

330389

P.-34.324

File No 900.740 Puerckhauer  
Sagawa & Wittnebel.

336389



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 2 de Febrero de 1967, con el número 336.389

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE HOJAS RECEPTO-  
RAS UTILES PARA HACER UNA COPIA DE UN ORIGINAL GRAFICO"

Este invento se refiere a la técnica de la copia  
gráfica y en particular a la preparación y reproducción de  
documentos de oficina y materiales gráficos análogos. El in-  
vento proporciona una hoja receptora de imágenes, nueva, so-  
bre la cual pueden ser producidas imágenes de aspecto mejo-  
5 rado y, particularmente, que tienen una densidad óptima au-  
mentada por las técnicas conocidas de copia o duplicación de  
imágenes.

Un método bien conocido y extensamente utilizado para  
10 copiar documentos de oficinas se describe en la patente nor-



teamericana No. 3.094.417 de Workman. Implica la exposición a la luz de un material laminar intermedio fotosensible, delgado, parcialmente transmisor de la luz mientras está en la posición de reflexión sobre el original impreso, seguido por el caldeo del material intermedio en contacto con una hoja adecuada receptora, o de imagen, con la cual la hoja intermedia es reactiva visiblemente. En un sistema preferido la hoja intermedia contiene un agente fotosensible de alfa-naftol sustituido - reductor de iones plata, y la lámina receptora contiene un jabón de plata de un ácido graso de cadena larga. Una imagen visible es formada por reducción de los iones plata por el naftol. El aspecto de la imagen puede ser mejorado incluyendo con el jabón de plata uno o más materiales de viraje de imágenes tales como 1(2H)-ftalacinona, como por ejemplo en la patente norteamericana número - 3.080.254 de Grant, o varios ácidos orgánicos, como en la patente norteamericana No. 3.074.809 de Owen. El aspecto y la estabilidad de la hoja receptora son mejorados por la incorporación de óxido de zinc y resina de politerpeno como se demuestra en la patente norteamericana No. 3.107.174 de Wartman. Se obtiene un contraste mejorado entre la imagen y las zonas de fondo incorporando en el jabón de plata pequeñas cantidades de ciertos agentes reductores aromáticos altamente sustituidos, como se describe en la patente norteamericana No. 3.218.166 de Reitter.

De acuerdo con el presente invento puede hacerse una mejora significativa, en varios aspectos, en las hojas receptoras de imágenes de jabón de plata, tales como



las identificadas en lo anterior, incorporando en las mismas, además o en lugar de una parte del jabón de plata, -  
pequeñas cantidades controladas de una o más de ciertas  
sales metálicas útiles como amplificadores de imágenes -  
5 de iones metálicos de las cuales el estearato estannoso  
es un ejemplo ilustrativo y preferido. La adición de tales  
materiales en cantidades tan pequeñas como de aproximadamente  
150 partes por millón del contenido de plata  
del jabón de plata ha demostrado vencer o eliminar el -  
10 tinte usual azulado de la imagen, resultando en un aspecto  
de imagen más atractiva de verdadero negro, y al mismo  
tiempo se aumentan también la densidad y contraste de la  
imagen. La sustitución de proporciones significativamente  
grandes del jabón de plata por cantidades relativamente  
15 muy pequeñas de los compuestos de adición ennegrece de modo  
similar la imagen sin disminución, o incluso con algún aumento,  
de la densidad de imagen, mejora la estabilidad de la hoja  
contra el escurecimiento del fondo que resulta de la exposición  
prolongada a la luz, y además -  
20 efectúa una reducción del coste de los materiales. En ambos  
casos las hojas receptoras modificadas demuestran tener una  
mayor amplitud respecto a las condiciones bajo las cuales  
pueden formarse sobre las mismas imágenes eficaces, por ejemplo  
tanto respecto al grado de exposición a la luz de la hoja  
intermedia como también a la temperatura de caldeo final.

El estearato stannoso, o productos análogos, que -  
contengan o que consistan en jabones estannosos de ácidos  
grasos de cadena larga, son particularmente deseables  
30 en la práctica del invento puesto que los jabones se dis-



persan fácilmente con el jabón de plata en la composición de recubrimiento, son esencialmente incoloros de modo que las zonas de fondo permanecen sin colorear, y son eficaces en proporciones extremadamente pequeñas. Los compuestos estannoso tales como el oxalato o el sulfato son amplificadores de imágenes eficaces pero son más difíciles de dispersar. Las sales de cobre son aproximadamente iguales o ligeramente superiores a las sales estannosas en su efecto sobre la densidad de la imagen. Las sales de oro son también altamente eficaces. Las sales de hierro, manganeso, volfranio y uranio son eficaces donde el color del compuesto no sea perjudicial sino que haya de ser utilizado en proporciones algo mayores para obtener densidades de imágenes equivalentes. Las sales de plomo, cobalto, níquel y vanadio son también moderadamente eficaces.

Se verá que los materiales amplificadores de imágenes de iones metálicos representados por las clases de materiales que acaban de identificarse consisten en compuestos de metales que pueden existir en el estado de más de una valencia en forma de compuestos normalmente estables. Los compuestos estannosos en cantidades relativamente grandes son capaces de servir como agentes reductores del jabón de plata y los materiales laminares recubiertos de composiciones de jabón de plata, que contengan cantidades suficientes de tales materiales, se oscurecen al ser calentados. Otros compuestos tales como por ejemplo estearato cúprico son, por completo, tan eficaces como lo son los compuestos estannosos para los fines del presente invento aunque supuestamente no tengan acción reductora sobre el ión de plata. En vista de las cantidades muy pequeñas de ampli-



5           ficadores de imágenes de iones metálicos empleadas en la  
práctica del presente invento, se cree que el escureci-  
miento en las zonas de la imagen es debido primordialmen-  
te a la reducción del ión de plata por el naftol u otro  
10           agente reductor orgánico, sirviendo el amplificador de -  
la imagen más bien para intensificar y modificar o virar  
la imagen así producida por algún mecanismo que no impli-  
ca necesariamente oxidación y reducción. La cantidad de  
material amplificador puede ser tan baja como aproximada-  
15           mente 150, o incluso menos, partes por millón de partes  
del contenido de plata, como se ha indicado previamente,  
o puede ser tan alta como cincuenta, o incluso setenta y  
cinco por cien con relación al peso de la plata, produ-  
ciendo los compuestos más eficaces resultados excelentes  
20           cuando se usan dentro de la gama preferida de aproximada-  
mente 350 hasta aproximadamente 4500 partes por millón de  
partes de plata. Donde el material amplificador sea capaz  
de actuar como un agente reductor del ión de plata, la  
cantidad está muy por debajo de la necesaria para la equi-  
valencia estequiométrica con el jabón de plata.

Además de las diferencias de efectividad entre di-  
ferentes materiales amplificadores específicos, la manera  
según la cual se añada el material tiene un efecto impor-  
tante. Las composiciones de recubrimientos de jabón de -  
25           plata necesitan normalmente un molido intensivo prolonga-  
do, como por ejemplo en un molino de bolas, para alcanzar  
las características deseadas de lisura y recubrimiento.  
Se encuentra que se obtienen los mejores resultados, en  
términos de densidad de imagen aumentada y economía de -  
30           materias primas, incorporando el material amplificador de



imágenes de iones metálicos, pulverizado, tan pronto como es posible en el ciclo de mezcla.

5 El material amplificador puede ser alternativamente añadido en solución; como ejemplo, los materiales tales como sulfato estannoso, que por otra parte necesitan una trituración intensiva antes de su incorporación a la mezcla de jabón de plata, pueden ser, más eficazmente, disueltos primero en una pequeña cantidad de agua y la solución introducida después dentro de la mezcla en el molino de bolas. La dispersión inadecuada del amplificador se caracteriza por la formación de manchas oscuras en el recubrimiento de la hoja receptora, así como por la falta de la mejora esperada en el tono y densidad de la imagen; el procedimiento elimina estas dificultades.

15 Al comparar la eficacia relativa de estructuras de hojas receptoras análogas es conveniente medir la densidad óptica de reflectancia (R.O.D.) de zonas de imagen producidas sobre las mismas bajo condiciones de ensayos normalizados. Una zona adecuada es hecha reaccionar calentándola en contacto con un segmento de una hoja intermedia que contenga un agente reductor volátil tal como 4-metoxi-1-naftol, y se mide la densidad óptica de reflectancia de la zona de la imagen convertida. El valor de la densidad se encontrará, característicamente, dentro de la gama aproximada de 1'0 a 20 25 1'5. Un aumento de aproximadamente tres por cien en la lectura puede ser detectado por inspección visual. Aumentos tan pequeños como aproximadamente cinco por cien son vistos fácilmente. Aumentos de más de aproximadamente cinco por cien representan una mejora definitiva y comercialmente significativa.

30

336389

14 ABR. 1967



Una hoja receptora en uso comercial esparcido en el momento del presente invento incluye un recubrimiento que consiste esencialmente en los siguientes componentes en las partes indicadas en peso:

5	Behenato de plata: ácido behenico (13,5% Ag)	8,30
	Ftalacinona	2,20
	2,6-diterciariobutil-p-cresol	1,44
	Oxido de zinc	11,00
	Resina de terpeno	2,20
10	Aglutinante formador de película polimérico	13,12

La composición es aplicada a un substrato de papel a partir de una suspensión en un vehiculo líquido volátil en una concentración de aproximadamente 20 por cien de líquidos no volátiles y un espesor de recubrimiento de 0'102 mm. y el vehiculo es separado por evaporación, dejando una superficie lisa uniforme no lustrosa. Una hoja intermedia que tenga un recubrimiento delgado de 4-metoxi-1-naftol y que haya sido expuesta a la luz mientras estaba en contacto con un original con imágen es colocada en contacto con la superficie recubierta de la hoja con imágen y la combinación es mantenida durante seis segundos contra una superficie metálica lisa mantenida a 125°C. La hoja de imagen se oscurece sobre la zona de imágen hasta una densidad óptica de reflectancia de 1'07. La zona oscurecido aparece negra mate con un tono debilmente azulado.

La mezcla de ácido behenico y behenato de plata contiene aproximadamente proporciones molares iguales de sal y ácido, como lo indica el análisis del contenido de plata. Otros jabones de plata, solos así como en mezcla -



5 con varias proporciones de diversos ácidos grasos, pueden ser utilizados similarmente. Al preparar la composición de recubrimiento, la mezcla de jabón de plata es molida previamente en molino de bolas con el óxido de zinc en una parte del vehículo hasta estar bien dispersado. Los componentes restantes son luego añadidos y se continúa la molienda hasta obtener una suspensión pastosa, fluida, uniforme y homogénea.

10 La misma fórmula básica y procedimiento de ensayo se emplean en los siguientes ejemplos ilustrativos con la adición de la cantidad indicada y clase de amplificador de imágenes de iones metálicos a la mezcla de jabón de plata y pigmento antes de la molienda. La cantidad de amplificador es seleccionada, en base de pruebas preliminares, como  
15 suficiente para producir un aumento deseable de densidad de imagen a una concentración que no afecta adversamente el color de fondo.

<u>Ejemplo</u>	<u>Amplificador</u>	<u>Formula en peso</u>	<u>R.O.D.</u>
20 1	Estearato de estaño (4% estannoso, 26% de estaño total)	0,008	1,22
2	Calcio-estearato de estaño (9'8% estannoso, 11'4% estaño total)	0,002	1,27
3	Laurato estannoso	0,0025	1,24
4	Oxalato estannoso	0,00075	1,36
25 5	Stearato cúprico	0,0015	1,28
6	Estearato férrico	0,115	1,21
7	Estearato de estaño (17'1% estannoso, 22'4% estaño total)	0,002	1,30
8	Sulfato estannoso	0,010	1,27
30 9	Acetato cúprico	0,0005	1,38



	<u>Ejemplo</u>	<u>Amplificador</u>	<u>Formula en peso R.O.D.</u>	
	10	Oxido cuproso	0,050	1,30
	11	Tartrato cúprico	0,0005	1,38
	12	Acetato de manganeso	0,71	1,50
5	13	Acetato de plomo	0,71	1,36
	14	Acetato de cobalto	0,24	1,30
	15	Estearato de cobalto	0,24	1,36
	16	Estearato de níquel	0,24	1,32
	17	Oxido de volframio	0,025	1,30
10	18	Acetato de uranio	0,025	1,28
	19	Acetato de uranilo	0,025	1,32
	20	Sulfato de vanadilo	0,24	1,36
	21	Estearato cúprico	0,00025	} 1,28
	22	Estearato férrico	0,0025	
15	22	Estearato de manganeso	0,095	} 1,25
		Estearato de cobalto	0,095	
	23	Resinato de oro (24% Au)	0,0035	1,25

20 El efecto del aumento de pequeñas cantidades del amplificador de imágenes de iones metálicos es ilustrado en los siguientes valores de densidad óptica de reflectancia, obtenidos de hojas preparadas, tratadas y ensayadas como - en el ejemplo 1 pero a varias concentraciones del estearato de estaño.

	Formula en peso	0	0,005	0,008	0,048
25	R.O.D.	1,07	1,10	1,22	1,28

30 Se verá por simple cálculo que las concentraciones indicadas representan aproximadamente 600, 1000 y 6000 - partes en peso, respectivamente, de estearato de estaño por millón de partes de la mezcla de jabón de plata, o



aproximadamente 750, 1100 y 7500 partes, respectivamente, del componente de sal estannosa por millón de partes de contenido de plata.

5            Dentro de límites razonables el peso de recubrimien-  
to de la composición ha demostrado no tener efecto sobre -  
la densidad óptica de reflectancia, obteniéndose valores -  
idénticos de R.O.D. aparte de hojas recubiertas para aber-  
turas de recubrimiento de 0'076 y 0'102 mm. Para la última  
10           cifra el peso del recubrimiento seco del ejemplo 1 es apro-  
ximadamente 0,139 gramos por decímetro cuadrado.

Ejemplo 24

15           El ejemplo 7 es repetido excepto que el estearato  
de estaño es añadido después de una trituration prolongada  
inicial de jabón de plata y óxido de zinc y justo antes de  
la adición de los ingredientes restantes, de modo que la -  
mezcla que contiene el amplificador es molida solo durante  
un tiempo limitado. La densidad óptica de reflectancia au-  
menta sólo hasta 1'21. Se obtienen aproximadamente los mis-  
mos resultados triturando un exceso del estearato estannoso  
20           en una parte de la mezcla, previamente molida, de jabón de  
plata y óxido de zinc, y luego mezclando una parte alicuo-  
ta de la molienda con una mezcla, preparada por separado -  
que no contiene sal de estaño para proporcionar un recubri-  
miento final que tiene un peso en fórmula de 0'12 partes -  
25           de la sal. Se obtiene una densidad óptica de reflectancia  
de 1'22.

Ejemplo 25.

30           Se prepara y ensaya una hoja receptora como se ha -  
descrito en lo anterior, utilizando la siguiente fórmula  
en la cual la proporción de la mezcla de jabón de plata -



está reducida grandemente respecto de la de los ejemplos anteriores.

	Behenato de plata: ácido bénico (13'5% Ag)	4,98
	Ftalacinona	2,20
5	2,6-diterciariobutil-p-cresol	1,14
	Oxido de zinc	14,14
	Resina de terpeno	2,20
	Aglutinante formador de película polimérico	13,12
	Anhídrido tetracloroftálico	0,086
10	Estearato de estaño del ejemplo 7	0,0018

Se produce una imagen negra que tiene una densidad - óptica de reflectancia de 1.28.

El anhídrido tetracloroftálico sirve para estabilizar la composición de recubrimiento durante la trituration y - antes del recubrimiento y secado, como se señada en la pa-  
15 tente norteamericana No. 3.031.329 de Wingert.

Se apreciará que los valores de la densidad óptica - de reflectancia mencionados para los ejemplos específicos son solo comparativos y pueden ser cambiados considerable-  
20 mente con cambios de otros componentes y proporciones. Como ejemplo, se esperaría que cambios considerables en el contenido de óxido de zinc, o sustitución de parte, o de todo el pigmento de óxido de zinc por pigmentos que tengan una re-  
25 flectancia o poder de ocultación significativamente diferente alterarían el nivel de los valores de la densidad correspondientemente. Los cambios en los polímeros específicos o mezclas de polímeros utilizadas como el aglutinante formador de la película, o cambios en la proporción del aglutinante -  
30 afectarían del mismo modo la densidad óptica de la imagen. - Sin embargo para hojas receptoras de cualquier formulación -



y procedimiento específico será evidente que la adición de la pequeña cantidad de jabón estannoso u otro amplificador de imágenes de iones metálicos comunica una mejora importante a las características visuales de las imágenes producidas sobre las mismas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 3 de Febrero de 1966, con el número 524.843, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- N O T A -

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:

15

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de hojas receptoras útiles para hacer una copia de un original gráfico por un procedimiento que implica calentar en contacto con una hoja intermedia fotosensible que contiene 4-metoxi-1-naftol, después de la exposición de reflexión de dicha hoja intermedia en contacto con dicho original, caracterizadas porque se incorpora a las hojas para hacerlas receptoras una capa de imagen capaz de sufrir un cambio visible por reducción del ión de plata cuando se calienta en contacto con 4-metoxi-1-naftol y comprendiendo

20

13.12.67

- 12 -

336389



una sal de plata de un ácido orgánico, un virador para la imagen de plata, un agente reductor de fenol di-terciario alquil sustituido, y un amplificador de imágenes de iones metálicos.

5                    2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el amplificador de imágenes es un compuesto de un metal que puede existir en más de un estado de valencia y en el que dicho amplificador está presente en una cantidad de por lo menos 150 partes por millón de partes en peso de plata.

10                    3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el amplificador de la imagen es un compuesto de estaño estannoso, cobre u oro.

15                    4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque la sal de plata en un jabón de plata de un ácido graso de cadena larga.

20                    5.- Mejoras según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque la sal de plata es un jabón de plata de un ácido graso de cadena larga y de que el amplificador de imagen de iones metálicos incluye un jabón de ácido graso y estaño estannoso, cobre u oro.

25                    6.- Mejoras según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque la capa de imagen contiene, en partes en peso, componentes que comprenden: mezcla equimolar de behenato de plata y ácido behénico 4-10; ftalacina 1-3; 2,6-diterciarioalkilo-p-cresol 1-2; óxido de cinc 10-25; resina de terpeno 2-5; aglutinante formador de película polimérico 10-25; amplificador de imágenes de iones metálicos por lo menos 0,0001, en el que dicho ión metálico es un ión de estaño estannoso, cobre u oro.

30



7.- Mejoras introducidas en la fabricación de  
hojas reproductoras útiles para hacer una copia de un original gráfico por un procedimiento que implica el caldeo en contacto con una lámina intermedia fotosensible  
5 que contiene 4-metoxi-1-naftol después de la exposición de reflexión de dicha hoja intermedia en contacto con dicho original y en la cual dicha hoja receptora incluye una capa de imagen capaz de sufrir un cambio visible por reducción de iones de plata cuando se calienta en contacto con 4-metoxi-1-naftol y que comprende una sal de plata de un ácido  
10 orgánico, un virador para la imagen de plata, y un agente reductor de fenol di-terciarioalkil sustituido, caracterizadas por el hecho de que se comunica a una hoja receptora la aptitud de formar imágenes de negrura y densidad  
15 aumentadas, incorporando con dicha sal de plata por lo menos 150 partes, por millón de partes en peso de plata, de un amplificador de imágenes de iones metálicos, amplificador que es un compuesto de un metal que puede existir en más de un estado de valencia en un compuesto normalmente  
20 estable.

8.- Mejoras introducidas en la fabricación de  
hojas receptoras útiles para hacer una copia de un original gráfico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.  
25

**336389**

76



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

Madrid,

16 DIC. 1967

P.A.

Alberto de Elzabur

336389