

437062

3 JUN. 1975

P.- 60.373

L4j/GFCS- L/DW

Int. No. D.21H // G03C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York
14650, Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE PREPARAR UN PRODUCTO DE PAPEL RECUBIERTO
CON RESINA"

La presente invención se refiere a productos de papel recubiertos con resinas y a métodos para producir los mismos.

5 El uso de papel recubierto con resina, particularmente en aplicaciones fotográficas, para conseguir tanto la economía del papel como las propiedades de las películas resinosas, ha tenido una amplia difusión. Los papeles fotográficos necesitan satisfacer normas muy estrictas de color, es decir blancura, de resistencia en húmedo, sensitométricas y
10 de impermeabilidad a la emulsión. El uso de resinas para recubrir papeles hace más fácil de lograr la obtención de, por los menos, alguna de estas normas y, en particular, la resistencia en húmedo y la impermeabilidad a la emulsión.

15 En el uso de tales papeles recubiertos con resinas tienen lugar muchos problemas, no siendo el menor de ellos el que se refiere a la estabilidad relativamente baja de las resinas y, especialmente de las poliolefinas, utilizadas para recubrir el papel y conseguir la resistencia en húmedo deseada. Tales resinas se deterioran típicamente con bastante
20 rapidez, debido a la acción de, por ejemplo, la radiación ultravioleta o a la acción oxidante de los productos químicos y/o condiciones de revelado, y de la impresión fotográfica. Por lo tanto, ha resultado ser de primordial importancia el que dichas capas resinosas sean adecuadamente estabilizadas
25 contra tales peligros, si han de ser utilizables en papeles

fotográficos.

La incorporación de estabilizadores altamente efica-
ces, directamente en la resina, antes del recubrimiento, ge-
nera con frecuencia, sin embargo, problemas adicionales, en
5 forma de una reducida adherencia de la resina al papel sobre
recubierto o, como en el caso de los estabilizadores térmi-
camente inestables, la calidad de la película de resina es con
frecuencia afectada negativamente como consecuencia de la de-
gradación del estabilizador durante la extrusión.

10 De acuerdo con la presente invención, se proporcio-
na un método de preparar un producto de papel recubierto con
resina, que comprende incorporar uno o más aditivos estabili-
zadores de la resina o antioxidantes, en una banda continua de
papel o sobre ella, y recubrir por lo menos una de las super-
15 ficias de la banda continua con una capa de resina, con lo
que parte del aditivo emigra al interior de la capa de resina.

Los productos de papel recubiertos con resina, de la
invención, adecuados para ser utilizados en aplicaciones fo-
tográficas, comprenden un alma de papel que contiene un esta-
20 bilizador de la resina y/o antioxidante capaz de emigrar al
interior de las sobrecapas resinosas aplicadas como recubri-
miento sobre el alma de papel.

De acuerdo con una realización de la presente inven-
ción, una solución o dispersión de un aditivo antioxidante o
25 estabilizador adecuado, o una mezcla de los mismos, se aplica

como recubrimiento sobre la superficie de una base de papel, se seca y, subsiguientemente, se vuelve a recubrir con una capa de poliolefina. En esta configuración, el estabilizador emigra al interior de la capa de poliolefina desde el sub-
5 trato de estabilizador, cuando el producto de papel recubier-
to se somete a condiciones de uso normal. En la realización preferida de la presente invención, el antioxidante, el es-
tabilizador o la mezcla de los aditivos, se incorpora direc-
tamente en la mezcla para la fabricación del papel, durante
10 el procedimiento de fabricación del papel, de acuerdo con
los métodos que se detallan a continuación, y el papel así
formado se recubre con la resina de poliolefina. En esta con-
figuración, el estabilizador emigra desde el alma o base de
papel al interior de la capa de poliolefina, para proporcio-
15 nar un papel fotográfico recubierto, que muestra una estabi-
lidad superior, al tiempo que mantiene todavía sus deseadas
características de resistencia en húmedo, adherencia de la
resina al papel y otras valiosas características.

Los papeles adecuados para ser utilizados de acuer-
do con los procedimientos de la presente invención, para pro-
20 porcionar los productos mejorados de la misma, incluyen casi
cualquier producto de papel convencional susceptible de ser
recubierto con resina de acuerdo con técnicas muy conocidas.

En las aplicaciones fotográficas se prefieren,
25 particularmente, los materiales fotográficos recubiertos con

barita familiares para los expertos en esta técnica.

La invención es aplicable a cualesquiera materiales resinosos que puedan ser utilizados para sobrerrecubrir papel y que posean una tendencia a la degradación o deterioro y, por lo tanto, que requieran la incorporación de estabilizadores para evitar dicha descomposición.

5

Específicamente preferidos para el uso en los papeles fotográficos mejorados de la presente invención son, sin embargo, las poli(alfaolefinas), por ejemplo, polietileno, polipropileno y poli-1-metil-5-penteno y las mezclas de los mismos, que ofrecen las numerosas ventajas bien conocidas para los expertos en la técnica de los papeles fotográficos.

10

Los materiales resinosos de este tipo utilizados convencionalmente en las aplicaciones fotográficas incluirán, generalmente, otras composiciones, tales como agentes de blanqueado, dióxido de titanio, agentes antiestáticos y otros materiales que sirven para mejorar una u otra de las propiedades requeridas para la sobrecapa resinosa.

15

El aditivo particular antioxidante o estabilizador, capaz de emigrar, que es aplicado como recubrimiento sobre el sustrato de papel o que, de acuerdo con la realización preferida de la presente invención, se incorpora en la masa del sustrato de papel durante el procedimiento de fabricación del papel, viene determinado, como es natural, por la sobrecapa resinosa que se trata de estabilizar, por la naturaleza

20

25

de la degradación que la resina experimenta, y por el carácter del substrato del papel, siendo necesario que el estabilizador sea compatible con el papel y sea capaz de emigrar desde el substrato al interior de la sobrecapa resinosa, en las condiciones normales y a una velocidad que asegure, tanto la estabilidad inicial, como la estabilidad continuada de la capa de resina. Cuando se satisfacen todas las condiciones precedentes, se obtiene como resultado un producto utilizable.

Los estabilizadores de las resinas pueden clasificarse en los cinco siguientes grupos de productos químicos principales, basándose en el mecanismo de su actividad: (1) terminadores de cadena, (2) regeneradores de terminadores de cadena, (3) sustancias capaces de descomponer los peróxidos, (4) desactivadores metálicos, y (5) absorbedores de la luz (agentes de transferencia de energía y de radiación ultravioleta).

Las clases específicas de productos químicos que entran dentro de cada una de estas categorías, son las siguientes: (1) fenoles, bisfenoles, tiobisfenoles y aminas, (2) ciertos compuestos que contienen azufre, (3) compuestos fosforosos polímeros, azufre y compuestos fosforosos, (4) compuestos de azufre, compuestos fosforosos polímeros y agentes de quelación y (5) benzofenonas, sales del ácido salicílico, benzotriazoles y compuestos organometálicos.

Los compuestos estabilizadores específicos comprendidos dentro de cada una de las clases de productos químicos precedentes, son los siguientes: (1) 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-diterc-butil-4-hidroxitolil) benceno, 2,2'-tio-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-metacresol), (3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)acetato de octadecilo, ortofosfato de 3,5-diterc-butil-4-hidroxifenilo, (2) mercaptanos, sulfuros, disulfuros, disulfuro de 2-naftilo, sulfuro de n-dodecilo, 2-naftalenotiol, tri(2-etilhexil)fosfito, difosfito de tetraquis(nonilfenil)-polipropilenglicol, (4) 2-benzoimidazolotiol, y sus derivados, difosfito de diestearilpentaeritrita, tricetil-tritiofosfito (5) [2,2'-tio-bis(4-terc-octilfenolato)]-n-butilamina de níquel(II), dibutil-ditiocarbonato de cinc(II), 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona.

Especialmente preferidos como estabilizador en los papeles recubiertos con poli(alfa-olefina) de la presente invención, son aquéllos contenidos en los grupos 1,3, 4 y 5 enumerados anteriormente. Son de un uso particular, como estabilizadores para las resinas de poliolefina descritas aquí, los siguientes compuestos específicos y mezclas de los mismos, los cuales, como se demuestra mediante los ejemplos siguientes, han mostrado resultados altamente deseables: (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)acetato de octadecilo, ortofosfato de (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), 4,4'-tio-bis

(6-5-butyl-metacresol), 2-benzimidazoletiol, disulfuro de 2-naftilo, sulfuro de n-dodecilo, 2-naftalen-diol, tricetil-tritiofosfito, y dibutilditiocarbamato de cinc (II). Como se indica adicionalmente mediante los ejemplos siguientes, las mezclas de algunos de estos compuestos demuestran efectos sinérgicos cuando se incorporan al papel mediante su adición a la mezcla de fabricación de la pasta.

Generalmente, cualquier adición de estabilizador que pueda ser satisfactoriamente dispersada en una mezcla de fabricación de papel, o dispersada en un medio adecuado, por ejemplo agua, para proporcionar un medio para sobrerrecubrir un substrato de papel, se puede utilizar en la práctica de esta invención con éxito. Debe recordarse, como es natural, que cualquiera de tales estabilizadores, debe ser capaz de emigrar apropiadamente al interior de la sobrecapa de resina y satisfacer otras condiciones normalizadas referentes al tinte y olor de la resina y, para aplicaciones fotográficas, a la sensitometría, las cuales son bien conocidas para los expertos en esta técnica.

Cuando los estabilizadores se añaden a la mezcla de fabricación de la pasta o a una capa de sobrerrecubrimiento de la pasta, y este material es recubierto seguidamente por la resina y sensibilizado, parece que tiene lugar una emigración del estabilizador desde la capa de substrato más superior al interior de la capa de resina. Es dudoso que tenga lugar

una emigración total, pero la difusión es suficiente para aumentar la estabilidad hasta incluirla dentro de unos límites razonables, con las concentraciones de estabilizador como las que se describen a continuación.

5 La concentración del aditivo antioxidante y/o estabilizador en el papel, varía, como es natural, ampliamente, dependiendo de la eficacia del aditivo particular que se incorpora a la base o con el que se recubre esta base a su aptitud para emigrar al interior del material resinoso, aplicado como sobrecapa, y a las condiciones del ambiente al que se ha de someter el soporte. Sin embargo, se pueden establecer ciertos márgenes muy generales de concentración y de densidad, que proporcionan productos eficaces, por lo menos con las composiciones antioxidantes y/o estabilizadoras preferidas. Así, concentraciones de aditivo comprendidas entre 0,1 y 10% en peso de la pasta de papel y, preferiblemente, entre 0,5 y 2% en peso, proporcionan soportes utilizables cuando se incorpora el aditivo directamente en la pasta de papel, bien sea en la máquina papelera o, subsiguientemente, antes de la formación final de la hoja de papel. Si el aditivo estabilizador y/o antioxidante se aplica como recubrimiento sobre la superficie de la hoja de papel de pasta escurrida, y subsiguientemente se le aplica la resina como sobrecapa, una densidad de aditivo comprendida entre 0,1 y 25 2,0 g/m² proporcionará generalmente resultados mejorados del

tipo de los que se busca conseguir, mientras que densidades de aditivos en la capa comprendidas entre 0,2 y 1,0 gramos/m² proporcionarán resultados óptimos con los aditivos preferidos descritos aquí.

5 De manera similar, cualquier resina cuya estabilidad pueda ser mejorada mediante la adición de estabilizadores, podría beneficiarse mediante el método de la adición de estabilizador.

10 Como se ha mencionado ya anteriormente, la incorporación del estabilizador en el substrato se puede realizar siguiendo dos caminos definidos, por lo menos, es decir el estabilizador puede ser aplicado generalmente como recubrimiento sobre la superficie del papel o de otra alma, o, alternativamente, puede ser incorporado a la mezcla de componentes de la pasta de papel mediante la adición al papel en la operación de fabricación de papel.

15 Además, se pueden dispersar diversos estabilizadores y antioxidantes sólidos e insolubles en agua, en una solución de encolado de la superficie utilizada en la tina de encolado o prensa de encolado de una máquina papelera. Estas operaciones de encolado de la superficie se efectúan, por lo común, en la sección de encolado en tina de la máquina papelera. El papel se satura de solución de encolado, se hace pasar a través de cilindros prensadores y, seguidamente, se seca.

20

25

Cualquiera que sea la técnica utilizada, es necesario, generalmente, suspender, dispersar o disolver el estabilizador y/o antioxidante normalmente secos, en un líquido adecuado, con el fin de incorporarlos adecuadamente en los substratos. En aquellos casos en los que se desee aplicar el estabilizador como recubrimiento sobre el alma de papel, antes de la aplicación de la sobrecapa de resina, tal aplicación puede efectuarse por dispersión del estabilizador en un líquido adecuado y, preferiblemente volátil, por aplicación de la dispersión como recubrimiento sobre la base de papel, y por evaporación del dispersante. Como debe ser evidente, el líquido dispersante debe ser compatible con todas las demás porciones de los sistemas, si aquél ha de ser utilizable. Tal líquido se describe en los ejemplos 1 y 2 siguientes, en los que se utiliza tolueno como agente dispersante para el (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)acetato de octadecilo, ortofosfato de (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), y (4,4'-tio-bis(6-terc-butilmetacresol)). La aplicación de tales dispersiones puede efectuarse mediante cualquier técnica normalizada de recubrimiento por cilindros o de pulverización o, por ejemplo, utilizando un método de encolado en calandra o en tina.

Sin embargo, como ya se ha mencionado, de acuerdo con la realización preferida de la presente invención, se incorporan directamente en la pasta de papel en la máquina papelera, los estabilizadores y antioxidantes adecuados.

Una diversidad de tales materiales, que son convencionalmente insolubles en agua, pueden ser dispersados previamente en una cola convencional, varias de las cuales son bien conocidas para los expertos en esta técnica, siendo añadidas las mismas, seguidamente, a la suspensión de la pasta.

Un ejemplo de un sistema como éste y de uno que constituye una realización preferida de la invención, comprende dispersar previamente el antioxidante estabilizador en estearato de sodio y añadir la dispersión a la suspensión de la pasta en la cámara de mezclado. El estearato sódico en una proporción molar de hidróxido sódico a ácido esteárico comprendida entre 1:1 y 3:1 y con desde 1 a 5% en peso de sólidos en solución acuosa, se conoce comúnmente en la técnica de fabricación de papel, como cola de estearato. La cola de estearato se añade, comúnmente, a la suspensión de la pasta en una proporción comprendida entre 1 y 5% en peso de la pasta, y se precipita mediante cloruro de aluminio, justamente antes de la formación del papel, para dar a la base de papel fotográfico resistencia al agua y aumentar su aptitud para resistir subsiguientemente las emulsiones aplicadas como sobrecapas. Tales papeles recubiertos, que contienen los antioxidantes y/o estabilizadores anteriormente mencionados, como se describen en los ejemplos siguientes, se comportan satisfactoriamente como papeles fotográficos cuando están recubiertos con capas sensibles a la luz y sus sobrecapas resi-

nosas muestran el grado deseado de estabilidad.

Es bastante evidente que el líquido dispersante particular utilizado para obtener la dispersión de antioxidante-estabilizador, puede también variar a lo largo de un amplio margen de materiales, dependiendo del aditivo utilizado y de la pasta que está siendo tratada. Sin embargo, el líquido dispersante apropiado resultará fácilmente evidente para los expertos en esta técnica, dependiendo del sistema global, y la selección de éste no constituye ningún punto esencial de la presente invención.

Los siguientes ejemplos servirán para mejor demostrar los métodos y definir los productos de la presente invención.

Ejemplo 1.

Una pasta de papel de 190 gramos por metro cuadrado, se recubre con una solución al 2% en peso en tolueno de estos antioxidantes para resinas, utilizados individualmente:

1. "Irganox" 1076 (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)acetato de octadecilo), preparado por la Geigy Chemical Company. "Irganox" es una marca registrada.

2. Ethyl 796 (tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-fosfato), fabricada por la Ethyl Corporation.

La cantidad de antioxidante seco es de 0,5 g/m².

Se preparan muestras comparativas, recubriendo con disolven-

te sólo y se incluye papel sin recubrir. Todas las muestras se someten, seguidamente, a recubrimiento por extrusión con un polietileno de densidad media (0,935, índice de fusión de 8,0 [ASTM D 1238, condición E], conteniendo 10% en peso de dióxido de titanio, 0,85 % en peso de colorantes y 0,1 % en peso de estearil-estearamida. La cantidad de polietileno total es de 37,5 g/m². Las muestras se someten a envejecimiento en hornos, con y sin iluminación con luz visible. Las muestras con los recubrimientos de antioxidantes tratadas de la manera descrita seguidamente, muestran una marcada mejora de la estabilidad y de la resistencia al amarilleamiento con relación a las muestras de comparación. Para ensayar la estabilidad de las muestras, éstas se incuban a 105°C durante 72 horas y se mide el porcentaje de reflectancia para 430 nanómetros. Las muestras que contienen el antioxidante incorporado como se acaba de describir, muestran una pérdida de reflectancia de un 5%, mientras que las muestras no recubiertas con antioxidante muestran una pérdida de un 10%

En otro ensayo se exponen muestras similares a una fuente de luz fluorescente, a una temperatura ambiente de 90°C, hasta que se produce una pérdida de resistencia mecánica. Los papeles recubiertos con resina tratada con antioxidante requieren 184 horas para el fallo, mientras que los papeles no tratados fallan al cabo de las 112 horas, lo que supone una mejora de la estabilidad de un 64%.

Ejemplo 2.-

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, pero
utilizando como antioxidante "Santonox" R (4,4'-tio-bis-
(6-terc-butil-metacresol) preparado por la Monsanto Chemi-
cal Company.

5

Como antes, las muestras recubiertas con el "San-
tonox" R muestran una marcada mejora de la estabilidad con
relación a las muestras de comparación.

10

Las muestras expuestas a una fuente de luz fluo-
rescente, a una temperatura ambiente de 90°C, fallan en un
ensayo de resistencia mecánica al cabo de 11 días, mien-
tras que las muestras no recubiertas con antioxidante, fa-
llan al cabo de 10 días.

Ejemplo 3.

15

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, a excep-
ción de que se incorporan en la pasta de papel, en una con-
centración del 2% en peso de la mezcla de fabricación del
papel, disulfuro de 2-naftilo, sulfuro de n-dodecilo, 2-
naftalenotiol, y tricetil-tritiofosfito, estabilizadores de
20 polistileno que cuando se incorporan directamente en una
sobrecapa de polietileno influyen de manera adversa sobre
las propiedades del recubrimiento de la resina. Esta adición
proporciona una pronunciada mejora de la estabilidad de la
sobrecapa de resina, al tiempo que no produce ningún efecto
25 adverso detectable sobre ninguna de las propiedades deseables
de la resina.

Ejemplo 4.

Se preparan hojas a mano, dispersando una mezcla de cuatro estabilizadores compuesta por:

40% de Butyl Zimate (*)

15% Ethyl 330 (**)

30% CAO-6 (***)

15% de bencimidazoletiol.

En una cola de estearato, con un mezclador de Waring. Todos los porcentajes son en peso. La dispersión se añade a la pulpa y se precipita con cloruro de aluminio. Las hojas a la mano se preparan con un gramaje de 190 g/m², añadiéndose el estabilizador en concentraciones de 0,25, 0,5, 1, 2 y 4 %, sobre la base del peso de la pasta. Las hojas se extruyen con 37,5 gramos/m² de un polietileno pigmentado con dióxido de titanio, de densidad media, sobre el lado de la cara, y con 40 gramos/m² de resina, un polietileno transparente de alta densidad (0,950, índice de fusión de 7,5), sobre el lado posterior. Los resultados del ensayo que se ha descrito anteriormente, muestran una marcada mejora de la estabilidad de la resina.

(*) Dibutiltiocarbamato de cinc (II)

(**) 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-diterc-butil-4-hidroxitolil)benzeno.

(***) 2,2'-tio-bis[4-metil-6-terc-butil-fenol].

Ejemplo 5.

Un estabilizador para poliolefina, el disulfuro

de 2-naftilo, se añade a una cola de estearato en la máquina
papelera, y se dispersa por mezclado con un mezclador
"Lightnin" y se hace pasar la dispersión a través de una
bomba centrífuga. "Lightnin" es una marca registrada. Esta
5 dispersión se añade a una tina mezcladora de una máquina pa-
pelera experimental de 305 mm., que contiene pasta refinada en
suspensión bajo agitación. La mezcla resultante contiene 1,5%
de cola de estearato y 0,5% de disulfuro de 2-naftilo, sobre
la base del peso de la pasta. Se añadieron los restantes cons-
tituyentes de la fabricación del papel, incluyendo la preci-
pitación con cloruro de aluminio, y el papel se preparó con
10 un gramaje de 190 g/m². Se efectúa una comparación con una
muestra que no contiene estabilizador, sin que exista dife-
rencia en las propiedades físicas ni en la adherencia del
polietileno.

La pasta se encola en tina, se somete a calan-
drado y se extruye con 37,5 g/m² de resina de polietileno
de densidad media (0,935), pigmentada con dióxido de titanio,
sobre el lado de la cara, y con 40 g/m² de resina, un polia-
tileno de alta densidad, transparente, sobre el lado poste-
rior. El papel se comportó de una manera enteramente satis-
factoria y se mejoró la estabilidad de la resina.

Ejemplo 6.

Se prepara una solución de encolado de superfi-
cies mediante la cocción de un almidón Claro 5583, fabrica-
25

do por la Corn Products. Co., en una proporción de 3,5 % de sólidos en peso, y se añade un 8% en peso de sulfato sódico. En esta solución se dispersa disulfuro de 2-naftilo al 1% en peso, dispersándolo en un mezclador de Waring en presencia de 0,2% de sal amónica del ácido polimetacrílico como tensioactivo, y 0,2 % de "kelzan", marca registrada de un polisacárido de alto peso molecular, fabricado por la Kelco Co., como auxiliar de suspensión. La solución de encolado de superficies resultante se aplica en una tina de encolado, utilizando una pasta de papel de 190 g/m² no encolada en tina. Seguidamente, se somete el papel a calandrado. No se observa ninguna diferencia de propiedades físicas entre los papeles encolados con disulfuro de 2-naftilo y los papeles encolados sin disulfuro de 2-naftilo en la solución de encolado. Los papeles se extruyen con polietileno, con una excelente adherencia, y se sensibilizan con una emulsión de halogenuro de plata en gelatina. Las cantidades absorbidas de disulfuro de 2-naftilo, sobre la base del peso del substrato de papel, son de 0,21 y 0,28 % en peso. Estos papeles muestran una estabilidad mejorada del orden de la que se indica en los ejemplos 1 y 2 anteriores.

De los ejemplos precedentes resulta claro que los soportes de papel que incluyen aditivos como los descritos aquí en lo que antecede, proporcionan productos su-

periores sin ninguno de los problemas de tono de color, adherencia o de recubrimiento, que tienen lugar en la producción de estos tipos de materiales que se encuentran en la técnica anterior.

5

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un método de preparar un producto de papel recubierto con resina, que comprende incorporar uno o más aditivos estabilizadores de la resina o antioxidantes, en una banda continua de papel o sobre ella, recubrir por lo menos una de las superficies de la banda continua con una

25

capa de resina, con lo que parte del aditivo emigra al in-

27.5.75

terior de la capa de resina.

5 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que los aditivos se incorporan en la banda continua de papel, mezclándolos con una mezcla para la fabricación de papel, antes de la fabricación del papel.

3ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que se añade de 0,1 a 10% en peso del aditivo, sobre la base del peso del soporte de papel seco.

10 4ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en el que se añade de 0,5 a 2% en peso del aditivo, sobre la base del peso del soporte de papel seco.

15 5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que los aditivos se incorporan sobre la banda continua de papel, por encolado o recubrimiento de la banda continua con una solución o dispersión que contiene los aditivos, antes del recubrimiento con la resina.

6ª.- Un método según la reivindicación 5ª, en el que la banda continua de papel se encola o recubre con entre 0,1 y 2 gramos por metro cuadrado del aditivo.

20 7ª.- Un método según la reivindicación 6ª, en que la banda continua de papel se encola o recubre con entre 0,2 y 1 gramo por metro cuadrado del aditivo.

25 8ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la resina es una Poli(alfa-olefina).

9ª.- Un método según la reivindicación 8ª, en el que la poli(alfa-olefina) es polietileno.

10ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el aditivo incluye un estabilizador, que puede ser un fenol, un bisfenol, un tio-bisfenol, un mercaptano, un sulfuro, un disulfuro, un compuesto fosforoso polímero, un compuesto de organofósforo, una benzofenona, una sal del ácido salicílico, un benzotriazol o un compuesto organometálico.

11ª.- Un método según la reivindicación 5ª, en el que el estabilizador es 1,3,5-tri-metil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxitolil)benzeno, 2,2'-tiobis-(4-metil-6-terc-butilfenol) 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-m-cresol), (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)acetato de octadecilo, ortofosfato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenilo, disulfuro de 2-naftilo, sulfuro de n-dodecilo, 2-naftalen-tiol, tri(2-etilhexil)-fosfato, difosfito de tetraquis(nonilfenil)polipropilenglicol, 2-benzimidazoletiol, difosfito de diestearil-pentaeritrita, tricetiltrietiofosfito, [2,2'-tio-bis(4-terc-octil-fenolato)]-n-butilamina de níquel (II), dibutiltiocarbamato de cinc(II), ó 2-hidroxi-4-n-octoxilbenzofenona.

12ª.- Un método de preparar un producto de papel recubierto con resina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-

tecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

- 3 JUN. 1975

5

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poderes

10

15

20

25