

288606

31 MAY.



PATENTE DE INVENCION

Your Ref: 2790.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Perfeccionamientos en hojas para copias,  
sensibles al calor".

-----

*Solicitante:*

NASHUA CORPORATION, entidad norteamericana,  
residente en 44 Franklin Street, NASHUA,  
Estado de New Hampshire, EE. UU. de A.

-----

Este invento se refiere a un procedimiento para la obtención de señales o marcado por medios térmicos, y proporciona una nueva hoja o lámina sensible al calor, útil para los fines de copia y registro, caracterizada por la

5.

238106

-231



- posibilidad de formar una señal de color de contraste al calentarse a una temperatura de activación, del orden de 50 a 150°C. Las hojas o láminas de este tipo se emplean corrientemente en procedimientos termográficos de copia, en los que se coloca una hoja o lámina junto a un original gráfico y se expone a la radiación infra-roja para obtener el calor selectivo de las zonas oscuras del original, suficiente para formar una copia del mismo en la hoja sensible al calor. Una descripción más detallada de este procedimiento figura en la patente norteamericana nº 2.740.896. Las hojas de este invento pueden usarse también en dispositivos registradores en los que el marcado se lleva a cabo por medio de un estilete calentado. Además, este invento proporciona hojas fotográficamente revelables, de características análogas a las descritas en la solicitud conjunta del solicitante de ésta y Eugene F. López, nº de serie 808.012 presentada el 22 de abril de 1.959.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La solicitud últimamente citada, describe hojas sensibles al calor y composiciones que contienen un material indicador que cambia de color en presencia de una amina orgánica básica en combinación con un revelador latente que, al calentarse, proporciona una amina eficaz para llevar a cabo una reacción cromática. Los reveladores latentes empleados en estas hojas y composiciones son los compuestos moleculares cristalinos térmicamente disociables, constituidos por una amina orgánica.
- 25.
- 30.

288006

-3- 31



5. nica en combinación con urea, tiourea o un bisfenol. En condiciones normales de almacenaje, son sólidos que no acusan las características substanciales de aminas básicas y, por tanto, pueden asociarse íntimamente con el material indicador, sin dar lugar a una reacción cromática.

10. La utilidad de las composiciones anteriormente reveladas, sin embargo, se ha limitado por el hecho de que los compuestos moleculares de urea, tiourea y bisfenoles son relativamente inestables en presencia de la humedad. No pueden por tanto aplicarse a las hojas de sistemas acuosos, y el aglomerante en que se dispersan ha de ser tal que sea soluble en un líquido orgánico, en el que el revelador latente sea insoluble. Además, las
15. hojas que emplean estos complejos se deterioran con relativa rapidez al conservarse en atmósferas muy húmedas.

20. Este invento se funda en una continuación de los trabajos descritos en la solicitud conjunta, y proporciona una hoja perfeccionada de marcado térmico, dotada de una mayor estabilidad en presencia del agua, susceptible de revestirse con composiciones acuosas. Este invento proporciona además hojas de sensibilidad térmica generalmente superior, susceptibles de señalarse o revelarse más rápidamente y a temperaturas inferiores.

30. Este invento se basa en el descubrimiento de que pueden obtenerse resultados perfeccionados cuando el revelador latente para las ho-

288606

-4-

31



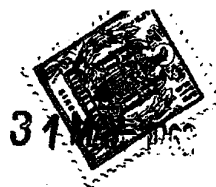
5. jas y composiciones térmicamente sensibles es un producto de adición cristalino formado por una amina orgánica básica y un croman hidroxifenil-sustituído. Los productos de adición de este tipo, son conocidos en la técnica, por ejemplo ver Cramer, Frederick Einschlussverbindungen (Springer-Verlog, Berlín, 1.954), y como clase, son generalmente útiles al elegirse con referencia a sus propiedades físicas, que se relacionan con las propiedades deseadas en la hoja.
- 10.

- Las composiciones y las hojas a que este invento se refiere, por tanto, caracterizan un material indicador que cambia de color en presencia de una amina orgánica básica en combinación con un producto de adición amínico de un croman hidroxifenil-sustituído. El indicador puede ser cualquiera de numerosos materiales bien conocidos que reaccionan con las aminas orgánicas básicas para proporcionar cambios de color, comprendiendo los materiales formadores de tintes azoicos fotosensitivos, que proporcionan hojas fotosensitivas, susceptibles de revelarse por la aplicación de calor solamente.
- 15.
- 20.

- Las hojas sensibles al calor, se obtienen dotando a una hoja o lámina de material de refuerzo adecuado, tal como de papel, de un revestimiento que contenga a la vez el material indicador y cristales del producto de adición revelador latente, en asociación reactiva potencialmente íntima, de tal modo que por la disociación del producto de adición, aparezca la amina a través del
- 25.
- 30.

288606

-5-



- revestimiento. El producto de adición, en general, se retendrá en la hoja por medio de un aglomerante o trabazón de resina, y los componentes pueden aplicarse todos juntos en una capa única en la que cada uno se halle separadamente dispersado. Como variante, el revelador latente y el material indicador, pueden aplicarse en cajas separadas. En todos los casos se prevé el que el material adicional tal como pigmentos, y los ingredientes antiestáticos y antifricción, se incorporen en una de las composiciones de revestimiento.
- 5.
- 10.

- A causa de la estabilidad mejorada de los productos de adición de aminas y cromanes hidroxifenil-sustituídos, pueden aplicarse partiendo de soluciones o aglomerantes acuosos que a su vez, pueden ser polímeros solubles en agua, tales como cola, almidón o fécula, alcohol polivinílico, gomas solubles en agua, celulosa carboximética, celulosa hidroxietilica, y similares. Los sistemas a base de agua, no solamente son más económicos y generalmente menos peligrosos en el empleo, sino que además el empleo de las resinas solubles en agua es preferible al de los materiales solubles en disolventes orgánicos hasta ahora precisos, ya que son menos compatibles con el producto de adición, y por tanto no tienden a la acción recíproca con el mismo. Se observa que la mayor estabilidad de los sistemas de este invento, deriva del empleo de aglomerantes menos compatibles, así como de la estabilidad de los productos de adición en presen-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

288606

-6-



cia de la humedad.

- Al elegir un revelador latente determinado para un sistema dado, el producto de adición ha de ser tal que resulte estable en las condiciones normalmente encontradas en la fabricación, almacenamiento y transporte de materiales de este tipo, citados en la memoria y en las reivindicaciones adjuntas con la denominación de "normales" y que pueden tipificarse por condiciones de temperatura inferiores a unos 37,8°C, y a una humedad relativa inferior al 99%.
- 5.
- 10.

- La selección de reveladores latentes adecuados de la clase en esta Memoria indicada, puede realizarse fácilmente por un perito en la materia, acostumbrado a los principios que aparecen en esta descripción sobre la base de propiedades conocidas o fácilmente determinadas. Los criterios para elegir el revelador latente de una clase determinada de compuestos, se indican en general en la solicitud conjunta nº de serie 808.012, y se aplican en este caso también a la selección de los productos de adición de los cromanes hidroxifenil-sustituídos.
- 15.
- 20.

- Se prevé la posibilidad de empleo de cualquier complejo de una amina y un cromán hidroxifenil-sustituído, dotado de una estabilidad y una temperatura de disociación adecuadas; las investigaciones realizadas hasta la fecha, se han dirigido en gran parte a los cromanes en los que el grupo hidroxifenilo está sustituido en cualquiera de las posiciones 2 o 4. De los primeros, los 2'
- 25.
- 30.

288606

3



-7-

hidroxi flavanes, o sea, 2 (2' hidroxifenil) cromanes son bien conocidos en la industria, y sus complejos amínicos se ha comprobado que son generalmente útiles como clase.

5. A continuación se indican ejemplos representativos de este invento, que indica el mejor modo actualmente ideado para aplicarlo, y los tipos representativos de reveladores latentes de empleo posible.
10. Los ejemplos 1 a 6 inclusive, siguientes, describen la preparación de productos de adición representativos de aminas y cromanes hidroxifenil-substituidos:
- EJEMPLO 1 - Productos de adición de 7,4'-dietil-2'-hidroxi-2,4,4-trimetil flaván.
15. Durante una hora se saturaron a 0°C, con ácido clorhídrico anhidro, 105 g de m-etilfenol disueltos en 43 g de acetona anhidra, que se conservaron a la temperatura ambiente durante 2 días, y luego se calentaron a 40°C durante 6 horas y se agitaron en una solución acuosa normal de hidróxido sódico (500 cc) a la que se añadieron 60 cc de éter dietílico. Después de dos días a -20°, el producto semi-sólido se recogió en un embudo Buchner, se disolvió en hexano y se trató con cloruro cálcico. Después del filtrado, la solución secada de hexano, de 7,4'-dietil-2'-hidroxi-2,4,4-trimetil flaván, se trató con 10 g de ciclohexilamina y se enfrió durante 24 horas a -20°C. El precipitado se recogió y proporcionó 38 g de complejo de ciclohexilamina flaván
- 20.
- 25.
- 30.

288606

-8-



en forma de producto blanco micro-cristalino, punto de fusión 77-79°C.

EJEMPLO 2 - Productos de adición de ciclohexanoespiro-4-(2'-hidroxi-7,4'-dimetil-2,3-tetrametileno) flaván.

5. Durante una hora y a 0°C se saturó con ácido clorhídrico seco una mezcla de 400 g de m-cresol y 240 g de ciclohexanona, que se conservó durante tres días a la temperatura ambiente, y un día a 40-50°C, y luego se agitó en 4 litros de una solución acuosa 2N de hidróxido sódico. El producto se extrajo con una mezcla de 1000 cc de éter dietílico y 400 cc de hexano. Esta solución resultante, se lavó con agua, se secó en cloruro cálcico, y se trató con carbón vegetal, y finalmente se evaporó a sequedad. El ciclohexanoespiro-4-(2'-hidroxi-7,4'-dimetil-2,3-tetrametileno) flaván resinoso, se redisolvió en hexano, y se trataron partes iguales separadas, con bencilamina (ejemplo 2.1) y con ciclohexilamina (ejemplo 2.2); las soluciones se enfriaron durante 48 horas a -20,9°C: los complejos amínicos se separaron por filtración, se lavaron con hexano frío, y se secaron. El ejemplo 2.1 proporcionó complejo bencilamina/flaván, punto de fusión 116-116,5°C, y el ejemplo 2.2, dió por resultado complejo hexilamina/flaván, punto de fusión 111-117°C.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 3 - Productos de adición de 2'-hidroxi-2,4,4,6,7,4',5'-heptametil flaván.

30. Durante una hora se saturó a la

288306



-9-

- temperatura ambiente, con cloruro de hidrógeno anhidro, una solución de 3,4-dimetil-fenol (379 g) en 150 g de acetona, y luego se transformó en una masa cristalina roja. Tres días después, la mezcla de reacción se machacó con un exceso de solución acuosa y diluida, de hidróxido sódico, se lavó, se secó y se cristalizó dos veces en isopropanol.
5. El 2'-hidroxi-2,4,4,6,7,4',5'-heptametilflaván tenía un punto de fusión de 161-162,5°C. El complejo de dietanolamina se preparó tratando 30 g del flaván en una solución hexano-toluol con 10 g de dietanolamina. Se obtuvo un producto sólido, después de enfriar durante una noche a -20°C. El rendimiento del complejo dietanolamina/flaván fué de 32,5% y el punto de fusión fué de 153-157°C con un ablandamiento considerable a temperatura muy inferior.
10. EJEMPLO 4 - Productos de adición de 2'-hidroxi-2,4,4,6,5'-pentametil flaván.
- Durante una hora se saturaron con ácido clorhídrico gaseoso, 648 g de p-cresol disueltos en 232 g de acetona y enfriados a 0°C en un baño de agua helada. Durante este período, la temperatura se elevó a 15°C. El matraz se precintó contra la humedad atmosférica se dejó que alcanzara la temperatura ambiente lentamente y se conservó a esta temperatura durante dos días. Después de este período, el producto obscuro se agitó en 2 litros de una solución acuosa 2N de hidróxido sódico, y durante esta operación la mezcla se transformó en incolora. Se añadieron 400 g de dioxano, y la mezcla
15.   
20.   
25.   
30.

288606

31

-10-



- se agitó en el baño de agua durante 30 minutos conservándose a  $-20^{\circ}\text{C}$  durante la noche. Se recogió el sólido que se secó en cloruro cálcico sometido al vacío, y se recristalizó en 600 cc de hexano, con la adición de 20 g de dioxano, para proporcionar el dioxano 2'-hidroxi-2,4,4,6,5'-pentametil flaván, punto de fusión  $66-77^{\circ}\text{C}$ .
- 5.

- Se disolvieron en 100 cc de hexano caliente, 20 g del complejo flaván/dioxano y 10 g de amina, que luego se enfriaron y conservaron a  $-20^{\circ}$  durante 4 horas, y los complejos amínicos sólidos, se recogieron a continuación en un embudo Buchner y se lavaron una vez con hexano frío. De este modo se obtuvieron los complejos amínicos siguientes:
- 10.
- 15.

		punto de fusión del complejo amina/flaván, <u><math>^{\circ}\text{C}</math></u>
	Ejemplo 4.1 ciclohexilamina	57-66
20.	" 4.2 diciticlohexilamina	101-105
	" 4.3 dietilamina	65-68
	" 4.4 diisopropilamina	68-76
	" 4.5 di-n-butilamina	60-63
	" 4.6 diamilamina	67-70
25.	" 4.7 di-2-etilhexilamina	66-69

EJEMPLO 5 - Productos de adición de 2'-hidroxi-2,4,4,7,4'-pentametil flaván.

- Se saturó, con ácido clorhídrico gaseoso, sin enfriamiento, una mezcla de 440 g de m-cresol y 260 g de acetona, que se conservó a
- 30.

288606

-11-31 MAY



- 40°C durante 2 días con exclusión de agua. El producto obscuro resultante se añadió a un exceso de solución acuosa al 20% de hidróxido sódico vertiéndose una capa de éter en la superficie, y la mezcla se agitó enérgicamente haciendo que cristalizara el producto de adición etéreo del dímero. Después de permanecer durante la noche en un recipiente abierto, se recogió el sólido que se lavó perfectamente con agua, se disolvió en hexano y se secó en cloruro cálcico. A la solución filtrada, se le añadió una pequeña cantidad de éter. El producto de adición etéreo, se separó en forma de grandes prismas rómbicos gruesos e incoloros de punto de fusión 76-77°C. Los complejos de las aminas siguientes, se prepararon tratando 15 g del complejo etéreo disueltos en 150 cc de hexano, con 7,5 g de la amina, enfriando la mezcla durante la noche y separando el complejo por filtración.

	Punto de fusión del complejo amina/flavan
	<u>°C</u>
20. Ejemplo 5.1 bencilamina	88-91
" 5.2 ciclohexilamina	70-73
" 5.3 dietanolamina	69-72
25. " 5.4 etilenodiamina	57-59
" 5.5 dicitclohexilamina	103-105
" 5.6 morfolina +H <sub>2</sub> O	94-96
" 5.7 dietilamina	72-78
" 5.8 diisopropilamina	83-87

288306

31



-12-

EJEMPLO 6 - Productos de adición de compuesto de  
Dianin 4-p-hidroxifenol-2,4,4-trimetil-  
croman.

5. Durante ocho horas, mientras el matraz se refrigeraba con agua, se saturó con ácido clorhídrico gaseoso, una mezcla de 400 g de fenol y 100 g de óxido de mesitilo. La mezcla de reacción se protegió contra la humedad atmosférica y se conservó a 40°C durante cuatro días, proporcionando una masa cristalina marrón. Se añadió un litro de agua en ebullición y la mezcla se agitó enérgicamente, y se calentó en un baño de agua, durante una hora. La capa acuosa superior se decantó y la capa inferior se trató de nuevo con agua en ebullición y se calentó en un baño de agua. La capa oleaginosa decantada, se sacudió con 250 ml de etanol caliente, se enfrió a -20°C y el producto de adición etanólico se separó en un embudo Buchner y se lavó con etanol frío. El producto se recristalizó en etanol para obtener 120 g de producto de adición etanólico de compuesto de Dianin, punto de fusión 165-166°C. El complejo se disolvió en hidróxido sódico caliente 2N, se hirvió durante 15 minutos y se trató con CO<sub>2</sub> durante 30 minutos. El sólido resultante se hirvió con agua, se recogió y se secó en anhídrido fosfórico, sometido al vacío; punto de fusión 156-157°C. El complejo dietilamina/cromán se preparó mezclando el compuesto de Dianin resultante, con dietilamina, calentando y luego enfriando la mezcla, para obtener un producto que se filtró y lavó con hexano frío;
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

288606

-13-



punto de fusión 164-165°C.

- Al preparar hojas para señales térmicas, de acuerdo con este invento, se reviste una hoja de papel u otra base o apoyo adecuado, con una composición que contenga, a la vez, el producto de adición amina-cromán y un material indicador susceptible de reaccionar con una amina orgánica básica, para proporcionar un cambio de color. Clásicamente, esos productos se proporcionan en capas separadas, revistiendo primero el papel con una dispersión del producto de adición en una solución de aglomerante. El material indicador se aplica en forma de capa separada, antes o después de aplicar la capa de producto de adición.
- En los Ejemplos siguientes, los distintos reveladores latentes anteriormente descritos, se formularon en composiciones de revestimiento, combinando:
- |   |                   |
|---|-------------------|
| producto de adición amina/cromán        | 20 partes en peso |
| alcohol polivinílico (Galvatol (20/60)) | 2 partes en peso  |
| agua                                    | 98 partes en peso |
- La mezcla se molió en un molino de bolas, durante 24-48 horas y luego se distribuyó por medio de una varilla Mayer N° 12, sobre el papel de base. En los Ejemplos 7, a 19, la capa de producto de adición amina/cromán se aplicó a razón

8 86 06



de 20,41 kg por resma (500 hojas de 609,6 x 762 mm) de un papel corriente para el procedimiento diazoico Fitchburg directo, a razón de un peso de cubierta en seco de 1,36 a 2,26 kg/resma. Al secarse, se aplicó sobre la capa de producto de adición amina/cromán una capa que contenía el material indicador reactivo con una base para proporcionar un cambio de color, hasta un peso en seco de 0,23 a 0,91 kg/resma.

5.

10.

Los ejemplos siguientes describen distintas fórmulas de material indicador adecuado para utilizarse en este invento.

EJEMPLO 7 - Composición diazoica convencional.

	<u>Partes en peso</u>
15. Agua	450
Tiourea	33
Acido cítrico	15
Acido 2,3-dihidronaftaleno-6-sulfónico	24
p-diazodietilanilina	6,6
20. glicol etilénico	12
cloruro de zinc	15
Saponina	0,03

Los materiales se añadieron al agua en el orden citado y se mezclaron en solución para el revestimiento.

25.

EJEMPLO 8 - Composición de Ninhidrina.

	<u>Partes en peso</u>
Ninhidrina	6
Resina polivinil formal (Formvar 7/70)	8
30. Tricloroetileno	84

288606

-153



La resina de aglomeración se disuelve en el tricloroetileno, y luego se añade la ninhidrina.

EJEMPLO 9 - Composición de revestimiento, de hidrindantina.

5.

	<u>Partes en peso</u>
Hidrindantina	129
Pliolita VT	49
Nafta VM & P	369

10.

Los componentes se mezclaron entre sí y se molieron durante 24-48 horas en un molino de bolas.

EJEMPLO 10 - Composición de revestimiento, con Phygon (2,3-dicloronaftoquinona).

15.

	<u>Partes en peso</u>
2,3-dicloronaftoquinona	10
tricloroetileno	88,8
resina polivinil butiral (Butvar B-76)	2,2

20.

Los materiales se combinaron y molieron durante 24-48 horas en un molino de bolas.

EJEMPLO 11 - Composición de revestimiento, con Cloranil (tetraclorohidroquinona).

25.

	<u>Partes en peso</u>
Tetraclorohidroquinona	10
tricloroetileno	88,8
resina polivinil butiral (Butvar-B-76)	2,2

Los materiales se combinaron y molieron durante 24-48 horas en un molino de bolas.

30.

En los ejemplos siguientes, se aplicaron indicadores típicos Ph, disolviendo el indica-

288606

-16-



dor en agua o en una mezcla 50:50 de metanol-agua, a una concentración del orden de 0,5-2%.

	<u>Ejemplo</u>	<u>Indicador</u>
	12	Azolitmina
5.	13	Bromocresol púrpura
	14	Amarillo Clayton
	15	Rojo cresol
	16	Azul Alizarina
	17	Naranja I
10.	18	Acido rosólico
	19	Rojo clorofenol

EJEMPLO 20 - Hoja sensible al calor, empleando papel diazoico comercial.

15. En este ejemplo, un papel diazoico comercial, por ejemplo Ozalid N° 208S, se revistió con la dispersión de producto de adición amina/croman.

20. En la tabla siguiente, se indican los distintos materiales indicadores (ejemplos 7-20) como epígrafes de columnas y los productos de adición amina/croman (ejemplos 1 a 6) como epígrafes de líneas. Las combinaciones que se han utilizado realmente del modo anterior, se indican con una X en la columna y línea adecuadas.



288606

-18-31



- Todas las hojas indicadas en la Tabla I, resultaron adecuadas para la copia en un copiador Thermofax. Además, las que figuran en los Ejemplos 7 y 20, empleando sistemas indicadores diazoicos, pueden usarse como hoja diazoica convencional y exponerse a la radiación ultravioleta a través de un original gráfico. La exposición, y caldeo ulterior de la hoja para dar lugar a la disociación del producto de adición amina/croman da lugar a que se revele la imagen diazoica latente.
- 5.
- 10.
- Aunque este invento se ha descrito con anterioridad con referencia especial a distintas fórmulas preferidas, se prevé la introducción de modificaciones evidentes por los peritos en la materia.
- 15.
- Los materiales indicadores se han elegido como representativos de materiales conocidos que varían de color en presencia de aminas orgánicas básicas; comprenden los materiales formadores de tintes diazoicos, típicamente revelados por aminas, compuestos de ninhidrina y quinona que se emplean frecuentemente como indicadores cromáticos para aminas e indicadores de pH que cambian el color en presencia de las condiciones básicas proporcionadas por las aminas. Otros materiales indicadores que varían el color en presencia de una amina orgánica básica, y también los productos de adición de otros cromanes hidroxifenil sustituidos, y otras aminas, son conocidos en la técnica;
- 20.
- 25.
- 30.
- los específicamente descritos se facilitan como re-

288606

-19- 31



presentativos de las clases de materiales. Otros aglomerantes y técnicas de reestimiento son también susceptibles de empleo, a condición de que den por resultado el material indicador y el producto de adición en íntima asociación potencialmente reactiva, de tal modo que la disociación del producto de adición produzca el cambio de color deseado.

5.

Las modificaciones tales como las que acaban de indicarse, son posibles de introducirse sin separarse del alcance de este invento.

10.

Descrito detalladamente este invento y sus detalles preferidos, se hace constar que lo que se desea proteger por una patenté es.

N O T A

15.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica Ser. N<sup>o</sup> 206.186 de 29 de junio de 1.962, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PERFECCIONAMIENTOS EN HOJAS PARA COPIAS, SENSIBLES AL CALOR"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

25.

30.

288606

-20-

31



- 1<sup>a</sup> - Perfeccionamientos en hojas para copias, sensibles al calor a una temperatura elevada de activación a la que cambian visiblemente a un color de contraste, caracterizados por comprender, en combinación, un soporte portador de material indicador que varía de color en presencia de una amina orgánica básica y un revelador latente estable, no reactivo y sensible al calor, en íntima asociación con el material citado, para dar lugar a cambios de color por calefacción de la hoja citada, a una temperatura de activación comprendida entre 50°C y 150°C; el revelador citado es una amina orgánica en combinación con un cromán hidroxifenil-sustituído, que forman un complejo sólido y cristalino estable en condiciones normales de temperatura y humedad, y disociable a la temperatura de activación citada, para hacer que la amina citada produzca la variación de color indicada.
- 5.
- 10.
- 15.

- 2<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizados porque el material indicador es un material fotosensible, formador de tinte azoico.
- 20.

- 3<sup>a</sup> - Perfeccionamientos en hojas para copias, sensibles al calor, caracterizados por comprender en combinación un soporte portador de material indicador, que varía de color en presencia de una amina básica; un revelador latente estable y no reactivo, sensible al calor, en íntima asociación con el material citado para dar lugar a una variación de color al calentar dicha
- 25.
- 30.

283306

-21-



- hoja a una temperatura de activación comprendida entre 50°C y 150°C, y un aglomerante para el revelador; éste constituido por una amina orgánica en combinación con un croman hidroxifenil sustituido y formando un complejo sólido cristalino estable.
5. en las condiciones normales de temperatura y humedad, y disociable a dicha temperatura de activación, para permitir que la amina dé lugar a dicho cambio de color, y siendo el aglomerante citado una resina soluble en agua.
10. 4<sup>a</sup>- Perfeccionamientos, según reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizados porque el material indicador es un material fotosensible formador de tintes azoicos.
15. 5<sup>a</sup> - Perfeccionamientos en hojas para copias, sensibles al calor, caracterizados por comprender, en combinación, un soporte formado por una primera capa que contiene material indicador que varía de color en presencia de una amina orgánica base; y una segunda capa que contiene un revelador latente estable y no reactivo, sensible al calor, en íntima asociación con dicho material, para dar lugar a una variación de color al calentar la hoja a una temperatura de activación comprendida entre 50°C y 150°C; el revelador es una amina orgánica en combinación con un croman hidroxifenil-sustituido que forma un complejo sólido y cristalino, estable en condiciones normales de temperatura y humedad, y disociable a dicha temperatura de activación, para permitir que la amina ci-
- 20.
- 25.
- 30.

288606

-22-

31 MAY



tada dé lugar al cambio de color indicado.

6<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según reivindicación 5<sup>a</sup>, caracterizados porque el indicador es un material formador de tinte azoico.

5.

7<sup>a</sup> - Perfeccionamientos en hojas para copias, sensibles al calor, caracterizados por comprender, en combinación un soporte formado por una primera capa que contiene un material indicador que varía de color en presencia de una amina orgánica básica; y una segunda capa que contiene un revelador latente estable y no reactivo, sensible al calor, en íntima asociación con el material citado, para dar lugar a un cambio de color al calentar la hoja a una temperatura de activación comprendida entre 50°C y 150°C, y un aglomerante para el revelador; éste se halla constituido por una amina orgánica básica en combinación con un croman hidroxifenil sustituido, que forma un complejo sólido y cristalino estable en las condiciones normales de temperatura y humedad, y disociable a dicha temperatura de activación, para permitir que la amina dé lugar a dicho cambio de color; el aglomerante citado es una resina soluble en agua.

10.

15.

20.

25.

8<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según reivindicación 7<sup>a</sup>, caracterizados porque el material indicador es un material formador de tinte azoico.

30.

9<sup>a</sup> - Perfeccionamientos en hojas para copias, sensibles al calor, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria

288606

-23-

31 MAY



e ilustrado en el dibujo adjunto.

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

Madrid, 31 MAY. 1963  
NASHUA CORPORATION,

J. GONZALEZ ALBO Y MODEY

