

14 FEB. 1963

P - 23.769

K 1888.54

283429



MEMORIA DESCRIPTIVA

283429

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 15 de Diciembre de 1.962, con el N° 283.429

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ORCHARD PAPER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 3914-24 Union Boulevard, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América.

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE HOJAS SENSIBLES AL CALOR"

Este invento se refiere a materiales termosensibles útiles en la preparación de copias de materia impresa o escrita, imágenes, diseños, dibujos y otros materiales gráficos. De modo más particular, se refiere a la preparación de materiales de copia termosensibles o termográficos, tales como papel de copiar u hojas de copiador que pueden utilizarse en la preparación de copias de materia impresa u otra materia gráfica por exposición al calor, por ejemplo, como radiación infrarroja, sin necesidad de operaciones posteriores de revelado o fijado.

5

10

283429

14 FEB



5 La obtención de copias termográficas implica irradiar intensamente el original impreso con energía radiante, que es absorbida de modo preferencial y convertida en energía térmica por las zonas impresas o de imágenes del original, y la utilización del patrón térmico así formado para originar el correspondiente cambio visible en el material de copias termosensible. El método es adaptable a la reproducción de material impreso, escrito a máquina, a lápiz, diseños, etc. El material de copias termosensibles puede utilizarse también en máquinas registradoras de tipo de punzón, calentado. El punzón calentado produce una huella visible en el papel registrador.

15 En las técnicas que venían utilizándose hasta ahora se conocen ya composiciones adecuadas para uso en la preparación de materiales de copia termográficos. Sin embargo, todas estas composiciones tienen características que presentan inconvenientes. Por ejemplo, se conocen muchas composiciones que son a la vez termosensibles y fotosensibles. Si las copias termográficas obtenidas sobre hojas sensibilizadas con tales composiciones se dejan durante un cierto período cerca de una ventana, aparecerá una coloración uniforme, que hará que la imagen sea ilegible o difícilmente legible. Algunas composiciones son inestables y se alterarán incluso en un archivo oscuro hasta tal punto que la imagen se convertirá en ilegible. Tales composiciones reaccionarán con las copias de papel carbón hechas en máquinas de escribir, y los papeles sensibilizados con dicha composición, cuando se archiven con copias de papel carbón, tendrán tendencia a formar una imagen de la copia de papel carbón sobre el papel termosensible. Algunas de

283429

14 FEB



estas composiciones requieren una temperatura extraordinariamente elevada, o el calentamiento durante un tiempo relativamente prolongado a una temperatura específica, o el calentamiento dentro de amplios límites de temperaturas, para producir una imagen visible de suficiente intensidad para que pueda leerse fácilmente. Otras composiciones son sensibles a la presión y formarán una coloración que acuse las marcas o arañazos producidos durante el manejo corriente. Otras son inestables para la interacción prematura de sus constituyentes, o son sensibles a la humedad, y por tanto duran poco en almacén y tienen que utilizarse poco después del revestimiento.

El objeto principal de este invento es proporcionar nuevas composiciones termosensibles adecuadas para la sensibilización de hojas de papel u otro material para uso en procedimientos de copia de facsímil o en máquinas registradoras de punzón calentado, cuyas composiciones son insensibles a la luz y a la humedad pero que, cuando se someten a irradiación térmica durante un breve período dentro de límites de temperatura relativamente estrechos, experimentan un cambio visible de intensidad notable. Las composiciones termosensibles de acuerdo con el invento se caracterizan por buena estabilidad, ausencia de interacción con papeles carbón de máquina de escribir, y buena duración en almacén. El invento proporciona composiciones termosensibles blancas o incoloras que se convierten en imágenes negras densas; así, pues, la termocopia final tiene una imagen negra sobre un fondo blanco con el aspecto de un original impreso.

Este invento proporciona materiales de copia termo-

283429



gráficos que poseen ventajas sobre los papeles de copiar
termosensibles hasta ahora conocidos, porque las imágenes
resultantes de exposición a un original en un aparato de
copia termográfica adecuado son absorbedores eficientes
5 de radiación ultravioleta, mientras que la composición
termosensible inalterada u original es muy transparente a
la radiación ultravioleta: por tanto, este nuevo papel de
copiar puede usarse como patrón para hacer diazo-impresiones
en una máquina para copias diazo. Además, las imágenes ob-
10 tenidas son absorbedores eficientes de radiación infrarroja,
mientras que las composiciones termosensibles que se descri-
birán son altamente transparentes para radiación infrarroja.
Por tanto, una impresión hecha sobre una hoja de copia
fabricada de acuerdo con este invento puede utilizarse co-
15 mo original para hacer copias adicionales en un aparato
de copiar termográfico adecuado.

Estas ventajas se consiguen de acuerdo con los prin-
cipios de este invento empleando como composición termo-
sensible un compuesto organometálico dispersado en un aglu-
20 tinante formador de película aplicado por revestimiento
sobre un soporte conveniente, tal como papel o película,
que, preferiblemente, es sustancialmente transparente a la
radiación infrarroja. Pueden añadirse componentes adicio-
nales para mejorar el contraste, el color o el aspecto de
25 la hoja de copiar termosensible. Los compuestos organometá-
licos que se usan en la práctica de este invento son com-
puestos que contienen azufre, que se descomponen, cuando
se calientan moderadamente, formando un sulfuro metálico.

Los compuestos utilizados para la obtención de com-
30 posiciones termosensibles de acuerdo con el invento son

2834291 FEB



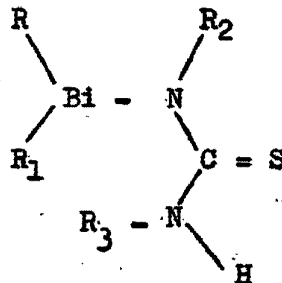
productos de reacción de (i) un compuesto organometálico de tipo Grignard que tiene la estructura $(R)_y - M - (X)_z$, donde R es un sustituyente seleccionado del grupo constituido por radicales arilo y alcoholilo, M es un metal del grupo constituido por bismuto, cromo, galio, germanio, hierro, plomo, mercurio, telurio y estaño, X es un sustituyente cualquiera aniónico (p.ejem; carboxilato o un anión inorgánico) y y y z son enteros, e $y + z =$ la valencia del metal, y(ii) un compuesto sulfurado del grupo constituido por xantatos de alcoholilo y arilo, sulfuros de alcoholil- y aril-tiuram (incluyendo disulfuros de tiuram), tiourea, tiourea alcoholil- y aril-sustituida, tiomidas (incluyendo tio-oxamida) y tioamidas alcoholil- y aril-sustituidas (incluyendo tio-oxamidas). Las composiciones termosensibles de acuerdo con el invento se preparan dispersando un producto de reacción de dicho tipo en un aglutinante formador de película, tal como por ejemplo un polímero de vinilo o de estireno o un caucho ciclado disuelto en un disolvente. Las hojas de copiar termográficas se preparan aplicando por revestimiento una composición de este tipo sobre un soporte conveniente tal como papel o película que es sustancialmente transparente para la radiación infrarroja.

A continuación se dan fórmulas tipo de los que creemos que son los productos de reacción que hacen termosensible la composición de acuerdo con el invento. Aunque se cree que estas fórmulas tipo representan correctamente los productos de reacción que interesan, el invento no depende de su exactitud, y no deben considerarse como limitativas del alcance del invento.

A. Producto de reacción de N-alcoholilación de un compuesto



de alcohol- o aril-bismuto con tiourea o una tiourea alcohol- o aril-sustituída:

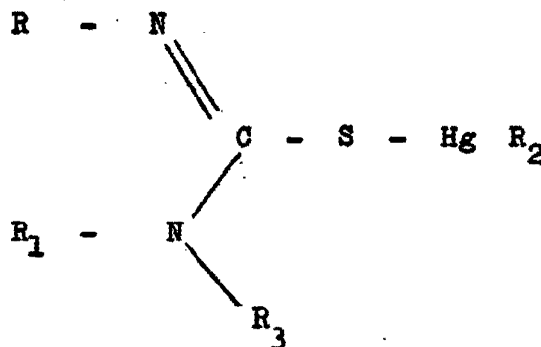


5

10

donde R y R₁ pueden ser grupos alcohol o arilo, y R₂ y R₃ pueden ser hidrógeno o un grupo alcohol o arilo.

B. Producto de reacción de S-alcoholación de un compuesto de alcohol-o aril-mercurio, con una tiourea alcohol-o aril- sustituida:

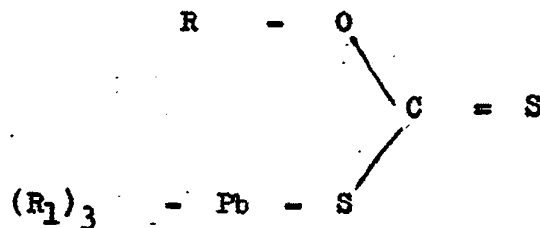


15

20

donde R, R₁, R₂ y R₃ pueden ser alcohol o arilo.

C. Producto de reacción de un compuesto de alcohol-o aril-plomo con un xantato de alcohol o arilo:



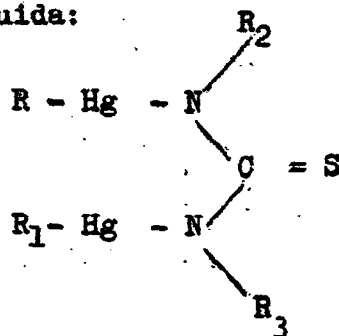
25

donde R y R₁ pueden ser alcohol o arilo.

30

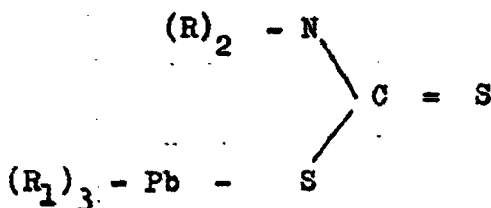


D. Producto de reacción de di-N-alcohilación de un compuesto alcohol- o aril-mercurio con una tiourea aril- o alcohol-sustituída:



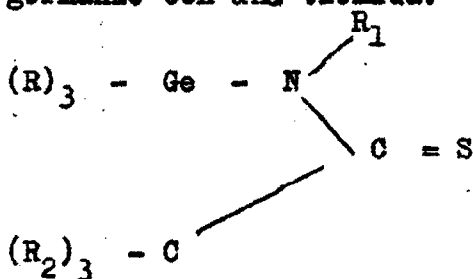
donde R, R₁, R₂ y R₃ pueden ser alcoholo o arilo.

E. Producto de reacción de un compuesto de alcohol- o aril- plomo con un disulfuro de alcoholtiouram:



donde R y R₁ pueden ser alcoholo o arilo.

F. Producto de reacción de un compuesto de alcohol- o aril- germanio con una tiomida:



donde R puede ser alcoholo o arilo y R₁ y R₂ pueden ser hidrógeno, alcoholo o arilo.

A continuación se dan ejemplos específicos de composición termosensibles de acuerdo con el invento y de su aplicación a una hoja soporte de papel para formar una hoja de copia termográfica:

Ejemplo 1

283429 14 F



Benzoato fenilmercúrico	3. gr.
Di-N-octiltiourea	1. gr.
Poli(acetato de vinilo)	1 gr.
Metanol	10 ml.

5

El benzoato fenilmercúrico y la di-N-octiltiourea, en las proporciones indicadas, se hicieron reaccionar en el metanol durante 3 horas, se añadió el poli(acetato de vinilo) agitando, y la mezcla se molió luego en un molino de bolas para romper todos los posibles grumos sólidos y reducir el producto de reacción a una consistencia satisfactoria para revestimiento. Luego se aplicó como revestimiento sobre un papel de tipo corriente que tenía buena transmisibilidad para infrarrojo para reproducción termográfica. Cuando se expuso en contacto con una hoja de prueba impresa en una máquina de copiar termográfica corriente, el papel revestido dió una reproducción fina, negro sobre blanco, de la hoja de prueba.

10

15

20

25

En cada uno de los ejemplos siguientes 2 a 13, los reactivos que se indican se hicieron reaccionar en las proporciones que se señalan, y se molieron en molino de bolas de la misma manera que en el Ejemplo 1. En cada caso, la composición resultante se aplicó como revestimiento sobre un papel adecuado y se encontró, que se obtenía así una hoja de copia termográfica sobre la cual podía hacerse una reproducción fina de una hoja de prueba impresa en una máquina de copia termográfica corriente.

283429



Ejemplo 2

	Cloruro de trifenilgermanio	4.0 gr.
	Di-etiltiourea	1,5 gr.
5	Caucho natural ciclado ("Pliolite NR")	1,5 gr.
	Tolueno	10 ml.

Ejemplo 3

	Dicloruro de dietilestaño	2,5 gramos
	Etilenotiourea	1,3 gramos
10	Caucho natural ciclado ("Pliotile NR")	1 gramo
	Tolueno	10 ml.

Ejemplo 4

	Dicloruro de metilgalio	4,0 gramos
15	Di-n - butiltiourea	1,5 gramos
	Resina de Copolímero de estireno (Piccotex)	2 gramos
	Heptano	15 ml.

Ejemplo 5

20	Tosilato fenilmercurico	4,5 gramos
	Difeniltiocarbanilida	1,5 gramos
	Alcohol polivinilico	2,0 gramos
	Metanol	12 ml.

Ejemplo 6

25	Hidróxido etilmercurico	3,0 gramos
	Dietiltiourea	1,5 gramos
	Resina de Polivinil-formol en solución de ácido cresílico ("Formvar")	2,0 gramos
	Metanol	10 ml.

30

283429 14 F



Ejemplo 7

	Dicloruro de dimetilteluronio	4,0 gramos
	Tiourea	1,0 gramos
5	Poli(acetato de vinilo)	1,0 gramos
	Metanol	10 ml.
	Agua	1,0 ml.

Ejemplo 8

	Nitrato fenilmercúrico	6,0 gramos
10	sec-amilxantato potásico	3,0 gramos
	Poli(vunilpirrolidona)	1,0 gramos
	Metanol	12 ml.
	Agua	2,0 ml.

Ejemplo 9

15	Trimetil-galio monoamina	4,0 gramos
	Disulfuro de tetrametiltiouram	3,0 gramos
	Resina de copolimero de estireno (Piccotex)	2,0 gramos
	Logroína	15 ml.

Ejemplo 10

20	Hidróxido fenilmercúrico	6,0 gramos
	Ditio-oxamida	3,0 gramos
	Carboximetilcelulosa	1,0 gramos
	Metanol	12 ml.
	Agua	1,2 ml.

Ejemplo 11

25	Bromuro de trifenilgermanio	8,0 gramos
	Dimetilditiocarbamato sódico	2,0 gramos
	Caucho natural ciclado ("Pliolite NR")	1,0 gramos
	Tolueno	20 ml.

14 FEB 1963

283429



Ejemplo 12

Estearato naftilmercúrico	5,0 gramos
Tiourea	1,0 gramos
Poli(acetato de vinilo)en hexano ("Gelva H")	15 ml.

Ejemplo 13

Dicloruro de di-o-tolilestaño	4,5 gramos
Tiourea	1,5 gramos
Caucho natural ciclado ("Pliolite NR")	1,5 gramos
Heptano	10 ml.

283429



Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., con fecha 12 Abril 1962, bajo el número 186.853, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

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 siguientes:

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de hojas sensibles al calor que comprenden una hoja de base que lleva un recubrimiento de una composición sensible al calor que comprende un aglutinante formador de película en el cual está dispersado el producto de la reacción de (a) un compuesto organometálico de tipo de Grignard que tiene la estructura $(R)_y-M-(X)_z$, en la cual R es un sustituyente elegido del grupo que consiste en radicales arilo y alcoholo, M es un metal del grupo compuesto por el bismuto, cromo, galio, germanio, hierro, plomo, mercurio, telurio y estaño, X es un sustituyente aniónico, y y z son cada una, un entero e $y + z =$ la valencia del metal, y (b) un compuesto de azufre del grupo consistente en xantatos de alcoholo y arilo, sulfuros de alcoholo y arilo tiuram, tiourea, tiourea sustituida por alcoholo y arilo, tioamidas y tioamidas sustituidas por alcoholo y arilo.

2.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la composición sensible al calor comprende el producto de reacción

283429



de un compuesto de mercurio del tipo de Grignard.

3.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la composición sensible al calor comprende el producto de reacción de un compuesto fenil mercúrico.

5 4.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la composición sensible al calor comprende el producto de reacción de un compuesto de galio del tipo de Grignard.

10 5.- Mejoras según el punto 1 según las cuales una composición sensible al calor comprende el producto de reacción de un compuesto de estaño del tipo de Grignard.

6.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la composición sensible al calor comprende el producto de reacción de tiourea.

15 7.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la composición sensible al calor comprende el producto de reacción de una tiourea sustituida por alcoholo.

8.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la composición sensible al calor comprende el producto de reacción de una tioamida.

20 9.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la composición sensible al calor comprende el producto de reacción de un xantato.

25 10.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la composición sensible al calor comprende el producto de reacción de un sulfuro de tiuram.

11.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la composición sensible al calor comprende el producto de reacción de un compuesto de mercurio y tiourea.

30 12.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la composición sensible al calor comprende el producto de reac-

283429

14 FEB 1953



ción de un compuesto de mercurio del tipo de Grignard y una tiourea sustituida por alcoholo.

5 13.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la composición sensible al calor comprende el producto de reacción de un compuesto fenil mercúrico y tiourea.

14.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la composición sensible al calor comprende el producto de reacción de un compuesto fenilmercúrico y una tiourea sustituida por alcoholo.

10 15.- Mejoras introducidas en la fabricación de hojas de copia termográficas que comprenden una hoja de base de material que es sustancialmente transparente a la radiación infrarroja llevando dicha hoja un recubrimiento de una composición sensible al calor que comprende un aglutinante formador de película en el que está dispersado el producto de reacción de (a) un
15 compuesto organometálico del tipo de Grignard que tiene la estructura $(R_y-M-(X)_z)$, en la cual R es un substituyente seleccionado del grupo que consiste en radicales arilo y alcoholo, M es un metal del grupo que consiste en bismuto, cromo, galio,
20 germanio, hierro, plomo, mercurio, telurio y estaño, X es un substituyente aniónico, y y z son cada una de ellas un entero, e $y + z$ es igual a la valencia del metal, y (b) un compuesto de azufre del grupo que consiste en xantatos de alcoholo y de arilo, sulfuros de alcohol y aril tiuram, tiourea, tiourea alcohol y aril-sustituida, tioamidas, y tioamidas alcohol sustituidas.
25

30 16.- Mejoras introducidas en la fabricación de una composición sensible al calor, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden un aglutinante formador de película en el que se dispersa el producto de reacción de (a) un compuesto

283429

14



organometálico del tipo de Grignard que tiene la estructura $(R)_y - M - (X)_z$, en la cual R es un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en radicales arilo y alcoholo, M es un metal del grupo que consiste en bismuto, cromo, galio, germanio, hierro, plomo, mercurio, telurio y estaño, X es un sustituyente aniónico, y y z son cada una de ellas un entero, e y + z es igual a la valencia del metal, y (b) un compuesto de azufre del grupo que consiste en xantatos de alcoholo y arilo, sulfuros de alcoholil y aril tiuram, tiourea, tiourea alcoholil y aril-sustituída, tioamidas y tioamidas alcoholil y aril-sustituídas.

17.- Mejoras introducidas en la fabricación de hojas sensibles al calor.

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

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 14 FEB 1963

P.A.

Alberto de Euzkadi
Por España