



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 455.161	10 AI
	21 FECHA DE PRESENTACION 19-1-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.930  
Pat/12.589/  
Uh/Le

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 01 865.5	20-1-76	R.F.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B41M; D21H	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

52 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN MATERIAL DE REGISTRO, EN ESPECIAL PAPEL DE REACCION CROMATICA CON PROPIEDADES ACEPTADORAS DE COLOR"

71 SOLICITANTE (S)
FELDMUHLE ANLAGEN- UND PRODUKTIONSGESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAPFUNG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Fritz-Vomfelde-Platz 4, 4000 Düsseldorf-Oberkassel, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Dr. Guido Dessauer, Kurt Ramlow, Dr. Kurt Riecke y Franz Wirnitzer.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

TGG.

POOR  
QUALITY

1 La invención se refiere a un material de registro, en especial a un papel de reacción cromática con propiedades -  
aceptadoras del color, para la obtención de reproducciones y calcos por  
el procedimiento de la reacción cromática, en el que aceptadores de co  
5 lor, conjuntamente con precursores de la formación de color, hacen --  
formar el color, y con ello la reproducción o calco.

Para la obtención de reproducciones y de calcos sin utilización de papel carbón, se hace uso en medida cada vez ma  
10 yor del principio de la reacción cromática. Estos procedimientos de re  
producción y calco se basan esencialmente en que determinados compues  
tos cromógenos incoloros, tales como lactona de violeta cristal, lacto  
na de verde de malaquita, azul de benzoil-leucometileno, N-fenil-leucaura  
mina, y otros, por una reacción de donadores de electrones conducen a  
15 los correspondientes colorantes, tales como violeta cristal, verde de  
malaquita, etc. En tal caso el precursor de colorante se transfiere so  
bre el aceptador de color y por consiguiente provoca la reacción cromá  
tica. Los ejemplos más conocidos de aceptadores de color son aún hoy  
todavía los pigmentos ácidos de arcilla, tales como atapulgita y arcilla  
Silton, que habitualmente son aplicados como una capa de masa de -  
20 satinado, con un aglutinante, sobre una hoja de soporte a base de papel.

No obstante, a los minerales ácidos de arcillas como aceptadores de color va unido, por ejemplo, el inconveniente de que  
25 tienen una resistencia al envejecimiento relativamente mala. Esto es -  
válido tanto para los papeles escritos, en los que después de un cierto  
tiempo el contraste entre la escritura y el soporte de registro disminu  
ye de un modo muy desagradable, como también para los papeles no escri  
tos, en los que después de un almacenamiento prolongado se desarrolla o  
revela un color de menor intensidad que en un material de registro alma  
30 cenado durante menos tiempo. Otro inconveniente consiste en que las ma--  
sas de recubrimiento preparadas a partir de ellos, con empleo conjunto -

1 de aglutinantes, son relativamente muy viscosas, por lo que sólo pueden ser elaboradas en concentraciones indeseablemente pequeñas.

Existe una multiplicidad de propuestas para resolver este problema, que esencialmente apuntan en dos direcciones. --

5 Por una parte, se ha intentado mejorar las propiedades aceptadoras de color, en especial respecto a la estabilidad frente a la luz y al envejecimiento, de los minerales ácidos de arcilla, mediante adiciones a éstos. Para ello se han propuesto en especial sales metálicas, tales como cloruro de zinc y acetato de zinc, por medio de las que se puede  
10 alcanzar una mejora, pero de nuevo a costa del gran inconveniente de que las preparaciones de masa de satinado preparadas con ellos son aún más difícilmente elaborables, y de que hay que aceptar otros fenómenos secundarios desagradables. Así, por estas sales metálicas, las masas de recubrimiento son desplazadas hacia intervalos de pH ácidos y se  
15 reduce la capacidad de revelado de color del papel recubierto. Además, la compatibilidad con toda una serie de aglutinantes es mala, en especial con los constituidos a base de material sintético, porque las sales metálicas hacen flocular a estos aglutinantes y con ello disminuyen su capacidad de aglutinación, y además contribuyen de nuevo a una  
20 elevación de la viscosidad.

El otro camino para soslayar los inconvenientes de los minerales ácidos de arcillas como aceptadores de color, consiste en la búsqueda de aceptadores de color de un tipo completamente  
25 distinto, tales como por ejemplo fenoles y derivados fenólicos, cuyo empleo tropieza no obstante de nuevo con reparos sanitarios. De los otros materiales inorgánicos ocasionalmente incluidos también en la propuesta, tales como gel de sílice, óxido de aluminio y fosfato de calcio, ninguno ha podido encontrar acceso como aceptador de radicales en  
30 medida digna de mención, porque la resistencia al envejecimiento no es satisfactoria, o porque el revelado de color es tan débil que no se ob

1 tienen copias bien legibles.

La invención se basa por tanto en la misión -  
de proporcionar un material de registro con propiedades aceptadoras de  
color que no tenga los inconvenientes antes indicados, y que se distin-  
ga en especial por la siguiente combinación de propiedades:

5 buen revelado primario de colores y buena ve-  
locidad de revelado primario de colores,

buen comportamiento de envejecimiento del ma-  
terial de registro escrito,

10 buen comportamiento de envejecimiento del ma-  
terial de registro no escrito, es decir, buena estabilidad en almacena-  
miento,

buena estabilidad frente a la luz del día,

15 elevado contraste de color entre el material  
de registro y la imagen registrada,

buena elaborabilidad de los aceptadores de co-  
lor en unión con sus aglutinantes, con el mayor contenido posible de  
aceptadores de color.

20 Sorprendentemente, este gran número de propie-  
dades óptimas deseadas se alcanza por medio de un material de registro  
con propiedades aceptadoras de color, para la obtención de reproducio-  
nes y de calcos por el procedimiento de la reacción cromática, cuyos  
aceptadores de color conjuntamente con precursores de la formación de  
color hacen formar los colores, por el hecho de que el material de re-  
25 gistro contiene como aceptador de color  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que ha sido obte-  
nido a partir de trihidróxido de aluminio o de oxidohidróxido de alu-  
minio en forma de bohemita, por calcinación a temperaturas entre 300°  
y 1.000°C. Se prefiere un  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  que tiene una pérdida por calci-  
nación desde 30 a 1 % en peso, y muy especialmente uno con una pérdida  
30 por calcinación de 2-15 por ciento en peso.

1 No ha sido aún aclarado en particular, y -  
por lo tanto es sorprendente, que una modificación muy determinada del  
óxido de aluminio, a saber el  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  - y en tal caso preferentemen-  
te además uno que tenga una cierta pérdida por calcinación - sea adecua-  
5 da como aceptador de color conjuntamente con precursores de la forma-  
ción de color.

Por  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el sentido de la invención  
se entienden en el presente caso todas las modificaciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ter-  
modinámicamente inestables en el intervalo de temperaturas entre 300 y  
10 1000°C, tales como las que se forman en la deshidratación de los tri-  
hidróxidos de aluminio, tales como la bayerita y en especial la hidrar-  
gilita, o en la deshidratación adicional del oxidohidróxido de alumi-  
nio en forma de bohemita, y las que como tales aún no se han transfor-  
mado en el  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  estable, formado por encima de 1.150°C.

15 Para la realización de la invención y para -  
obtener buenas propiedades aceptadoras de color interesan muy decisiva-  
mente de estas formas de transición, que son resumidas por lo gene-  
ral bajo la expresión  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . No obstante, en el sentido cristalo-  
lográfico no son uniformes, sino que en el caso de estas formas de -  
20 transición, según la velocidad y la temperatura, a la que han sido des-  
hidratadas, existe una mezcla de diferentes modificaciones cristalo-  
gráficas, tales como oxidohidróxido de aluminio -  $\text{AlO}(\text{OH})$  - en -  
forma de bohemita,  $\gamma'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en sentido estricto,  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y - -  
25  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Puesto que no se trata decisivamente de una ordenación rigu-  
rosamente cristalográfica, y está no ha sido aún aclarada totalmente,  
por lo que no es adecuada para una definición, en lo sucesivo se en-  
tenden por  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  las formas de transición antes descritas, --  
que se forman en la deshidratación en el intervalo de temperaturas en-  
tre 300 y 1000° C. Para una caracterización mas detallada dentro -  
30 de este intervalo sirve la pérdida por calcinación. Muestras con una -

1 pérdida por calcinación relativamente grande, de por ejemplo 20 %, tie-  
nen aún una proporción predominante de oxidohidróxido de aluminio en -  
forma de bohemita, y una proporción menor de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el sentido es-  
trictamente cristalográfico. En el caso de muestras con la pérdida por  
5 calcinación relativamente baja de 4 % en peso, que en el sentido de la  
invención son sobresalientemente adecuadas, se presenta ya predominan-  
tamente la modificación  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el sentido estrictamente crista-  
lográfico.

10 Como inadecuados para la invención y fuera de  
la anterior definición de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  están los trihidróxidos de alumi-  
nio que tienen una pérdida por calcinación de aproximadamente 35 por -  
ciento en peso; y el  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que, salvo trazas de agua fijadas por  
adsorción, ya no presenta ningún tipo de pérdidas por calcinación, que  
15 cristalográficamente se diferencia de un modo inequívoco, y que repre-  
senta la forma estable del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En el caso del  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se trata,  
como ya se ha dicho, de la forma estable, y por consiguiente también -  
más habitual, del óxido de aluminio, en la que siempre se piensa cuando  
se habla del óxido de aluminio en forma muy general. El hecho de que la  
20 mención ocasional de óxido de aluminio no ha encontrado acceso en la  
técnica, en la enumeración ilustrativa de posibles aceptadores de color,  
está basado en que la forma habitual del óxido de aluminio no tiene nin-  
guna propiedad aceptadora de color, o al menos la tiene tan mala, que  
no puede competir de ningún modo con las arcillas activas habituales.

25 Asimismo, no cae bajo el concepto conjunto  
 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  la forma de oxidohidróxido de aluminio diasporita, que ya a tem-  
peraturas de 400 a 600° se transforma en la modificación  $\alpha$  estable.  
Por consiguiente, cuando en lo sucesivo se habla de oxidohidróxido de -  
aluminio se entiende siempre como tal la forma bohemita.

30 Es preferido un  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se obtiene a par-  
tir de trihidróxido de aluminio o de oxidohidróxido de aluminio por cal-

1 cinación, de preferencia a un intervalo de temperaturas entre 500 y -  
750°C. Es óptimamente adecuado un trihidróxido de aluminio u oxidohidró-  
xido de aluminio deshidratado a temperaturas de 600 - 710°C. Un trihidró-  
xido de aluminio u oxidohidróxido de aluminio transformado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
5 a estas temperaturas tiene, en el caso de una pérdida por calcinación -  
de aproximadamente 4 a 10 por ciento, propiedades reológicas óptimas.  
La capacidad de revelado de color no se mejora esencialmente por una des-  
hidratación adicional. De preferencia, este  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene un tamaño -  
medio de granos de 0,2-0,8  $\mu$ m, siendo la proporción de granos superio-  
10 res a 0,8  $\mu$ m convenientemente menor de 10 %. La superficie según BET  
(método de Brunauer, Emmett y Teller) es ventajosamente superior a 100  
m<sup>2</sup>/g, y convenientemente es de 140 m<sup>2</sup>/g.

Al  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado como aceptador de color  
según la invención, se le pueden añadir en otra forma de realización con-  
15 veniente de la invención, 10 -40% en peso de trihidróxido de aluminio o  
de oxidohidróxido de aluminio, tal como por ejemplo de hidrargilita o -  
de bohemita. Por medio de esta medida se logra un abaratamiento del pro-  
ducto, sin que se reduzcan esencialmente los valores de contraste alcan-  
zados por el  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, en cooperación con los aditivos de con-  
20 puestos metálicos descritos más abajo se puede aumentar la estabilidad  
frente a la luz. Cuando en la descripción posterior se mencionan conjun-  
tamente y se utilizan  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trihidróxido de aluminio y oxidohidró-  
xido de aluminio, esto significa no obstante siempre que la proporción  
de trihidróxido de aluminio y de oxidohidróxido de aluminio puede ser -  
25 como máximo de 40 % en peso, aunque esto no se mencione expresamente en  
cada caso. Por consiguiente, el trihidróxido de aluminio y el oxidohidró-  
xido de aluminio sirven únicamente para extender del  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado  
según la invención, y no tienen por sí solos ninguna propiedad aceptado-  
ra de color suficiente.

30

El aceptor de color  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser utili

1 zado como aceptador de color, de un modo ventajoso, conjuntamente con  
otros pigmentos adecuados como aceptadores de color. Ya a partir de --  
10 % en peso de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , referido al contenido total de pigmentos en  
5 los aceptadores de color, resulta una clara mejora de las propiedades  
aceptadoras de color, en especial respecto al revelado primario del --  
colorante que se forma. En el caso de empleo conjunto de otros acepta-  
dores de color, la proporción de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es preferentemente de por -  
lo menos 1/3 referido al pigmento total, pero convenientemente es in-  
cluso mayor de 50 % en peso.

10 Como otros aceptadores de color, además del  
 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizado según la invención, entran en consideración en es-  
pecial las arcillas activas ácidas habituales, tales como arcilla Sil-  
ton (una arcilla japonesa ácida especial), atapulgita y montmorillonita,  
15 que en cantidades de 10-90 % en peso, de preferencia de 20-50 % en  
peso, referido al pigmento total, mejoran adicionalmente la estabilidad  
a la luz frente al  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro como aceptador de color, de modo que  
por la combinación de ambos aceptadores de color se empareja un buen re-  
velado primario de color con una mayor resistencia al envejecimiento  
y mayor resistencia a la luz.

20 Las propiedades del material de registro se-  
gún la invención, en especial respecto a su estabilidad a la luz y a  
su capacidad de revelado de color, se pueden elevar esencialmente aún  
más si a los aceptadores de color se les agrega adicionalmente óxido  
de zinc y/o hidróxido de zinc y/o sales básicas de zinc. Los compues-  
25 tos básicos de zinc se utilizan en cantidades de 2 a 50 % en peso, --  
calculado como óxido de zinc y referido al contenido total de pigmen-  
tos. El óptimo de la mejora de propiedades por medio de esta medida --  
se logra con aproximadamente 10 % en peso de la porción de óxido de --  
zinc. Por el empleo conjunto de los compuestos básicos de zinc se me-  
30 jora en especial adicionalmente la estabilidad al envejecimiento del

1 material de registro, en especial también respecto a la aptitud para -  
volver a escribir sobre él, por consiguiente a la utilización después  
de un tiempo de almacenamiento prolongado. Una forma de realización de  
los aceptadores de color en el sentido de la invención, especialmente  
5 favorable en cuanto al costo, con propiedades de estabilidad sorpren-  
dentemente mejoradas adicionalmente, se logra si, antes de la adición  
de los compuestos de zinc, se agrega un trihidróxido de aluminio, de -  
preferencia hidrargilita.

Es especialmente ventajoso agregar los compues-  
10 tos básicos de zinc, en forma muy finamente dividida, a los demás pig-  
mentos aceptadores de color, o precipitarlos sobre éstos. Esto se rea-  
liza de modo especialmente ventajoso añadiendo a la suspensión de los  
aceptadores de color a base de óxido de aluminio  $\gamma$  o trihidróxido de  
aluminio y oxidohidróxido de aluminio, sólo o conjuntamente con arcil-  
15 llas, una solución de sal de zinc, y precipitando los compuestos bási-  
cos de zinc en distribución extraordinariamente fina sobre estos pigmen-  
tos, por adición de bases. El orden de sucesión de las adiciones de -  
las soluciones de sales de zinc y de bases puede ser también el inver-  
so.

20 Para aumentar aún más la estabilidad a la luz  
del día, lo que es especialmente importante para que los correspondien-  
tes calcos o reproducciones no empalidezcan con el tiempo al estar ex-  
puestos a la luz, se ha establecido como muy ventajoso que los acepta-  
dores de color contengan adicionalmente 0,1 a 10 % en peso, referido -  
25 al pigmento total, de aceptadores de color, de compuestos de metales -  
que actúan como oxidantes. Para ello entran en consideración en especial  
compuestos de cobre y de los metales de transición, sobre todo de hie-  
rro, cromo, cobalto, manganeso y níquel. Muy especialmente adecuados -  
son compuestos de cobre, que frente a los metales anteriormente mencio-  
30 nados tienen la ventaja de que su coloración propia es esencialmente -

1 menor. La proporción preferida de tales compuestos de cobre en el contenido total de aceptadores de color es de 0,1 a 3 % en peso, calculado como óxido de cobre.

5 Como ya se ha expuesto anteriormente, los múltiples requisitos que son establecidos para tal material de registro se satisfacen del modo mejor por medio de una composición del aceptador de color que, junto al  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  según la invención, contiene además un cierto porcentaje de arcilla activa, trihidróxido de aluminio u oxidohidróxido de aluminio, de compuestos básicos de zinc, así como de

10 compuestos metálicos activos como oxidantes. Una composición especialmente ventajosa de los aceptadores de color consiste en

50 - 75 % en peso de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , eventualmente con proporciones de trihidróxido de aluminio y de oxidohidróxido de aluminio

20 - 45 % en peso de arcilla activa

15 5 - 30 % en peso de compuestos básicos de zinc, calculado como óxido de zinc

0,1 - 3 % en peso de compuestos de cobre, calculado como óxido de cobre divalente

20 referido al contenido total de pigmentos, complementándose naturalmente todos los valores siempre a 100.

La estructura habitual de los materiales de registro conocidos anteriormente consiste en que los aceptadores de color son aplicados sobre la superficie de un material de soporte. Hay ya intentos de hacer al soporte reactivo frente al color como tal soporte,

25

El  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  como aceptador de color en el sentido de esta invención ofrece ahora, en otra forma de realización especialmente ventajosa de la invención, una posibilidad preferente de hacer reactivo de por sí a un papel, por medio de la adición al material fibroso.

30

1 En este caso resulta, sorprendentemente, que  
la retención del  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  finamente dividido de manera extremada en el  
material fibroso es extraordinariamente elevada. Además de ello, se  
ha mostrado, sin que ya se hayan explicado en particular las relacio-  
5 nes mútuas, que la fijación del  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es muy buena, y que a pesar  
de la finura de partículas no se forma ninguna tendencia especial al  
desprendimiento de polvo.

Naturalmente, los demás aceptadores de color  
adicionales antes mencionados, combinados con el  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pueden ser  
10 añadidos al material de papel como materiales de carga. Únicamente los  
compuestos metálicos son aplicados, como se describe posteriormente, -  
de preferencia con una aplicación superficial, tal como por ejemplo con  
una preparación para prensa de encolado.

Otra posibilidad preferida para la incorpora-  
15 ción de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  como aceptador de color consiste en que es aplicado  
sobre un material de soporte, en especial un papel, como recubrimiento,  
preferentemente en forma de una capa de masa de satinado que contiene  
aglutinantes y pigmentos - convenientemente en unión con los otros acep-  
tadores de color adicionales anteriormente mencionados. En este caso,  
20 una ventaja muy especial del  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  consiste en que las propiedades  
reológicas de las capas de masas de satinado preparadas a partir de él  
son esencialmente más favorables que las de minerales arcillosos áci-  
dos, que actúan como adsorbentes, por lo que es posible utilizar capas  
de masas de satinado con un contenido de pigmento esencialmente mayor,  
25 y a pesar de ello depositarlas irreprochablemente con los dispositivos  
extendedores o satinadores habituales de la industria del papel, tales  
como instalaciones de satinado con rascadores o cepillos neumáticos.

Un procedimiento muy especialmente favorable  
para la preparación de una masa de recubrimiento para el material de --  
30 registro según la invención consiste en que se transforman sales de --

1 zinc con amoníaco en un complejo zinc-amina, y en esta forma son añadi-  
das a los aceptadores de color a base de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  o trihidróxido de  
aluminio y oxidohidróxido de aluminio, sólo o conjuntamente con arci-  
llas. Por medio de éste artificio se puede mejorar muy ventajosamente  
5 la reología de las masas de recubrimiento, y es posible obtener una ma-  
sa de recubrimiento que, a pesar de un elevado contenido de sustancias  
sólidas, es poco viscosa, por lo que puede ser aplicada muy bien sobre  
el papel de soporte incluso con la prensa de encolado o con otras ins-  
talaciones habituales de satinado. A esto corresponde una importancia  
10 muy especial en el caso de la utilización de dispersiones de materiales  
sintéticos como aglutinante, cuya reología es extraordinariamente mala  
en el caso de la utilización de sales de zinc, porque éstas pueden pro-  
vocar la coagulación de los látices de material sintético, y con ello -  
se empeora la reología de un modo que hace difícil la utilización de -  
15 dispersiones de materiales sintéticos. De este modo, se puede mantener  
relativamente baja la proporción de aglutinante. Esta es de aproximada-  
mente 10 a 25 % en peso, referido a la sustancia seca de la masa total  
de satinado. Por el empleo conjunto preferido de agentes auxiliares de  
dispersión, tales como sales de poli(ácidos carboxílicos) y/o urea, se  
20 puede desplazar ventajosamente aún más hacia el límite inferior la pro-  
porción de aglutinante.

Un procedimiento especialmente conveniente -  
consiste en que los agentes auxiliares de dispersión son añadidos al  
25  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  o a trihidróxido de aluminio y oxidohidróxido de aluminio  
antes de la adición de las arcillas. De este modo se impide que las ar-  
cillas, que contribuyen considerablemente de por sí a una elevación de  
la viscosidad, puedan desarrollar estas propiedades negativas para este  
sector de utilización.

Respecto a la estructura y al modo de actua-  
30 ción del material de registro según la invención, con propiedades acep-

1 tadoras de color, son posible las estructuraciones más diversas, de las que a continuación son mencionadas las más importantes.

5 En el caso más sencillo, el material de registro no tiene ninguna otra función que la de servir como hoja receptora en sistemas de reproducción y de calco, por ejemplo como hoja final en juegos de formularios de calco. En este caso se trata por consiguiente de la forma más sencilla de un papel receptor, que no tiene por sí mismo ningún tipo de propiedades donadoras. Para llegar a un revelado de color en cooperación con precursores de la formación de color, este papel meramente receptor se utiliza, por ejemplo, conjuntamente con un papel donador, que al dorso contiene una capa donadora con los correspondientes precursores de la formación de color, por ejemplo en forma de una capa de precursores de la formación de color encapsulados. No obstante, los precursores de la formación de color pueden estar contenidos por ejemplo también en una masa fundida a base de ceras, pueden estar contenidos en una espuma de material sintético distribuidos en ésta conjuntamente con un disolvente. Otra finalidad de utilización como papel meramente receptor en la forma más sencilla de estructuración consiste en la cooperación con un papel carbón bruto de un solo uso, provisto al dorso con una capa de un precursor de la formación de color incoloro aplicada sobre él, o como papel de transferencia de impresión para el procedimiento de reproducción hectográfica con precursores de la formación de color incoloros.

15 20 25 30 Un sector de utilización aún más amplio lo encuentra el material de registro como la llamada hoja central intermedia para juegos de formularios de calco para la obtención de una multiplicidad de copias. Como tal hoja intermedia, contiene en el dorso una capa que contiene los precursores de la formación de color, ya sea de modo conocido en forma de precursores de la formación de color encapsulados ya sea en la forma conveniente ya anteriormente descrita, en la que los

1   precursores de la formación de color están contenidos en una capa de -  
cera o de material sintético . Con aplicación de presión, los precur-  
sores de la formación de color son transferidos luego al material de --  
registro siguiente, constituido de manera enteramente correspondiente,  
5   o también a un material de registro correspondiente que actúa como ho-  
ja final. La parte anterior de tal hoja intermedia contiene entonces  
el  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactivo frente al color y las otras sustancias eventua-  
les reactivas frente al color, y actúa por consiguiente como papel re-  
ceptor en el sentido de la invención. El material de registro en el --  
10   sentido de la invención se puede estructurar también ventajosamente en  
el sentido de que tanto el precursor de la formación del color como el  
aceptador de color según la invención, es decir, el  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cooperan,  
convenientemente en unión con otros pigmentos con propiedades recepto-  
ras, tales como arcillas ácidas, en una sola hoja de papel, y así pro-  
15   porcionan la reproducción inmediatamente en esta misma hoja. En este -  
caso, el papel de soporte es provisto primero con la capa que contiene  
los precursores de la formación del color, de nuevo preferentemente en  
forma encapsulada. Sobre ésta se aplica después la masa de recubrimien-  
to a base de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y eventualmente de otras sustancias reactivas --  
20   frente al color.

Los ejemplos enumerados a continuación ilus-  
tran la invención y proporcionan otras formas de estructuración ventaja-  
sas, sin limitar a aquélla a los ejemplos de realización.

25   Una evaluación de los ejemplos expuestos pue-  
de ser realizada por los ensayos siguientes:

1º. Modificación del contraste entre la ima-  
gen escrita y el papel, por iluminación.

2º. Modificación del contraste entre la imagen  
escrita y el papel, por envejecimiento --  
30   término.

3º. Capacidad del receptor para recibir escritura después de un envejecimiento térmico.

Acerca de 1 y 2:

Una muestra de ensayo se escribe, por ejemplo, como segunda copia en un juego de formularios normalizados, con la x minúscula de una máquina de escribir, en toda su superficie. A continuación se ilumina con luz del día o con luz artificial, o se envejece a 70° C y 75 % de humedad relativa. Por la medición de la blancura, realizada antes y después de la iluminación o del envejecimiento, se puede calcular la modificación del contraste por la fórmula siguiente:

$$\frac{(W_u - W_b) \cdot 100}{W_u} = K (\%)$$

$W_u$  = blancura de la muestra de ensayo no escrita

$W_b$  = blancura de la muestra de ensayo escrita

$K$  = contraste de la muestra de ensayo escrita, en %.

Los resultados de los ensayos de los ejemplos 1 - 10 están expuestos en forma de diagramas. En dichos diagramas, "d" significa "días", las curvas sin número significan "normal", "PC" significa "pérdida por calcinación".

Los diagramas adjuntos muestran:

Diagrama 1) La influencia de la luz del día sobre el contraste entre - la imagen escrita y el papel receptor, para los ejemplos 1 - 6;

Diagrama 2) La influencia de la luz del día sobre el contraste entre - la imagen escrita y el papel receptor, para las formas preferidas de realización de los ejemplos 11 - 14;

Diagrama 3) La influencia de la luz artificial sobre el contraste entre la imagen escrita y el papel receptor, para las formas preferidas de realización de los ejemplos 11 - 14;

Diagrama 4) La influencia de un envejecimiento térmico a 70° C y 75 %

- 1 de humedad relativa sobre el contraste entre la imagen escrita y el papel receptor, para las formas preferidas de realización de los ejemplos 11 - 14;
- 5 Diagrama 5) La influencia del envejecimiento térmico sobre la capacidad del receptor para recibir escritura, en el caso de los ejemplos 11 - 14.
- 10 Diagrama 6) La influencia de luz artificial sobre el contraste entre la imagen escrita y el papel receptor para las formas de realización preferidas de los ejemplos 13 y 14 y un ejemplo correspondiente, no descrito de forma detallada, con una pérdida por calcinación de 9% en peso.
- 15 Diagrama 7) La influencia de luz artificial sobre el contraste entre la imagen escrita y el papel receptor para las formas de realización preferidas de los ejemplos 16 y 17 y un ejemplo correspondiente, no descrito de forma detallada, con una pérdida por calcinación de 9% en peso.
- 20 Diagrama 8) La influencia de un envejecimiento térmico a 70°C y 75 % de humedad relativa sobre el contraste entre la imagen escrita y el papel receptor para las formas de realización preferidas de los ejemplos 13 y 14 y un ejemplo correspondiente, no descrito de forma detallada, con una pérdida por calcinación de 9% en peso.
- 25 Diagrama 9) La influencia de un envejecimiento térmico a 70°C y 75% de humedad relativa sobre el contraste entre la imagen escrita y el papel receptor para las formas de realización preferidas de los ejemplos 16 y 17 y un ejemplo correspondiente, no descrito de forma detallada, con una pérdida por calcinación de 9% en peso.
- 30 Diagrama 10) La influencia del envejecimiento térmico sobre la capacidad del receptor para recibir escritura en los ejemplos 13

1 y 14 y un ejemplo no descrito de forma detallada con una pérdida por calcinación de 9% en peso.

5 Diagrama 11) La influencia sobre la capacidad del receptor para recibir escritura en los ejemplos 16 y 17 y un ejemplo no descrito de forma detallada, con una pérdida por calcinación de 9% en peso.

Para la capa donadora del papel utilizado en los juegos de formularios normalizados anteriormente descritos, se utilizó la receta siguiente:

10 100 partes en peso de microcápsulas  
 40 " " " " polvo de celulosa  
 30 " " " " almidón degradado por oxidación.

15 La pintura de satinado tenía un contenido de sustancia sólida de 15 %. El espesor de aplicación era de 4 g de cápsulas por m<sup>2</sup>. Las microcápsulas contienen los precursores de colorante lactona de violeta cristal y azul de N-benzofl-leucometileno, en una proporción de 3 : 1. La concentración de los precursores de colorante en el disolvente contenido en las cápsulas era de 6 %.

20 Los ejemplos 1 a 6 muestran el efecto del  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una pérdida por calcinación de 10 %, como aceptador de color, así como las mejoras que se logran por medio de la adición de compuestos de cobre y de zinc, según la invención.

Ejemplo 1:

25 El papel bruto para satinado descrito a continuación sirve también en los ejemplos 2 - 10 como soporte del recubrimiento.

30 Un papel bruto para satinado de 45 g/m<sup>2</sup>, que consta de 40 % de celulosa al sulfato, blanqueada, de coníferas, y 60% de celulosa blanqueada de frondosas, se recubre por la parte superior, con una máquina aplicadora de rodillos y con un cepillo neumático sub-

1 siguiente para la dosificación fina, con la receta expuesta a continuación:

106 partes en peso de agua

200 " " " "  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una pérdida por calcinación de 10 %

5 21 " " " " látex de butadieno-estireno carboxilado, al 50 %

pH = 8,5

Todos los datos se refieren a partes en húmedo.

La capa aplicada es de  $6 \text{ g/m}^2$ , en estado absolutamente seca. El papel recubierto se seca y se satina. El papel ali-  
10 sado puede ser utilizado como tal, como hoja final en un juego de formularios de calco. Para la preparación de hojas intermedias, el dorso se recubre con una pintura de satinado que contiene microcápsulas, en la que las microcápsulas contienen el precursor de la formación de color.

Una escritura y una iluminación con luz del  
15 día, como se han descrito anteriormente, muestra que la variación del contraste entre la imagen escrita y el papel se produce muy rápidamente por la influencia de la luz del día. Véase el diagrama 1.

Ejemplo 2:

Sobre un papel bruto para satinado, como el  
20 del ejemplo 1, se aplica una pintura de satinado según el ejemplo 1, - que además de la pintura de satinado del ejemplo 1 contiene 94 partes en peso de una solución al 10 por ciento de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , así como  
0,3 " " " " una sal de un poli(ácido carboxílico).

La cantidad de aplicación es de  $6 \text{ g/m}^2$ .

25 El contenido de óxido de cobre es de 3 partes por cada 100 partes de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una pérdida por calcinación de 10 %. El valor del pH de la pintura de satinado acabada es de 5,4. La curva - del diagrama 1 muestra que por la influencia de una sustancia oxidante, en este caso un compuesto de  $\text{Cu}^{++}$ , se mejora la estabilidad a la luz.

Ejemplo 3:

Se prepara una pintura de satinado que en lo esencial corresponde a la descrita en el ejemplo 2. Sin embargo, se añe de además  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  a saber en cantidad tal que resultan 2 g de ZnO - referido a 100 partes de  $\gamma-Al_2O_3$ . Por la adición de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  es ne cesaria también una adición mayor del látex de butadieno-estireno car boxilado, porque una parte del látex se coagula. La pintura de satina do tiene entonces la receta siguiente:

106 partes en peso de agua

94	"	"	"	"	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ al 10 por ciento
100	"	"	"	"	$\gamma-Al_2O_3$ con una pérdida por calcinación de 10 %
70	"	"	"	"	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ al 10 por ciento
14	"	"	"	"	agua
0,3	"	"	"	"	sal de poli(ácido carboxílico)
49	"	"	"	"	látex de butadieno-estireno carboxilado, al 50 por ciento

pH = 5,5

Un papel bruto para satinado como el del ejem plo 1 se recubre con  $6 \text{ g/m}^2$  de cantidad de aplicación.

El valor inicial del contraste de un papel - receptor así obtenido es superior al de los resultados obtenidos hasta ahora, pero disminuye asimismo marcadamente después de unos 5 días. Véa se el diagrama 1.

Ejemplo 4:

En lugar de la solución de sulfato de zinc - utilizada en el ejemplo 3, se utiliza un complejo de zinc-amina, obteni do a partir de  $ZnCl_2$  y  $NH_3$ . Como sustrato se usa el papel bruto para satinado descrito en el ejemplo 1. Se aplican  $6 \text{ g/m}^2$  de la siguiente - pintura de satinado.

200 partes en peso de agua

1	100	partes en peso de	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	con una pérdida por calcinación de 10%
	13,22	" " " "		solución al 35,7 por ciento de $(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{OH}_2$ $(\text{NH}_4\text{Cl})_2$
	0,3	" " " "		sal de poli(ácido carboxílico)
5	43,8	" " " "		látex de butadieno-estireno carboxilado, al 50 por ciento
	140	" " " "		agua

pH = 9,9

Por 100 partes de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se presentan 2 partes de  $\text{ZnO}$ .

La curva en el diagrama 1 muestra ciertamente al principio un valor más elevado que el de la curva del ejemplo 1, pero se aproxima a él con iluminación continua.

Ejemplo 5:

15

La proporción de complejo Zn-amina es aumentada respecto a la del ejemplo 4, de modo tal que la proporción de  $\text{ZnO}$ :

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sea de 10 partes sobre 100. La receta tiene la composición siguiente:

	200	partes en peso de	agua
20	100	" " " "	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ con una pérdida por calcinación de 10 %
	66,6	" " " "	solución al 35,7 por ciento de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{OH}_2$ $(\text{NH}_4\text{Cl})_2$
	0,3	" " " "	sal de poli(ácido carboxílico)
	53	" " " "	látex de butadieno-estireno carboxilado, al 50 por ciento
25	80	" " " "	agua

pH = 10

Un papel bruto para satinado como el del ejemplo 1 se recubre con  $6 \text{ g/m}^2$ .

30

1 Como lo muestra la curva del diagrama 1, la estabilidad a la luz mejora sólo escasamente.

Ejemplo 6:

5 En una pintura de satinado según el ejemplo 5 se introducen adicionalmente

26 partes en peso de una solución al 23 por ciento de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y

10 " " " " agua, de modo que resultan

1,9 " " " "  $\text{CuO}$  referido a

100 " " " "  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con una pérdida por calcinación de -  
10 %.

El valor del pH es de 9,5.

Con esta receta se recubre un papel bruto para satinado como el descrito en el ejemplo 1. Cantidad aplicada  $6 \text{ g/m}^2$ .

15 El curso de las curvas en el diagrama 1 corresponde en lo esencial al curso de las curvas de los ejemplos 2, y 3.

20 El diagrama 1 permite reconocer claramente que por el empleo de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pero especialmente por adiciones según los ejemplos 2 a 6, se forma un contraste esencialmente más elevado entre la imagen escrita y un portador de registro preparado de este modo, en comparación con la de un producto normal.

25 Las curvas de los ejemplos 2, 3 y 6 muestran además de ello que el contraste de los portadores de registro preparados según estos ejemplos, en el período especialmente importante de los primeros 7 días, está por encima del contraste del patrón, y sólo entonces alcanzan a éste.

Los siguientes ejemplos 7 a 10 muestran la mejora adicional de la estabilidad a la luz y al envejecimiento del papel receptor según la invención, por la adición de diferentes pigmentos al  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Ejemplo 7:

	312,5	partes en peso de agua
	25,45	" " " " $ZnCl_2$ , técnico
	41,35	" " " " $NH_4OH$ , concentrado
5	22,73	" " " " urea
	1,6	" " " " sal sódica de un poli(ácido carboxílico)
	27,3	" " " " hidrargilita
	40,9	" " " " $\gamma-Al_2O_3$ con una pérdida por calcinación de 10 %
10	31,8	" " " " arcilla Silton, una arcilla japonesa tratada con ácidos
	47,73	" " " " látex de butadieno-estireno carboxilado, con 50 % de contenido de sustancia sólida.

Estas partes se mezclan entre sí en una instalación de agitación. El cloruro de zinc se transforma en compuestos básicos de Zn difícilmente solubles, y de este modo se deposita en distribución finísima sobre el  $\gamma-Al_2O_3$  y la hidrargilita, sino ha sido transformado en un complejo de zinc-amina soluble en agua.

El valor del pH es de 8,9.

Con la pintura de satinado terminada se recubre un papel como el descrito en el ejemplo 1.

Al secar la pintura de satinado aplicada, en la parte seca de la máquina extendidora o satinadora, el complejo de zinc-amina, sólo estable en solución acuosa, se descompone y se deposita en una distribución extraordinariamente fina como óxido de zinc, hidróxido de zinc u oxidohidróxido de zinc, o como sal básica de zinc, sobre el  $\gamma-Al_2O_3$  o la hidrargilita.

la curva en el diagrama 2 muestra:

a) un mayor contraste entre la imagen escrita y el papel receptor que la curva de un papel receptor normal, asimismo representada en el dia-

1 grama 2;

b) una reducción menos intensa del contraste en el caso de iluminación por luz del día en un intervalo de 14 días. También una iluminación en un aparato de iluminación con lámpara de xenon muestra una mejor estabilidad a la luz frente a la de un producto normal, hasta una duración de la iluminación de 1/2 Mlxh. Véase el diagrama 3.

Los diagramas 4 y 5 muestran mejoras aún más evidentes frente a un producto normal, respecto a la estabilidad al envejecimiento de la imagen escrita y del papel receptor.

10 Ejemplo 8:

Se prepara una pintura de satinado en la que, sin embargo, al contrario que en el ejemplo 7, no se utiliza nada de hidrargilita, sino que los pigmentos consisten sólo en  $\gamma$ -óxido de aluminio y arcilla Silton. En este caso, la proporción de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue aumentada en la proporción de la hidrargilita del ejemplo 7. La pintura de satinado tiene la composición siguiente:

	390	partes en peso de agua			
	41,36	"	"	"	" $\text{NH}_4\text{OH}$ , concentrado
	22,73	"	"	"	" urea
20	36,36	"	"	"	" cloruro de zinc técnico
	1,59	"	"	"	" sal sódica de un poli(ácido carboxílico)
	68,18	"	"	"	" $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ con una pérdida por calcinación de 10 %
	31,82	"	"	"	" arcilla Silton
25	47,73	"	"	"	" látex de butadieno-estireno carboxilado, al 50 por ciento.

El valor del pH es de 7,8;

Con esta pintura de satinado se recubre un papel bruto como el descrito en el ejemplo 1, con 6 g/m<sup>2</sup>.

30

Las curvas en los diagramas 2 a 5 muestran que

1 los resultados obtenidos con ello mejoran sólo de modo no esencial o —  
son ligeramente peores que los obtenidos en el ejemplo 7.

Ejemplo 9:

5 En lugar de la arcilla Siltón utilizada en —  
los ejemplos 7 y 8, se utiliza una montmorillonita ácida, disgregada,  
que contiene hierro.

135 partes en peso de agua

16,74 " " " "  $ZnCl_2$

47,4 " " " "  $NH_4OH$  concentrado

10 66,6 " " " "  $\gamma-Al_2O_3$  con una pérdida por calcinación de  
10 %

43,4 " " " " montmorillonita ácida, disgregada, que contie-  
ne hierro, con un contenido de  $Fe_2O_3$  de 3,4 %  
en peso

15 0,6 " " " " sal sódica de un poli(ácido carboxílico)

200, " " " " agua

42,4 " " " " látex de butadieno-estireno carboxilado, al —  
50 por ciento.

El valor del pH es de 9.

20 El compuesto de hierro actúa como oxidante y  
se encarga de la función de los compuestos de cobre mencionados en los  
ejemplos 2, 3 y 6.

25 Los diagramas 2 - 5 muestran una clara mejora  
frente a un papel receptor normal, así como frente a los materiales co-  
rrespondientes preparados en los ejemplos 7 y 8.

Ejemplo 10:

30 Una forma de realización especialmente venta-  
josa del material de registro según la invención contiene, además de los  
componentes expuestos en el ejemplo 9, una adición de urea. Con esta —  
receta se puede reducir considerablemente la cantidad de aglutinante —

1 por carga. Junto a las mejoras en comparación con los ejemplos 7 y 8, que se pueden deducir de los diagramas 2 - 5, se alcanza una reducción de costos frente al ejemplo 9.

5 La pintura de satinado tiene la composición siguiente:

519,48 partes en peso de agua

22,73 " " " " urea

36,36 " " " " cloruro de zinc, técnico

45,19 " " " "  $\text{NH}_4\text{OH}$ , concentrado

10 68,18 " " " "  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con una pérdida por calcinación de 10 %

31,82 " " " " montmorillonita ácida, disgregada, que contiene hierro

1,56 " " " " sal sódica de un poli(ácido carboxílico)

15 47,79 " " " " látex de butadieno-estireno carboxilado, al 50 por ciento.

El valor del pH es de 8,3.

Con esta pintura de satinado se recubre con  $6 \text{ g/m}^2$  un papel bruto como el descrito en el ejemplo 1.

20 De los diagramas 2 - 5 se deduce una mejora evidente frente al producto normal.

Los siguientes ejemplos 11 y 12 muestran la utilización, según la invención, del  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como aditivo a la masa para papel.

25 Ejemplo 11:

50 partes en peso de celulosa al sulfato, blanqueada, de coníferas, de 60<sup>o</sup> SR se mezclan con

50 " " " de celulosa al sulfato, blanqueada, de abedul, que está disgregada y molido a 25<sup>o</sup> SR. A esta mezcla de

30 material fibroso se le añaden, en una tina de mezclado, 10 % de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

1 con una pérdida por calcinación de 10%, y 8 % de un Attagel hinchado -  
 en una solución al 5 por ciento. Después de la dilución habitual hasta  
 una densidad de materia de 0,5 %, se prepara con ella, en una máquina  
 de papel, un papel con un peso por unidad de superficie de  $50 \text{ g/m}^2$ .

5 Ejemplo 12:

Un papel según el ejemplo 11 es tratado con  
 una preparación para prensa de encolado a base de

30 partes en peso de almidón filmógeno

50 " " " " cloruro de zinc

10 5 " " " "  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

18 " " " "  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con una pérdida por calcinación de 10 %, que se diluyó con agua hasta un contenido de sustancia sólida de 9 %.

El peso de aplicación de esta preparación es de  $1,25 \text{ g/m}^2$  y cara.

15 En los diagramas 1 y 2 - 5 se dibujaron como comparación los valores de un papel receptor normal. La pintura de satinado de este producto normal tenía la composición siguiente:

2800 partes en peso de agua

370 " " " " silicato sódico acuoso al 34 por ciento

20 88 " " " " Attagel (arcilla coloidal hidratada)

1060 " " " " arcilla japonesa ácida

450 " " " " látex de butadieno-estireno carboxilado, al 50 por ciento.

Se ajusta un valor del pH de 9,6.

25 A esta mezcla se añaden 18 partes en peso de una lejía de sosa al 33 %, resultando un valor del pH de 10,4.

Al contrario que los ejemplos considerados hasta ahora, que trabajaban todos con muestras de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con una pérdida por calcinación de 10 %, los ejemplos 13 - 18 trabajan con muestras  
 30 de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con diferente pérdida por calcinación, a saber con pérdi

1 das por calcinación de 15,7 %, 4,6 % y 0,2 %, respectivamente.

En este caso, los ejemplos 13 - 15 tienen como aceptadores de color sólo el  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el complejo de zinc-amina, los ejemplos 16 - 18 tienen además arcilla ácida, disgregada que contiene montmorillonita.

5 Ejemplo 13:

Sobre un papel bruto para satinado como el - del ejemplo 1 se aplica una pintura de satinado a base de 366 partes en peso de agua

10	100	"	"	"	"	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ con una pérdida por calcinación de 15,7 %
	25	"	"	"	"	urea
	16,6	"	"	"	"	$\text{ZnCl}_2$
	27,3	"	"	"	"	solución de amoníaco al 25 por ciento
15	1,5	"	"	"	"	sal de poli(ácido carboxílico) (Polysalz CA)
	72	"	"	"	"	látex de butadieno-estireno carboxilado, al 50 por ciento

en una cantidad de 6  $\text{g}/\text{m}^2$ . La elaboración y el secado de la pintura de satinado se realizan como en el ejemplo 3. El valor del pH es de 8,9.

20 Ejemplo 14

Sobre un papel bruto para satinado como el del ejemplo 1 se aplica una pintura de satinado a base de

	366	partes en peso de agua				
25	100	"	"	"	"	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ con una pérdida por calcinación de 4,6 %
	25	"	"	"	"	urea
	16,6	"	"	"	"	$\text{ZnCl}_2$
	27,3	"	"	"	"	solución de amoníaco al 25 por ciento
	1,5	"	"	"	"	sal de poli(ácido carboxílico) (Polysalz CA)
30	72	"	"	"	"	látex de butadieno-estireno carboxilado, al 50

1 por ciento,  
en una cantidad de 6 g/m<sup>2</sup>. La elaboración y el secado de la pintura de satinado se realizan según el ejemplo 3.

El valor del pH es de 8,9.

5 Ejemplo 15

Sobre un papel bruto para satinado como el -  
del ejemplo 1 se aplica una pintura de satinado a base de

366 partes en peso de agua

100	"	"	"	"	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	con una pérdida por calcinación de -
						0,2 %
25	"	"	"	"	urea	
16,6	"	"	"	"	ZnCl <sub>2</sub>	
27,3	"	"	"	"	solución de amoníaco al 25 por ciento	
1,5	"	"	"	"	sal de poli(ácido carboxílico) (Polysalz CA)	
15 72	"	"	"	"	látex de butadieno-estireno carboxilado, al 50	
						por ciento

en una cantidad de 6 g/m<sup>2</sup>. La elaboración y el secado de la pintura -  
de satinado se realizan según el ejemplo 3.

El valor del pH es de 8,9.

20 Ejemplo 16

Sobre un papel bruto para satinado como el -  
del ejemplo 1 se aplica una pintura de satinado a base de

320 partes en peso de agua

72,4	"	"	"	"	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	con una pérdida por calcinación de
						15,7 %
27,6	"	"	"	"	una arcilla ácida disgregada, que contiene montmor-	
					rillonita	
16,6	"	"	"	"	ZnCl <sub>2</sub> técnico	
27,3	"	"	"	"	una solución de amoníaco al 25 por ciento	
30 0,9	"	"	"	"	sal de poli(ácido carboxílico) (Polysalz CA)	

1 53,2 partes en peso de látex de butadieno-estireno carboxilado, al 50 por ciento en una cantidad de 6 g/m<sup>2</sup>. La elaboración y el secado de la pintura de satinado se realizan según el ejemplo 3. El valor del pH es de 8,6.

5 Ejemplo 17

Sobre un papel bruto para satinado como el del ejemplo 1 se aplica una pintura de satinado a base de

320 partes en peso de agua

72,4 " " " "  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una pérdida por calcinación de 4,6 %

27,6 " " " " una arcilla ácida disgregada, que contiene montmorillonita

16,6 " " " " ZnCl<sub>2</sub> técnico

27,3 " " " " una solución de amoníaco al 25 por ciento

15 0,9 " " " " sal de poli(ácido carboxílico) (Polysalz CA)

53,2 " " " " látex de butadieno-estireno carboxilado, al 50 por ciento

en una cantidad de 6 g/m<sup>2</sup>. La elaboración y el secado de la pintura de satinado se realizan según el ejemplo 3. El valor del pH es de 8,6.

20 Ejemplo 18

Sobre un papel bruto para satinado como el del ejemplo 1 se aplica una pintura de satinado a base de

320 partes en peso de agua

72,4 " " " "  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una pérdida por calcinación de 0,2 %

27,6 " " " " una arcilla ácida disgregada, que contiene montmorillonita

16,6 " " " " ZnCl<sub>2</sub> técnico

27,3 " " " " una solución de amoníaco al 25 por ciento

30 0,9 " " " " sal de poli(ácido carboxílico) (Polysalz CA)

1 53,2 partes en peso de látex de butadieno-estireno carboxilado, al 50  
por ciento  
en una cantidad de 6 g/m<sup>2</sup>. La elaboración y el secado de la pintura de  
satinado se realizan según el ejemplo 3. El valor del pH es de 8,6.

5  
- REIVINDICACIONES -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención  
en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicacio-  
nes siguientes:

15 1ª.- Procedimiento para la fabricación de un  
material de registro, en especial papel de reacción cromática con pro-  
piedades aceptadoras de color, para la obtención de reproducciones y -  
calcos por el procedimiento de la reacción cromática, cuyos aceptadores  
20 de color, conjuntamente con precursores de la formación de color, ha-  
cen formar el color caracterizado, porque sobre un material de soporte  
a base de papel se aplica un recubrimiento que contiene aglutinantes y  
pigmentos, el cual recubrimiento contiene como aceptador de color - -  
25  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se ha obtenido por calcinación a temperaturas entre 300°  
y 1000° C, a partir de trihidróxido de aluminio y oxidohidróxido de alu-  
minio en forma de bohemita.

30 2ª.- Procedimiento para la fabricación de un  
material de registro, en especial papel de reacción cromática con pro-  
piedades aceptadoras de color, para la obtención de reproducciones y -  
calcos por el procedimiento de la reacción cromática, cuyos aceptadores

1 de color, conjuntamente con precursores de la formación de color, hacen formar el color, caracterizado porque al material para papel se añade de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en calidad de aceptador de color, y a partir de ello se fabrica el material de registro según la técnica de fabricación de papel usual.

5 3ª.- Procedimiento para la fabricación de un material de registro, según una de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque en calidad de aceptador de color se utiliza un  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con una pérdida por calcinación de 30 a 1 % en peso.

10 4ª.- Procedimiento para la fabricación de un material de registro según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se utiliza un aceptador de color en el que  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , asciende, al menos, a 1/10 del pigmento total.

15 5ª.- Procedimiento para la fabricación de un material de registro según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se utiliza un aceptador de color, en el que se han añadido al  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , desde 10 hasta 40 % en peso de trihidróxido de aluminio y/o oxidohidróxido de aluminio, referido al  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

20 6ª.- Procedimiento para la fabricación de un material de registro, según una de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se utiliza un aceptador de color, en el que se han añadido al  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  arcillas reactivas frente al color, en cantidades de 10 a 90 % en peso, referido al pigmento total.

25 7ª.- Procedimiento para la fabricación de un material de registro según una de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque se utilizan aceptadores de color que contienen adicionalmente compuestos de zinc básicos que, calculados como óxido de zinc, representan 2 a 50 % en peso referido al pigmento total.

30 8ª.- Procedimiento para la fabricación de un material de registro según una de las reivindicaciones 1ª a 7ª, carao-

1 terizado porque los compuestos de zinc básicos se añaden a los demás --  
pigmentos de forma finísimamente dividida o se precipitan sobre éstos.

5 9ª.- Procedimiento para la fabricación de un  
material de registro según una de las reivindicaciones 1ª a 8ª, carac-  
terizado porque se utilizan aceptadores de color que contienen adicio-  
nalmente compuestos de cobre.

10 10ª.- Procedimiento para la fabricación de -  
un material de registro según una de las reivindicaciones 1ª a 9ª, ca-  
racterizado porque se utiliza una composición aceptadora de color que,  
referida al contenido total de pigmentos, está constituida por 50 a --  
75 % en peso de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , trihidróxido de aluminio y oxidohidróxido -  
de aluminio; 20 a 45 % en peso de arcilla activa; 5 a 30 % en peso de  
compuestos de zinc básicos, calculados en forma de óxido de zinc; y 0,1  
a 3 % en peso de compuestos de cobre, calculados como óxido de cobre -  
divalente.

15 11ª.- Procedimiento para la preparación de -  
una masa de recubrimiento destinada a un material de registro, según -  
una de las reivindicaciones 1ª y 3ª a 10ª, caracterizado porque a la --  
suspensión de los pigmentos constituidos por  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , trihidróxido  
20 de aluminio y oxidohidróxido de aluminio, por sí sola o juntamente con  
arcillas activas, se añade una solución de sal de zinc y, añadiendo ba-  
ses, se hace que precipite sobre los pigmentos en forma de compuesto de  
zinc básico difícilmente soluble en forma finísimamente dividida.

25 12ª.- Procedimiento para la preparación de -  
una masa de recubrimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado -  
porque se transforman sales de zinc con amoníaco en un complejo de zinc-  
amina, y se añaden en esta forma a los pigmentos constituidos por --  
 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , trihidróxido de aluminio y oxidohidróxido de aluminio, por sí  
solo o conjuntamente con arcillas activas.

30 13ª.- Procedimiento para la preparación de -

1 una masa de recubrimiento, según las reivindicaciones 11ª y 12ª, caracterizado porque a la masa de recubrimiento se añade urea o un derivado de urea.

5 14ª.- Procedimiento para la fabricación de un material de registro, en especial papel de reacción cromática con propiedades aceptadoras de color.

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

10 Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24. FEB. 1977

P.A. Oscar de Elzobure  
Por Escrito

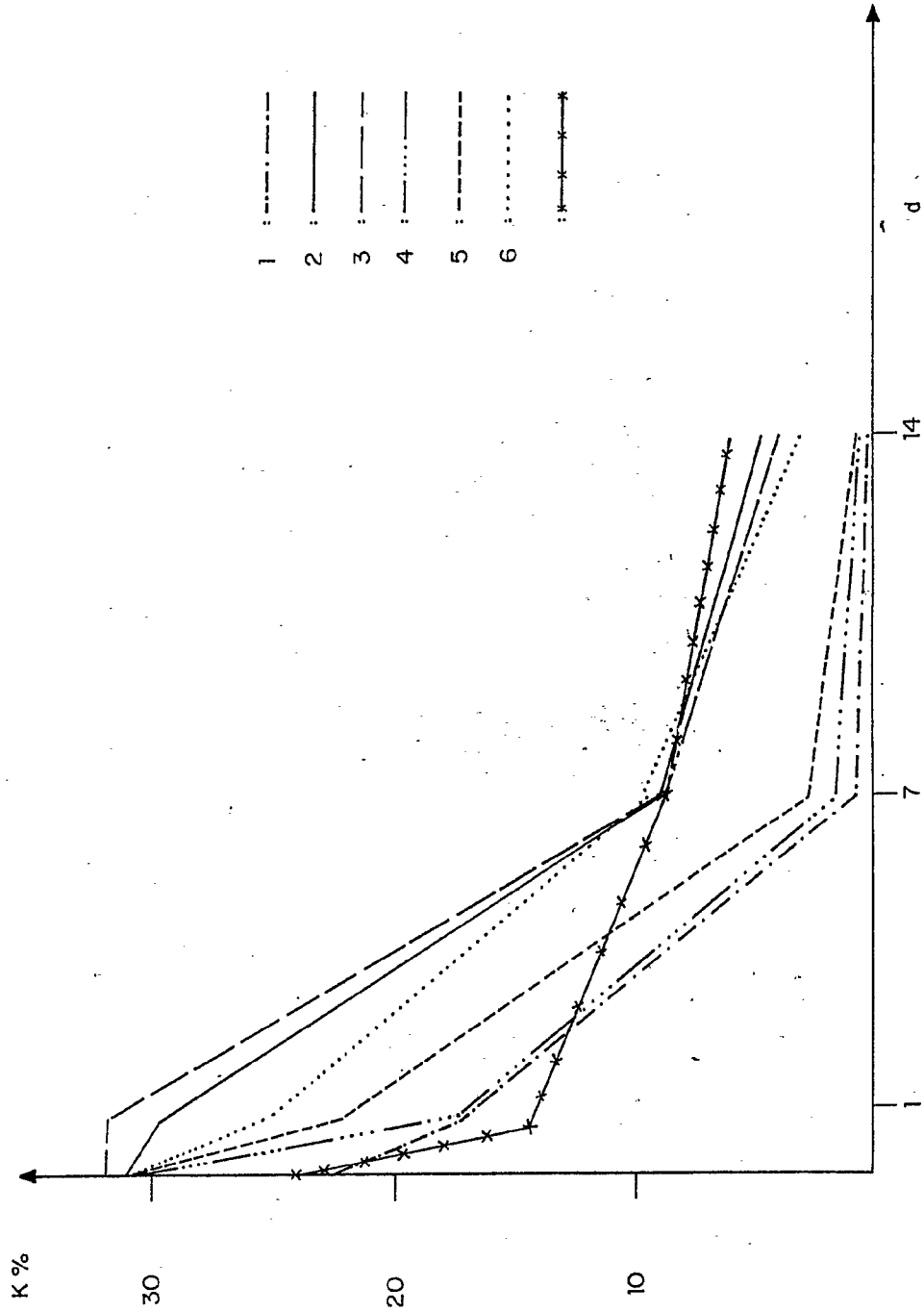
15

20

25

30

Diagram 1



- 1 : - . - . - .
- 2 : —————
- 3 : . . . . .
- 4 : - - - - -
- 5 : - - - - -
- 6 : . . . . .
- : \* \* \* \* \*

Oscar de Elzaburu  
Per Proct.

Diagram

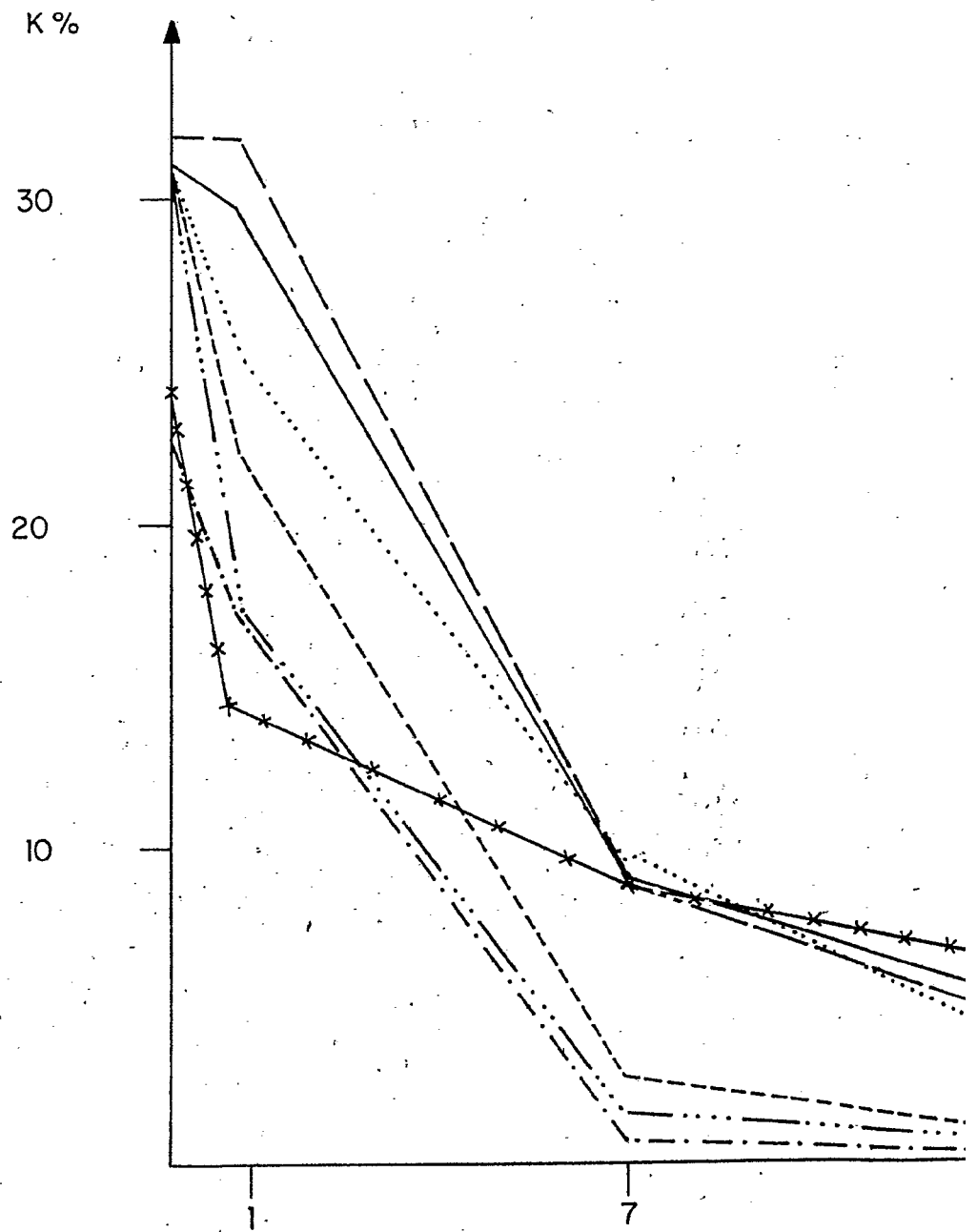
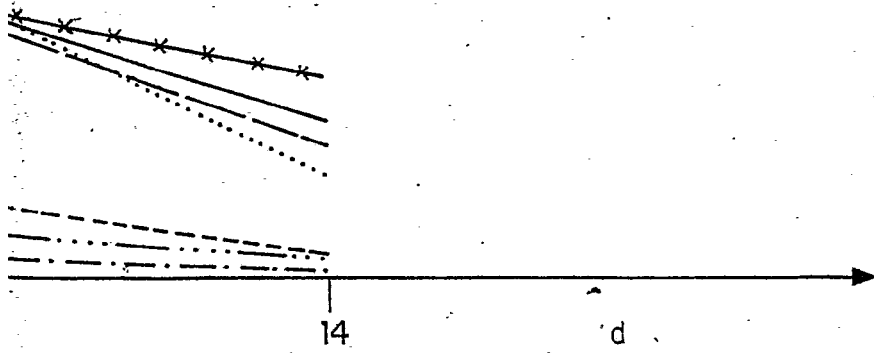


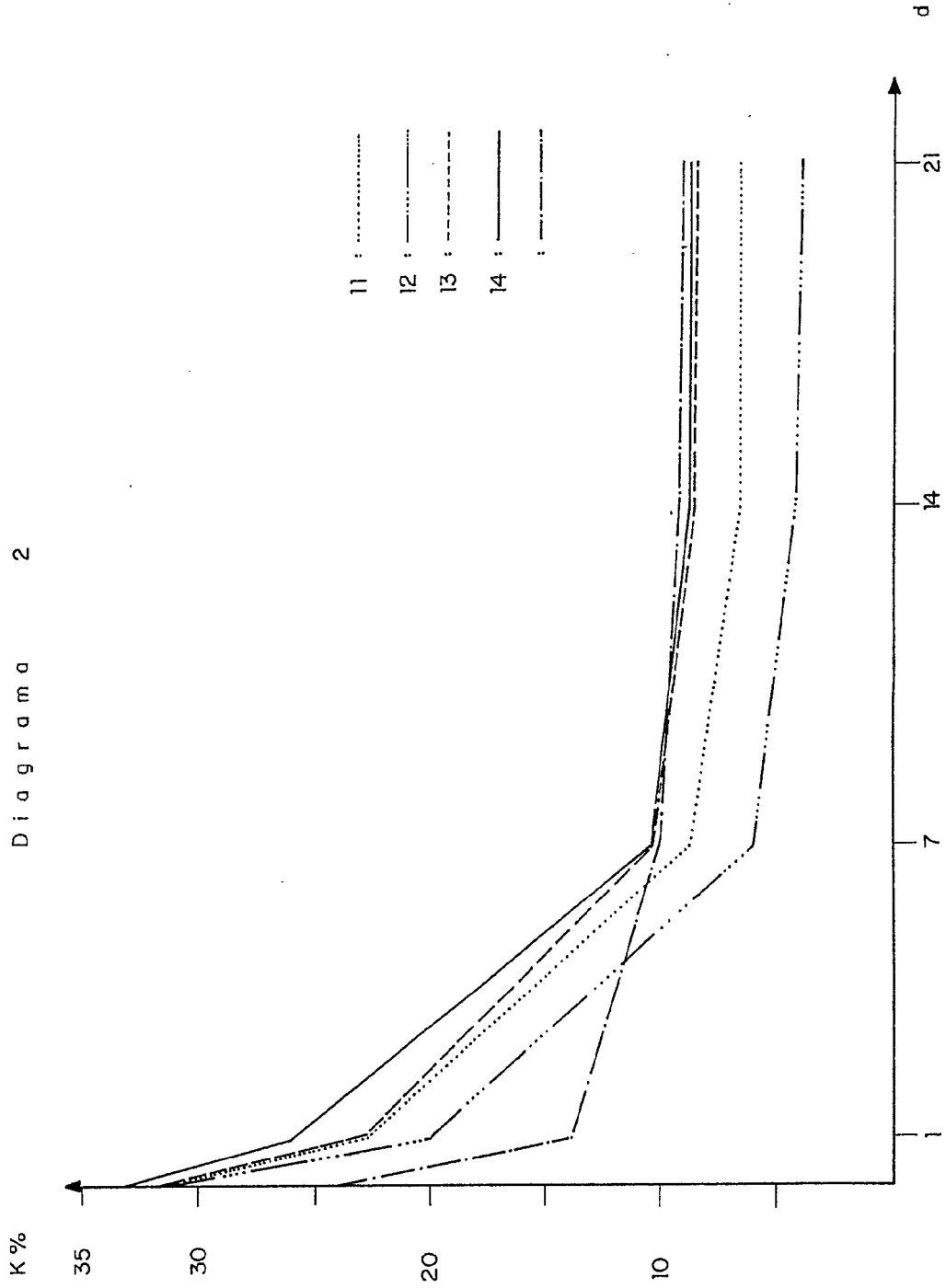
Diagrama I

- 1 : - - - - -
- 2 : \_\_\_\_\_
- 3 : - - - - -
- 4 : - . . . . -
- 5 : - - - - -
- 6 : . . . . .
- : \* \* \* \* \*



Oscar de Elizaburu  
For Pedro

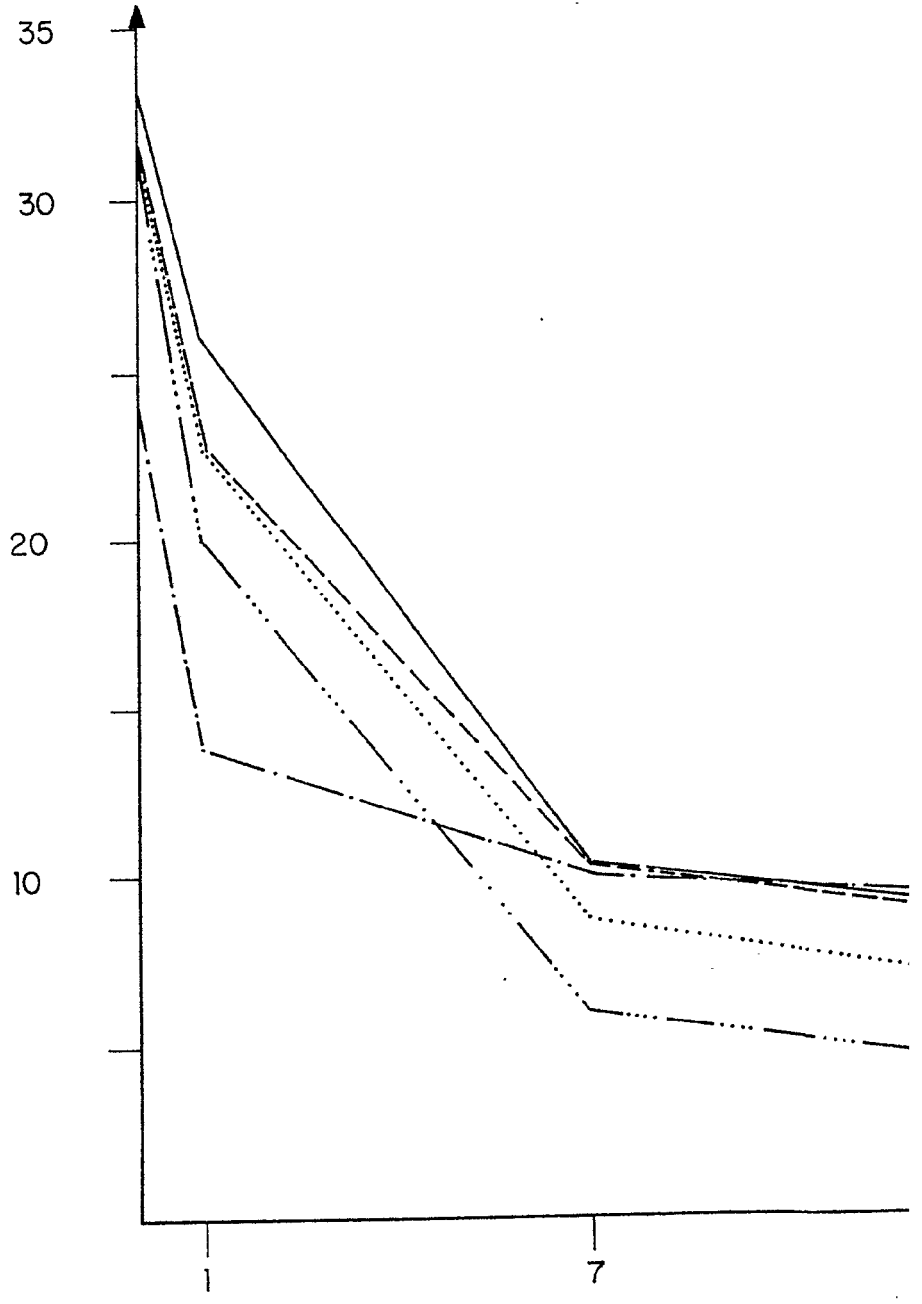
Diagramma 2



11 : .....  
12 : .....  
13 : .....  
14 : .....  
:

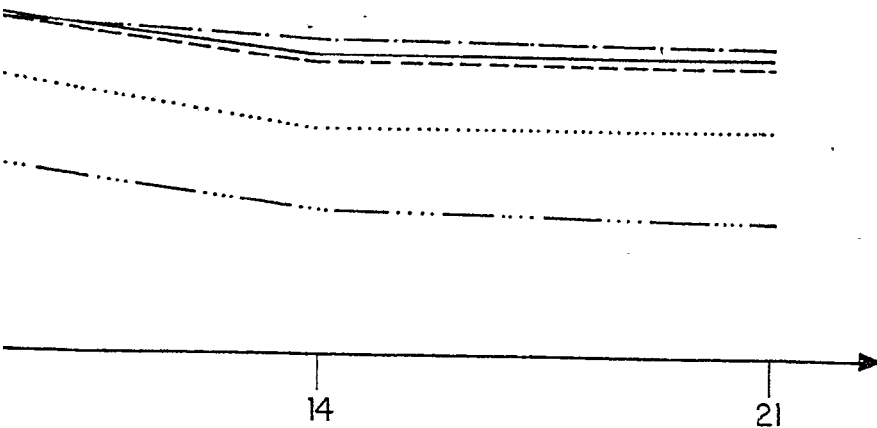
K %

Diagrama



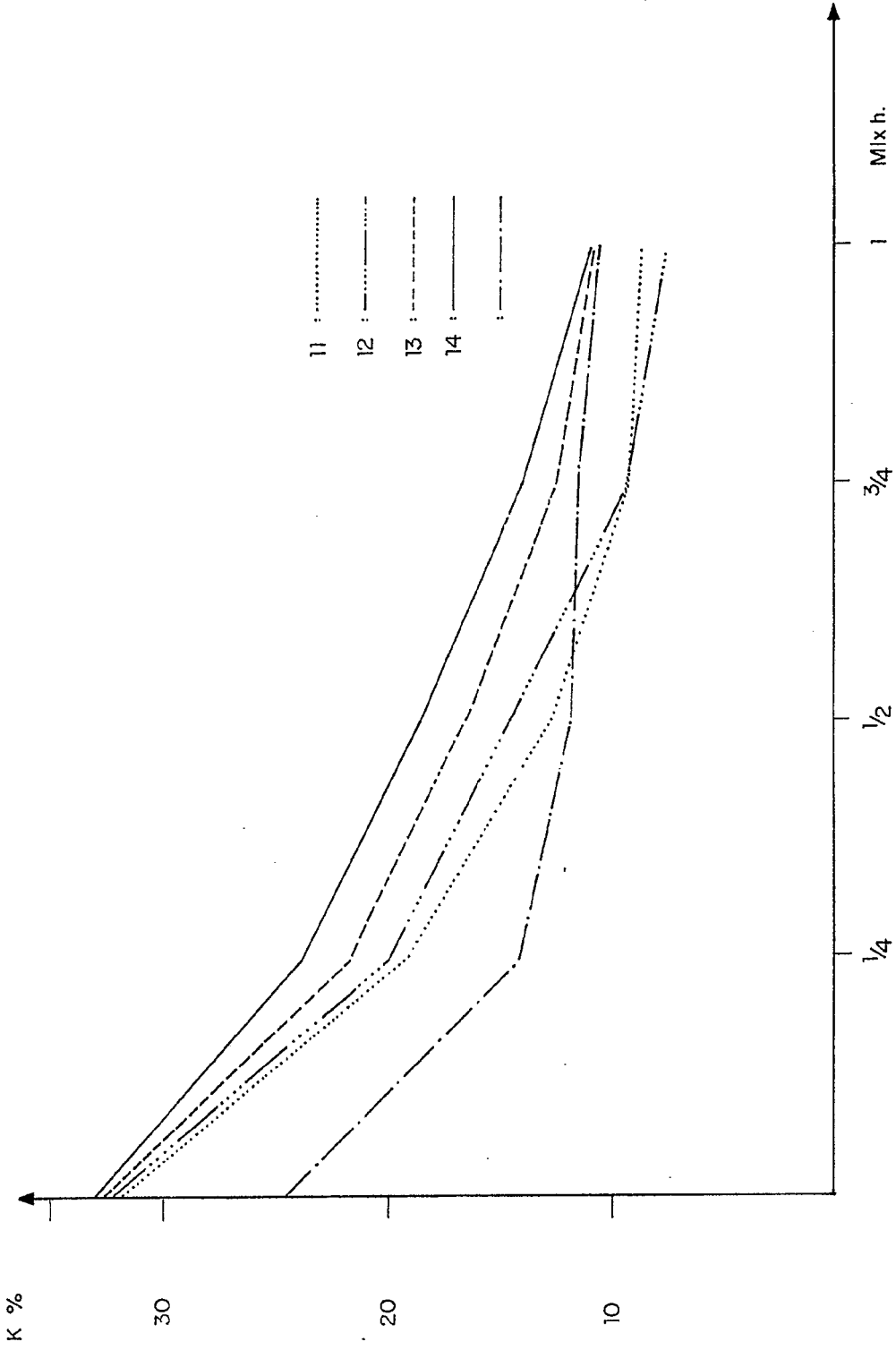
r a m a      2

11 : .....  
12 : ————  
13 : - - - -  
14 : ————  
   : ————



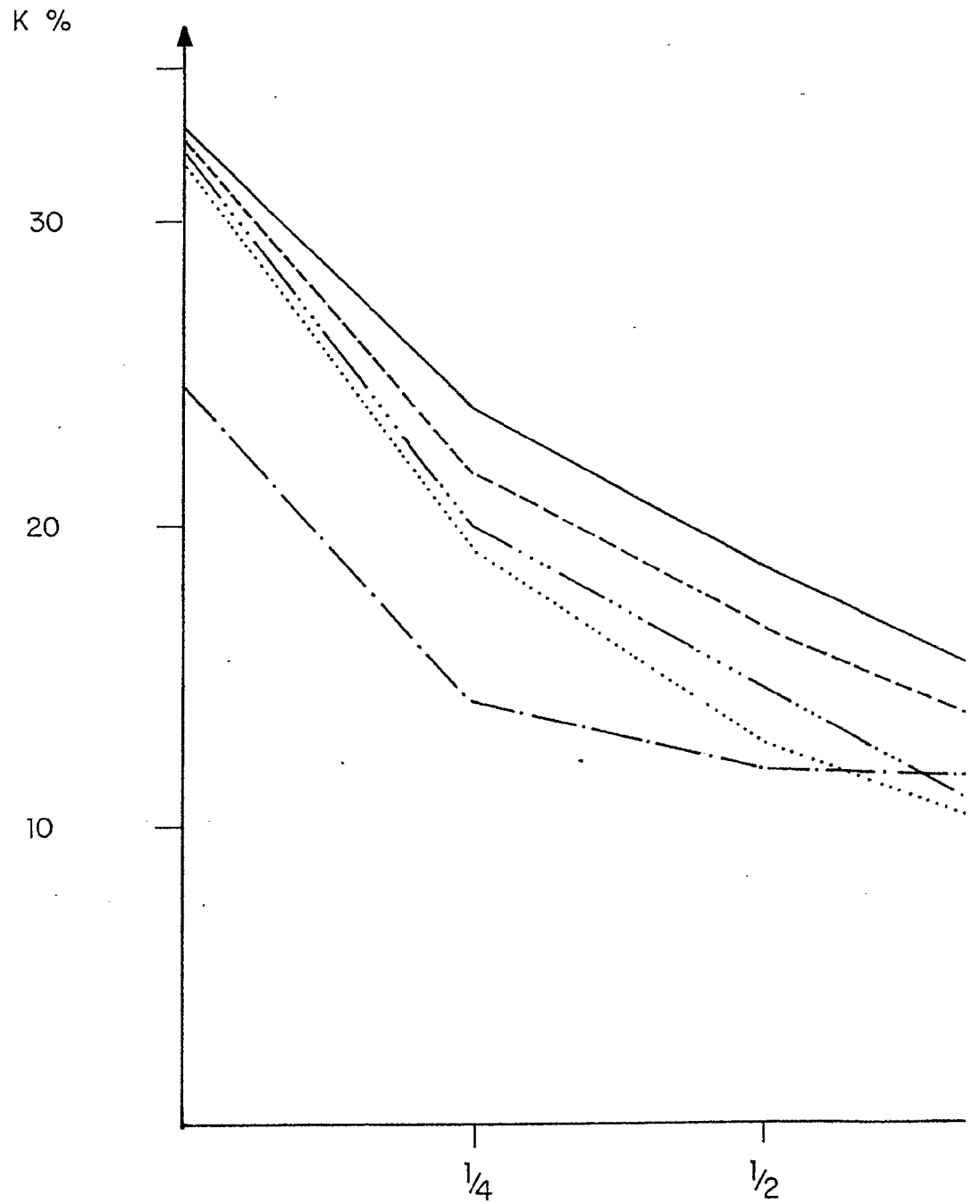
Oscar de Elizaburu  
Per. Foder. *[Signature]*

Diagrama 3



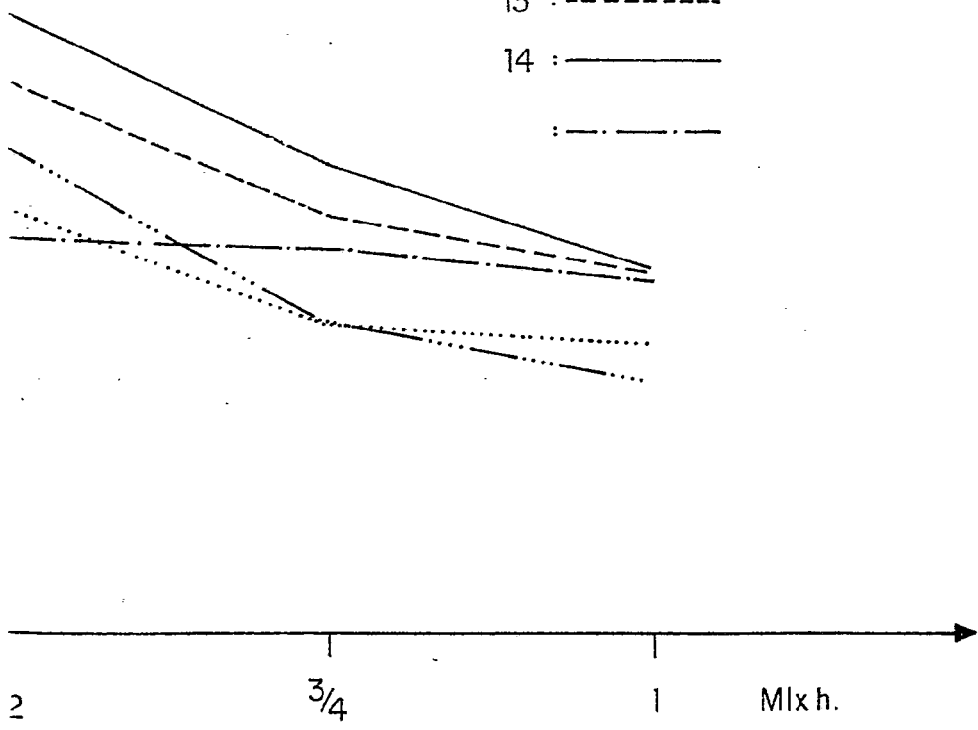
Oscar de Elizabeth  
Pol. For. Cr.

Diagrama



gr a m a      3

- 11 : ..... (dotted line)
- 12 : - - - - - (dash-dot line)
- 13 : - - - - - (dashed line)
- 14 : ——— (solid line)
- : - - - - - (dash-dot line)



Oscar de Elizabeth  
Por Poder.

Diagrama 4

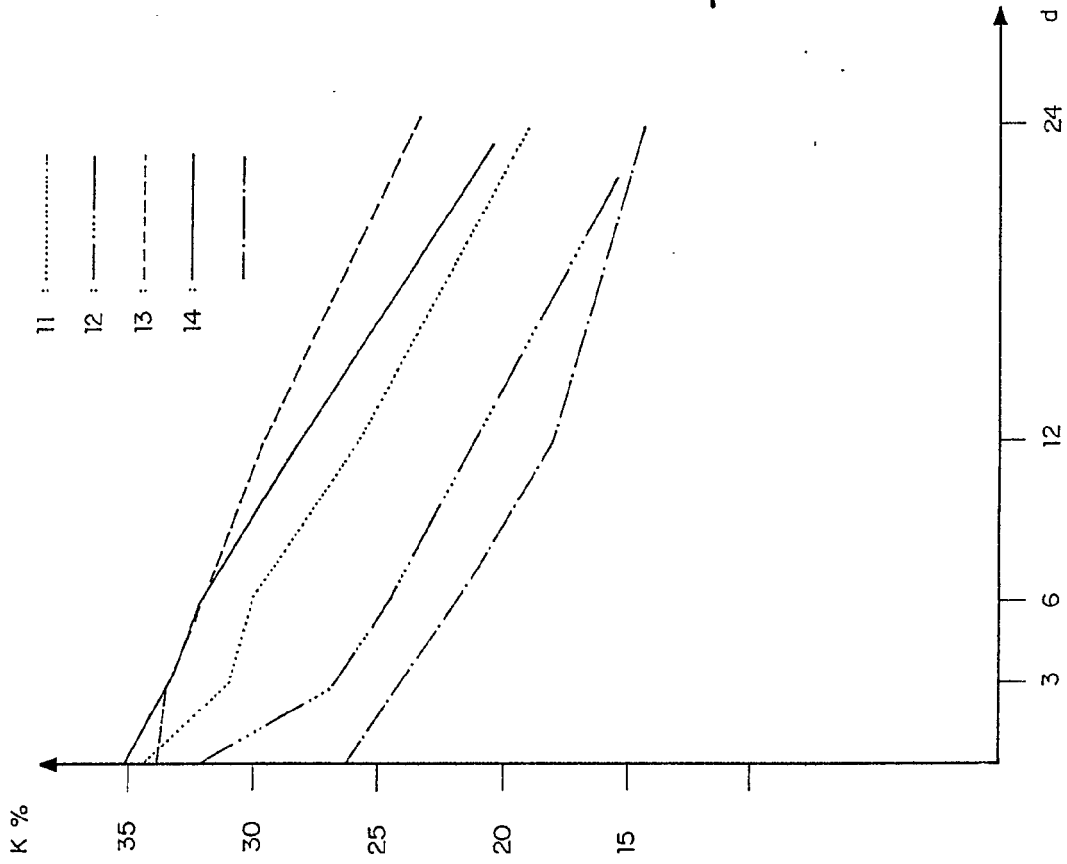
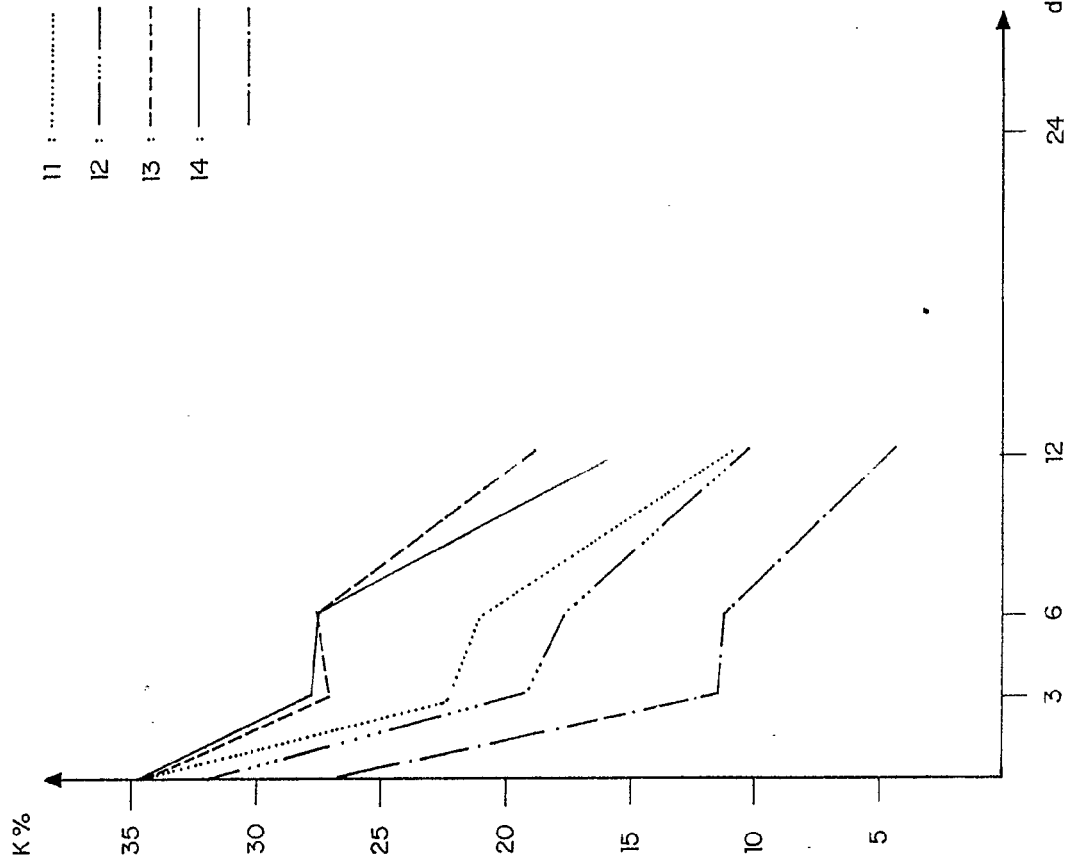


Diagrama 5



Oscar de Elizaburu  
Per Regat

Diagrama 4

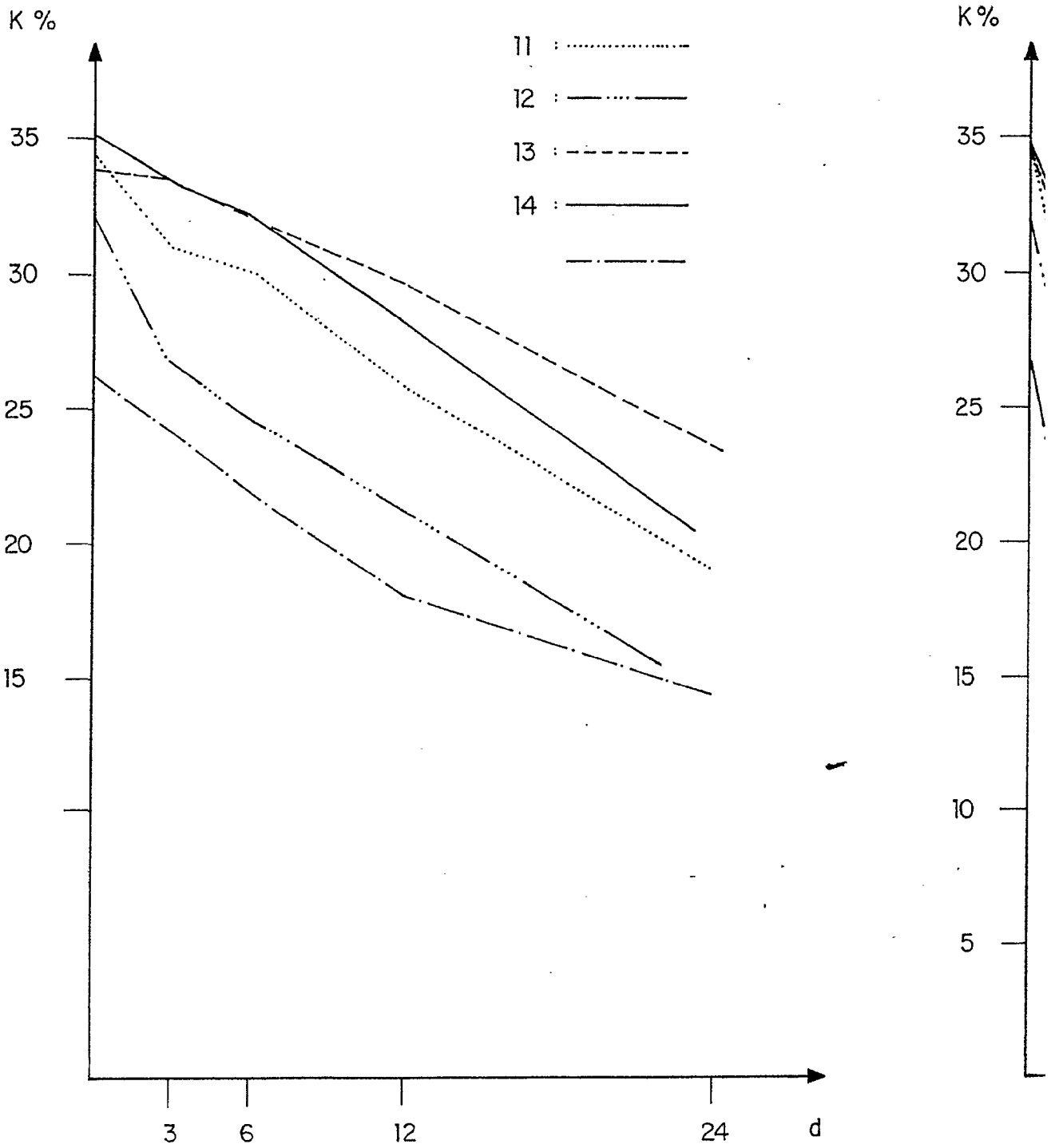
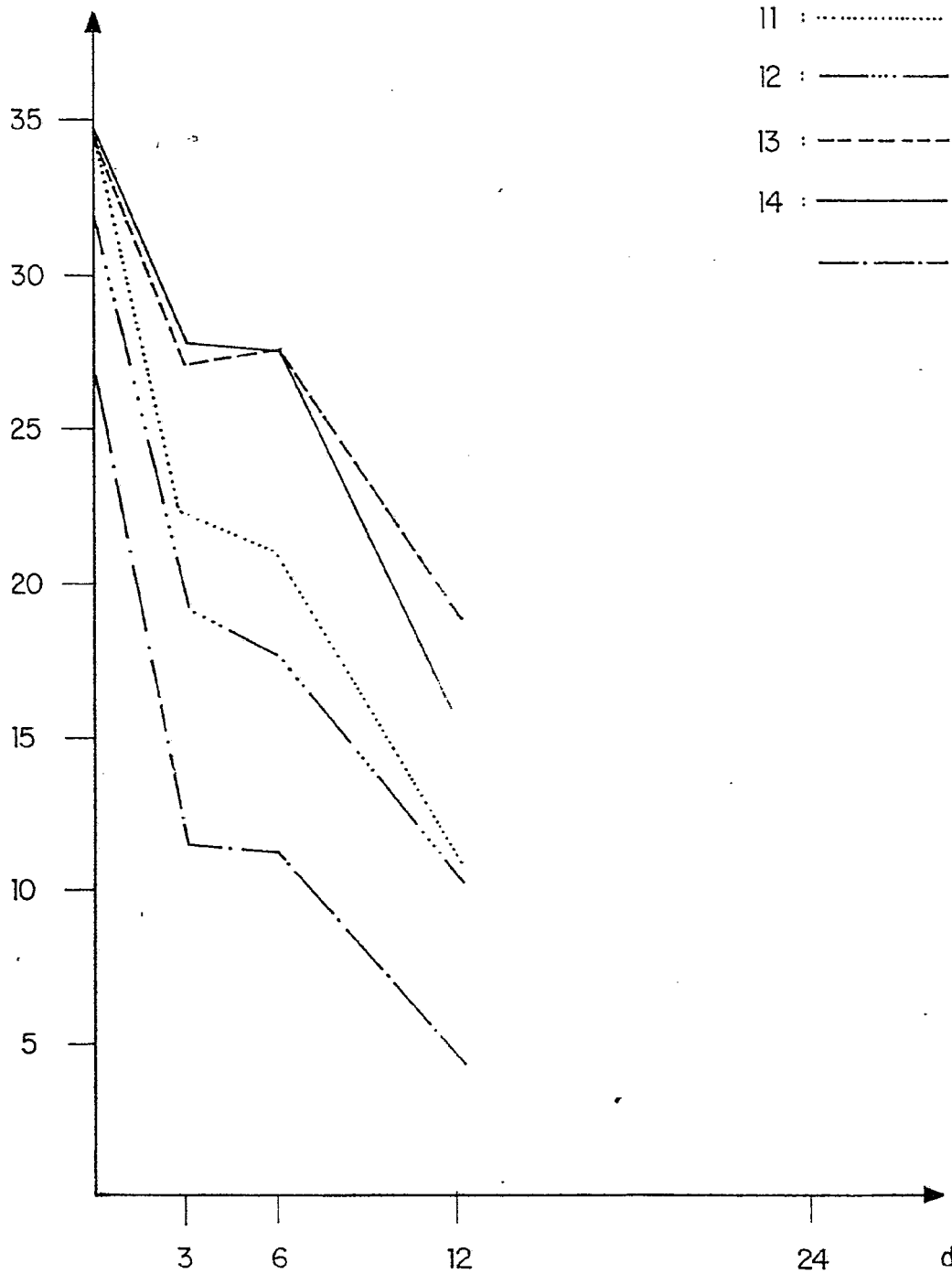


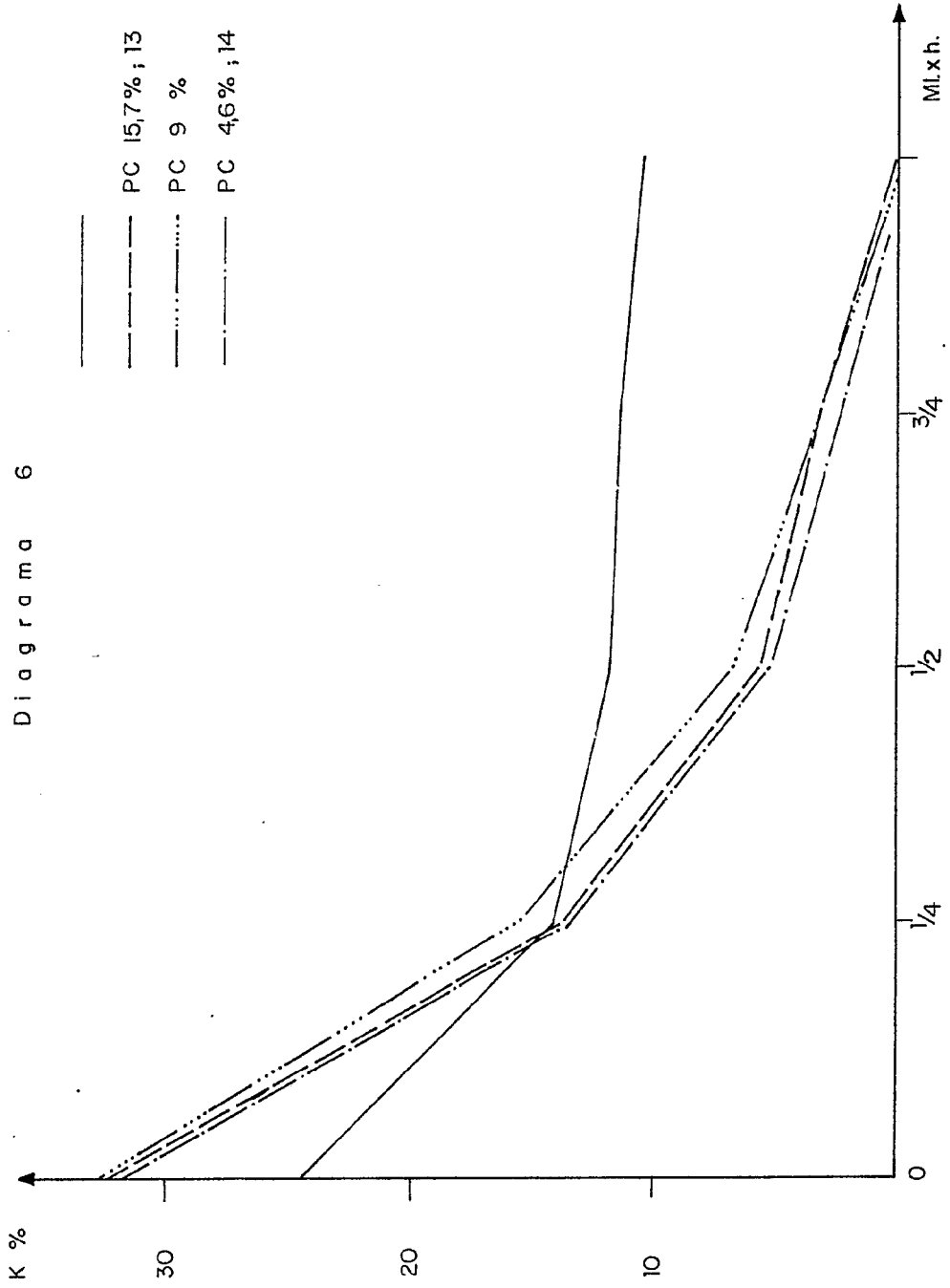
Diagrama 5

K%



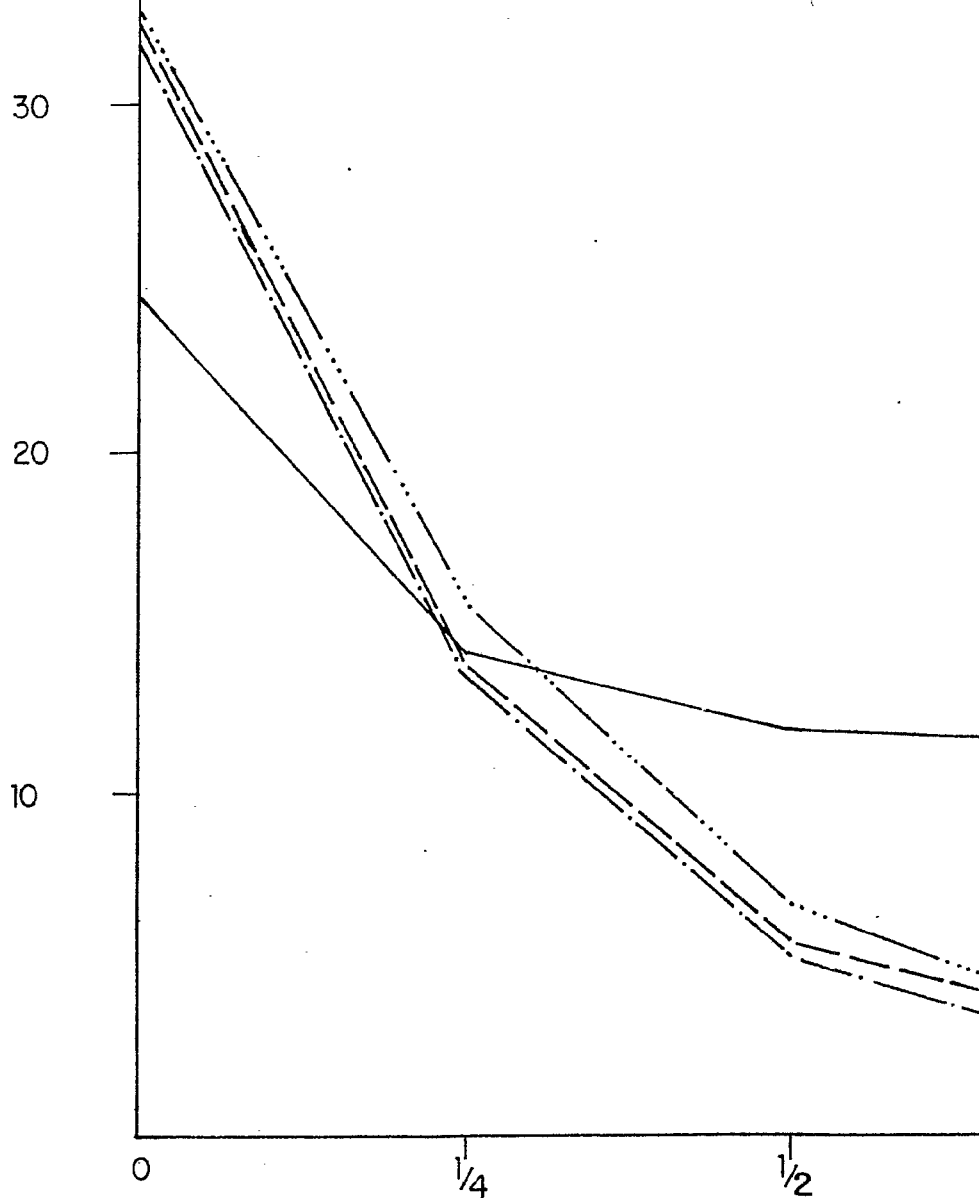
- 11 : ..... (dotted)
- 12 : - . - . - . (dash-dot)
- 13 : - - - - (dashed)
- 14 : \_\_\_\_\_ (solid)
- 15 : - - - - - (long-dashed)

Oscar de Elizaburu  
Por Poder



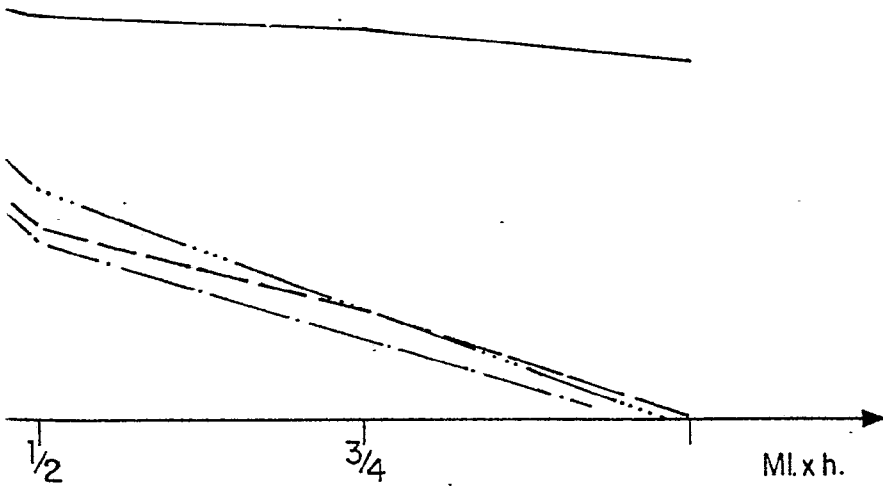
K %

Diagrama



agrama 6

- \_\_\_\_\_
- PC 15,7% ; 13
- ..... PC 9 %
- .-.-.- PC 4,6% ; 14



Oscar de Elizaburu  
Por Poder

Diagrama 7

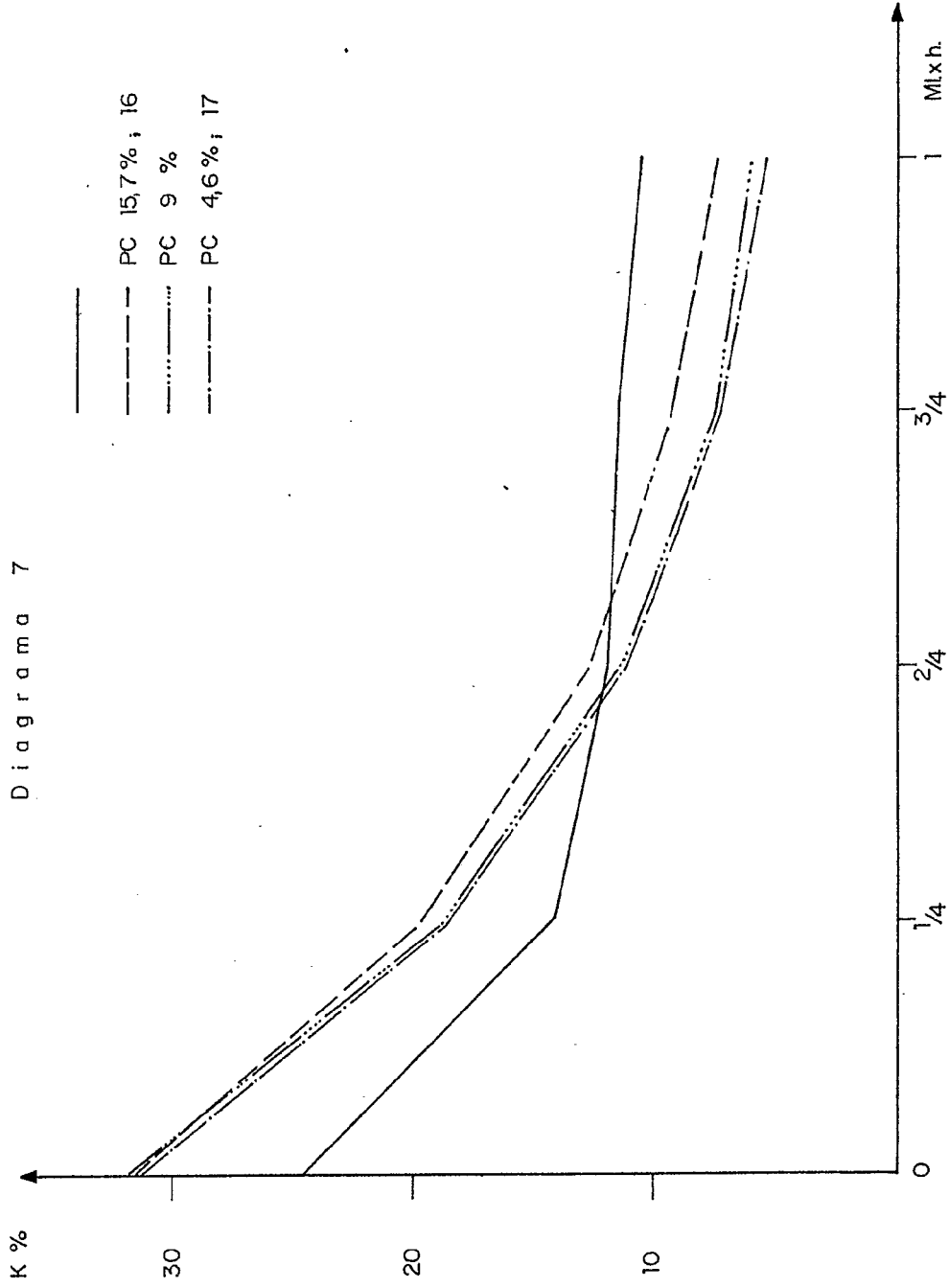
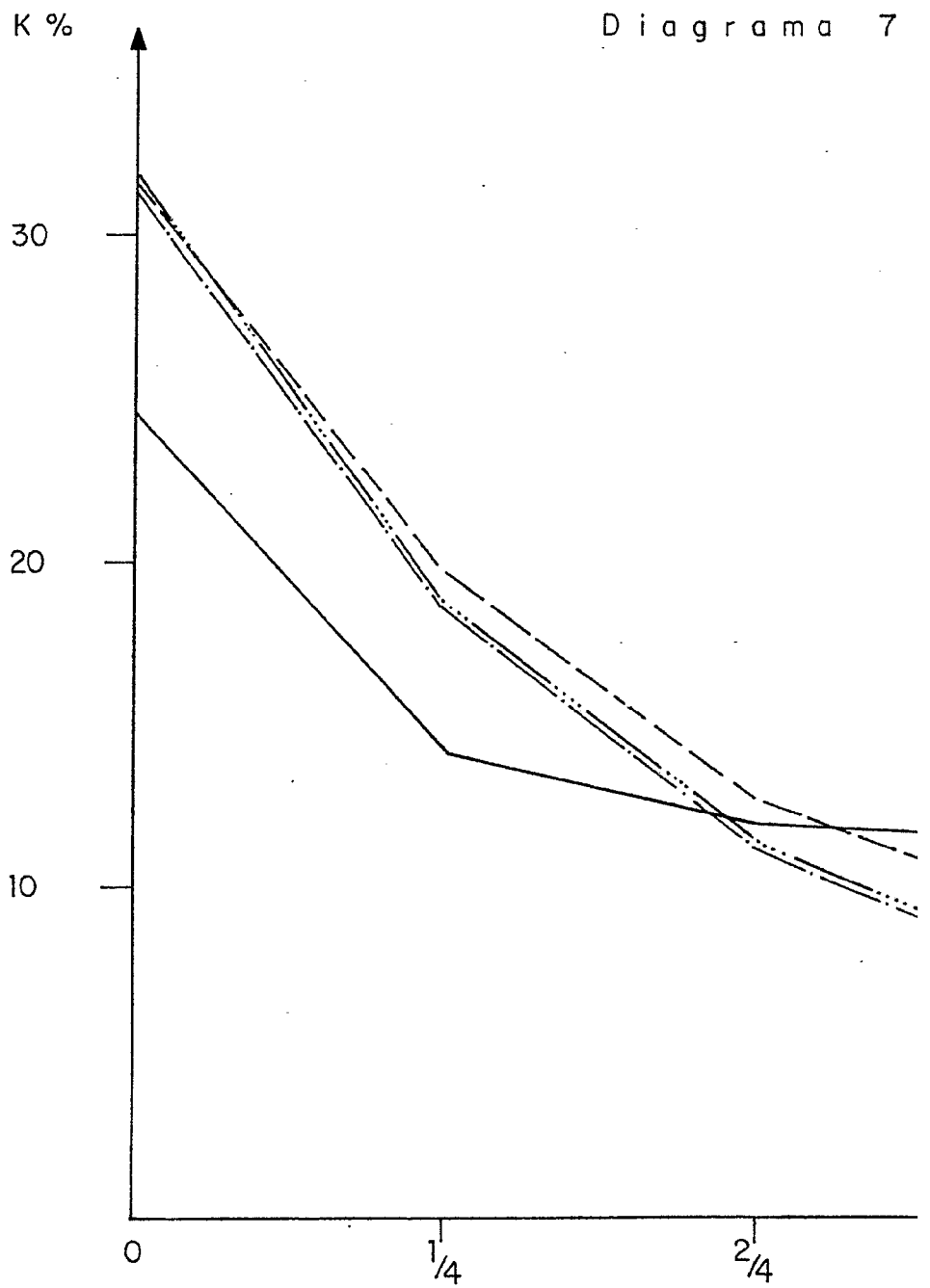
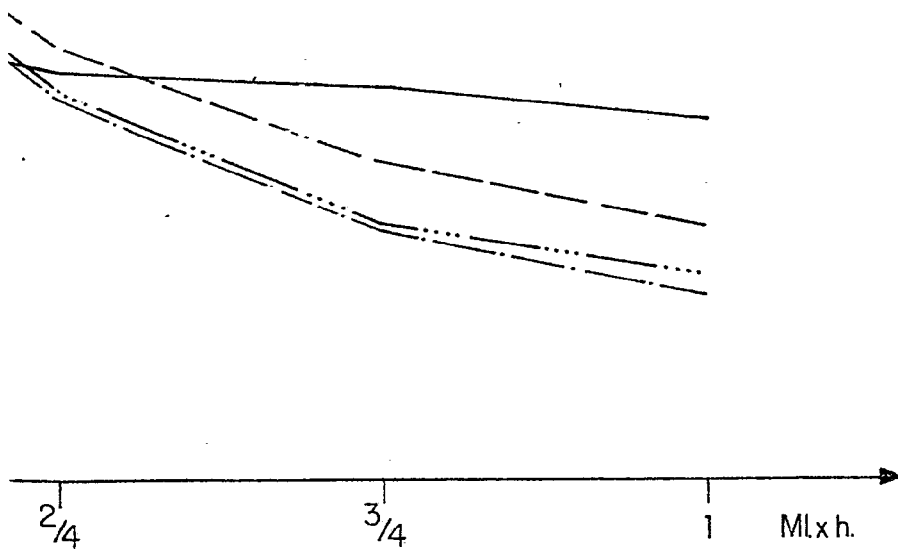


Diagrama 7



rama 7

- \_\_\_\_\_
- PC 15,7% ; 16
- ..... PC 9 %
- .-.-.- PC 4,6% ; 17



Oscar de Elizabury  
Por Poder.

Diagrama 8

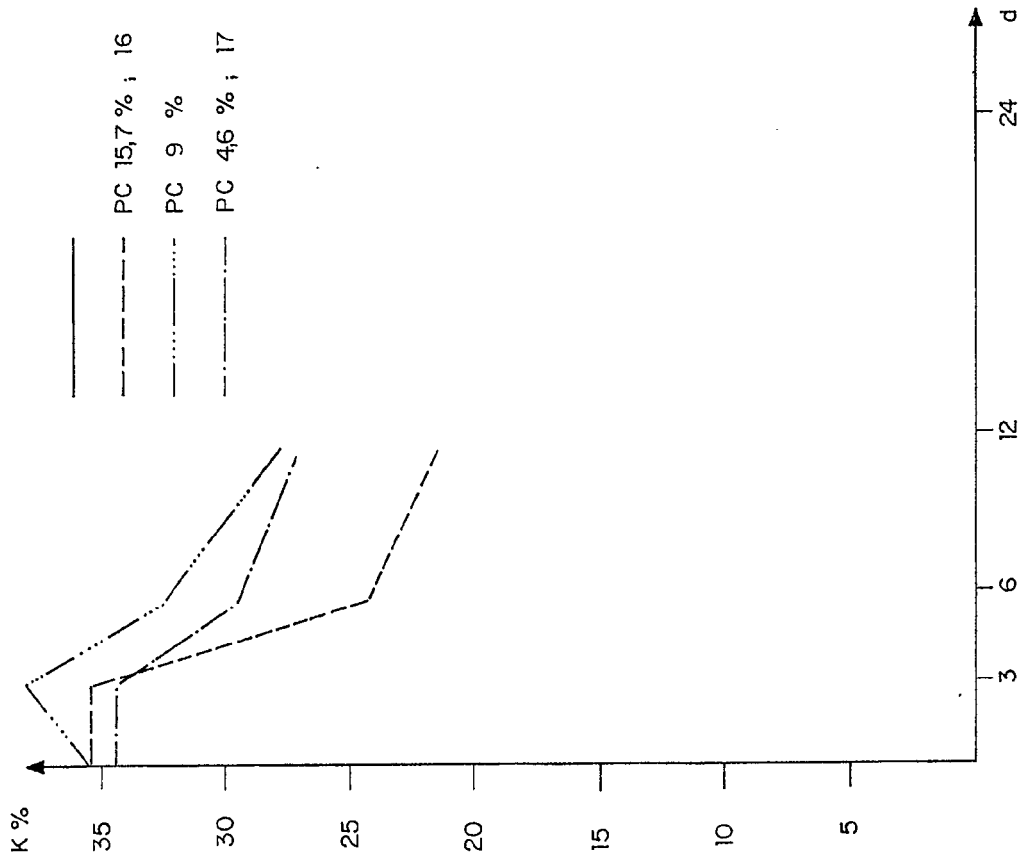
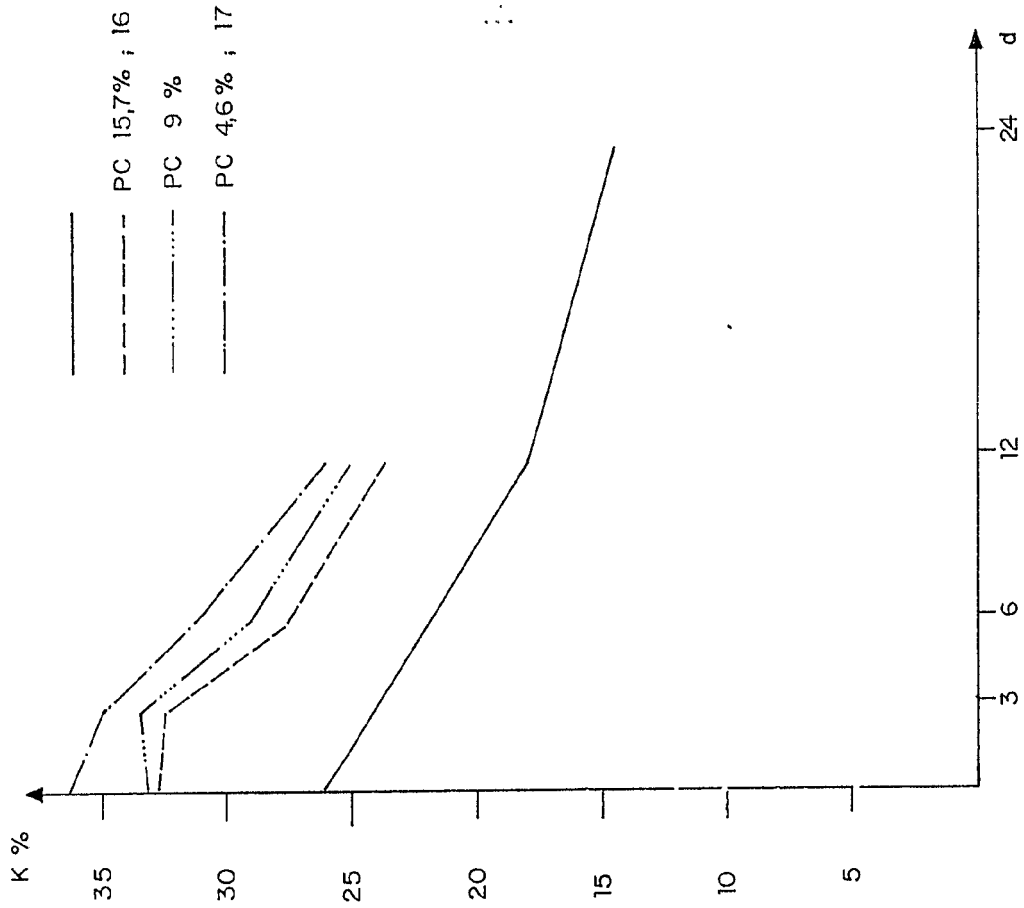


Diagrama 9



Oscar de Elizabete  
Por Feget

Diagrama 8

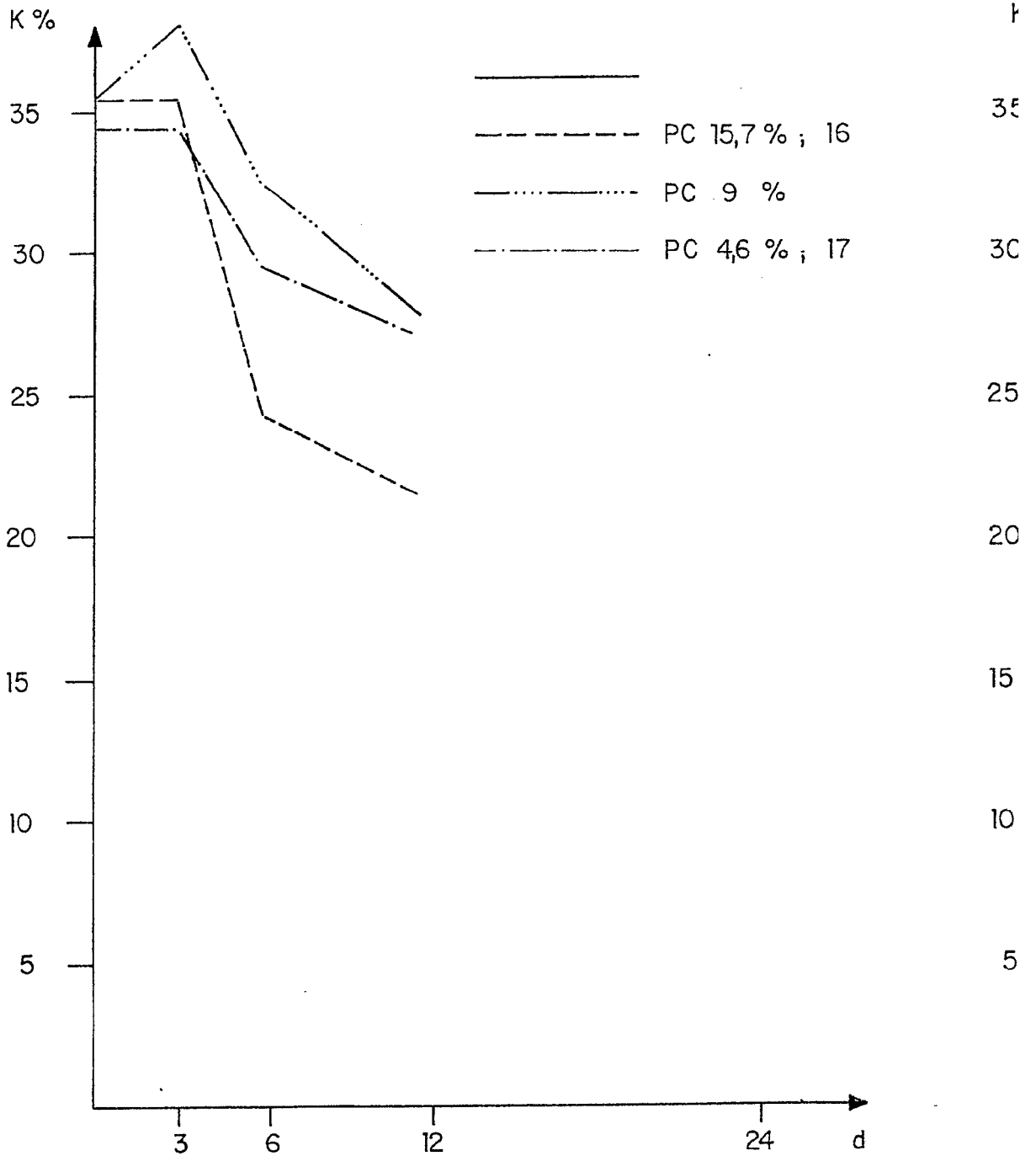
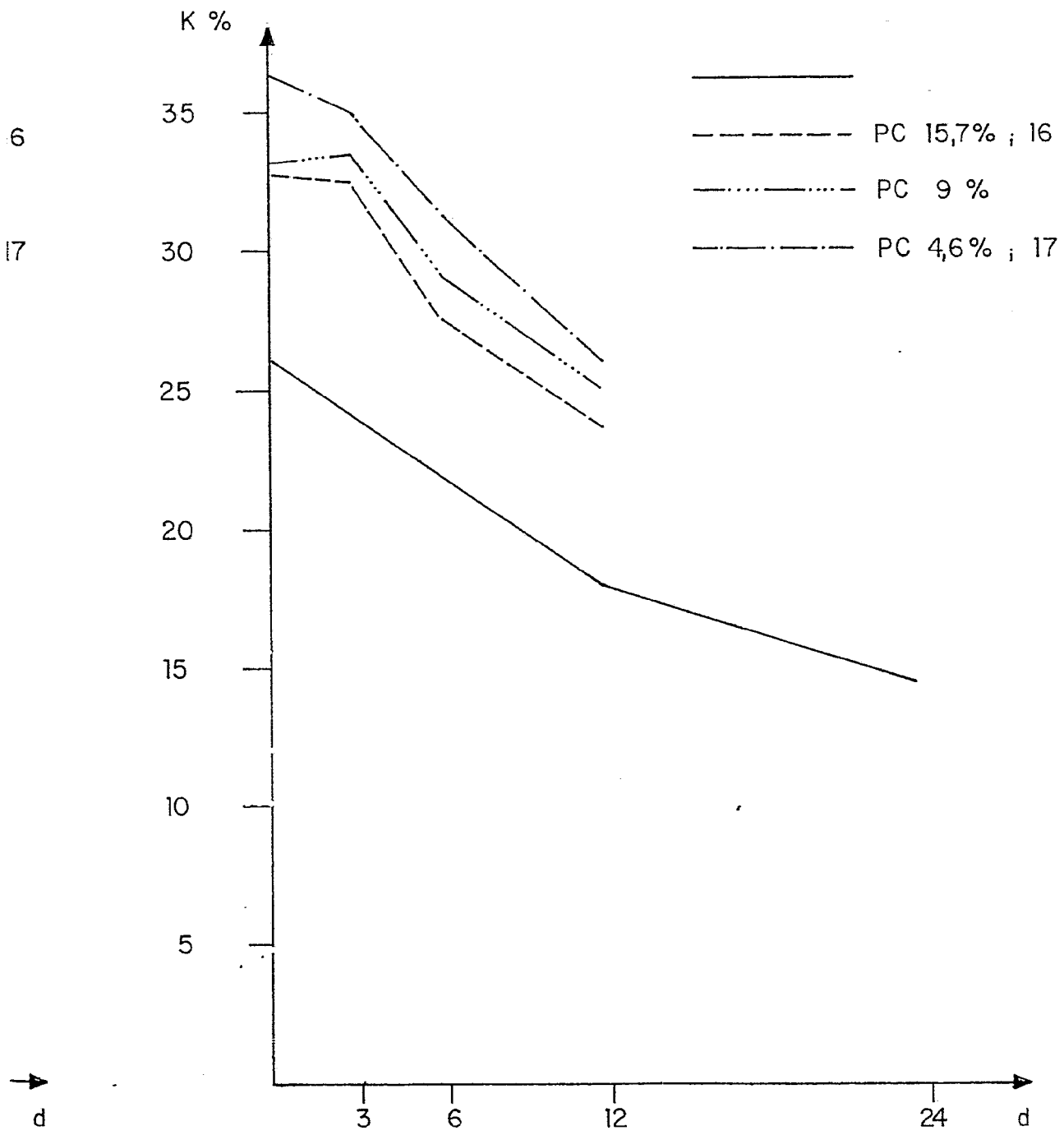


Diagrama 9



6  
17

Oscar de Elizabari  
Por Reder.

Diagrama 10

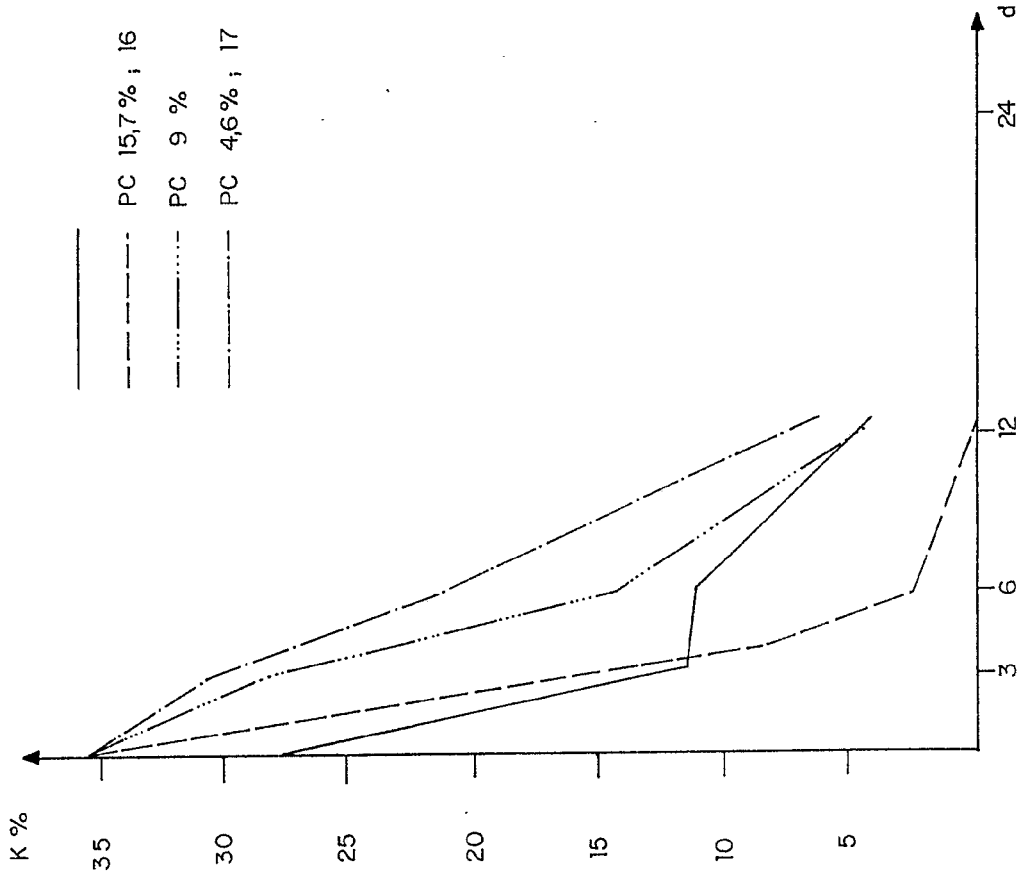


Diagrama 11

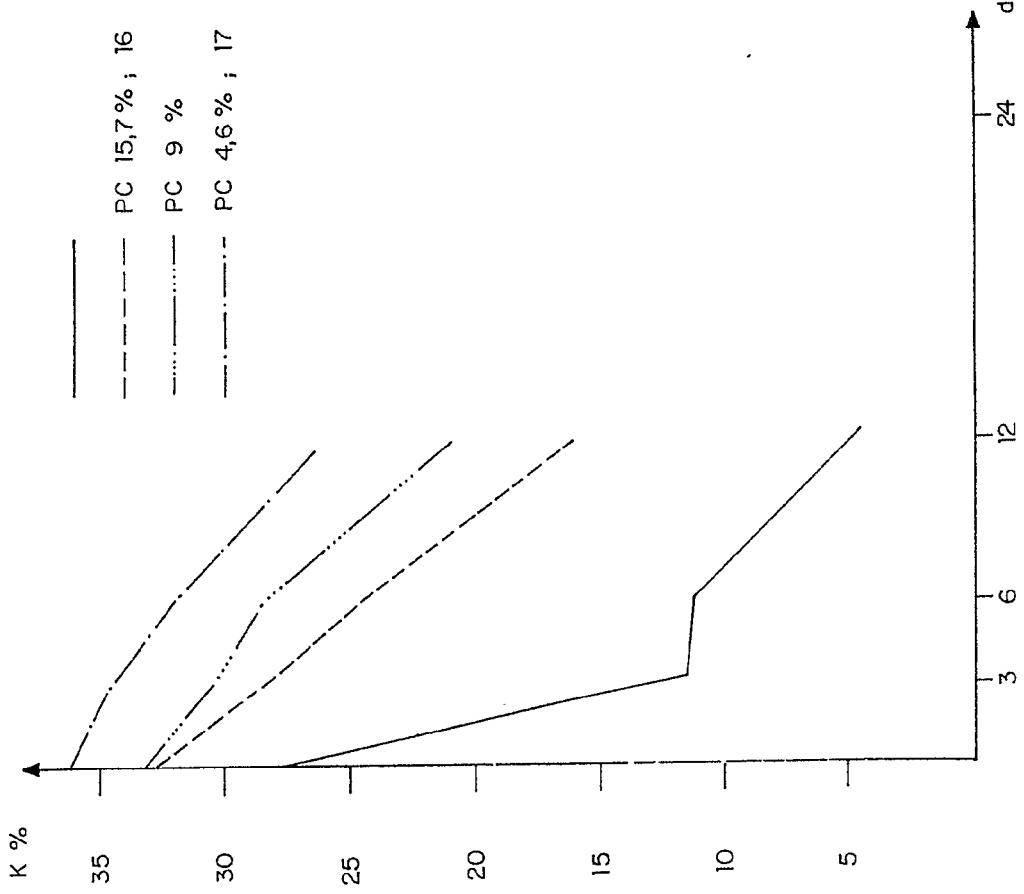


Diagrama 10

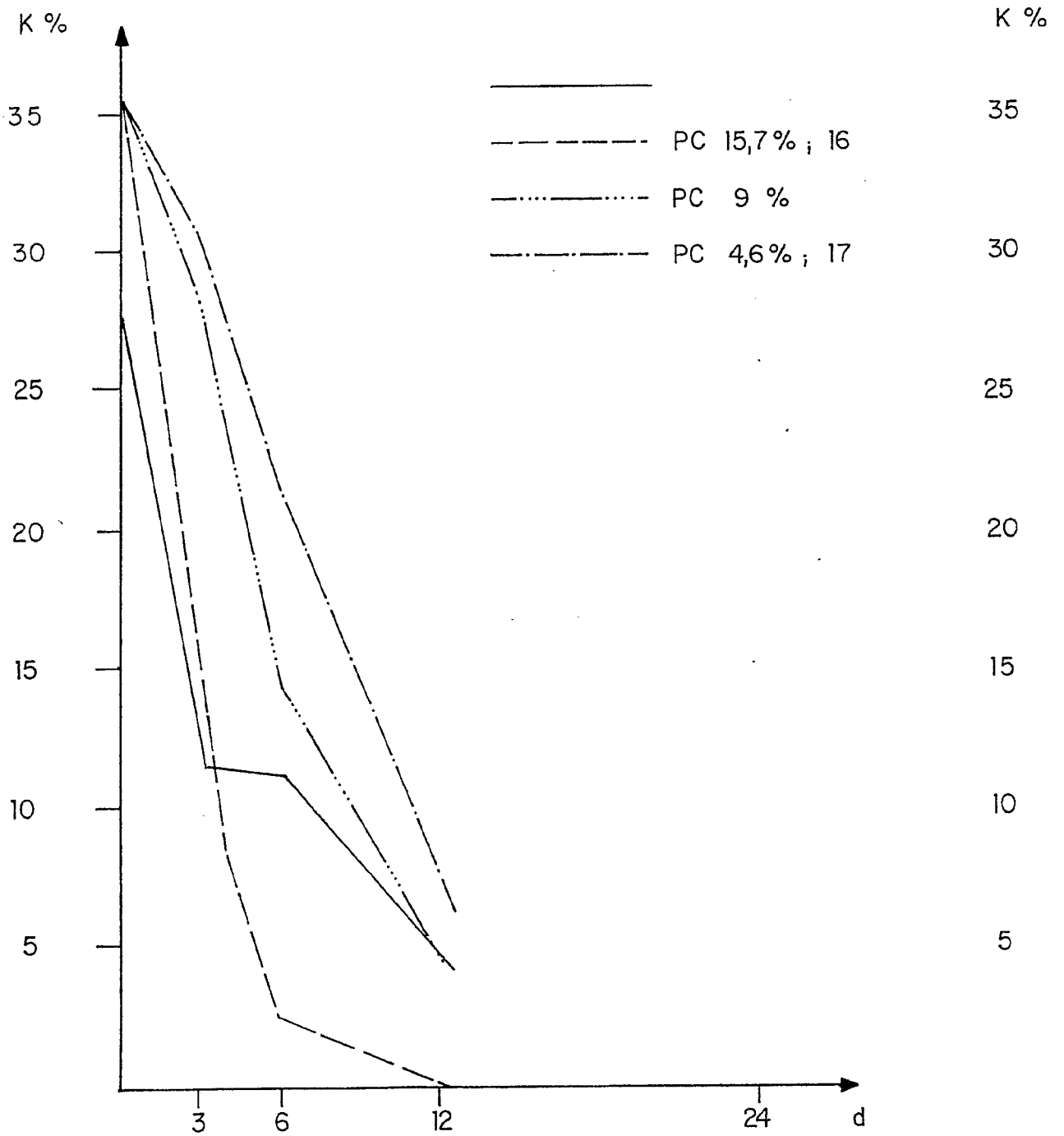
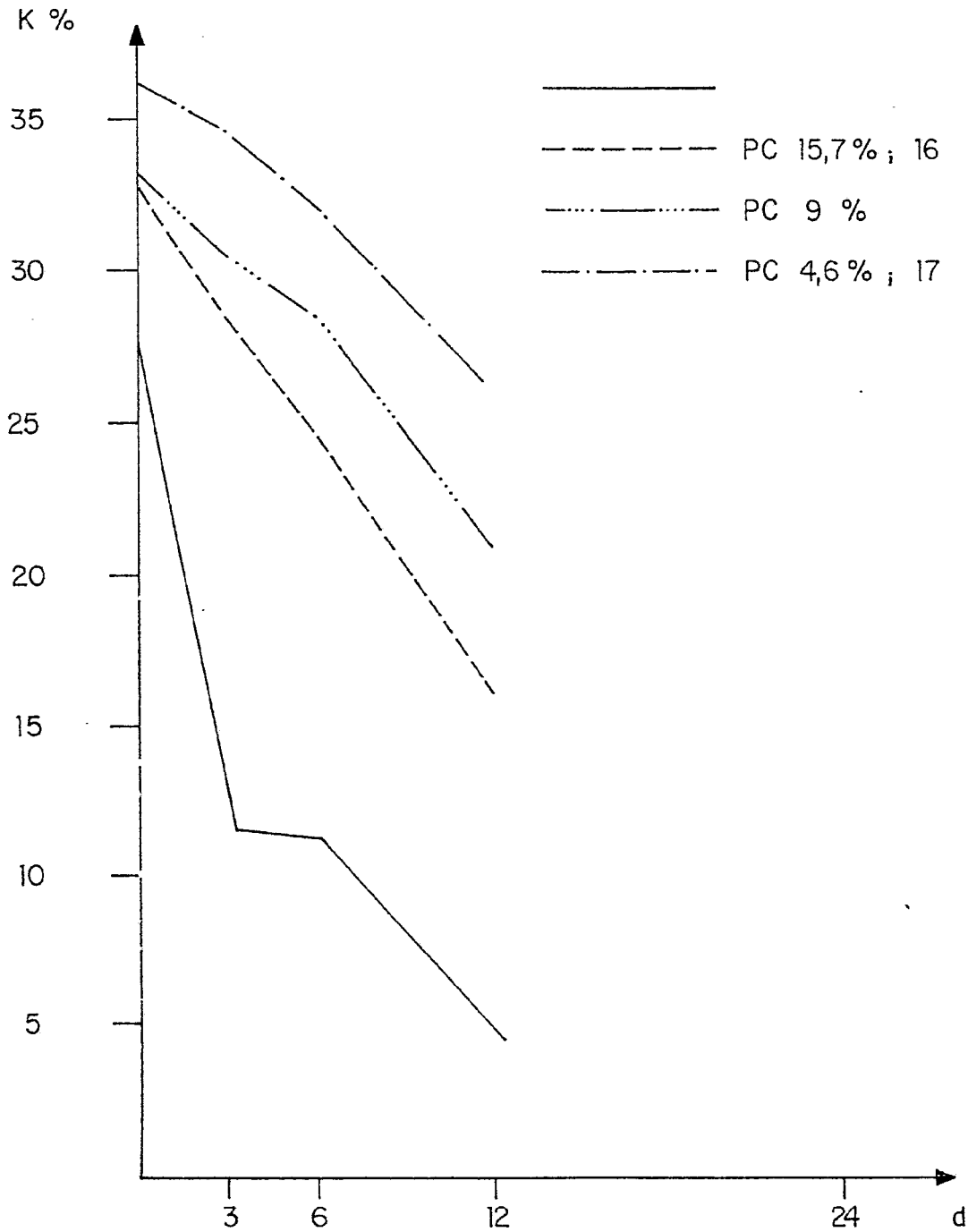


Diagrama 11



Oscar de Elzaburu  
Por Poder.