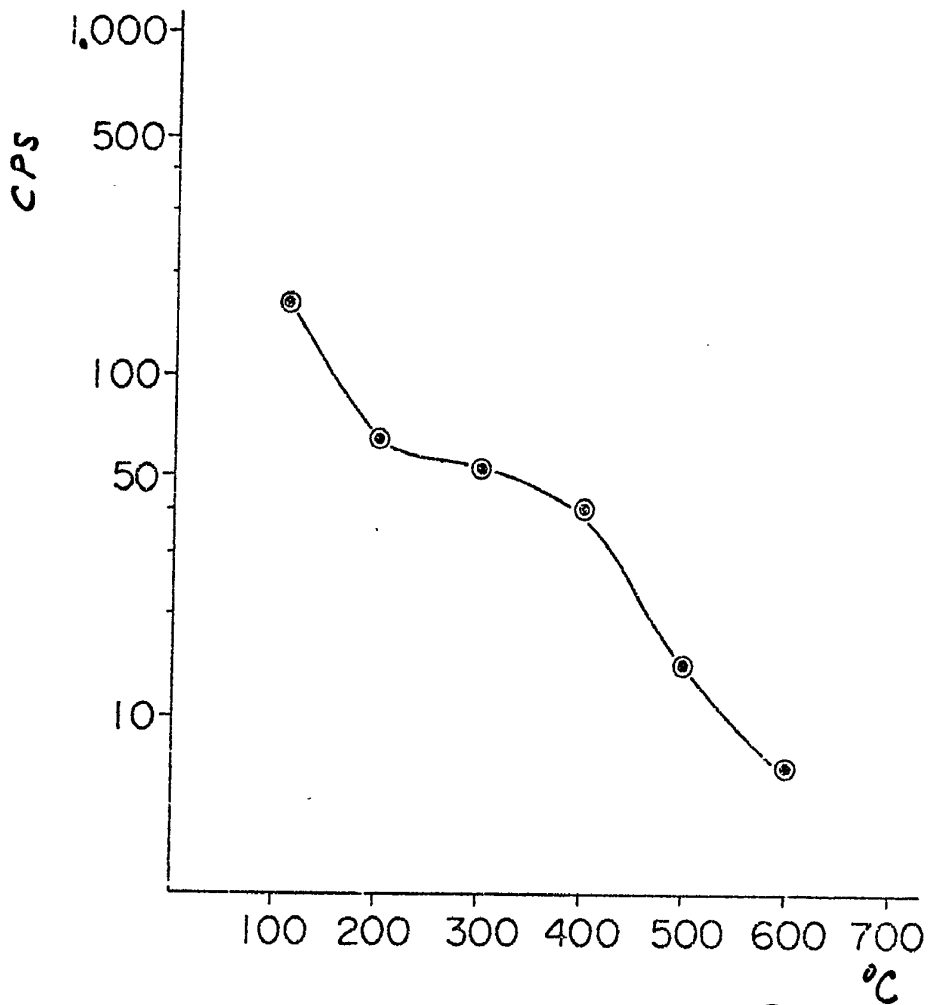
L.A.C.

- 63 -

411044 27 MAR 1977



Fig. 1



Alberto de Elzaburo
Per Foder