

277405

P.- 22.822



File 17.480 Wesley R  
Workman (Div)

19 OCT. 1962

277405

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 16 de mayo de 1962 con el nº 277.405

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 900 Bush Avenue, Saint Paul 6, Minnesota, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE COPIAR CON HOJAS DE COPIA SENSIBLES AL CALOR"

5 La presente invención se refiere a hojas de copia sensibles al calor y a métodos para fabricarlas y utilizarlas, y concierne en particular a la formación de reproducciones de alta calidad, estables al calor, de originales gráficos tanto en blanco y negro como en colores.

10 La presente invención proporciona un artículo de hoja de copia que, al ser calentado localmente en el proceso de copia termográfica produce una imagen visiblemente distinta por interacción de unas sustancias reactivas que se encuentran en una sola capa, o bien en capas contiguas sepa-

277405



19

radas en un solo soporte, o bien en capas separadas en sopor-  
tes independientes, siendo uno de dichos componentes de inte-  
reacción fácilmente desensibilizable contra dicha intereac-  
ción por exposición a radiaciones en la gama próxima a la  
5 ultravioleta, de aproximadamente 2000 a 4200 Ångstroms de  
longitud de onda, y, uniformemente entremezclado con dicho  
componente, un pigmento orgánico activable coloreado que se  
caracteriza por su aptitud para originar la reducción del  
ion plata en una solución diluida de nitrato de plata, ni-  
10 trato amónico trietanol y dicho pigmento, al exponer dicha  
solución a la luz visible absorbible por dicho pigmento.

La presente invención proporciona asimismo un mé-  
todo de copiar que comprende las etapas de someter una hoja  
de copia sensible al calor, como la arriba indicada, a la  
15 luz visible suficiente para desensibilizar las áreas de fon-  
do contra la reacción al calor, y a un calor suficiente para  
producir en áreas de imagen termosensibles una reacción quí-  
mica que de lugar a un cambio visible.

La práctica de la reproducción termográfica, tal  
20 como ya se conoce y se ha descrito más arriba, lleva consigo  
la breve exposición de un original gráfico absorbente de ra-  
diación de modo diferencial a una intensa energía radiante  
mientras se halla en contacto con una hoja de copia termosens-  
sible (sensible al calor). Si la reproducción se hace con la  
25 hoja de copia entre el original y el manantial de radiación,  
se denomina "copia frontal"; si la hoja de copia esta detras  
del original, se denomina "copia dorsal".

Típicamente, la hoja de copia comprende, una capa  
visiblemente termosensible y normalmente estable de componen-  
30 tes químicamente interactivos, que reaccionan entre si for-

277405 190



mando un producto de reacción visiblemente distinto cuando la hoja de copia se calienta momentaneamente a una temperatura de conversión comprendida entre los límites aproximados de 90º a 150º C. El diseño térmico establecido en el original irradiado hace que en la capa sensible al calor aparezca un diseño visible correspondiente, sin deterioro del original. Las áreas no caldeadas de la hoja de copia, permanecen sensibles al calor y sin cambiar.

Las lámparas de filamento de tungsteno sirven de manantial de radiación conveniente y normalmente preferido para la reproducción termográfica. La radiación obtenida es rica en rayos infrarrojos, así como en luz visible, y el procedimiento resulta, por tanto, particularmente adecuado para la copia de originales que tienen áreas de imagen absorbentes de radiación infrarroja. Las notas y croquis a lápiz, la correspondencia mecanografiada y los libros o documentos impresos que representan imágenes o marcas negras absorbentes de radiación infrarroja sobre fondo de película o papel transparente se copian con particular eficacia.

La presente invención hace posible la reproducción, sobre papel de copia termosensible, de originales gráficos que tienen áreas de imagen de diversos colores, además de negras. Una importante característica es la de que se obtienen copias permanentes, en las cuales las áreas de fondo dejan de ser sensibles al calor. La resolución de imagen se mejora normalmente, en particular en la copia de originales que tienen áreas entintadas de imagen lo mismo muy pequeñas que muy grandes; los medios tonos, por ejemplo, se reproducen fielmente sin emborronamiento ni pérdida de detalle. Como en el caso de las copias termosensibles de tipo ya conocido, los productos

277405 194



de esta invención no necesitan normalmente tratamiento alguno con soluciones, vapores o humos, disolventes ni otras sustancias químicas o en polvo, para dar reproducciones visibles de los originales gráficos. Por el contrario, se producen copias por simple irradiación y caldeo tales como los que pueden lograrse fácilmente con sistemas de lámparas de filamento de tungsteno, hallándose la radiación en su mayor parte en la region superior visible e infrarroja.

En el ramo se conocen ya muchos sistemas químicos visiblemente interreactivos, y constantemente se estan ideando otros, utilizables en estructuras de hoja de copia termográfica, sensibles al calor. Las sustancias reactivas se mantienen de preferencia en relacion fisicamente distinta y químicamente interreactiva, en forma de particulas reaccionantes intimamente dispersas en un aglutinante adecuado formante de película, aplicado en forma de delgado recubrimiento sobre un órgano de soporte de papel o similar. Muchas de estas hojas de copia, aun cuando plenamente reactivas cuando momentaneamente se caldean a la temperatura de conversión, son completamente indiferentes a la luz visible, y permanecen invariables aun al cabo de una prolongada exposición. Otras son estables para con la luz visible de longitudes de onda mayores, pero su reactividad al calor varia gradualmente al ser expuestas durante periodos prolongados a radiación proxima a la ultravioleta.

La presente invención proporciona hojas de copia termográfica que, si bien normalmente son plenamente capaces de experimentar un cambio visible con un breve caldeo a temperaturas de conversión comprendidas aproximadamente entre 90 ° y 150 ° C, pueden hacerse insensibles a este caldeo me-

277405

19



diante moderada irradiación con luz visible, particularmente en las regiones del verde, rojo y amarillo.

En la práctica de la invención se ha visto que resulta utilizable una amplia variedad de preparados, hasta tal punto que no ha sido posible encontrar una clasificación química definitiva de las sustancias reactivas necesarias. Ahora bien, las sustancias y los sistemas reactivos pueden definirse adecuadamente por medio de ciertos ensayos. En todos los casos, una hoja que contenga las dos o más sustancias reactivas esenciales da un producto de reacción visible permanente al calentar momentáneamente la hoja a la temperatura de conversión en el proceso de copia termográfica. Además, las sustancias reactivas experimentan la misma reacción formante de color al ser mezcladas entre sí en solución en un disolvente adecuado, con suave calentamiento si es preciso; en tanto que la reacción se impide cuando una u otra de las sustancias reactivas en solución, se expone primero a radiación de longitudes de onda comprendidas en la región próxima a la ultravioleta, de aproximadamente 2000 a 4200 Angstroms.

Ensayo de sustancias interreactivas adecuadas.

El ensayo se realiza convenientemente como sigue: Dado un sistema visiblemente termosensible que consta esencialmente de dos materiales interreactivos A y B, el material A se disuelve primero en un disolvente líquido inerte, a concentración reducida. El disolvente se elige de modo que no reaccione con ninguno de los materiales reactivos, y ni absorba ni sea alterado por la radiación actínica que se emplee. La concentración de material A es justamente la suficiente para producir una reacción neta y distintamente visible con el material B. En un pequeño tubo de ensayo de cuarzo trans-

277405 19 00



parente se expone una parte de la solución a la radiación entre 3000 a 4200 Ångstroms, por ejemplo procedentes de una lámpara de arco de mercurio tipo B-H6 de alta presión, colocada a 15 cm. de la muestra con un filtro interpuesto que  
5 transmite radiaciones por encima de 3000 Ångstroms y durante un tiempo hasta de 45 minutos. Como control se reserva una segunda porción. A continuación se mezcla una pequeña cantidad de material B con cada una de las porciones, irradiada y no irradiada, con caldeo al baño maria a alrededor de 60 ° C,  
10 cuando sea preciso, y se compara el color de las dos soluciones. Un sistema en el cual el color de la solución de ensayo sea muy diferente o decididamente reducido en intensidad respecto al de la solución de control es, por definición, un sistema fácilmente desensibilizable, en el sentido que aquí  
15 se da a este término, y resulta util para la puesta en práctica de la invención.

Como se ha indicado arriba, ciertas sustancias reactivas típicas, en particular 4-metoxi-1-naftol empleado en el sistema 1 (que mas adelante se describe) y en los ejemplos 1  
20 y 3 que aparecen despues, se ensayaron ademas en condiciones más restrictivas. La radiación procedente de la lámpara B-H6 se hizo pasar primero por un filtro Corning CS-54 (que transmite radiacion por encima de aproximadamente 3000 Ångstroms) antes de llegar a la solución de ensayo. Al cabo de cinco minutos se retiró la solución, agregandose una pequeña cantidad  
25 de behenato de plata (sustancia reactiva B). La porción irradiada permaneció de un color amarillento claro; la muestra de control se volvió de un azul intenso. Otra muestra fué irradiada a traves de un filtro Corning CS 3-72 (que transmite radiación de longitudes de onda superiores a unos 4200 Ångstroms  
30

277405

19



esto es, en la gama visible), en este caso durante 45 minutos. Tanto las porciones irradiada como de control dieron el color azul al añadir behenato de plata. Las radiaciones verdes, amarillas y rojas se encuentran en la gama superior visible de longitudes de onda comprendidas aproximadamente entre 4500 y 7000 Ångstroms. Como se verá, éstas últimas radiaciones no dieron efecto apreciable en el reactivo sometido a ensayo.

En algunos casos puede resultar mas conveniente hacer la comparación de colores saturando primero un trozo de papel blanco de filtro con una solución del material reactivo B, secando el papel, colocando en el area tratada una gota de la solución del material reactivo A, y calentando brevemente el papel a la temperatura de conversión. La colocación de una gota de la solución de ensayo irradiada y de una gota de la solución de control protegida, una al lado de la otra sobre el papel tratado, permite efectuar una rápida y eficaz comparación.

A continuación se dan algunos ejemplos típicos de sistemas visiblemente termosensibles y fácilmente desensibilizables, y de algunos sistemas termosensibles que no pueden ser desensibilizados, de modo determinado por el anterior ensayo ( esto es, sin filtro alguno interpuesto). En cada caso, el disolvente empleado es el metanol. Se da la concentración molar para cada material reactivo A, salvo indicación contraria. El tiempo de irradiación se dá en minutos, indicandose la diferencia de color entre la muestra de ~~control~~ y la muestra de ensayo. La anotación de "no hay diferencia" indica que la irradiación no influye en la reactividad.

277405

19



Color al añadir el material reactivo B.

Sistema	Materiales reactivos	Concentración	Tiempo	Muestra sin tratar	Muestra irradiada
1	A 4-metoxi -1-naftol	0,001	5	azul	amarillo
	B behenato de plata				
2	A ditioxamida	0,00005	15	púrpura	incoloro
	B estearato de níquel				
3	A dihidropirogalol	0,001	15	pardo	amarillo
	B behenato de plata				
4	A Palmitato de Ascorbilo	0,0005	15	negro	gris
	B behenato de plata				
5	A 1-fenilditionhidrazo-carbonamida	0,01	30	negro	amarillo
	B estearato férrico				
6	A N,N'-bis (p-tolueno-sulfonilo)-N,N'-dicloretilendiamina	0,001	25	rojo	amarillo
	B 2-(3-metilbenzotiazolinona)-(1'-hidroxi-2'-naftoil)-hidrazona				
7	A sulfato estannoso	0,005	5	negro	pardo
	B subnitrate de bismuto+triectanolamina				
8	A 2-metil-5-hexadecil benzoquinona	0,02	5	azul	incoloro
	B 2-metil-5-hexadecil hidroquinona				
9	A N-nitrosodifenilamina	0,005	45	azul	gris
	B p-aminodifenilamina + Naftol AS-SW				
10	A 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenileno-bis-(3-metil-3 (carboxilato de metileno-sodio) 1-triazeno	(0,005%)	5	púrpura	incoloro
	B azo copulador Naftol AS-SW				

277405

19



	11	A tioacetamida	0,01	45	no hay diferencia
		B estearato de níquel			
	12a	A N-nitrosodifenilamina	0,01	45	no hay diferencia
		B ácido gálico			
5	12b	A ácido gálico	0,01	45	no hay diferencia
		B N-nitrosodifenilamina			

Como se apreciará en la tabulación que antecede pueden añadirse o sustituirse otros muchos sistemas y otros materiales reactivos específicos. Como ejemplo, el reactivo A del sistema 1 puede sustituirse por materiales tales como 2-metil-4-metoxi-1-naftol, 4-etoxi-1-naftol, 4,4'-dimetoxi-1,1'-dihidroxi-2,2'-binaftilo, 1,4-dihidroxi-naftaleno, 1,3-dihidroxi-naftaleno, 1,5-dihidroxi-naftaleno, el producto de condensación de 1,5-dihidroxi-naftaleno con acetona o con cloruro de adipilo, u otro agente orgánico cíclico reductor de iones de plata, que tenga un átomo activo de hidrógeno ligado a un átomo de nitrógeno, oxígeno o carbono directamente ligado a su vez a un átomo del anillo cíclico, y que sea también fácilmente desensibilizable. Igualmente, el behenato de plata que figura como reactivo B en el sistema 1 puede ser sustituido por otras sales normalmente sólidas de metales nobles con ácidos orgánicos. También pueden emplearse en este y otros sistemas mezclas de materiales reactivos A o B.

Asimismo, el reactivo A del sistema 2 puede ser sustituido con ditióxamidas sustituidas tales como la N,N'-didodecilditióxamida, N,N'-difeniletilditióxamida, N,N'-bis(o-clorobencil)-ditióxamida, N,N'-bis(carboxiamil)-ditióxamida, N,N'-bis(2-(N"-etil-m-toluidino)-etil)-ditióxamida, N,N'-dibencilditióxamida, y N,N'-difurfurilditióxamida; siendo particularmente útil el compuesto últimamente nombrado. El estearato de níquel que figura como reactivo B en el sistema 2 puede reemplazarse

277405

19



con benzoato de níquel o con sales equivalentes de metales pesados como, por ejemplo, de cobalto o de cobre.

El sistema reactivo 8 de los anteriormente enunciados constituye al parecer una excepción por el hecho de que el cambio de color resulta aparente principalmente al enfriar la mezcla cal  
5 deada seca, desde la temperatura de conversión. Como solamente se emplea un caldeo momentáneo, y el sistema vuelve por lo tanto inmediatamente a la temperatura ambiente, esta diferencia no se considera importante, permaneciendo invariables los resultados prácticos en relación con las áreas de imagen coloreadas. No obstante,  
10 te, es preciso tener en cuenta la diferencia en los ensayos determinativos de si tales materiales reactivos son o no fácilmente de sensibilizables.

De diversas maneras pueden incorporarse a estructuras de hoja de copia termosensible los sistemas reactivos que incluyen  
15 un componente fácilmente desensibilizable. Los materiales reactivos pueden mezclarse entre sí, en unión de aglutinantes, plastificantes, cargas y otros aditamentos y modificadores adecuados, según convenga, y ser aplicados en un solo recubrimiento delgado a  
20 soportes de papel o película. El procedimiento es económico, ya que solo se necesita una única etapa de recubrimiento y secado. Los materiales reactivos pueden ir disueltos o dispersos separadamente en soluciones de aglutinante adecuadas, y ser aplicados a una hoja de soporte comun en dos capas contiguas independientes,  
25 con o sin capa separadora o de barrera, permeable o transitoria. Se precisan dos o mas etapas de recubrimiento separadas, con secado intermedio; y como la reacción se produce principalmente en una zona interfacial, se observa con frecuencia cierta disminución en la densidad de imagen. Ahora bien, los dos materiales reactivos no tienen oportunidad de reaccionar previamente en la solu-  
30

277405

19 00



ción, disponiéndose, pues, de un surtido más amplio de aglutinantes y disolventes; el procedimiento, por consiguiente, resulta particularmente útil para el ensayo preliminar de los sistemas reactivos. Las dos soluciones o suspensiones pueden también aplicarse por separado a soportes independientes, teniéndose unas hojas intermedia y receptora cooperativas que, al ser puestas más tarde, una contra la otra constituyen el producto de hoja de copia termosensible, y produciéndose también en la zona interfaccial la reacción formante de imagen.

5  
10  
15  
20  
25  
30

Con sorpresa se ha visto ahora que la incorporación en pequeña cantidad de ciertos pigmentos orgánicos activables y reductores de plata, en íntima mezcla con los componentes, susceptibles a irradiación, de unos sistemas reactivos rápidamente termosensibles y fácilmente desensibilizables, como se define en lo que antecede, hace posible la construcción de materiales de hoja de copia sensibles al calor que cambian visiblemente y permanentemente con un breve caldeo en el proceso de reproducción termográfica o por momentáneo contacto con una barra metálica de ensayo a la temperatura de conversión, y que se desensibilizan con una moderada exposición a la luz visible, de longitudes de onda superiores a alrededor de 4200 Ångstroms y, más apreciablemente, a las longitudes de onda superiores, mayores de unos 4500 Ångstroms y que incluyen las radiaciones verde, amarilla y roja. Como consecuencia, se dispone ahora de materiales de hoja de copia con los cuales pueden prepararse, sobre hojas de copia termográfica sensibles al calor y por sola irradiación, copias permanentes termoresistentes de originales gráficos impresos en colores así como en blanco y negro; pueden copiarse selectivamente imágenes de un color específico, empleando manantiales que selectivamente emitan luz de la longitud de onda des-

277405

19



signada y, recíprocamente, pueden prepararse hojas de copia para trabajo selectivo con manantiales de luz específicos o con originales impresos en colores específicos pueden copiarse simultáneamente áreas de originales gráficos tanto de línea fina como muy entintadas, con excelente resolución de imagen, sobre hojas de copia termosensibles; y asimismo pueden obtenerse otras ventajas en relación tanto con el procedimiento como con el producto.

Lo mismo que en el caso del componente reactivo susceptible a la radiación, se ha tropezado con la imposibilidad, en el estado actual de conocimientos, de ofrecer una clasificación química definitiva de los colorantes o pigmentos que se pueden emplear a los fines de esta invención. El problema se hace aun más difícil por la amplia complejidad de los propios preparados visiblemente interreactivos. Ahora bien, también aquí se ha visto que es posible distinguir los pigmentos utilizables, por medio de un sencillo ensayo químico efectuado en solución y que implica la reducción del ion plata a metal, para lo cual se describe a continuación el procedimiento.

Procedimiento de ensayo de la idoneidad de pigmentos.

Se prepara una solución, en un disolvente líquido inerte, neutro y estable a la luz, que contiene, por litro de solución, aproximadamente 0,001 mol de nitrato de plata, 0,01 mol de nitrato trietanolamónico (preparado por ejemplo por neutralización de trietanolamina con ácido nítrico), y 0,0001 mol de pigmento. Las concentraciones no son críticas, pero han de ser del orden de magnitud indicado. Se prefiere como disolvente el agua cuando el pigmento a ensayar sea soluble a ella; también son útiles el metanol, dioxano o mezclas de estos con agua en el caso de tintes insolubles o parcialmente solubles

277405

19



5 en el agua sola. Se ponen dos porciones de 15 ml. en tubos de ensayo de Pyrex al baño maria a 50°C. Uno de ellos se protege de la luz; el otro es irradiado durante 30 minutos con luz procedente de una lámpara de proyección de filamentos de tungsteno de 500 W., a la distancia de 20 cm. de la muestra, esto es, con una intensidad de aproximadamente 646.000 lux. A continuación se comparan visualmente los dos tubos. El tubo de control, según se observa, contiene indicios visibles de plata precipitada, ordinariamente en forma de fino polvo negro. En presencia de un pigmento activable, la cantidad de plata precipitada de la solución de ensayo aumenta apreciablemente. Los aumentos grandes pueden estimarse a la vista; o bien se pueden determinar mediante análisis cuantitativo las cantidades de precipitado. La precipitación de plata en las condiciones de ensayo puede tener lugar bien en forma de densos copos negros o en forma de espejo de plata sobre la pared limpia del tubo. Aun cuando ordinariamente no es necesario, el precipitado de plata puede distinguirse de las porciones precipitadas de pigmento u otros materiales por su insolubilidad en un exceso de disolvente orgánico.

15 En el ensayo recién descrito se produce una copiosa precipitación de plata, cuando se le aplica a pigmentos de fluoresceína que contienen halógenos como, por ejemplo, ericrossina, rosa de Bengala, naranja nº 16 de D&C, y floxina ácida PB Aizen, y a pigmentos de para-rosanilina, por ejemplo, violeta Calcozine Ex. Conc.; y estos pigmentos, según se ha visto también, producen una rápida pérdida de sensibilidad térmica al ser expuestos a la luz cuando van incorporados a hojas de copia sensibles al calor en las que se utilizan por ejemplo, los componentes reactivos del sistema 1. Otros ejemplos de pigmentos que han

277405

19 OCT



5 resultado ser menos eficaces, pero todavia útiles a los fines de la invención, incluyen los siguientes: eosina OJ purificada, rodamina B Extra S, violeta Pontacyl S4B, azul Pontachrome Azure B, fenosafranina, azul rápido graso D, naranja Artisil 3RP, amarillo Tinon GK-F, azul Calcozine ZP (azul de metileno), azul de metileno nuevo Aizen NHX, flavina Seto T, hidrocioruro de proflavina, escarlata azo Y, y triptocianina. Pueden utilizarse mezclas de pigmentos. En cada caso, el pigmento es un compuesto orgánico coloreado que absorbe luz de la gama de longitudes de onda visibles superiores a alrededor de 4200 Ångstroms, lo que produce una reducción del ion plata y precipitación de plata metálica en las condiciones de ensayo antes descritas, y que al mismo tiempo que hace a la hoja de copia resultante desensibilizable bajo irradiación con luz visible, proporciona tambien un apreciable aumento en la velocidad de desensibilización.

10

15

Los ejemplos que siguen sirven de ilustración de algunas formas de realización del invento.

Ejemplo I

Un papel transparente de dibujo (de superponibles para mapas) se recubre de una suspensión de 10 partes en peso de behenato de plata en una solución de 1 parte de ftalazinona y 3 partes de un copolimero de estireno-isobutileno que se encuentra en el comercio con la marca registrada "Parapol S-50" en 86 partes de heptano. La mezcla se prepara por molturación extensiva en un molino de bolas y se aplica por medio de una barra de recubrir ajustada a un orificio de 0,076 mm. El recubrimiento se seca. A continuación se aplica otro recubrimiento ajustando a un orificio de 0,05 mm, de una solución de 0,042 partes de 4-metoxi-1-naftol, 1,005 partes de etilcelulosa y 0,00435 partes de hidrocioruro de proflavina, en 9,03 partes de metanol. El recubrimiento es apli-

20

25

30

277405

19 OCT



cado y secado con luz atenuada ya la temperatura ambiente normal. La hoja tiene un color amarillo claro.

5 Se toma un original gráfico, en este caso impreso con tinta negra sobre papel blanco fino, y se coloca con la superficie no impresa en contacto con la hoja de copia así preparada, y el conjunto se somete a breve e intensa radiación como en los procedimientos termográficos de copia dorsal (esto es, con el original entre el manantial de irradiación y la hoja de copia. En la hoja de copia, se obtiene una reproducción en azul-negro de la imagen original impresa. A continuación se irradia la copia durante 10 45 segundos a unos 215.000 lux con luz procedente de una lámpara de proyección de filamento incandescente de 300 W. En la hoja de copia no se produce cambio visible alguno, y las áreas de fondo resultan estabilizadas contra sucesivos cambios visibles 15 por calentamiento. Una estabilización semejante se produce, más lentamente, bajo exposición a la luz artificial ordinaria, por ejemplo, procedente de lámparas de incandescencia, o a la luz solar indirecta.

20 La ftalazinona no es esencial para la reacción, pero contribuye a obtener una imagen de apariencia atrayente.

Otro original gráfico preparado por escritura sobre papel delgado semi-transparente con tintas transmisivas de infrarrojos, de cada uno de los colores, rojo, amarillo, verde y negro, se coloca en una parte distinta de la hoja de copia, y la superficie impresa es sometida a irradiación con luz del mismo manantial de procedencia, otra vez durante cuarenta y cinco segundos 25 a 215.000 lux. La hoja de copia se calienta después brevemente por exposición al aire a 140°C en una estufa durante pocos segundos. Se obtiene una copia azul-negra de las áreas de imagen antin- 30 tadas. El perfil de las imágenes es particularmente nítido.

277405

19



Una hoja de control preparada exactamente de la misma manera salvo en que se prescinde del hidrocioruro de proflavina resulta igualmente sensible al calor, pero no se estabiliza térmicamente por el tratamiento de radiación aunque se prolongue la exposición a la luz en muchas veces el tiempo de exposición dado a la hoja que contiene el pigmento.

Pueden incluirse, siempre que convenga, pigmentos tales como óxido de cinc, cargas como sílice en polvo, resinas tales como las terpénicas de alto punto de fusión en polvo, agentes viradores distintos de la ftalaminona, y otros varios modificadores y aditamentos. Todos estos pueden incorporarse a una u otra de las capas o bien en una capa intermedia o exterior apropiadas, pero de preferencia en la primera capa, subyacente, junto con el behenato de plata y el aglutinante resinoso.

El aglutinante polimérico etilcelulósico formante de película, del segundo recubrimiento o capa, se aplica en solución en un agente que no sea disolvente del aglutinante copolimérico de estireno-isobutileno de la primera capa, evitándose así toda mezcla mutua y posible interreacción en la zona interfacial durante el recubrimiento y el secado. La presencia del behenato de plata en forma de partículas dispersas contribuye también a mantener las sustancias reactivas en mútua relación de físicamente distintas pero químicamente interreactivas. En lugar de uno u otro o ambos de los polímeros aquí empleados pueden ponerse otros varios materiales aglutinantes, con resultados igualmente buenos cuando se observen las debidas precauciones en cuanto a solubilidad, compatibilidad, temperatura de ablandamiento y otras propiedades como las indicadas por las formas ilustrativas de la invención aquí descrita. Por ejemplo, una hoja preparada esencialmente como aquí se indica, pero en la

277405 19 00

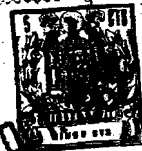


5 cual se utilice como aglutinante una resina de acetato de polivinilo para el preparado de behenato de plata de primer recubrimiento, resulta ser igualmente útil cuando el aglutinante de etilcelulosa para el preparado de metoxinaftol con pigmento, de  
10 segundo recubrimiento, es sustituido por caucho clorado, acetato de polivinilo, polivinil-butiral, acetato-butirato de celulosa, polistireno, polivinil-pirrolidona, o por un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y anhídrido maleico obtenible bajo la marca registrada de "Vinylite VMCH". En cada caso, el preparado contiene dos partes en peso de eritrosina, por cada 15 partes de metoxinaftol y 100 partes de aglutinante. En cada caso, el material en plancha, inicialmente preparado, forma áreas de imagen negras al ser puesto brevemente en contacto con una barra metálica de ensayo a 150°C. En cada caso, se impide que  
15 la hoja se oscurezca así por irradiación durante 1 a 2 minutos con luz procedente de una lámpara B-H6, a través de un filtro 3-72. En ausencia del componente pigmentario, se impide el oscurecimiento de la hoja al calor al ser similarmente irradiada a través del filtro 0-54, pero ésta permanece plenamente sensible al calor al ser irradiada a través del filtro 3-72, esto es,  
20 con luz visible.

Ejemplo 2

25 Se recubre un papel transparente de superponible con una delgada capa de polímero de metacrilato de terc-butilo como el obtenible bajo la designación comercial de "Lucite 44" para reducir la tendencia del papel a enrollarse, y se provee después de un recubrimiento, a través de un orificio de 0,076 mm, de una mezcla fluida molida con bolas, de 5 partes en peso de estearato férrico, 1 parte en peso de 1-fenil-ditiohidrazodicarbonamida,  
30 da, 2,5 partes de etilcelulosa, 0,07 partes de eritrosina y 66

277405



190

partes de metanol. Después de secar a temperatura ambiente y con luz atenuada, la hoja queda de color rojo claro y es sensible al calor, dando áreas de imagen negras al ser sometida a breve caldeo local como en el procedimiento de copia termográfica. Las áreas de fondo se hacen luego insensibles al calor por irradiación con luz blanca.

Las áreas de fondo de la hoja de copia pueden primero hacerse insensibles al calor por irradiación durante uno o dos minutos con luz blanca a una intensidad de 345.000 lux a través de una transparencia fotográfica, después de lo cual se caldea la hoja para tener áreas de imagen negras sobre un fondo en contraste. En ausencia de la ericrosina, el recubrimiento permanece visiblemente termosensible al cabo de una exposición durante 30 minutos en las mismas condiciones.

El preparado fluido puede aplicarse como recubrimiento sobre un soporte provisional, y después ser secado y retirado en forma de película de suficiente consistencia para sostenerse por si misma, obteniéndose una hoja de copia termosensible excepcionalmente delgada. Pueden emplearse otros soportes. La capa sensible expuesta puede además proveerse si así conviene de una delgada película superficial o de recubrimiento, protectora y transparente, por ejemplo de etilcelulosa o metacrilato de polimetilo.

#### Ejemplo 3

Una delgada película de poliéster transparente obtenible en el comercio bajo la denominación registrada de "Mylar" se recubre, por un orificio de 0,076 mm, de una solución de 0,2 partes en peso de 4-metoxi-1-naftol, 0,088 partes de eritrosina, y 10 partes de etil-celulosa en 90 partes de metiletilcetona, y se seca en oscuridad total obteniéndose una película intermedia sensibilizada, transmisiva de luz y de color rojizo.

277405

19 OCT



Se recubre un papel blanco con una capa incolora, continua y delgada, de una mezcla molida con bolas de 10 partes de behenato de plata, 1 parte de ftalazinona, 3 partes de metacrilato de politerc-butilo y 86 partes de acetona, y se seca a continuación, obteniéndose una hoja receptora blanca.

La película intermedia se pone primero con su superficie recubierta en contacto con un original de varios colores, que tiene áreas de imagen impresas con tinta negra, roja, verde y azul sobre papel blanco fuerte; y el conjunto es irradiado por el lado de la película durante 14 segundos con luz procedente de una lámpara de proyección de filamento de tungsteno de 500 W a una distancia de 40 cm, esto es, con una intensidad aproximada de 108,000 lux. La película así expuesta se coloca a continuación con su superficie recubierta en contacto con la superficie recubierta de la hoja de papel receptora, y el conjunto se comprime durante algunos segundos entre paneles de vidrio planos. previamente caldeados a 110°C. Como alternativa. el preparado puede hacerse pasar en torno a una barra caldeada o entre cilindros de presión de los cuales uno o ambos se mantenga a la elevada temperatura necesaria. En la hoja de papel se forma una imagen muy nítida de un azul-negro intenso, imagen correspondiente a la entintada del original, y claramente visible a través de la película coloreada que, ello no obstante, se quita y desecha de preferencia

Si se prescinde de la eritrosina, el procedimiento recién descrito no permite obtener copia sobre la hoja receptora de papel recubierto, llegando a ennegrecerse uniformemente y por completo la superficie recubierta.

Poniendo en vez de la hoja receptora de papel recubierto una hoja de película de poliéster "Mylar" recubierta de una solución de etilcelulosa como aglutinante y hexafluorofosfato de clo-

277405 19 00



robenceno-diazonio, se produce en la película receptora una imagen roja intensa al caldearla a 110°C durante 30 segundos en contacto de presión con la película intermedia de colores, sensibilizada e irradiada.

5           Una hoja receptora diferente, utilizable en unión de la película intermedia roja sensibilizada, en el procedimiento de este ejemplo, se prepara recubriendo papel con una mezcla de behenato de plata, ftalazinona y cloruro de 4-benzoilamino-2,5-dietoxibenceno-diazonio, en unión de metacrilato de poli-terc-butilo como resina aglutinante. Las áreas de imagen formadas por caldeo de la película impresionada en contacto con esta hoja receptora son de color azul y muy absorbentes de radiaciones infrarrojas, lo que hace posible la preparación de nuevas copias por procedimientos termográficos usuales sobre papel de copia termosensible.

15           En otra hoja receptora utilizable en relación con la película intermedia de este ejemplo se hace uso de sal diazónica activa de azul diazo Naphthanil G aplicada como recubrimiento sobre papel blanco, y en este caso sin agregar aglutinante alguno formante de película. En otra se emplea como agente preliminar o precursor ftalocianina de cobre azul brillante Lusane B.

25           Son igualmente útiles las hojas receptoras que contienen behenato de plata u otros jabones de metal noble, junto con productos de película intermedia desensibilizable a la luz en los que se sustituye con 2,5-diaminotolueno el metoxinaftol de la película intermedia de este ejemplo. Una preparación o fórmula típica es la que contiene 0,05 partes de 2,5-diaminotolueno, 0,024 partes de eritrosina, 3 partes de etilcelulosa y 27 partes de metanol. El recubrimiento seco oscurece un receptor de behenato de plata, al ser calentado en contacto con éste, pero solo si no se ha expuesto previamente a la luz visible. En ausencia del compo-

30

277405

19 00



nente pigmentario, no se tiene efecto desensibilizador con la exposición a la luz visible.

5 A continuación se presentan en forma abreviada otros ejemplos de preparados y hojas de copia termosensibles y desensibilizables con la luz, que, según se ha visto, son utilizables en la práctica del presente invento. Por mejor conveniencia, los componentes interreactivos se disuelven o dispersan por separado y se aplican en dos capas, como se describe con mayor detalle en relación con el ejemplo 1, incorporándose el pigmento al componente fácilmente desensibilizable. Con la apropiada modificación, particularmente en lo que concierne a los componentes disolventes y aglutinantes, y con la adecuada dosificación de las dos mezclas, estos sistemas pueden ser aplicados como recubrimientos de capa única, por ejemplo, como se describe en el ejemplo 2. Cuando una u otra de las sustancias reactivas es volátil a las temperaturas de conversión y sea fácilmente transferible, por ejemplo, como lo es el metoxinaftol que forma parte de la estructura y del procedimiento ilustrados en el ejemplo 3, el sistema puede ser suministrado y utilizado en forma de láminas de hoja o película, separadas pero cooperativas, como allí se ilustra. Las hojas de copia termosensibles resultantes se desensibilizan fácilmente al exponerlas a la luz visible de longitudes de onda superiores a unos 4200 Ångstroms, o más particularmente a longitudes de onda superiores a unos 4500 Ångstroms.

25 En estos ejemplos se dan las proporciones en partes en peso. Como la reacción se produce en gran parte en la zona interfacial entre los dos recubrimientos, los espesores relativos y pesos unitarios de ambos no tienen importancia crítica.

#### Ejemplo 4

30 Primera capa: 10 partes de subnitrate de bismuto, 1

277405

19



parte de trietanolamina, 5 partes de copolímero de estireno - isobutileno y 35 partes de heptano.

5 Segunda capa: 0,05 partes de sulfato estannoso, 0,03 partes de trietanolamina, 0,02 partes de sulfato de laurilo-sodio "Duponol ME" como agente humectador, 0,005 partes de eritrosina, 1 parte de agua y 4 partes de metanol.

#### Ejemplo 5

10 Primera capa: 5 partes de copulador azoico "Naphtol AS-SW", 20 partes de resina de polistireno, 40 partes de acetona y 40 partes de metil-ciclohexano.

Segunda capa: 0,012 partes de 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenileno bis (3-metil-3(carboxilato de metileno-sodio)-1-triazeno), 0,5 partes de alcohol de polivinilo, 0,8 partes de agua, 3,7 partes de metanol y 0,008 partes de eritrosina.

15

#### Ejemplo 6

Primera capa: 7 partes de 2-(3-metilbenzotiazolinona)-(1'-hidroxi-2'-naftoil)-hidrazona, 10 partes de copolímero de estireno-isobutileno y 90 partes de heptano.

20 Segunda capa: 0,02 partes de N,N'-bis(p-tolueno-sulfonilo)-N,N'-dicloroetilendiamina, 1 parte de alcohol de polivinilo, 1,6 partes de agua, 7,4 partes de metanol y 0,012 partes de eritrosina.

#### Ejemplo 7

25 Primera capa: una parte de aminodifenilamina, 2 partes de "Naphtol AS-SW", 12,5 partes de dióxido de titanio, 20 partes de resina vinílica "Vinylite W<sub>2</sub>OH" y 80 partes de acetona.

30 Segunda capa: 0,04 partes de N-nitrosodifenilamina, 0,06 partes de trietanolamina, 1 parte de alcohol de polivinilo, 1,6 partes de agua, 7,4 partes de metanol y 0,004 partes de eri-



277405 19 00

4  
trosina.

Ejemplo 8

Primera capa: 3 partes de estearato de níquel, 2 partes de sílice en polvo, 4 partes de resina de acetato de polivinilo y 46 partes de metiletiloctona.

Segunda capa: 0,011 partes de N,N'-difurfuril-ditioxamida, 0,044 partes de azul de metileno, 5,5 partes de etilcelulosa y 50 partes de metanol.

Las estructuras de hoja de copia termosensible desensibilizables hasta aquí descritas, pueden modificarse además de numerosas maneras para dar efectos especiales y con fines particulares, como se indica en los ejemplos que siguen, ilustrativos de cierto número de combinaciones típicas.

Ejemplo 9

A una película de poliéster transparente se le aplica un primer recubrimiento de una mezcla de 5 partes de behenato de plata, 0,5 partes de ftalazina, 0,04 partes de 4-metoxi-1-naftol, 0,004 partes de hidrocioruro de proflavina y 5,5 partes de etilcelulosa, aplicadas a base de metanol. Se seca el recubrimiento. La hoja es termosensible, formando áreas de imagen negras al someterla a procedimientos termográficos de copia dorsal, y se desensibiliza rápidamente al exponerla a la luz visible de longitudes de onda superiores.

A continuación se aplica sobre el primer recubrimiento un segundo recubrimiento de una mezcla de 1 parte de ditioxamida, 2 partes de sílice en polvo, 3,7 partes de resina de polivinilto-  
luano como aglutinante y 43 partes de heptano como disolvente, secando luego el recubrimiento. Por separado se habilita una hoja receptora recubriendo un papel blanco fuerte como soporte con una capa delgada y continua de una mezcla de 3 partes de estearato de

277405

19 00



niquel, 2 partes de sílice en polvo y 4 partes de acetato de polivinilo en 46 partes de metiletilestona, que luego se seca.

5 La película recubierta se coloca con la superficie recubierta en contacto con un original gráficamente absorbente de radiación, que se somete luego a breve e intensa irradiación con infrarrojos a través de la película, produciéndose en el recubrimiento de la película unas áreas de imagen visiblemente oscurecidas, absorbentes de rayos infrarrojos. La película se expone a la luz visible, que produce una desensibilización de las áreas de fondo no oscurecidas, y se coloca luego con su superficie recubierta contra la superficie recubierta de la hoja receptora, irradiando de nuevo el conjunto con infrarrojos. En la hoja receptora se produce una densa y nítida reproducción de las áreas de imagen. De la misma película impresionada y por medio de irradiaciones sucesivas se preparan, sobre más hojas receptoras, otras varias copias adicionales de gran calidad.

10 Un efecto en cierto modo semejante se obtiene aplicando a la superficie de la capa termosensible un recubrimiento superficial de un pigmento volatilizable y transmisor de infrarrojos, tal como el azul oleoso ("Oil Blue") "A" de duPont. La formación de áreas de imagen visiblemente distintas y absorbentes de infrarrojos, y de áreas de fondo desensibilizadas, en el recubrimiento termosensible, se consigue bien por aplicación de una imagen técnica, seguida de exposición a la luz visible, o bien por exposición a una imagen luminosa (esto es, a través de una transparencia o cliché), seguida de caldeo uniforme. La nueva irradiación con infrarrojos de la copia de imagen estabilizada, al tiempo que se mantiene la superficie cubierta de pigmento en contacto con papel blanco sin tratar que sirve de hoja

277405



receptora, ocasiona un traslado o transferencia local de pigmento a la hoja receptora en las áreas de imagen. Aquí tambien pueden prepararse varias copias a base de una sola hoja de copia intermedia.

5 Una transferencia, menos eficaz pero todavia útil, de ditioxiámina o pigmento desde la hoja de copia impresionada a la hoja receptora se obtiene por incorporación directa del material de impresión transferible a la primera capa termosensible.

10 Ejemplo 10

Un papel tejido de azul oscuro se provee de una primera capa de una mezcla de 10 partes de behenato de plata, 1 parte de ftalazinona, 6 partes de metacrilato de poli-terobutilo, y 23 partes de acetona, y se seca. A continuación se aplica una segunda capa consistente en una mezcla de 0,1 parte de 4-metoxi-1-naftol, 0,01 parte de eritrosina, 5 partes de etilcelulosa, 5 partes de agua y 45 partes de metanol. Al secar se obtiene un recubrimiento poroso traslucido (al que en lo sucesivo se hace referencia como película de laca rosada o enrojecida), que es de color rosa claro. La exposición a la luz visible a través de una transparencia o cliché seguida de breve caldeo a 90-100°C, produce un tenue oscurecimiento en las áreas de imagen protegidas. La breve irradiación sucesiva con infrarrojos de gran intensidad produce un nuevo y llamativo oscurecimiento de estas áreas, haciendose visible el papel azul a través del así transparentado recubrimiento rosa. La continuación de exposición a la luz del local de lugar a un gradual desvanecimiento de las áreas de fondo rosa claro hacia el blanco, con lo cual se acentua aun mas el contraste entre las áreas de imagen y las de fondo.

15

20

25

30

277405 19



Los mismos recubrimientos, aplicados a una película transparente como soporte, dan una hoja de copia en la cual las áreas de fondo permanecen opacas y de color rosa claro o blanco, en tanto que las áreas de imagen son esencialmente transparentes. La estructura resulta particularmente útil para hacer diapositivas o transparencias de proyección.

#### Ejemplo 11

Un papel vegetal o de superponible se preve primero de un delgado recubrimiento uniforme a base de una dispersión, molida con bolas, de 10 partes de behenato de plata, 1,6 partes de ftalazínona, 2,4 partes de "Lucite 44" como aglutinante y 86 partes de metiletilcetona. Sobre el recubrimiento seco se aplica un recubrimiento delgado y uniforme de una dispersión suave de 30 partes de pigmento de dióxido de titanio en una solución de 5 partes de etilcelulosa en 65 partes de acetona, con secado rápido. A continuación se aplica otra capa delgada y uniforme de una solución que contiene 10 partes de etilcelulosa, 0,24 partes de 4-metoxi-1-naftol y 0,1 parte de eritrosina en 90 partes de acetona, y esta capa se seca rápidamente, por ejemplo, en corriente de aire a la temperatura ambiente normal y bajo luz atenuada. La hoja de copia que se obtiene como producto es de color rojo intenso por el lado recubierto, pero de una rosa claro vista a través del soporte.

La hoja de copia se pone con su superficie recubierta en contacto con el lado impreso de un original que tiene áreas de imagen negras, absorbentes de radiación, sobre fondo blanco. Primero se dirige una intensa luz blanca a través de la hoja de copia y hacia la superficie impresa del original, para obtener una completa desensibilización en las áreas de fondo, con desensibilización solo parcial en las áreas de imagen. A continuación

277405



se aplica de igual modo una radiación infrarroja intensa que da lugar a la formación de áreas de imagen negras claramente visibles sobre el fondo rosa claro de la hoja de copia.

5 El dióxido de titanio le da a la película de aglutinante de etilcelulosa suficiente permeabilidad a los vapores para permitir que el metoxinaftol, que se vaporiza en las áreas de imagen caldeadas, pase a través de la película y reaccione con el behenato de plata.

10 El dióxido de titanio puede incorporarse directamente al recubrimiento que contiene el alfa-naftol y el pigmento, por ejemplo, mezclando cantidades iguales de las dos mixturas antes del recubrimiento, lo que produce una hoja de copia termosensible, visiblemente opaca pero intensamente coloreada. Un delgado recubrimiento superficial de aglutinante  
15 sin pigmentar resulta útil para reducir al mínimo toda disipación de componentes volátiles de la hoja, pero tiende a estorbar la desensibilización del metoxinaftol, y se prescinde de él ordinariamente, como en la estructura arriba descrita.

20 Como alternativa, la capa permeable puede ser sustituida por un delgado recubrimiento, normalmente impermeable, de un material fusible formante de película, que se funde en las áreas de imagen caldeadas permitiendo la difusión del vapor reactivo al calentar a la temperatura de conversión.

25 Después de la exposición a la luz blanca intensa, puede aplicarse calor por medio de procedimientos usuales de copia termográfica frontal como se indica en este ejemplo, en tal caso el calor se concentra en las áreas de imagen. La sustitución del original impreso por un papel negro, platina, cilindro u otra superficie continuamente absorbente de rayos infrarrojos, y la breve irradiación como antes con rayos infra-  
30



277405 19.57

rojos intensos, produce un caldeo por toda el área con idénticos resultados por lo que hace a la copia obtenida, pero sin que haga falta una continua alineación de la hoja de copia y el original. El calor aplicado puede provenir también de rodillos o platina calientes.

5

Las ilustraciones que anteceden sugieran a su vez otras estructuras y aplicaciones adicionales, de las cuales se mencionan algunas aquí brevemente. La presencia de un exceso de metoxinaftol en el recubrimiento superficial de la estructura del ejemplo I, permite la transferencia, inducida por el calor, de una parte del mismo procedente de las áreas de imagen oscurecidas, a una hoja receptora adyacente recubierta con el preparado de la capa subyacente del ejemplo I, para obtener un cambio de color. Hay materiales fusibles, cereas o resinosos, que pueden, bajo la influencia del calor o un disolvente, ser transferidos de modo localizado desde una superficie de la hoja de copia impresionada e irradiada a una hoja receptora adyacente, y allí tratados con polvos coloreados, tintas de base oleosa u otros materiales que selectivamente se adhieran a las áreas de imagen glutinosas o de otro modo receptoras. El recubrimiento inicialmente termosenible puede ser separado o desprendido del soporte de papel o similar, y pasado a un material en hoja recubierta de adhesivo, para obtener una copia especular. Igualmente se prevee la obtención de copias adicionales por repetición con tinturas alcohólicas partiendo de una hoja de copia impresionada en la que el pigmento permanezca en forma de color soluble en alcohol, exclusivamente en las áreas de imagen.

10

15

20

25

En la práctica de esta invención puede hacerse uso limitado de preparados a base de ciertos compuestos diazo-

30

277405

19 00



5 eos, pues se ha visto ahora que la incorporación en pequeñas cantidades de pigmentos orgánicos coloreados activables y reductores de plata hace estos preparados, y los materiales de hoja adecuadamente basados en ellos, respondientes no solo a la radiación ultravioleta sino también a la luz visible de longitudes de onda superiores. Por ejemplo, ciertos diazosulfonatos son visiblemente termosensibles con diversos componentes acopladores azoicos. La reacción es inhibida por exposición a radiaciones de longitudes de onda próximas a las ultravioleta, pero no por exposición a la luz visible tal como la de color verde, amarillo o rojo. La incorporación de pigmentos apropiados hace posible la desensibilización del diazosulfonato reactivo, fácilmente desensibilizable, mediante la luz visible. Ahora bien, los colores y densidades de imagen obtenibles de tales preparados y materiales de hoja con el calor sólo, no dan el fuerte contraste necesario para hacer copias comercialmente aceptables.

15 Aun cuando la cantidad de pigmento utilizada en estos diversos sistemas de hoja de copia termosensible y desensibilizable puede variar entre amplios límites, se prefiere emplear cantidades mínimas para que la luz pueda penetrar fácilmente en el recubrimiento pigmentado. Es también conveniente, sobre todo en las estructuras de los ejemplos 1 y 2, reducir al mínimo la concentración de pigmento para evitar una indebida coloración de la hoja de copia. Ahora bien también es necesario incluir cantidad suficiente del pigmento para dar una velocidad de desensibilización suficientemente rápida, al irradiar con luz visible procedente de manantiales luminosos comercialmente obtenibles.

20  
25  
30 El efecto de la variación de concentraciones de pig-

27740519



5           mento, expresada en función del color de las hojas y del tiempo de exposición, se indica a continuación a título ilustrativo y empleando el sistema de ericrosina y metoxinaftol indicado en el ejemplo 3. La relación de metoxinaftol aglutinante polimérico es de 0,3. La exposición se realiza con una lámpara de proyección de filamento de tungsteno, de 500 W, a una intensidad de unos 108.000 lux. El tiempo de exposición es el necesario para destruir la aptitud de la hoja para producir una reacción visible al calentarla en contacto con la hoja receptora que contiene plata, descrita en el ejemplo 3. La concentración de pigmento se expresa en moles por mol del metoxinaftol.

	<u>Concentración</u>	<u>Color de la hoja</u>	<u>Exposición</u>
	0	incolora	90 minutos
15	0,001	incolora	7 minutos
	0,01	rosa claro	40 segundos
	0,1	rosa	16 segundos
	1	rojo	30 segundos
	(saturada)	rojo opaco	45 segundos

20           Como se observará, el tiempo de exposición mínimo necesario tiene lugar para una concentración, en el sistema concreto indicado, de aproximadamente 0,1 mol de pigmento en 1 mol de reactivo, y para este valor, la película que se obtiene como producto tiene un color rosa claro.

25           Cuando la acción tras consigo la reducción del pigmento activado con la luz, por medio de un agente reductor suave presenta en concentración relativamente alta como uno de los materiales interreactivos formantes de color, con pequeñas cantidades de pigmento no se podría esperar que  
30           hubiera suficiente masa que para una muy secundaria y apenas

277405

19 00



notable disminución en la reactividad formante de color. Como la reacción formante de color se impide por completo en las áreas iluminadas, resulta que debe producirse otra reacción en la cual el pigmento reducido se oxide de nuevo volviendo a su estado original por reacción con suaves agentes oxidantes presentes también en la hoja de copia. En algunas estructuras la oxidación puede ocurrir merced a un mecanismo en el que interviene el oxígeno libre procedente de la atmósfera circundante, o agentes oxidantes tales como peróxidos que, como se debe, van asociados a materiales de éteres orgánicos. En otras puede preverse un agente reductor suave tal como la trietanolamina del ejemplo 4, para producir la reducción del pigmento activado, reoxidándose entonces el pigmento reducido por reacción con un agente oxidante suave que sirva como uno de los materiales interreactivos formantes de color. El ciclo se repite a continuación.

En todo caso, e independientemente del mecanismo teórico concreto que intervenga, los sistemas visiblemente interreactivos y desensibilizables con la luz, empleados en estas hojas de copia nuevas en su género, comprenden componentes química y visiblemente interreactivos para hacer una hoja de copia termosensible útil en procedimientos comerciales de copia termográfica, siendo uno de estos componentes fácilmente desensibilizable contra esta interreacción por irradiación en el margen próximo al ultravioleta, de 2000 a 4200 Ångstroms; y, en íntima mezcla con dicho componente, un pigmento orgánico coloreado activable que se caracteriza por su capacidad para causar la reducción del ion plata bajo irradiación con luz absorbible por dicho pigmento y comprendida en la gama visible, de longitudes de onda superiores.

277405 19 00



5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el día 3 de enero de 1961, bajo el número U.S.Serial 80184, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley de Propiedad Industrial.

N O T A

10

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

15 1.— Un método de copiar con hojas de copia que, cuando son localmente calentadas en el procedimiento de copia termográfica, producen una imagen claramente visible por interreacción de reactivos, estando dichos reactivos en una capa única o en capas adyacentes separadas sobre un solo portador, o en capas separadas sobre portadores diferentes, siendo uno  
20 de dichos componentes de la interreacción fácilmente desensibilizable contra dicha interreacción por exposición a radiación en la gama cercana al ultravioleta de aproximadamente 3000 a 4200 Å. de longitud de onda y, uniformemente entremezclados con dicho componente, un colorante orgánico activable  
25 coloreado que se caracteriza por su aptitud para provocar la reacción del ión de plata en una solución de ensayo diluida de nitrato de plata, nitrato de trietanolamónio, y dicho colorante, al exponer dicha solución a la luz visible absorbible por dicho colorante,

30

2.— Un método de copiar, en el cual una hoja de co-

277405

19



5 pia sensible al calor, es expuesta diferencialmente a la luz visible suficiente para desensibilizar solo las áreas de fondo contra la reacción al calor y para calentar suficientemente para producir en las zonas de imagen sensibles al calor una reacción química que dá como resultado un cambio visible.

10 3.- Un metodo de copiar segun el punto 2, en el cual una copia estable al calor de un original gráfico que tiene zonas de imagen y de fondo que absorben diferentemente las radiaciones, se produce por operaciones que incluyen la irradiación de una hoja de copia desensibilizable a la luz y sensible al calor al menos en zonas que corresponden a dichas zonas de fondo con luz visible de longitud de onda de por lo menos 4200 Å. para desensibilizar dichas zonas que corresponden al fondo, y calentar dicha hoja de copia al menos en zonas que corresponden a zonas de imagen y no en otras zonas sensibles al calor para provocar un cambio de color en dichas zonas correspondientes a la imagen.

20 4.- Un metodo segun el punto 3, en el cual dicho original tiene zonas de imagen que absorben fuertemente el infrarrojo y dicho original es irradiado, mientras se encuentra en asociación conductora del calor con dicha hoja de copia, con irradiación rica en infrarrojo para producir una imagen visible e irradiar luego dicha hoja de copia con luz visible para desensibilizar dichas áreas de fondo.

25 5.- Un metodo segun el punto 2, en el cual una copia estable al calor de un original gráfico que tiene zonas de imagen y de fondo que absorben diferentemente las radiaciones, es producida por operaciones que incluyen (1) colocar sobre y en íntimo contacto con dicho original un material pelicular intermedio transmisor de luz, coloreado, desensibilizable a la luz,

30

277405 1902



que comprende un delgado respaldo peculiar flexible y transparente que tiene un recubrimiento facial uniforme, delgado y firmemente unido que incluye un primer reactivo y un colorante orgánico activable coloreado, (2) exponer dicho original a través de dicho material pelicular a la luz visible en la gama de longitudes de onda superior a 4200  $\mu$ . y una parte importante por lo menos de la cual es absorbible por dicho colorante y durante un tiempo y una intensidad suficientes para provocar la desensibilización total de dicho primer reactivo en zonas que corresponden a las áreas menos absorbentes de dicho original y sustancialmente menor que la desensibilización total en zonas que corresponden a las zonas más absorbentes de dicho original (3) colocar el material pelicular así expuesto en íntimo contacto de cara contra cara con una hoja receptora que comprende una delgada hoja de soporte similar al papel que tiene un recubrimiento facial firmemente unido que comprende un segundo reactivo que puede reaccionar con dicho primer reactivo para producir un producto de reacción coloreado claramente visible cuando dichos reactivos son calentados juntos bruscamente a una temperatura de conversión dentro de la gama de unos 90 a unos 150°C., (4) calentar a dicha temperatura de conversión para producir en dicha hoja receptora una reproducción visible de zonas de imagen de dicho original y (5) separar dicha hoja receptora y dicha película intermedia.

6.— Un método de copiar con hojas de copia sensibles al calor.

Tal y como se ha descrito en la presente Memoria y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas, es-

277405

19 OCT



critas e máquina por una sola de sus caras

Madrid, 19 OCT. 1962

P. A.

Alberto de Elzabura  
Por Postal

A. G.