

470604

P - 18.821

Nº 47.058

U.S. Serial Nº 768.091 - Case 13345

21 OCT 1959



252684

MEMORIA DESCRIPTIVA  
 para solicitar  
 PATENTE DE INVENCION  
 en  
 ESPAÑA  
 por VEINTE años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 900 Bush Avenue, Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América, por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE HOJAS DE COPIA TERMOGRAFICAS ".

El presente invento se refiere a la impresión o copiado termográfico y a las hojas útiles para este fin.

El copiado termográfico produce copias en facsimil de un original gráfico que tiene un diseño dado de áreas que absorben preferentemente la radiación. La hoja copiadora experimenta un cambio visible cuando es calentada y, por lo tanto, se dice que es sensible al calor. El original gráfico, una hoja de papel impreso, por ejemplo, y la hoja copiadora, son acoplados y sometidos a la radiación. La radiación es absorbida por los caracteres impresos y convertida en calor, lo que dá por resultado un

252684



diseño de alta temperatura definido por el diseño de los caracteres impresos. Esto, a su vez, produce un cambio visible en la hoja copiadora sensible al calor, dando el correspondiente diseño.

5            Cuando la hoja copiadora está entre el original y la fuente de radiación, se considera como estando delante del original y la operación se llama "impresión frontal". Cuando el original está entre la hoja copiadora y la fuente de radiación, se considera que la hoja copiadora está detrás o al dorso del original y la operación se llama "impresión dorsal".

10           El invento se refiere en particular a hojas copiadoras, visiblemente opacas, sensibles al calor, útiles en primer lugar para la impresión dorsal, si bien no está restringido a ello.

             Hojas copiadoras sensible al calor así como sensibles a la luz, ya han sido producidas con anterioridad, y en ellas el  
15           componente esencial para producir la imagen es un compuesto de plata. Se ha visto que muchas de tales hojas se decoloran cuando son sometidas a la acción de la luz, por ejemplo, cuando son almacenadas a la luz difusa o directa del sol. También se ha  
20           visto que muchas de tales hojas se decoloran después de haber estado en contacto con las manos o las puntas de los dedos del operador en el manejo ordinario y las rayas y manchas coloreadas resultantes de tales contactos, son llamadas "huellas digitales" en algunas ocasiones. Este último fenómeno, es debido, al parecer, al efecto de restos del sudor sobre el sistema de  
25           reacción.

             La hoja copiadora del presente invento, si bien está basada en compuestos de plata como componentes esenciales para la producción de la imagen, se ha visto es altamente resistente a la decoloración producida por una fuerte iluminación o por  
30           las huellas digitales y está dotada de la reactividad y facto-

252684



res productores de la imagen que son de desear, característicos de las hojas copiadoras sensibles al calor, basadas en un material de jabón de plata en partículas como componente esencial para producir la imagen.

5 Las ventajas antedichas y otras son obtenidas, de acuerdo con el invento, incorporando a una composición sensible al calor, que comprende esencialmente un jabón de plata y un producto que reacciona con el mismo, un material resinoso, inerte, de elevado punto de fusión, duro y protector, en una cantidad, en  
10 peso, el doble por lo menos del peso del material que contiene la plata.

La adición en tan gran cantidad de un diluyente inerte a una composición de recubrimiento, capaz de reaccionar químicamente, visiblemente sensible al calor, que ha de ser usada en  
15 capas extremadamente delgadas, hacía esperar, lógicamente, que diluyese la composición y aislase suficientemente el componente argéntico como para disminuir la reactividad del sistema y disminuir la densidad de cualesquiera áreas de imágenes formadas en tales capas, hasta un grado que hiciera casi enteramente  
20 inútil como hoja copiadora sensible al calor, el producto recubierto con tal composición. Se ha visto, con sorpresa, que la adición de las indicadas cantidades de material resinoso y aún de cantidades mayores, hasta cinco veces por lo menos, aproximadamente, del peso del material que contiene la plata, no solo  
25 no inhibe en modo alguno la reactividad de la mezcla reaccionante sensible al calor, sino que tampoco ocasiona disminución apreciable alguna, en la densidad de las áreas de imagen obtenidas.

El ejemplo que sigue, ilustra una composición y estructura recomendadas, pero de la descripción que sigue se harán  
30 aparentes otras composiciones y estructuras equivalentes y to-

252684



das ellas deben ser consideradas como pertenecientes al ámbito de este invento, tal como en su totalidad se dá a conocer en esta exposición.

#### EJEMPLO

5 Una mezcla de iguales moles por ciento de behenato de plata y de ácido behénico, es preparada haciendo reaccionar un mol de nitrato de plata y dos moles de behenato sódico, obtenido con ácido behénico comercial, en medio acuoso y en presencia del ácido nítrico. El precipitado resultante, insoluble en el agua,  
10 es recogido en un filtro, lavado y desecado para obtener un polvo fino. El polvo funde a unos 135° y pasa al estado líquido fundido a unos 175°. El behenato de plata y el ácido behénico, preparados separadamente a partir del mismo behenato sódico, funden respectivamente a unos 220° y unos 70°. El coprecipitado será denominado en lo sucesivo "jabón de plata reactivo",  
15 del cual, una mitad, a base molar, es behenato de plata en el presente ejemplo.

Una cierta cantidad de una resina terpénica pura, hidrocarbonada, termoplástica, que tiene un número de ácido cero y  
20 un punto de reblandecimiento de unos 135°, obtenida comercialmente bajo el nombre registrado de "Piccolyte S-135", es molida hasta obtener un polvo fino como harina, en un molino de martillos, teniendo cuidado de no sobrepasar el punto de fusión de la resina.

25 A un molino de bolas de tamaño adecuado, cargado con bolas cerámicas, se añaden 100 partes en peso de pigmento de óxido de cinc, 26 partes del jabón de plata reactivo de behenato de plata-ácido behénico, 90 partes de la resina pulverizada, 46 partes de acetato de polivinilo, 4 partes de ftalazinona y 446  
30 partes de acetona. La mezcla es molida hasta que quede lo más

252684



5 suave y homogénea posible y entonces se saca del molino de bo-  
las. Justamente antes de hacer el recubrimiento, se añade a la  
mezcla anterior una solución de 10 partes de galato de metilo  
en 278 partes de acetona. La mezcla es agitada hasta homogenei-  
dad y con ella se reviste papel kraft blanco, empleando una re-  
vestidora de cuchilla o de barra con un orificio de 0,0762 mm.  
aproximadamente. El peso del papel es de 17,3 kg. por 279 m<sup>2</sup>.  
El disolvente es eliminado por evaporación a la temperatura am-  
biente. La hoja resultante es blanca y de aspecto uniforme,  
10 pero el revestimiento presenta tendencia a pulverizarse y a  
separarse por abrasión del papel durante su manipulación. El  
revestimiento es también ligeramente pegajoso, especialmente  
a temperaturas elevadas. La resistencia a la abrasión puede  
ser mejorada, sin merma de cualidades para la copia, aumentan-  
15 do la cantidad de aglomerante, por ejemplo, hasta 92 partes de  
acetato de polivinilo. Al calentar la hoja, como se hace en  
la impresión dorsal, se producen áreas de imágenes negras o  
negro-parduscas, sobre fondo blanco. La hoja es resistente a  
la decoloración por iluminación y a las huellas digitales.

20 La hoja así preparada puede ser humedecida con un disol-  
vente volátil del componente resinoso, heptano por ejemplo,  
en el caso de la resina terpénica aquí empleada y vuelta a  
secar, sin que disminuya mucho la resistencia a la decolora-  
ción. Disminuye la porosidad del revestimiento. Se altera la  
25 naturaleza particular de la resina, hasta tomar una estructura  
de hoja continua por efecto de tal tratamiento y la opacidad  
de la hoja disminuye ligeramente.

La hoja revestida algo porosa, puede ser mejorada toda-  
vía aplicando a la superficie revestida con un espesor de unos  
30 0,0508 mm., una segunda capa mucho más delgada, de una compo-

252684



sición formada mezclando en un molino de bolas, 100 partes en peso de ácido behénico, 50 partes de sílice en polvo fino, 250 partes de acetato de celulosa, 250 partes de acetato de polivinilo, 100 partes de ftalazinona, 9,250 partes de acetona y secando como anteriormente. La hoja resultante es blanca mate y, por su aspecto, no puede ser distinguida fácilmente del papel blanco corriente no tratado. La resistencia a la luz y a las huellas digitales también ha sido mejorada. La pegajosidad de la superficie y la tendencia a pulverizarse o a escoriarse durante la manipulación normal, son eliminadas y la superficie se deja marcar fácilmente con el lápiz. Sometida la hoja a la impresión dorsal, produce áreas de imágenes densas, negras, sobre un fondo blanco. Las áreas de las imágenes presentan excelente nitidez y resolución. La reproducción obtenida de un original escrito a máquina sobre papel cebolla o un papel blanco similar, apenas puede ser distinguida, a la vista de un original similar mecanografiado sobre papel de hilo grueso.

El behenato de plata ha sido sustituido con éxito por el estearato de plata y también se ha visto que las sales de plata de otros muchos ácidos orgánicos, también pueden ser empleadas en estas composiciones sensibles al calor y hojas copiadoras. Una lista parcial de tales ácidos orgánicos, incluye el oleico, láurico, hidroxisteárico, acético, ftálico, tereftálico, butírico, M-nitrobenzoico, salicílico, fenilacético, piromelítico, p-fenilbenzoico, undecilénico, canfórico, furoico, acetamidobenzoico y o-aminobenzoico. Cuando sea conveniente, una cantidad adecuada del ácido libre puede acompañar al jabón de plata, como en el material behenato de plata-ácido behénico o puede sustituirse por algún otro ácido céreo u otro componente céreo; o el jabón de plata céreo puede ser empleado en ausencia

252684



sustancial de cualquier material céreo adicional. Cuando la proporción entre el jabón de plata y el ácido libre o análogo, difiere mucho de la proporción molar 1:1, ha de entenderse que las proporciones relativas de jabón de plata y resina inerte, han de ser graduadas adecuadamente.

5

La ftalazinona es un ejemplo recomendable de un producto virador que actúa ennegreciendo la imagen producida por la reacción del jabón de plata con el galato de metilo o equivalente. Un sustituto que puede ser empleado, menos eficaz pero aún útil, es el anhídrido ftálico.

10

El galato de metilo también puede ser reemplazado por agentes reductores equivalentes, para los compuestos argénticos, como por ejemplo, el ácido protocatéquico o la hidroquinona.

15

El aglomerante acetato de polivinilo empleado en el ejemplo, es eficaz para aglomerar los cuerpos que reaccionan y demás materiales a la hoja de base sin originar un abarquillamiento indebido. El aumento en la cantidad de acetato de polivinilo, como se indica en conexión con la primera capa, dá lugar a una ligera pegajosidad en el producto acabado, que es especialmente desventajosa en conexión con la alimentación mecánica de las hojas desde una pila, en las operaciones de copiado continuo y al separar el duplicado del original después de la operación de copiado termográfico. La pegajosidad es superada sin dar lugar a una curvatura indebida de la hoja terminada, incorporando acetato de celulosa o su equivalente, bien en la primera capa o, como ya se ha descrito, en conexión con la segunda capa. También son tenidos en cuenta otros aglomerantes que no reaccionan con los otros componentes de la capa y que, eficazmente, ligan estos componentes a la hoja de soporte.

20

25

30

En la fórmula dada anteriormente, se apreciará que la can-

252684



5        tidad del material resinoso protector es ligeramente superior a  
tres veces la cantidad, en peso, del componente behenato de pla-  
ta-ácido behénico y una mitad, aproximadamente, del total seco de  
la capa sensible al calor, en volúmen. Esta proporción está suje-  
ta a considerables variaciones. Para una cantidad de resina infe-  
rior aproximadamente al doble de la cantidad en peso del jabón  
de plata (menos de unos dos quintos de la capa total, en volumen,  
se observan ligeras huellas digitales. Para una proporción mayor  
de 5:1 en peso (2:3 en volumen) aparece una dilución de la densi-  
10        dad de la imagen, fácilmente observable. Dentro de estas propor-  
ciones aproximadas, se ha visto que la presencia de la resina  
protectora, proporciona por completo una resistencia adecuada  
a la decoloración sin una disminución francamente observable de  
la reactividad o de la densidad de la imagen. Como se ha hecho  
15        notar anteriormente, la proporción específica en peso, variará  
con los componentes específicos empleados; pero los valores nu-  
méricos dados para los componentes recomendados del ejemplo ilus-  
trativo específico, servirán para indicar el ámbito general de  
las proporciones recomendadas.

20        La presencia de una gran cantidad de óxido de cinc en el  
recubrimiento del ejemplo, produce una hoja de aspecto blanco,  
limpio, y este aspecto blanco se conserva en las áreas del fon-  
do de la copia termográfica. La presencia de este agente espe-  
cificador aumenta las dificultades con relación a la decolora-  
25        ción incidental de la superficie, por ejemplo, por la ilumina-  
ción o el contacto con las manos del operador, puesto que en  
el caso de la ausencia del pigmento, la más ligera decolora-  
ción se hace visible con mayor facilidad. La incorporación de  
la resina terpénica pulverizada o su equivalente, supera satis-  
30        factoriamente este requisito adicional y proporciona una hoja

252684



copiadora sensible visiblemente al calor, dotada de una elevada resistencia a la decoloración.

5 Si bien el ejemplo específico y la descripción general conciernen en primer término a la eliminación o disminución sustancial de la decoloración del reactivo argéntico contenido en las hojas copiadoras sensibles al calor, el invento no debe ser considerado como limitado a tal concepto. Por el contrario, el invento se refiere a todas las hojas copiadoras sensibles al calor que, para el cambio visible requerido, dependen de una reacción química entre los reactivos incorporados a las mismas. En 10 todas estas hojas, la presencia de cantidades sustanciales de partículas de un material sólido inerte, duro, estable y de transparencia normal que es fusible en conjunción con otros componentes de la capa sensible al calor, a las temperaturas a que se trabaja en el proceso de copiado termográfico, proporciona un considerable aumento en el contraste entre la imagen y las áreas del fondo y por su aspecto, en general mejorado, en la reproducción final. El material en partículas sirve para dar opacidad a la hoja y, además, para ocultar cualquier decoloración ligera, 15 inicialmente presente o desarrollada subsiguientemente en la hoja. Al calentar la hoja, como sucede en las áreas afectadas durante el proceso de copia termográfica, las partículas se funden dando una masa transparente, rodeando pero descubriendo permanentemente a la vista, el producto de la reacción, claramente visible, que se forma simultáneamente. 25

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 20 de Octubre de 1958, bajo el número 768.091, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

252684



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5           1ª. - Mejoras introducidas en la fabricación de hojas de copia termográficas que comprenden un material que reacciona químicamente al ser calentado, para sufrir un cambio visible y una cantidad sustancial de partículas de un material sólido, inerte, duro, estable y normalmente transparente, interdisperso  
10           sado y que enmascara el material reaccionante, siendo fusible dicho material inerte al ser calentado para formar una matriz permanentemente transparente que rodea y que descubre el producto de la reacción.

          2ª. - Mejoras según la reivindicación 1, según las cuales,  
15           el material inerte es una resina.

          3ª. - Mejoras según la reivindicación 2, según las cuales, un jabón de plata que reacciona es un componente del material reaccionante y la cantidad de resina es, aproximadamente, de 2 a 5 veces la cantidad, en peso, del jabón de plata que reacciona.  
20

          4ª. - Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, según las cuales, el material reactivo y el material inerte están contenidos en una capa sensible al calor, siendo el volumen del material inerte de unos dos quintos a dos tercios, aproximadamente, del volumen de la capa.  
25

          5ª. - Mejoras introducidas en la fabricación de hojas de



252684

copia termográficas.

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

Esta Memoria consta de once hojas escritas por una sola cara.

5

Madrid, 26 OCT. 1959

P. A.

Alberto de Izabarra  
Por Poder