

308814

P.- 28.515

1 FEB. 1965

File 22.164-D.A.R.-Div.  
Thomas J. Evensen and  
Buck Stricklin



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY,  
entidad norteamericana, establecida en 2501 Hudson Road,  
Maplewood, Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de Amé-  
rica, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE MATERIAL EN  
HOJAS PARA USAR EN UN METODO DE COPIAR"

Esta invención se refiere a la copia de origina  
les gráficos y tiene utilidad particular en la copia de  
documentos impresos o mecanografiados diferencialmente ab  
sorbentes de las radiaciones. Se emplea una huella o dise  
ño térmicos correspondiente a las zonas de imagen impre-  
sas que es producida por una breve exposición del origi-  
nal 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 ma-



terial cristalino, sólido, fusible sin descomposición a una temperatura de activación dentro del margen aproximado de 50°C a 150°C, y capaz de permanecer en estado líquido durante al menos un minuto aproximadamente, después de ser enfriada hasta la temperatura ambiente, y en contacto con cristales de siembra, siendo suficiente dicha huella térmica 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 superficie receptora a una temperatura inferior a dicha temperatura de activación, y mientras dicho material cristalino está en estado líquido, comunicar a dicha superficie receptora una parte de dicho material fundido, en dicha huella o diseño.

En algunos casos, la huella o diseño sobre el receptor será una imagen visible, y en otros casos la huella 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 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 contacto con cristales de siembra.

Al copiar documentos por el método de la invención actualmente preferido, se comunica primeramente a una hoja intermedia una huella térmica correspondiente a

3 08814



las zonas de imagen absorbentes de las radiaciones de un original separado. Este último se coloca, entonces, en un breve contacto a presión con la superficie receptora deseada, para comunicar a ésta bien sea una imagen latente  
5 revelable o una reproducción inmediata visible de la imagen original.

La huella térmica se produce convenientemente, mediante una breve exposición del original impreso a la intensa radiación aplicada a través de la hoja intermedia  
10 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 conducida a la hoja intermedia. El procedimiento y el  
15 aparato adecuado, han sido descritos en la patente española número 249.984.

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,  
20 es decir, para retener su estado líquido viscoso no cristalino cuando se enfría por debajo de su temperatura de fusión.

El revestimiento de la hoja intermedia será, de ordinario, de aspecto opaco y sin vida; o bien, si está re  
25 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  
30 ambiente. Cuando la superficie brillante se oprime firme-



mente contra 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 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 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 aquellas a las cuales podría tener lugar cualquier 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 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 cubreobjetos. 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

3 08814



la muestra. Se considera que los compuestos o materiales que ni cristalizan ni solidifican antes de alcanzar la temperatura ambiente de unos 20°C, son capaces de sobreenfriamiento para los fines de esta invención.

5                   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 10 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 15 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 20 polvo. Seguidamente, se determina el tiempo requerido a la temperatura ambiente para la cristalización de la columna de líquido sembrada.

25                   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.

30                   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 microscopio, 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 que se acaba de describir, resultan ser utilizables para formar revestimientos de las hojas de transferencia o intermedias, 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 resultado 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-dimetoxifenilacético, 2,4-dihidroxibenzofenona, 3,3-difenilftalida, ftalado de dicitclohexilo y N-etil-p-toluenosulfonamida ("Santicizer 3"). Estos compuestos pueden ser utilizados, también, 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, tales como en el Ejemplo 1, y con otros modificadores o sin ellos, por ejemplo como se representa por la resina hidrogenada del Ejemplo 1. Los compuestos que experimentan sobreenfriamiento, pero que cuando se siembran cristalizan en un tiempo mucho menor de un minuto, no pueden ser empleados ordinariamente, en ausencia del aglutinante modificador o equivalente. Incluidos en esta categoría están los materiales, tales

3 08814



como bencilo, tribencilamina, benzoína, "Santicizer 9",  
benzofenona, benzotriazol, dibutilo terciario-p-cresol, y  
ácido orto-metoxibenzoico. Las mezclas de estos compues-  
tos con proporciones menores de aglutinantes compatibles  
5 proporcionan excelentes revestimientos para las hojas de  
transferencia para los fines de la invención y son parti-  
cularmente 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 pa-  
10 ra la formación de la dispersión del Ejemplo 1, ni un en-  
friamiento prolongado y frotamiento de la superficie como  
para formar el revestimiento cristalizado del Ejemplo 2.  
Son también utilizables mezclas de compuestos que experi-  
mentan sobreenfriamiento, con y sin componentes aglutinan-  
15 tes.

Al transferir las porciones de imagen derreti-  
das, en estado de sobreenfriamiento, desde la capa de ma-  
terial cristalino sólido, se emplean presiones de por lo  
menos aproximadamente 1 kg/cm<sup>2</sup> y, preferiblemente, por lo  
20 menos aproximadamente 2,8 a 4,2 kg/cm<sup>2</sup>. Las presiones de  
más de 7 kg/cm<sup>2</sup> son muy eficaces cuando los materiales en  
hoja son capaces de resistir tales fuerzas sin detrimento,  
y pueden ser necesarias cuando el material de revestimien-  
to tenga una viscosidad desusadamente alta en estado de  
25 sobreenfriamiento.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la práctica  
de la invención en una forma en la cual el material sobre-  
enfriado transferido está fuertemente coloreado, formándo-  
se, de este modo, una imagen inmediata visible sobre el  
30 receptor. Todas las proporciones se dan en partes en peso

308814



a menos que se indique de otro modo.

Ejemplo 1

5 Un papel denso y delgado, tal como papel "Jupiter", que tiene un peso de 5,5 kg/resma de 500 hojas de 508 x 762 mm cada hoja (aproximadamente 28 g/m<sup>2</sup>), se recubre con una mezcla preparada por amasado prolongado en un molino de bolas, de

	Ftalato de difenilo	100 partes
10	Resina hidrogenada (resina "Staybelite")	20 "
	Etil celulosa	15
	"DuPont Spirit Black 3"	8
	"Calcozine Violet"	2
15	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 cm<sup>2</sup> y es de un aspecto azul oscuro.

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

	Poliviniltolueno ("Pliolite VT")	20 partes
	Poliisobutileno ("Vistanex L-140")	16
	Sílice pulverizada ("Syloid 308")	50
25	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.

30 La hoja se coloca sobre un original impreso y

3 08814



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  
5                    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  
10                    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/cm<sup>2</sup> de presión. La separación de las hojas revela una copia sobre el papel de  
15                    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 o diez copias pero con una reducción progresiva de la densidad de imagen.

La inspección de la hoja intermedia revestida  
20                    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  
25                    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,  
30                    aún cuando la huella de la imagen permanece claramente vi



sible 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 difenilo. 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 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 proporcionado una protección útil para el revestimiento base fusible, 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. Estas capas finales sirven para proteger el original contra la transferencia de trazas de la base coloreada a éste durante la activación en condiciones innecesariamente severas en el procedimiento termográfico de impresión frontal y, por lo tanto, son convenientes como protección, aunque no esenciales para la práctica de la invención. Sorprendentemente, parecen tener poco efecto, si es que tienen alguno, sobre el aspecto de la copia.

308814



Ejemplo 2

	Ftalato de difenilo	80 partes
	Poliestireno	20
5	Colorante	10
	Metiletilcetona	hasta una viscosidad apropiada 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
25	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.

3 088 1 4



Se utiliza como hoja intermediaria en el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, para producir varias copias del original gráfico sobre papel común.

5 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.

10

#### Ejemplo 4

15 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 cm<sup>2</sup>. 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.

20

25

#### Ejemplo 5

30

Una hoja intermedia preparada como se ha descri

3 08814



to 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.

5                   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 activa  
10 da se coloca seguidamente contra una hoja limpia de papel y el compuesto se hace pasar entre rodillos prensadores a unos 2,8 kg/cm<sup>2</sup>. 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.

20

#### 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  
25 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  
30 1,5 g/929 cm<sup>2</sup>. 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 kg/cm<sup>2</sup>. 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.

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 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 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 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 re-

3 0 8 8 1 4



vés 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 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 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 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 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 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/cm<sup>2</sup>, mientras que a una presión de 1,4 kg/cm<sup>2</sup> el número máximo de líneas por cm que pudo ser reproducido con eficacia fue 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/cm<sup>2</sup>, no se logró ninguna reproducción prácticamente eficaz.

5 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 receptora contiene un componente cooperante, revelándose así una imagen visible por reacción química entre los dos componentes. La imagen puede ser visible inmediatamente o  
10 requerir, en algunos casos, unas operaciones de revelado subsiguientes. Todas las proporciones se dan en partes en peso, a menos que se indique de otro modo.

#### Ejemplo 7

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

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

El recubrimiento se seca y se pulimenta ligeramente hasta lograr un aspecto superficial opalescente mate. Esto constituye la hoja intermedia u hoja de transferencia.  
25

Se prepara por separado una hoja receptora, recubriendo ligeramente un papel de hilo moderadamente pesado, con una abertura de revestimiento de 0,05 mm, con una composición que contiene

3 08814



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

5                    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  
10 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  
15 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/cm<sup>2</sup>.  
20 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.  
25

#### 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, segui  
30



damente, 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.

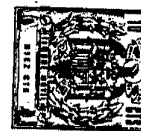
10

Ejemplo 9

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

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 la superficie impresa a

30



una radiación intensa. **308814**

La hoja intermedia activada se oprime a continuación brevemente contra una superficie de hoja receptora que ha sido recubierta previamente, con una abertura de  
5 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
Acetona	43,2

10 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 se apropiado.

15

#### 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  
20 10% de dibencilditiooxamida en cloroformo. A esta mezcla se añaden, seguidamente, 25 partes de una solución al 5% de carboximetilhidroxietilcelulosa en agua, junto con  
25 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.  
30 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.

#### Ejemplo 11

5                   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  
10 fuerza contra la superficie de una hoja receptora de papel grueso encolado con caolín, bajo una presión de aproximadamente 4,2 kg/cm<sup>2</sup>. Se forma una imagen azul sobre el receptor que corresponde a las zonas de imagen del original gráfico.

15                   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  
20 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  
25 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.

3(088)4



Ejemplo 12

	Ftalato de difenilo	8 partes
	Poliestireno	2
	Dibencilditiooxamida	2
5	Etil celulosa (20 centipoises)	1,5
	Alcohol	28,5

La etilcelulosa y la dibencilditiooxamida se di  
suelven en el alcohol y los componentes restantes se dis  
persan en la solución con un tamaño de partícula extrema-  
10 damente fino, mediante una prolongada operación de mezcla  
do en un molino de bolas. La composición se aplica como  
revestimiento, con una abertura de 0,076 mm, sobre papel  
delgado denso, y se seca a la temperatura ambiente. El re  
vestimiento es opaco y opalescente. La hoja se calienta  
15 localmente en las zonas de imagen, volviéndose el recubri-  
miento 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.  
20 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  
Ejemplos 7 a 12 pueden ser obtenidas también, si se desea,  
con una delgada capa final protectora sin ninguna disminu-  
25 ción apreciable de su aptitud para transferir una imagen  
latente a la hoja receptora. Las composiciones de capa fi  
nal típicas contienen cargas inertes en forma de partícu-  
las, por ejemplo, polvo de sílice, óxido de zinc u óxido  
de titanio, en soluciones de aglutinantes, tales como po-  
30 liisobutileno, poliviniltolueno, alcohol polivinílico o

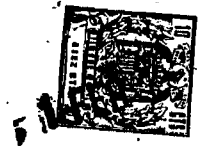
metil celulosa en vehículos líquidos volátiles que no disuelven el revestimiento base. Estas capas finales sirven para proteger el original gráfico contra la transferencia a éste de trazas del material fusible que contiene el reaccionante, durante la activación en condiciones innecesariamente severas 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.

10 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.

15 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  
20 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  
25 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.

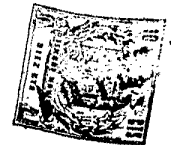
Se pueden emplear de igual manera otras combinaciones de reaccionantes. Por ejemplo, un agente reductor  
30 fenólico, tal como galato de metilo, en el revestimiento

308814



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 igual  
mente eficaz sobre una hoja receptora que contiene estea-  
5 rato férrico o un vanadato visiblemente co-reactivo. La  
tiourea de la hoja de transferencia es visiblemente reac-  
tiva con el ion níquel de la hoja receptora. En todos los  
casos, el primer reaccionante está dispersado íntimamente  
en el material fusible en las zonas de imagen y, por con-  
10 siguiente, es transferido a la superficie receptora en can-  
tidades que, aunque pequeñas, son, sin embargo, completa-  
mente suficientes para proporcionar una imagen visible  
adecuada. Así, en el Ejemplo 7, la dibencilditiooxamida  
está presente en gran parte en solución en el bencilo. De  
15 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 so-  
luble en el material cristalino, pero no resulta disuelto  
en éste hasta que no se aplica la huella térmica y el ma-  
20 terial cristalino pasa al estado líquido por fusión. Cuan-  
do el material reaccionante es insoluble en el material  
cristalino, la transferencia adecuada del reaccionante es  
posible solamente, si los dos están presentes inicialmen-  
te en forma de una mezcla íntima. Un procedimiento prefe-  
25 rido en tales casos es mezclar íntimamente el reaccionan-  
te finamente dividido en el material cristalino fundido,  
dejar endurecer la mezcla y, seguidamente, triturar el  
producto solidificado con el resto de la composición por  
el método descrito en el Ejemplo 12.

30 Con una abertura de revestimiento de 0,076 mm,



el residuo seco de las varias composiciones de revestimiento ascenderá a 1,5 gr/929 cm<sup>2</sup> aproximadamente. Son eficaces los pesos de revestimiento mucho más ligeros, como los obtenidos por frotado a mano como en el Ejemplo 8, que están en la proximidad de 1/4 a 1/2 gr/929 cm<sup>2</sup>. Los pesos de los revestimientos de hasta unos 2 g han sido en contrados también eficaces. En los procedimientos de impresión frontal termográfica no se observó ninguna transferencia, visualmente apreciable, del revestimiento al original impreso. El 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 intensa por reacción con el receptor.

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 transfiere subsiguientemente una imagen latente a la superficie receptora deseada, donde la imagen latente se revela a una imagen visible. En todos los ejemplos, la cantidad de material transferido es extremadamente pequeña, pero resulta ser suficiente para hacer posible el revelado de una reproducción completa y detallada de las zonas de imagen del original absorbentes de la radiación.

El revelado de la imagen se lleva a cabo, preferiblemente, 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

3 0 8 8 1 4



de imagen latente transferido. El exceso es eliminado, por ejemplo, con un chorro de aire suave, y el polvo restante se funde para formar una copia permanente.

5 La imagen latente puede ser revelada, alternativamente, con una tinta líquida. Para este fin, se puede emplear, apropiadamente, una superficie receptora normalmente hidrófila y un material formador de imagen latente oleófilo. Las zonas de fondo están humedecidas con agua o  
10 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.

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

#### 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  
20

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

25 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 1/2 g/929 cm<sup>2</sup> y transmite la radiación infrarroja empleada mientras que es semiopaco a la vista, resultando transparente cuando se calienta a  
30 100°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

5 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 kg/cm<sup>2</sup>. El papel hilo se espolvorea seguidamente con negro de humo y se elimina el exceso sacudiéndolo y

10 soplando. Aparece una imagen transparente que corresponde a la imagen del original. La superficie provista de imagen puede ser fijada mediante un ligero rociado con laca u otro fijador transparente. Se obtienen copias adicionales mediante un prensado similar de la hoja de transferencia

15 contra otras hojas receptoras y polvo revelador, efectuándose hasta un total de 8 a 10 copias, pero con una reducción progresiva de los detalles. Las impresiones parciales pueden ser obtenidas hasta por lo menos dos horas después de la aplicación inicial de la huella térmica.

20 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.

25 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 apreciablemente la superficie de contacto del original,

30 siendo las dos hojas fácil y limpiamente separables.

3 08814



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 comparación:

Se aplican porciones de la mezcla como revestimiento uniforme sobre papel usual para etiquetas, para obtener pesos de revestimiento de aproximadamente  $1 \frac{1}{2}$  y  $3 \frac{1}{2}$  g/929 cm<sup>2</sup>, respectivamente, después de eliminar el disolvente. Los revestimientos secos son duros, cristalinos y semiopacos. De las hojas revestidas se cortan pequeñas muestras del tamaño de etiquetas, de aproximadamente 0,6 x 1,9 cm, se calientan brevemente hasta 100°C, en cuyas condiciones el revestimiento se vuelve transparente y brillante, y se enfrían, de nuevo, hasta la temperatura ambiente. A continuación, 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 cm<sup>3</sup>, llena de agua a 50°C, y con un peso de 232 gramos. La muestra excesivamente revestida y precalentada se adhiere firmemente a la botella y, después de enfriamiento hasta la temperatura ambiente, no puede ser separada de ella sin exfoliación del soporte de papel. Las dos muestras no calentadas y la probeta calentada con un peso de revestimiento ligero, no muestran adhesión a la superficie de vidrio. La composición hasta un



peso de revestimiento en seco de aproximadamente 2 g/929 cm<sup>2</sup>, y después de una activación similar por calor, no es adherente.

Ejemplo 14

5

Una solución de una parte de ftalato de difenilo en 4 partes de acetona se aplica lo más uniformemente posible con una torunda de algodón, sobre la superficie del papel denso del Ejemplo 1. Después de secar, el revestimiento pesa aproximadamente 1/4 de gramo/929 cm<sup>2</sup>. Un ligero frote o cepillado acelera la formación de un aspecto opalescente blanco. La hoja se coloca sobre un original impreso con la superficie revestida en contacto conductor de calor con la superficie impresa, y se irradia el conjunto en la máquina copiadora termográfica. El revestimiento opalescente se clarifica en las zonas de imagen calientes. La hoja se coloca, seguidamente, con la superficie revestida contra un receptor de papel común, y se oprimen ambas una contra otra brevemente, a 2,8-4,2 kg/cm<sup>2</sup>. La imagen latente transferida se hace visible espolvoreándola con una resina termoplástica coloreada y en polvo, en este caso resina de poliestireno pigmentada y pulverizada, y se fija o hace permanente mediante un calentamiento breve hasta por encima del punto de fusión de la resina. Se obtiene una excelente reproducción del original.

10

15

20

25

Las imágenes latentes adicionales que pueden ser reveladas con el polvo coloreado pueden ser hechas a partir de la misma hoja de transferencia sobre hojas receptoras adicionales, pero la calidad de la imagen disminuye rápidamente, porque el contacto repetido con las su-

30

3 0 8 8 1 4



perficies receptoras origina el retorno de la opalescencia. El efecto puede ser acelerado, también, mediante un frotado ligero con las puntas de los dedos. La hoja puede ser activada seguidamente, a partir de otro original, y  
5 utilizada para hacer otras copias, sin ninguna formación de imagen fantasma procedente de la activación anterior.

De manera similar, se pueden emplear otros compuestos cristalinos que al ser enfriados en películas delgadas desde el estado fundido, exhiben un alto grado de  
10 sobrefusión. La chalcona (benzal acetofenona) y el fosfato de trifenilo son ilustrativos. Estos compuestos se aplican convenientemente, con los bajos pesos de revestimiento deseados, a partir de soluciones en un vehículo volátil, pero, alternativamente, pueden ser aplicados en forma  
15 fundida, si se desea.

#### Ejemplo 15

Un papel delgado se recubre con una solución aplicada a través de una abertura de 0,076 mm y que contiene  
20

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

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

La incorporación del aglutinante polimérico compatible proporciona una hoja de transferencia más robusta  
30



y permite el uso de materiales cristalinos que tengan me-  
nos aptitud para la sobrefusión de la que se requiere pa-  
ra la hoja del Ejemplo 14. Otros aglutinantes adecuados  
que son compatibles con el bencilo, incluyen acetato buti-  
5 rato de celulosa, poli(acetato de vinilo), polivinil buti-  
ral y etil celulosa. Los compuestos tales como la benzoí-  
na, el benzotriazol y una mezcla de orto-toluenosulfonami-  
da y para-toluenosulfonamida, asequible como "Santicizer"  
9", pueden reemplazar al bencilo en su totalidad o en par-  
10 te, seleccionándose en cada caso un aglutinante compati-  
ble. La compatibilidad en tales casos se entiende que sig-  
nifica solubilidad del aglutinante en el compuesto líqui-  
do fundido, siendo suficiente la cantidad de éste para ase-  
gurar una composición cristalina o que contiene cristales  
15 en el producto de la hoja revestida.

#### Ejemplo 16

Se prepara una hoja de transferencia intermedia  
como en el Ejemplo 9, a excepción de que se omite la di-  
20 bencilditiooxamida 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,  
25 con una plancha patrón litográfica de papel (una plancha  
"Colitho") que tiene un revestimiento de superficie recep-  
tora para el agua, que contiene arcilla y un aglomerante  
hidrófilo. La planca que lleva ahora una imagen latente,  
es "entintada" sobre una prensa litográfica offset y se  
30 utiliza para producir un gran número de copias por el pro



cedimiento de copia litográfica.

Ejemplo 17

5 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 composición que contiene

	Ftalato de difenilo	8 partes
	Poliestireno	2
10	Acetona	20

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

20 Se producen copias múltiples de una manera algo 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  
25 y se revelan como se ha descrito aquí.

Se obtiene una condición de superficie opalescente con mayor facilidad, aplicando sobre la primera capa seca, pero todavía transparente y brillante, un revestimiento mínimo de una mezcla de 5 partes de polvo de síli-  
30



ce ("Sylloid 308") en 95 partes de una solución al 5% de metil celulosa de baja viscosidad en agua.

5 Para sacar copias de originales impresos se prefieren los procedimientos de copia termográfica por impresión frontal, estando particularmente bien adaptados para estos procedimientos los revestimientos delgados transmisores de las radiaciones y los materiales en hoja descritos 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 10 dorsal termográfica. Puede producirse algún ligero emborronamiento de la imagen, pero con originales y revestimientos de las hojas de transferencia suficientemente delgados, el efecto es, por lo general, demasiado ligero para ser rechazable. 15

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 16 de Octubre de 1.963, bajo los números 316.633, 316.634 y 316.635, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial. 20

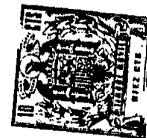
#### N O T A

25

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:

30

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de



material en hojas para usar en un método de copiar, según las cuales dichos materiales comprenden un respaldo similar a papel delgado que tiene una capa de transferencia delgada de material cristalino fusible sin descomposición a una temperatura de activación dentro del límite de 50°C hasta 150°C y capaz de permanecer en estado líquido por lo menos un minuto al ser enfriado a temperatura ambiente y en contacto con cristales de siembra.

5  
2.- Mejoras según la reivindicación 1, según las cuales el material cristalino es una mezcla de compuesto orgánico-cristalino y una proporción menor de material aglutinante compatible que forma película.

10  
3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, según las cuales dicha capa de transferencia es una capa de superficie opalescente que tiene un peso de 0,00026 a 0,00209 g/cm<sup>2</sup>.

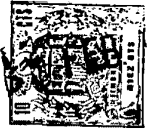
15  
4.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, según las cuales dicho revestimiento delgado está coloreado fuertemente con uniformidad.

20  
5.- Mejoras según la reivindicación 4, según las cuales el agente colorante es un tinte orgánico que es soluble en el material cristalino cuando éste está fundido.

25  
6.- Mejoras según la reivindicación 4, según las cuales el agente colorante es un cuerpo de color finamente dividido insoluble en el íntimamente disperso dentro de dicho material cristalino.

30  
7.- Mejoras según las reivindicaciones 5 ó 6, según las cuales dichos materiales tienen un revestimiento superior delgado protector sobre dicha capa de transfe

3 08814



rencia de una carga en partículas de un aglutinante que es soluble en un no disolvente para dicha capa de transferencia.

5 8.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, según las cuales dicha capa de transferencia contiene desde 0,00026 a 0,00209 g/cm<sup>2</sup> de dicho material cristalino.

9.- Mejoras introducidas en la fabricación de material en hojas para usar en un método de copiar.

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

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

FEB. 1965

Alberto de Elizaburu  
Por Poder.