

304950

P.- 27.760

File 22164 - DAR
Thomas J. Evenson
and Buck Stricklin

21 FEB. 1965



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 S I O N
formulada el 15 de Octubre de 1.964, con el nº 304.950

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, en
tidad norteamericana, establecida en 2501 Hudson Road, Ma
plewood, Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América,
por:

" UN METODO DE COPIAR ORIGINALES GRAFICOS "

Esta invención se refiere a la copia de originales
gráficos y tiene utilidad particular en la copia de documen
tos impresos o mecanografiados diferencialmente absorbentes
de las radiaciones. Se emplea una huella o diseño tórmicos
5 correspondiente a las zonas de imagen impresas que es produ
cida por una breve exposición del original a una radiación
intensa.



La presente invención proporciona un método de -
copiar que incluye las operaciones de aplicar una huella o
diseño térmicos definidores de imagen a una capa de mate-
rial cristalino, sólido, fusible sin descomposición a una
5 temperatura de activación dentro del margen aproximado de
50°C a 150°C, y capaz de permanecer en estado líquido duran-
te al menos un minuto aproximadamente, después de ser en-
friada hasta la temperatura ambiente, y en contacto con -
cristales de siembra, siendo suficiente dicha huella térmica
10 para provocar la fusión de dicho material sólido en una
huella correspondiente y, subsiguientemente, someter dicha
capa a un breve contacto a presión intensa con una superfi-
cie receptora a una temperatura inferior a dicha temperatu-
ra de activación, y mientras dicho material cristalino está
15 en estado líquido, comunicar a dicha superficie receptora
una parte de dicho material fundido, en dicha huella o di-
seño.

En algunos casos, la huella o diseño sobre el re-
ceptor será una imagen visible, y en otros casos la huella
20 o diseño, tendrá la forma de una imagen latente revelable.

La invención proporciona, además, un material en
hojas para ser utilizado en el método arriba indicado, que
comprende un respaldo delgado similar al papel que tiene -
una delgada capa de transferencia de material cristalino -
25 fusible sin descomposición a una temperatura de activación
dentro del margen de 50°C a 150°C, y capaz de permanecer -
en estado líquido durante un minuto por lo menos, después
de ser enfriada hasta la temperatura ambiente, y en contac-
to con cristales de siembra.

30 Al copiar documentos por el método de la invención

304950



5 actualmente preferido, se comunica primeramente a una hoja intermedia una huella térmica correspondiente a las zonas de imagen absorbentes de las radiaciones de un original se parado. Este último se coloca, entonces, en un breve contac to a presión con la superficie receptora deseada, para co- municar a ésta bien sea una imagen latente revelable o una reproducción inmediata visible de la imagen original.

10 La huella térmica se produce convenientemente, - mediante una breve exposición del original impreso a la in tensa radiación aplicada a través de la hoja intermedia - transmisora de radiaciones, la cual se mantiene en contacto conductor de calor con la superficie impresa. La radiación es absorbida preferentemente en las zonas de imagen para - proporcionar una huella térmica correspondiente que es con ducida a la hoja intermedia. El procedimiento y el aparato adecuado, han sido descritos en la patente española número 249.984.

20 La hoja intermedia está provista de un delgado y duro revestimiento de material cristalino fusible que se - caracteriza por su aptitud para el sobre-enfriamiento, es decir, para retener su estado líquido viscoso no cristalino cuando se enfría por debajo de su temperatura de fusión.

25 El revestimiento de la hoja intermedia será, de ordinario, de aspecto opaco y sin vida; o bién, si está re cubierto con una capa protectora temporal, puede aparecer moteado y pulverulento. Al ser calentado brevemente hasta la temperatura de fusión o algo por encima de ella, la hoja cambia a un aspecto de superficie brillante y retiene su - brillo cuando se enfría de nuevo hasta la temperatura ambien te. Cuando la superficie brillante se oprime firmemente con



tra un receptor de papel y se retira seguidamente, se encuentra que produce una zona de imagen correspondiente sobre el receptor. Un reposo prolongado a la temperatura ambiente, o un breve y ligero frote con las puntas de los -
5 dedos, o un pulido con un paño suave, dan como resultado una pérdida del brillo superficial después de la cual no se vuelve a producir una transferencia de imagen por presión.

Los compuestos transferibles por presión utilizables en la invención, se caracterizan por ser fusibles sin
10 descomposición, dentro del margen de unos 50°C hasta unos 150°C. Es decir, que permanecen cristalinos a todas las temperaturas de almacenamiento usuales y funden a las temperaturas de que se dispone en el procedimiento de copia y por debajo de aquéllas a las cuales podría tener lugar cualquier
15 degradación de la hoja de copia o del original.

La aptitud de un material dado para el sobreenfriamiento se estima convenientemente por medio de un ensayo de selección que se describirá a continuación. Se utiliza un microscopio Leitz o un microscopio equivalente de -
20 platina caliente, que tenga una platina calentada eléctricamente, la cual puede ser enfriada por circulación de agua fría. Una pequeña cantidad del material de ensayo en forma de polvo o de pequeños cristales se coloca sobre un portaobjetos de vidrio para microscopio y se cubre con un cubre
25 objetos. El portaobjetos se coloca en posición sobre la platina y se calienta hasta que la mezcla funde y pasa al estado líquido. La platina se enfría seguidamente, mientras se observa la primera evidencia de cristalización de la -
muestra. Se considera que los compuestos o materiales que
30 ni cristalizan ni solidifican antes de alcanzar la tempera



tura ambiente de unos 20°C, son capaces de sobreenfriamiento para los fines de esta invención.

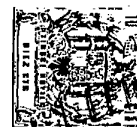
En el revestimiento de la hoja intermedia localmente activada por calor se verá que las zonas fundidas estarán siempre en contacto con las zonas cristalinas adyacentes que sirven para "sembrar" el líquido y para inducir la cristalización. Se ha ideado otro ensayo que tiene en cuenta este factor. En el ensayo, se calienta una muestra de la mezcla o del compuesto cristalino sólido, hasta una temperatura de unos grados por encima del punto de fusión y el líquido se introduce en un tubo capilar de vidrio, de extremo abierto, de paredes delgadas, limpio, para la determinación del punto de fusión, hasta una altura de unos 10 mm. El capilar es de 1,5 mm de diámetro aproximadamente. El tubo se enfría hasta la temperatura ambiente por exposición al aire durante unos segundos, después de lo cual se sumerge el extremo lleno en una porción de material cristalino sólido en forma de polvo, de tal manera que se adhiera al líquido expuesto un aglomerado del polvo. Seguidamente, se determina el tiempo requerido a la temperatura ambiente para la cristalización de la columna de líquido sembrada.

Los compuestos que cristalizan al alcanzar la temperatura ambiente o antes, y en ausencia de cristales de siembra, no son utilizables en la práctica de esta invención y, ordinariamente, no tendrán que ser tomados en consideración por el primer ensayo de selección.

Los compuestos o composiciones cristalinos que pasan a un estado líquido por fusión sin descomposición, a una temperatura de activación dentro del margen aproximado de 50°C a 150°C, que permanecen líquidos por enfriamiento -



hasta la temperatura ambiente cuando se ensayan bajo el mi
croscopio, y que no cristalizan durante aproximadamente un
minuto, por lo menos, a la temperatura ambiente en contacto
con los cristales de siembra, en el procedimiento de ensayo
5 que se acaba de describir, resultan ser utilizables para -
formar revestimientos de las hojas de transferencia o inter
medias, a partir de las cuales se pueden producir en el -
procedimiento de copia aquí identificado excelentes copias
de originales gráficos. Los compuestos simples que han re-
10 sultado satisfacer los requerimientos indicados, incluyen
ftalato de difenilo, fosfato de trifenilo, timol, chalcona,
N-ciclohexil-para-toluenosulfonamida ("Santicizer 1-H"),
vainillina, ácido ftalaldehídico, ácido 3,4-dimetoxifenila
cético, 2,4-dihidroxibenzofenona, 3,4-difenilftalida, fta
15 lato de dicitclohexilo y N-etil-p-toluenosulfonamida ("San
ticer 3"). Estos compuestos pueden ser utilizados, tam-
bién, en combinación con cantidades menores de aglutinantes
compatibles, bien sea como mezclas previamente mezcladas,
tales como en el Ejemplo 2, o como mezclas en dos fases, -
20 tales como en el Ejemplo 1, y con otros modificadores o sin
ellos, por ejemplo como se representa por la resina hidro-
genada del Ejemplo 1. Los compuestos que experimentan so-
breenfriamiento, pero que cuando se siembran cristalizan en
un tiempo mucho menor de un minuto, no pueden ser empleados,
25 ordinariamente, en ausencia del aglutinante modificador o
equivalente. Incluidos en esta categoría están los materia
les, tales como benzilo, tribencilamina, benzoína, "Santi-
cizer 9", benzofenona, benzotriazol, dibutilo terciario-p-
cresol, y ácido orto-metoxibenzoico. Las mezclas de estos
30 compuestos con proporciones menores de aglutinantes compati



bles proporcionan excelentes revestimientos para las hojas de transferencia para los fines de la invención y son particularmente convenientes porque el revestimiento puede ser aplicado desde una solución o en forma de masa fundida flúida sin que se requiera un mezclado prolongado como para la formación de la dispersión del Ejemplo 1, ni un enfriamiento prolongado y frotamiento de la superficie como para formar el revestimiento cristalizado del Ejemplo 2. Son también utilizables mezclas de compuestos que experimentan sobreenfriamiento, con y sin componentes aglutinantes.

Al transferir las porciones de imagen derretidas, en estado de sobreenfriamiento, desde la capa de material cristalino sólido, se emplean presiones de por lo menos - aproximadamente 1 kg/cm^2 y, preferiblemente, por lo menos aproximadamente $2,8$ a $4,2 \text{ kg/cm}^2$. Las presiones de más de 7 kg/cm^2 son muy eficaces cuando los materiales en hoja son capaces de resistir tales fuerzas sin detrimento, y pueden ser necesarias cuando el material de revestimiento tenga una viscosidad desusadamente alta en estado de sobreenfriamiento.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la práctica de la invención en una forma en la cual el material sobreenfriado transferido está fuertemente coloreado, formándose, de este modo, una imagen inmediata visible sobre el receptor. Todas las proporciones se dan en partes en peso a menos que se indique de otro modo.

Ejemplo 1

Un papel denso y delgado, tal como papel "Júpiter",



que tiene un peso de 5,5 kg/resma de 500 hojas de 508 x 762 mm cada hoja (aproximadamente 28 g/m²), se recubre con una mezcla preparada por amasado prolongado en un molino de bolas, de

5	Ftalato de difenilo	100 partes
	Resina hidrogenada (resina "Staybe lite")	20 "
	Etil celulosa	15 "
	"DuPont Spirit Black 3"	8 "
	"Calcozine Violet"	2 "
10	Alcohol etílico	285 "

El revestimiento se aplica con una espátula o rasqueta para la aplicación de revestimientos con una abertura de 0,076 mm, y después de secado pesa 1,5 g/929 cm² y es de un aspecto azul oscuro.

Se aplica seguidamente un revestimiento adicional, con una abertura de aproximadamente 0,012 mm).

	Poliviniltolueno ("Pliolite VT")	20 partes
	Poliisobutileno ("Vistanex L-140")	16
20	Sílice pulverizada ("Syloid 308")	50
	Heptano comercial	535

El revestimiento superior seco forma una capa protectora blancuzca, de aspecto polvoriento, bien adherida pero algo emborronada, sobre el revestimiento base de color azul de la hoja intermedia.

La hoja se coloca sobre un original impreso y el compuesto se irradia, haciendo pasar los rayos a través de la hoja intermedia situada sobre el original, utilizando la máquina de copiar termográfica anteriormente mencionada que emplea una transmisión por correa transparente y un



rodillo copiador metálico, entre los que el original y la hoja recubierta son oprimidos ligeramente uno contra otro en asociación conductora del calor, durante la breve exposición a la intensa radiación rica en infrarrojos. La hoja es retirada y colocada en contacto con una hoja receptora de papel común de hilo, de peso medio, y el compuesto se hace pasar entre rodillos de acero prensadores bajo el equivalente de $2,8/\text{cm}^2$ de presión. La separación de las hojas revela una copia sobre el papel de hilo de la zona de imagen del original, en forma de letras de color azul-negro - muy llenas. Se obtienen copias adicionales sobre otras hojas de papel hilo, obteniéndose hasta un total de ocho a diez copias pero con una reducción progresiva de la densidad de imagen.

La inspección de la hoja intermedia revestida de una manera directa seguida por la operación de exposición a los rayos infrarrojos, muestra las zonas de imagen con un aspecto brillante y de un color azul-negro intenso y vistas desde la superficie revestida, en forma de imágenes reflejadas de las zonas de imagen del original. Las copias pueden ser hechas a partir de la hoja intermedia hasta agotar su capacidad formadora de imagen, en cualquier momento dentro de aproximadamente una o dos horas después de la exposición; pero la hoja pierde después rápidamente su aptitud para producir copias por presión, aún cuando la huella de la imagen permanece claramente visible sobre la superficie revestida.

Los productos "DuPont Spirit Black 3" y "Calcozine Violet" son colorantes que pueden adquirirse en el comercio y que son solubles en alcohol y en ftalato de dife-



nilo. El ftalato de difenilo y la resina hidrogenada no -
son solubles en alcohol y permanecen en forma de partículas
finamente divididas en el revestimiento seco. Cuando en el
procedimiento de copia termográfica se calientan los varios
5 componentes, forman una mezcla esencialmente homogénea. Los
colorantes y el producto de la hoja intermedia revestida,
son transmisores de la radiación infrarroja empleada.

Otras composiciones de capa final que han propor-
cionado una protección útil para el revestimiento base fu-
10 sible, aunque permitiendo todavía la transferencia de la -
copia, incluyen dispersiones de sílice, óxido de zinc, o -
dióxido de titanio en poliisobutileno, poliviniltolueno,
alcohol polivinílico, o soluciones de metil celulosa en -
productos que no son disolventes del revestimiento base.
15 Estas capas finales sirven para proteger el original contra
la transferencia de trazas de la base coloreada a ésta du-
rante la activación en condiciones innecesariamente severas
en el procedimiento termográfico de impresión frontal y, -
por lo tanto, son convenientes como protección, aunque no
20 esenciales para la práctica de la invención. Sorprendente-
mente, parecen tener poco efecto, si es que tienen alguno,
sobre el aspecto de la copia.

Ejemplo 2

25	Ftalato de difenilo	80 partes
	Poliestireno	20
	Colorante	10
30	Metiletilcetona	hasta una viscosidad apro- piada para revestimiento



El colorante empleado es una mezcla de un 80% de "DuPont Spirit Black 3" y 20% de "Calcozine Violet" como en el Ejemplo 1. Los componentes sólidos se disuelven en el disolvente y la solución se aplica como revestimiento sobre papel denso delgado con un peso, después de secado, de 1,5 g por 929 centímetros cuadrados. El revestimiento seco es, inicialmente, de un color azul-negro intensamente brillante. La hoja se deja estar a la temperatura ambiente y se frota ligeramente hasta que desaparece el carácter brillante. Seguidamente, se emplea como hoja intermedia en el procedimiento de copia descrito en el Ejemplo 1, con activación a una temperatura algo más baja que la requerida aquí y con producción de varias copias excelentes sobre papel, películas de plástico, madera, metal, cuero y otras superficies receptoras.

Ejemplo 3

	Bencilo	10 partes
20	Poli(metacrilato de etilo)	4,5
	Colorante de azul de alizarina	1
	Acetona	83,5

La solución se aplica como revestimiento con una abertura de 0,10 mm sobre papel denso delgado, se seca y se pulimenta ligeramente hasta microcristalinidad. Se utiliza como hoja intermediaria en el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, para producir varias copias del original gráfico sobre papel común.

El bencilo y el poli(metacrilato de etilo) son compatibles como lo indica la solubilidad del polímero en



el compuesto líquido fundido. Otros aglomerantes que son compatibles con el bencilo incluyen acetato butirato de - celulosa, poli(acetato de vinilo), butiral polivinilo y - etil celulosa.

5

Ejemplo 4

Se disuelve Crystal Violet 6B en soluciones en acetona de varios compuestos orgánicos cristalinos capaces de experimentar la sobrefusión, las soluciones se aplican ligeramente de una manera uniforme sobre papel denso delgado con una torunda de algodón, y los recubrimientos se secan para proporcionar una serie de hojas intermedias que se someten seguidamente a los procedimientos descritos en el Ejemplo 1, con preparación de copias claras y netas del original impreso. El peso del revestimiento es de aproximadamente un cuarto a medio gramo por 929 cm². Los compuestos empleados son ftalato de difenilo, ácido dimetoxifenilacético y ácido ftalaldehídico. Para concentraciones de una - parte de colorante por 40 partes del compuesto cristalino, la imagen resultante es fácilmente legible; se pueden utilizar concentraciones superiores de colorantes para obtener un incremento de la densidad de imagen.

10

15

20

25

Ejemplo 5

30

Una hoja intermedia preparada como se ha descrito en el Ejemplo 1 sirve, también, como original eficaz - cuando se inscriben mensajes en forma de zonas formadoras de imágenes absorbentes de las radiaciones, por ejemplo a



máquina, sobre la superficie del papel no revestido.

La hoja se coloca contra una hoja de papel común y el compuesto se hace pasar a través de la máquina copiadora termográfica, en la cual se expone brevemente la superficie con la imagen a una intensa energía radiante. El revestimiento es activado por la huella térmica resultante y se obtiene una copia parcial sobre el papel común, reproduciéndose solamente pequeñas porciones de algunas de las letras inscritas. La hoja intermedia así activada se coloca seguidamente contra una hoja limpia de papel y el compuesto se hace pasar entre rodillos prensadores a unos $2,8 \text{ kg/cm}^2$. Se obtiene una excelente reproducción con todas las letras del original reproducidas por completo con una gran densidad de imagen. Se obtienen varias copias adicionales repitiendo el contacto a presión con hojas adicionales de papel.

Ejemplo 6

Una parte del pigmento "Diane Blue" se dispersa uniformemente en 8 partes de ftalato de difenilo fundido. La mezcla se deja cristalizar y, seguidamente, se tritura hasta la forma de un polvo fino y se dispersa junto con dos partes de poliestireno, en 30 partes de una solución al 5% de etil celulosa en alcohol. La dispersión se aplica como revestimiento sobre papel denso delgado y se seca sin fusión. El peso del revestimiento es de aproximadamente $1,5 \text{ g/929 cm}^2$. La hoja se somete a una huella térmica por impresión frontal termográfica y, seguidamente, se oprime contra una hoja de papel común a $2,8-4,2 \text{ kg/cm}^2$. Se obtienen varias copias legibles pero algo tenues. Un examen al



microscopio muestra que las zonas de imagen están en forma de una serie discontinua de motitas oscuras sobre un fondo de papel blanco.

5 Los mismos componentes en idénticas proporciones se mezclan entre sí de la misma manera a excepción de que el pigmento y el material cristalino no se mezclan previamente. La hoja recubierta tiene un aspecto algo más oscuro. Se somete igualmente a una huella térmica y se oprime contra papel común. Se produce solamente una traza de imagen
10 ligera y apenas distinguible.

El "Diane Blue" no es soluble en ftalato de difenilo ni en alcohol. Son utilizables igualmente otros pigmentos insolubles; el negro de humo es típico. Como este pigmento absorbe la radiación infrarroja, su uso está restringido a aquellos procedimientos termográficos que implican la impresión por el revés. Como los pigmentos no se
15 decoloran en general por exposición a la luz del sol, las copias hechas a partir de hojas intermedias que contienen pigmentos resultan ser, normalmente, más permanentes que las preparadas con las hojas que contienen colorantes solubles como agentes colorantes, aunque la copia inicial es
20 menos llena y menos intensa.

Cuando el original está inscrito sobre papel suficientemente delgado, la exposición por impresión termográfica por el revés es igualmente eficaz que el procedimiento de impresión frontal descrito en lo que antecede. La hoja intermedia se sostiene contra la superficie del revés
25 no impresa del original, el cual es irradiado seguidamente para formar la huella térmica y para activar el revestimiento fusible. El prensado de la hoja intermedia contra un
30



receptor adecuado, tal como papel común, da como resultado entonces la transferencia de una imagen visible. Si se desea, el revestimiento fusible puede ser cubierto por un -
revestimiento de superficie como en el Ejemplo 1, o bien -
5 se puede colocar sobre el revestimiento durante la exposición, como en el Ejemplo 5, una hoja o película protectora delgada y separable. Se pueden emplear también otras maneras de activar térmicamente el recubrimiento de transferencia, por ejemplo marcando desde la superficie del reverso
10 con un punzón caliente; pero el método de copia termográfica hace posible la reproducción directa de los originales gráficos previamente preparados y, por lo tanto, se prefiere.

Con originales de papel, hojas de transferencia de papel, y hojas receptoras de papel, la aplicación de la imagen térmica y la subsiguiente aplicación de presión se
15 llevan a cabo con la mayor facilidad por medio de un aparato mecánico que emplea cintas o rodillos como los que se han descrito aquí anteriormente. Para determinar los requerimientos de presión son más convenientes, sin embargo, las prensas de platinas. De este modo se ha determinado que es
20 posible una excelente resolución o definición de la copia que tiene de 38 a 40 líneas por centímetro, a una presión de 4,2 ó de hasta 7 kg/cm², mientras que a una presión de
25 1,4 kg/cm² el número máximo de líneas por cm que pudo ser reproducido con eficacia fué de 12 a 14. A la presión atmosférica aproximadamente o a una presión inferior, es decir por debajo de unos 0,7 a 1 kg/cm², no se logró ninguna reproducción prácticamente eficaz.

30 Los siguientes ejemplos ilustran una forma de la



invención en la cual un componente formador de imagen se -
transfiere a la superficie receptora y la superficie recep-
tora contiene un componente cooperante, revelándose así una
imagen visible por reacción química entre los dos componen-
tes. La imagen puede ser visible inmediatamente o requerir,
5 en algunos casos, unas operaciones de revelado subsiguien-
tes. Todas las proporciones se dan en partes en peso, a me-
nos que se indique de otro modo.

10

Ejemplo 7

Un papel denso y delgado como el que se utiliza
en el Ejemplo 1, se recubre, con una abertura de revestimien-
to de 0,076 mm, con una composición que contiene:

15	Bencilo	8 partes
	Dibencilditiooxamida	2
	Poli (metacrilato de etilo)	5
	Acetona	30

El recubrimiento se seca y se pulimenta ligeramen-
te hasta lograr un aspecto superficial opalescente mate.
20 Esto constituye la hoja intermedia u hoja de transferencia.

Se prepara por separado una hoja receptora, recu-
briendo ligeramente un papel de hilo moderadamente pesado,
con una abertura de revestimiento de 0,05 mm, con una compo-
sición que contiene

25	Estearato de níquel	6,6 partes
	Poliacetato de vinilo	4,6
	Polvo de sílice ("Syloid 244")	2,3
	Acetona	86,5

30 La hoja intermedia se coloca en contacto con un



original impreso diferencialmente absorbente de la radiación, el cual se expone seguidamente de una manera breve a una intensa radiación aplicada a través de la hoja intermedia, utilizando una máquina copiadora termográfica como la que se ha mencionado en lo que antecede. Una inspección de la superficie revestida revela una imagen reflejada tenue, pero visible, de las zonas de imagen impresas del original, estando la imagen en forma de marcas transparentes brillantes. No se ve ningún cambio visible en las zonas de imagen del original.

La hoja intermedia se coloca seguidamente en contacto cara con cara con la hoja receptora y las dos se prensan una con otra brevemente a la temperatura ambiente y bajo una presión de aproximadamente 2,8 a 4,2 kg/cm². Un examen de la hoja receptora en este punto no muestra ninguna evidencia de cambio. La hoja se calienta a continuación brevemente, por ejemplo sobre un rodillo o placa calientes o en una estufa, revelándose una copia visible de la imagen original, siendo la imagen densa y neta resultante de un color azul oscuro contra un fondo blanco.

Ejemplo 8

Se preparan hojas intermedias como en el Ejemplo 4, pero substituyendo el colorante por dibencilditiooxamida. Las hojas se imprimen con una huella térmica y, seguidamente, se oprimen brevemente a la temperatura ambiente, contra una hoja receptora que contiene ion níquel y que se somete subsiguientemente a un calentamiento suave, todo ello como se ha descrito en el Ejemplo 7. Se revelan copias legibles



del original. Las zonas de imagen son de color azul claro cuando las soluciones de recubrimiento contienen una parte de dibencilditiooxamida por cada 40 partes del compuesto cristalino. Las concentraciones más elevadas producen imágenes más intensas.

Ejemplo 9

	Bencilo	7 partes
10	Ftalato de difenilo	1
	Dibencilditiooxamida	2
	Poli(acetato de vinilo)	3
	Resina indeno ("Nevindene R-3")	2
	Acetona	30

15 La solución se aplica como revestimiento de 0,076 mm de espesor, sobre papel delgado denso, se seca, se enfría y se pulimenta ligeramente hasta que el recubrimiento es duro, cristalino y opalescente, para obtener una hoja intermedia o de transferencia que puede ser activada por impresión con una huella térmica como se ha descrito en lo que antecede o de otras maneras, por ejemplo, por impresión termográfica por el revés o con un punzón caliente o con las cabezas de tipos metálicos calientes. Otro procedimiento supone imprimir o inscribir de otro modo zonas de imagen absorbentes de la radiación sobre la superficie no recubierta del soporte de papel y, seguidamente, someter brevemente 20 la superficie impresa a una radiación intensa.

25 La hoja intermedia activada se oprime a continuación brevemente contra una superficie de hoja receptora que ha sido recubierta previamente, con una abertura de -



0,05 mm, con una composición con un contenido de

	Resinato de níquel	3,3 partes
	Poli(acetato de vinilo)	2,3
	Polvo de sílice	1,2
5	Acetona	43,2

La imagen latente sobre la superficie de la hoja receptora se revela hasta obtener una imagen visible de color azul intenso, calentándola o rociándola ligeramente con heptano o con otro disolvente volátil de los reaccionantes, que sea apropiado.

Ejemplo 10

Dos partes de bencilo y 0,4 partes de poli(acetato de vinilo) se disuelven en 10 partes de cloroformo, mezclando la solución con 20 partes de una solución al 10% de dibencilditiooxamida en cloroformo. A esta mezcla se añaden, seguidamente, 25 partes de una solución al 5% de carboximetilhidroxietilcelulosa en agua, junto con 0,5 partes de dispersante de amina un producto de reacción de ácido esteárico, resina polimerizada y 2-amino-2-metil-1-propanol que sirve como agente dispersante. La mezcla se agita vigorosamente hasta que se obtiene una dispersión uniforme. Se aplica como recubrimiento sobre papel delgado denso, con una abertura de 0,076 mm, y se seca sin calentamiento, frotándola a continuación ligeramente. La hoja se utiliza para la preparación de copias de un original gráfico sobre hojas receptoras tratadas, todo ello como se ha descrito en el Ejemplo 7.

30



Ejemplo 11

Se prepara una hoja intermedia como en el Ejemplo 7, pero substituyendo la dibencilditiooxamida por dos partes de colorante Leuco o de tina. La hoja es activada con una huella térmica a partir de un original irradiado por impresión frontal termográfica y, seguidamente, se fuerza contra la superficie de una hoja receptora de papel grueso encolado con caolín, bajo una presión de aproximadamente 4,2 kg/cm². Se forma una imagen azul sobre el receptor que corresponde a las zonas de imagen del original gráfico.

El colorante leuco empleado es el "Allied Color Precursor nº 1", el cual se convierte en un colorante azul por contacto con un reaccionante ácido aceptador de electrones, tal como caolín o atapulgita. La lactona de "Violet - Crystal" es otro reaccionante esencialmente incoloro al principio, capaz de experimentar una reacción coloreada del tipo de adsorción con la arcilla o con otro aceptador de electrones ácido, siendo igualmente eficaz

El bencilo y el poli(metacrilato de etilo) son compatibles como lo indica la solubilidad del polímero en el compuesto líquido fundido. Otros aglutinantes utilizables que son compatibles igualmente con el bencilo, incluyen el acetato butirato de celulosa, el poli(acetato de vinilo), el polivinilbutiral y la etilcelulosa.

Ejemplo 12

30	ftalato de difenilo	8 partes
	Poliestireno	2



Dibencilditiooxamida	2 partes
Etil celulosa (20 centipoises)	1,5
Alcohol	28,5

5 La etilcelulosa y la dibencilditiooxamida se disuelven en el alcohol y los componentes restantes se dispersan en la solución con un tamaño de partícula extremadamente fino, mediante una prolongada operación de mezclado en un molino de bolas. La composición se aplica como revestimiento, con una abertura de 0,076 mm, sobre papel delgado
10 denso, y se seca a la temperatura ambiente. El revestimiento es opaco y opalescente. La hoja se calienta localmente en las zonas de imagen, volviéndose el recubrimiento transparente y brillante en las zonas calentadas y, seguidamente, se prensa en contacto cara con cara con una hoja receptora, como se ha descrito en el Ejemplo 7. La hoja receptora se somete a un calentamiento moderado. Se revela una imagen azul.

 Como se indicó en relación con los Ejemplos 1 a 6, las varias hojas intermedias o de transferencia de los
20 Ejemplos 7 a 12 pueden ser obtenidas también, si se desea, con una delgada capa final protectora sin ninguna disminución apreciable de su aptitud para transferir una imagen latente a la hoja receptora. Las composiciones de capa final típicas contienen cargas inertes en forma de partículas, por ejemplo, polvo de sílice, óxido de zinc u óxido de titanio, en soluciones de aglutinantes, tales como poliisobutileno, poliviniltolueno, alcohol polivinílico o metil celulosa en vehículos líquidos volátiles que no disuelven el revestimiento base. Estas capas finales sirven para proteger
25 el original gráfico contra la transferencia a éste de trazas

30 4950



del material fusible que contiene el reaccionante, durante la activación en condiciones innecesariamente severas en el proceso de impresión frontal termográfica y, por lo tanto, son convenientes como protección, aunque no sean esenciales para la práctica de la invención.

Los revestimientos receptores que contienen un segundo reaccionante formador de imagen pueden ser aplicados a cualquier sustrato incluidos metal, madera, vidrio o cerámica, cuero o plástico, así como papel o materiales laminares similares al papel.

Otros compuestos de níquel, tal como, por ejemplo, el cloruro de níquel, pueden reemplazar al estearato de níquel del revestimiento de la hoja receptora descrito en el Ejemplo 7, o al resinato de níquel (abietato de níquel) del Ejemplo 9, y tales reaccionantes pueden ser incorporados igualmente al papel en lugar de a un revestimiento aplicado subsiguientemente. Por ejemplo, un papel formado por una mezcla de partes iguales de pulpa química y mecánica para la fabricación de papel, que contiene un encolado de resina o colofonia precipitado con sulfato de níquel justamente antes de la formación de la hoja, proporciona una hoja receptora blanca sobre la cual se forman imágenes azules por el procedimiento del Ejemplo 7.

Se pueden emplear de igual manera otras combinaciones de reaccionantes. Por ejemplo, un agente reductor fé-nólico, tal como galato de metilo, en el revestimiento de la hoja de transferencia, produce una imagen latente revelable por calor sobre una hoja receptora que contiene un jabón de plata, tal como behenato de plata, o es igualmente eficaz sobre una hoja receptora que contiene estearato férrico



co o un vanadato visiblemente co-reactivo. La tiourea de -
la hoja de transferencia es visiblemente reactiva con el -
ion níquel de la hoja receptora. En todos los casos, el pri
mer reaccionante está dispersado íntimamente en el material
5 fusible en las zonas de imagen y, por consiguiente, es -
transferido a la superficie receptora en cantidades que, -
aunque pequeñas, son, sin embargo, completamente suficien
tes para proporcionar una imagen visible adecuada. Así, en
el Ejemplo 7, la dibencilditiooxamida está presente en gran
10 parte en solución en el bencilo. De manera similar, en los
Ejemplos 8 a 11, el reaccionante está en solución en el -
compuesto cristalino. En el revestimiento del Ejemplo 12,
el reaccionante es fácilmente soluble en el material crista
lino, pero no resulta disuelto en éste hasta que no se apli
15 ca la huella térmica y el material cristalino pasa al esta
do líquido por fusión. Cuando el material reaccionante es
insoluble en el material cristalino, la transferencia ade
cuada del reaccionante es posible solamente, si los dos -
están presentes inicialmente en forma de una mezcla íntima.
20 Un procedimiento preferido en tales casos es mezclar íntima
mente el reaccionante finamente dividido en el material cris
talino fundido, dejar endurecer la mezcla y, seguidamente,
triturar el producto solidificado con el resto de la compo
sición por el método descrito en el Ejemplo 12.

25 Con una abertura de revestimiento de 0,076 mm, el
residuo seco de las varias composiciones de revestimiento
ascenderá a 1,5 gr/929 cm² aproximadamente. Son eficaces -
los pesos de revestimiento mucho más ligeros, como los obte
nidos por frotado a mano como en el Ejemplo 8, que están en
30 la proximidad de 1/4 a 1/2 gr/929 cm². Los pesos de los -



revestimientos de hasta unos 2 gr han sido encontrados tam-
bién eficaces. En los procedimientos de impresión frontal
termográfica no se observó ninguna transferencia, visual-
mente apreciable, del revestimiento al original impreso. El
5 contacto subsiguiente a presión, a temperaturas inferiores
a la temperatura de activación, con el receptor tratado,
origina, sin embargo, una transferencia suficiente de una
parte del material fundido para producir una imagen inten-
sa por reacción con el receptor.

10 Los siguientes ejemplos ilustran una forma de la
invención en la que una huella térmica correspondiente a -
las zonas formadoras de imagen del original, se imparte -
primeramente a una hoja intermedia, desde la cual se trans-
fiere subsiguientemente una imagen latente a la superficie
15 receptora deseada, donde la imagen latente se revela a una
imagen visible. En todos los ejemplos, la cantidad de mate-
rial transferido es extremadamente pequeña, pero resulta -
ser suficiente para hacer posible el revelado de una repro-
ducción completa y detallada de las zonas de imagen del ori-
20 ginal absorbentes de la radiación.

El revelado de la imagen se lleva a cabo, prefe-
riblemente, con un polvo revelador fusible y coloreado. El
polvo se deposita en exceso sobre la superficie receptora
en la que una parte se adhiere al material formador de ima-
25 gen latente transferido. El exceso es eliminado, por ejem-
plo, con un chorro de aire suave, y el polvo restante se -
funde para formar una copia permanente.

La imagen latente puede ser revelada, alternativa-
mente, con una tinta líquida. Para este fin, se puede emplear,
30 apropiadamente, una superficie receptora normalmente hidró-



fila y un material formador de imagen latente oleófila. Las zonas de fondo están humedecidas con agua o con una solución acuosa de tinta de estilográfica, y las zonas de imagen latente están humedecidas con tinta de imprenta, produciendo una plancha patrón o negativa con imagen, adecuada para fines subsiguientes de impresión litográfica offset.

Todas las proporciones están dadas en partes en peso, a menos que se indique de otro modo.

10 Ejemplo 13

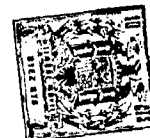
Un papel delgado denso como el del Ejemplo 1, se recubre con una mezcla preparada mediante una operación prolongada de molienda en un molino de bolas, de

15	Resina indeno ("Nevindene R-3")	45 partes
	Etil celulosa	10
	Ftalato de difenilo	45
	Etanol	158

La mezcla se aplica uniformemente desde una abertura de 0,076 mm, y el revestimiento se seca sin fusión. El revestimiento seco y duro pesa $1\frac{1}{2}$ g/929 cm² y transmite la radiación infrarroja empleada mientras que es semiopaco a la vista, resultando transparente cuando se calienta a 100°C y permaneciendo transparente durante por lo menos varios minutos después de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

La hoja se coloca sobre un original impreso y el compuesto se irradia como se ha descrito en el Ejemplo 1. La hoja se retira, se coloca en contacto con una hoja de papel hilo de peso medio y se hace pasar entre rodillos de presión de acero lisos bajo una presión equivalente a 2,8

30 4950



kg/cm². El papel hilo se espolvorea seguidamente con negro de humo y se elimina el exceso sacudiéndolo y soplando. - Aparece una imagen transparente que corresponde a la imagen del original. La superficie provista de imagen puede ser -
5 fijada mediante un ligero rociado con laca u otro fijador transparente. Se obtienen copias adicionales mediante un - prensado similar de la hoja de transferencia contra otras hojas receptoras y polvo revelador, efectuándose hasta un total de 8 a 10 copias, pero con una reducción progresiva
10 de los detalles. Las impresiones parciales pueden ser obtenidas hasta por lo menos dos horas después de la aplicación inicial de la huella térmica.

Si se substituye el negro de humo por un polvo - revelador colorante soluble en alcohol, se produce una copia provista de imagen a partir de la cual se pueden efectuar otras copias por el procedimiento offset al alcohol.
15

La aplicación de una huella térmica por conducción desde un original gráfico irradiado, como en el procedimiento que se acaba de describir, no hace que las partes líquidas del revestimiento de la hoja intermedia manchen -
20 apreciablemente la superficie de contacto del original, - ciendo las dos hojas fácil y limpiamente separables. El efecto es particularmente sorprendente, tanto en vista de la aptitud del revestimiento provisto de imagen para impartir subsiguientemente una imagen latente a la hoja receptora, como también en vista de la adherencia conocida de muchos de los materiales de revestimiento. Es probable que la extremada delgadez del revestimiento fusible sea responsable, por lo menos en parte, como se indica en la siguiente
25 comparación:
30

30 4950



Se aplican porciones de la mezcla como revesti-
miento uniforme sobre papel usual para etiquetas, para ob-
tener pesos de revestimiento de aproximadamente $1\frac{1}{2}$ y $3\frac{1}{2}$ -
g/929 cm², respectivamente, después de eliminar el disol-
5 vente. Los revestimientos secos son duros, cristalinos y -
semiopacos. De las hojas revestidas se cortan pequeñas mues-
tras del tamaño de etiquetas, de aproximadamente 0,6 x 1,9
cm, se calienta brevemente hasta 100°C, en cuyas condicio-
nes el revestimiento se vuelve transparente y brillante, y
10 se enfrían, de nuevo, hasta la temperatura ambiente. A con-
tinuación, se extienden sobre un soporte firme cubierto de
tela, con la superficie revestida expuesta, junto con otras
muestras similares que no han sido precalentadas, y se hace
rodar sobre ellas una botella de vidrio limpia de 118,3 cm³,
15 llena de agua a 50°C, y con un peso de 232 gramos. La mues-
tra excesivamente revestida y precalentada se adhiere fir-
memente a la botella y, después de enfriamiento hasta la tem-
peratura ambiente, no puede ser separada de ella sin exfolia-
ción del soporte de papel. Las dos muestras no calentadas
20 y la probeta calentada con un peso de revestimiento ligero,
no muestran adhesión a la superficie de vidrio. La composi-
ción hasta un peso de revestimiento en seco de aproximada-
mente 2 g/929 cm² y después de una activación similar por
calor, no es adherente.

25

Ejemplo 14

Una solución de una parte de ftalato de difenilo
en 4 partes de acetona se aplica lo más uniformemente posi-
30 ble con una torunda de algodón, sobre la superficie del -

304950



papel denso del Ejemplo 1. Después de secar, el revestimien
to pesa aproximadamente $1/4$ de gramo/ 929 cm^2 . Un ligero fro
te o cepillado acelera la formación de un aspecto opalescen
te blanca. La hoja se coloca sobre un original impreso con
5 la superficie revestida en contacto conductor de calor con
la superficie impresa, y se irradia el conjunto en la máqui
na copiadora termográfica. El revestimiento opalescente se
clarifica en las zonas de imagen calientes. La hoja se co
loca, seguidamente, con la superficie revestida contra un
10 receptor de papel común, y se oprimen ambas una contra otra
brevemente, a $2,8-4,2 \text{ kg/cm}^2$. La imagen latente transferida
se hace visible espolvoreándola con una resina termoplásti
ca coloreada y en polvo, en este caso resina de poliestire
no pigmentada y pulverizada, y se fija o hace permanente -
15 mediante un calentamiento breve hasta por encima del punto
de fusión de la resina. Se obtiene una excelente reproduc
ción del original.

Las imágenes latentes adicionales que pueden ser
reveladas con el polvo coloreado pueden ser hechas a partir
20 de la misma hoja de transferencia sobre hojas receptoras -
adicionales, pero la calidad de la imagen disminuye rápida
mente, porque el contacto repetido con las superficies re
ceptoras origina el retorno de la opalescencia. El efecto
puede ser acelerado, también, mediante un frotado ligero -
25 con las puntas de los dedos. La hoja puede ser activada se
guidamente, a partir de otro original, y utilizada para ha
cer otras copias, sin ninguna formación de imagen fantasma
procedente de la activación anterior.

De manera similar, se pueden emplear otros com
30 puestos cristalinos que al ser enfriados en películas delga



das desde el estado fundido, exhiben un alto grado de sobrefusión. La chalcona (benzol acetofenona) y el fosfato de trifenilo son ilustrativos. Estos compuestos se aplican convenientemente, con los bajos pesos de revestimiento de-
5 deados, a partir de soluciones en un vehículo volátil, pero, alternativamente, pueden ser aplicados en forma fundida, si se desea.

Ejemplo 15

10

Un papel delgado se recubre con una solución aplicada a través de una abertura de 0,076 mm y que contiene

Bencilo	10 partes
Poli(metacrilato de etilo)	5
15 Acetona	30

El revestimiento se seca y se frota ligeramente para lograr un estado cristalino semiopaco. El peso del revestimiento es de aproximadamente $1\frac{1}{2}$ g/929 cm². La hoja se trata como en el Ejemplo 14 y se obtiene una reproducción
20 ción excelente.

La incorporación del aglutinante polimérico compatible proporciona una hoja de transferencia más robusta y permite el uso de materiales cristalinos que tengan menos aptitud para la sobrefusión de la que se requiere para la
25 hoja del Ejemplo 14. Otros aglutinantes adecuados que son compatibles con el bencilo, incluyen acetato butirato de celulosa, poli(acetato de vinilo), polivinil butiral y etil celulosa. Los compuestos tales como la benzoína, el benzotriazol y una mezcla de orto-toluenosulfonamida y para-toluenosulfonamida, asequible como "Santicizer" 9", pueden -
30



reemplazar al bencilo en su totalidad o en parte, seleccionándose en cada caso un aglutinante compatible. La compatibilidad en tales casos se entiende que significa solubilidad del aglutinante en el compuesto líquido fundido, siendo suficiente la cantidad de éste para asegurar una composición cristalina o que contiene cristales en el producto de la hoja revestida.

Ejemplo 16

10

Se prepara una hoja de transferencia intermedia como en el Ejemplo 9, a excepción de que se omite la dibenciliditiooxamida y que las tres partes de poli(acetato de vinilo) se substituyen por una parte de etil celulosa. La hoja se coloca en contacto conductor del calor con un original que se irradia por impresión frontal termográfica y, seguidamente, se coloca en contacto a gran presión, con una plancha patrón litográfica de papel (una plancha "Colitho") que tiene un revestimiento de superficie receptora para el agua, que contiene arcilla y un aglomerante hidrófilo. La plancha que lleva ahora una imagen latente, es "entintada" sobre una prensa litográfica offset y se utiliza para producir un gran número de copias por el procedimiento de copia litográfica.

25

Ejemplo 17

Se prepara una hoja de transferencia que conserva la aptitud para producir imágenes latentes en un grado significativamente mayor que la del Ejemplo 13, con una -

30



composición que contiene

Ftalato de difenilo	8 partes
Poliestireno	2
Acetona	20

5 Un ligero frote del revestimiento seco y enfriado, por ejemplo por medio de pases repetidos sobre rodillos - flocados con algodón o recubiertos de terciopelo, acelera la producción de una superficie opalescente. Después de la aplicación de la huella térmica por impresión frontal termográfica, se efectúan hasta 50 copias o más, mediante con-
10 tactos sucesivos a gran presión con receptores de papel, - seguidos por un revelado y una fijación como se ha descrito anteriormente.

 Se producen copias múltiples de una manera algo
15 análoga, mecanografiando, imprimiendo o inscribiendo de - otro modo zonas de imagen adecuadas directamente sobre la superficie no revestida de la hoja intermedia. La superficie impresa se irradia a continuación, y las imágenes latentes se transfieren a superficies receptoras adecuadas y se
20 revelan como se ha descrito aquí.

 Se obtiene una condición de superficie opalescente con mayor facilidad, aplicando sobre la primera capa se-
ca, pero todavía transparente y brillante, un revestimiento mínimo de una mezcla de 5 partes de polvo de sílice ("Sylloid
25 308") en 95 partes de una solución al 5% de metil celulosa de baja viscosidad en agua.

 Para sacar copias de originales impresos se prefieren los procedimientos de copia termográfica por impresión frontal, estando particularmente bien adaptados para
30 estos procedimientos los revestimientos delgados transmiso

304370



RECIBO
20 FEB 1963

res de las radiaciones y los materiales en hoja descriptos -
en lo que antecede. También son utilizables otros métodos
para imprimir una huella térmica sobre la hoja intermedia
o de transferencia. Un ejemplo es la impresión dorsal termo
5 gráfica. Puede producirse algún ligero emborronamiento de
la imagen, pero con originales y revestimientos de las ho-
jas de transferencia suficientemente delgados, el efecto es,
por lo general, demasiado ligero para ser rechazable.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-
10 sentada en Estados Unidos de América, con fecha 16 de Octu-
bre de 1.963, bajo los números 316.633, 316.634 y 316.635,
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Esta-
tuto sobre Propiedad Industrial.

15

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva que se -
20 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-
tes:

1.- Un método de copiar que incluye las operacio-
nes de aplicar un diseño térmico definidor de imagen a una
25 capa de material sólido cristalino fusible sin descomposi-
ción a una temperatura de activación dentro de límites apro-
ximados de 50°C y 150°C y capaz de permanecer en estado lí-
quido por lo menos aproximadamente 1 minuto al ser enfriado
a temperatura ambiente y en contacto con cristales de siem-
30 bra, siendo suficiente dicho diseño térmico para causar fu-

304013



5 sión de dicho material sólido en un diseño correspondiente,
y subsiguientemente exponer dicha capa a breve contacto de
presión intensa con una superficie receptora a una tempera
tura por debajo de dicha temperatura de activación, y mien
tras dicho material cristalino está en estado líquido para
transmitir a dicha superficie receptora una parte de dicho
material fundido, en dicho diseño.

10 2.- Un método según la reivindicación 1, en el
que dicho diseño térmico se forma por exposición a radia
ción de una hoja que tiene un diseño de zonas de fondo e
imagen que absorben radiaciones diferencialmente.

15 3.- Un método según la reivindicación 2, en el -
que dicho diseño de zonas de fondo e imagen está sobre una
cara de un original gráfico y dicha capa de material sólido
está sobre una cara de una hoja intermedia transmisora de
radiación, siendo llevados dicho original y dicha hoja in
termedia a contacto cara con cara y siendo expuesto dicho
original a dicha radiación a través de dicha hoja interme
dia.

20 4.- Un método según las reivindicaciones 1, 2 ó
3, que incluye la operación de aplicar un polvo de coloran
te soluble en alcohol o un polvo coloreado fusible a dicho
diseño de material fundido sobre dicha superficie receptora
mientras dicho material está aún en estado líquido.

25 5.- Un método según las reivindicaciones 1, 2 ó
3, en el que dicha superficie receptora es una superficie
hidrofílica e incluye la operación de aplicar una tinta -
oleosa a dicha superficie receptora mientras dicho diseño
de material fundido está en estado líquido.

30 6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones



ciones precedentes, en el que la transferencia de dicho material fundido a dicha superficie receptora es efectuada a una presión de transferencia de por lo menos 2,8 Kg/cm².

5

7.- Un método de copiar originales gráficos.

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

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas - escritas a máquina por una sola de sus caras.

10

Madrid,

P.A.

11 FEB 1965

Alfredo de Echevarría
Por Pedro

30 4950