

374965

27MA



P - 43.664

Joseph A. Wiese
Jr. John R. Berg
Serial No. US.S. No.
590.211 File 904.698

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLAS. JACK
CLASE G03
SUBCLAS. C

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION en ESPAÑA por DIEZ años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 3M Center, Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA FABRICAR UNA LAMINA RECEPTORA TRANSPARENTE, RESISTENTE AL CALOR, DESTINADA A FORMAR IMAGENES COLOREADAS RESISTENTES A LA DECOLORACION"

(Clase Internacional G03c)

21.3.72



Esta invención se refiere a la proyección de imágenes luminosas en color y a materiales para ser empleados en la misma.

5 Los proyectores de sistema vertical, por ejemplo como los descritos en la Patente de los EE.UU. núm. 3.126.786, son ampliamente utilizados en las clases como auxiliar de enseñanza. La proyección a partir de reproducciones en diapositivas de originales impresos o fotografiados permite una mejor comunicación entre el profesor y los estudiantes. Las diapositivas son preparadas fácil y rápidamente por técnicas de copia termográficas; y se dispone de materiales transparentes en película adecuados para preparar diapositivas excelentes en blanco y negro por estos métodos, por ejemplo como se describe en la Patente de los EE.UU. núm. 3.111.584.

10 Los procedimientos termográficos para preparar copias en diapositivas para proyección en color de originales impresos se describen, por ejemplo, en la Patente de los EE.UU. núm. 3.147.377. Comprenden someter momentáneamente una lámina generadora a una disposición térmica, en este caso obtenida por breve exposición del original impreso que absorbe diferencialmente la radiación a una radiación intensa, para provocar la transferencia de la materia colorante desde la lámina u hoja generadora a una lámina receptora en contacto con ella en las áreas calentadas. Pueden emplearse alternativamente otros métodos de calentar la lámina generadora en las zonas de imagen, pero el

374965



procedimiento termográfico es rápido y conveniente, y es el preferido.

También se han producido termográficamente diapositivas para la proyección de imágenes en color, utilizando láminas generadora y receptora en color y empleando colorantes transferibles, como se describe también en la Patente de los EE.UU. 3.147.377. Toda la cantidad de colorante que forma la imagen coloreada transparente ha de ser transferida desde la lámina generadora o emisora a la lámina receptora; y se ha comprobado que esta transferencia es con frecuencia inadecuada para dar imágenes a todo color de áreas impresas sólidas, tales como las que en ocasiones se presentan en la exhibición de dibujos y figuras.

La transferencia por calor de materiales reaccionantes ha sido descrita anteriormente, por ejemplo en la Patente de los EE.UU. núm. 2.779.534. La transferencia de reaccionantes ácidos o básicos volátiles desde áreas recubiertas selectivamente de un original a una lámina receptora que contiene un indicador de ácido-base, da como resultado un cambio de color en las áreas correspondientes del receptor, siendo entonces útil este último como pantalla o filtro temporal para fines fotográficos. El método requiere el empleo de tintas especiales en la impresión del original, o un retocado tedioso de porciones del original. Las pantallas encubridoras o filtros preparados como se describe en la patente, aún cuando son plenamente utilizables en la reproducción fotomecánica de copias como se describe en la misma, se decoloran rápidamente bajo una iluminación continuada de alta intensidad, y son inadecuadas como diapositivas para proyección en color.



Son conocidas las hojas o láminas copiadore
sibles al calor, que cambian su color, cuando son calenta
das termográficamente, por medio de una reacción de forma
ción de colorante, por ejemplo entre un material cromógeno
5 donador de electrones y formador de colorante, tal como la
N-bis(p-dimetilaminofenil)-metil bencenosulfonamida, y un
compuesto que reacciona como ácido, tal como el ácido ben
zoico. Las láminas de copia, como las descritas en la soli
10 citud de Patente Holandesa núm. 6.402.618, publicada el
16 de septiembre de 1.964, tienen color claro inicialmente,
y forman imágenes fuerte o intensamente coloreadas en el
procedimiento de copiado termográfico. Las áreas de fondo
permanecen sensibles al calor y se decoloran rápidamente
15 cuando son sometidas a temperaturas moderadamente elevadas,
de 60-70°C, que se alcanzan fácilmente en muchos proyector
es.

Se ha descubierto ahora que es posible producir
diapositivas para proyección en color, resistentes al calor
y resistentes al palidecimiento del color, que tienen imá
20 genes a todo color en cualquier color deseado, por simples
procedimientos termográficos de copia, empleando parejas
de láminas generadoras o emisoras reaccionantes donadoras
de protones completamente recubiertas, en conjunción con
láminas receptoras completamente recubiertas, transparentes
25 y sustancialmente incoloras, que contienen componentes
cromógenos donadores de electrones y formadores de colo
rantes en un aglomerante polimérico de cloruro de vinilo,
como más adelante se describirá e ilustrará más específica
mente.

30 Las diapositivas para proyección en color prepara



9 FEB. 1970

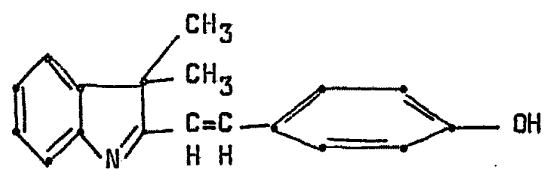
5 das según los principios de la invención son resistentes a la desaparición gradual del color, tanto bajo condiciones normales de almacenamiento como en una prolongada exposición a una iluminación intensa. Como ilustración, se han preparado diapositivas que no han sufrido ningún cambio observable, ni en las áreas coloreadas ni en las áreas de fondo claras y transparentes, durante más de seis meses de exposición a luz ambiental artificial normal, ni durante una proyección continua con un proyector de sistema vertical (empleando una lámpara de envoltura de cuarzo de 10 600 vatios, con filamento de wolframio, que producía 2.800 lúmenes en la plataforma de sujeción de la diapositiva) durante al menos dos horas, y en la mayoría de los casos durante más de cuatro horas. En este funcionamiento 15 continuo, la temperatura del soporte, y por tanto de la diapositiva, llegó rápidamente hasta al menos aproximadamente 60-70°C; e incluso bajo estas condiciones, las áreas de fondo permanecían claras y transparentes. Las áreas coloreadas proyectaban imágenes del mismo color sobre una 20 pantalla blanca.

La lámina generadora o emisora reaccionante donadora de protones o suministradora de ácido es estable a temperatura ambiente y a temperaturas normales de almacenamiento, pero al ser calentada brevemente, por ejemplo durante el procedimiento termográfico de copiado, desprende un ácido volátil, de una intensidad y en una cantidad 25 suficiente para causar la formación de un cuerpo coloreado por reacción con el componente formador de colorante de la lámina receptora. Un ejemplo preferido de una lámina generadora es ácido salicílico en aproximadamente el doble de 30

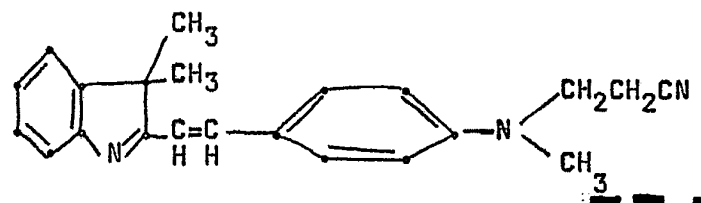


su peso en etil celulosa, y en forma de un recubrimiento total delgado sobre una película o papel flexible delgado. El ácido naftoico en un copolímero de cloruro de vinilideno - y acrilonitrilo proporciona otro recubrimiento útil de una lámina generadora. Son también útiles otros ácidos y sales ácidas, por ejemplo como las expuestas en la Patente Holandesa núm. 6.402.618, y que suministran un ácido que se volatiliza por el calor.

Los derivados de N-bis(p-dialcoholaminoaril)metano, como los descritos en la Patente Holandesa, son ejemplos de componentes cromógenos donadores de electrones y formadores de colorante que son útiles en la práctica de la presente invención. Otro grupo preferido de componentes está representado por varios materiales precursores de color disponibles en el comercio, que se colorean igualmente cuando reciben los protones. Es un ejemplo el Precursor de Color núm. 1 de National Aniline, identificado como N-(bis(4-dimetilaminofenil)metil)pirrolidina, y que produce un colorante azul oscuro, cuando absorbe protones. El Precursor de Color núm. X4405, que tiene la estructura



produce un color amarillo al absorber protones; y el número X4406, que tiene la estructura



30
1.2.70.

374965



es útil como fuente de un colorante de color magenta. Pueden emplearse mezclas de éstos y otros componentes formadores de colorante, que reaccionan con ácidos, para producir tonalidades de color intermedias o modificadas.

5 Los componentes cromógenos formadores de colorantes que pueden ser sometidos a la acción de protones son incorporados homogéneamente con desde aproximadamente quince a aproximadamente cuarenta y cinco veces su peso de un material aglutinante neutro polimérico formador de película, que consta esencialmente de un polímero de monómeros que incluyen al menos aproximadamente 75% de cloruro de vinilo, pero no más de aproximadamente 95%. Un ejemplo preferido es el "Vinylite VYHN", un copolímero de 87 partes de cloruro de vinilo y 13 partes de acetato de vinilo. La composición es aplicada en forma de una película o recubrimiento delgado uniforme, a partir de su disolución en metiletilcetona, u otro vehículo volátil apropiado, a una película de soporte transparente, y es secado a temperatura moderadamente elevada. El recubrimiento puede ser separado en forma de una película autosoportante muy delgada, pero preferiblemente se deja permanecer sobre la lámina de soporte.

10

15

20

Es sabido que los polímeros de poli(cloruro de vinilo) son susceptibles de degradación bajo la influencia de la luz y el calor, con desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Podría esperarse, por tanto, que los componentes formadores de colorantes susceptibles de recibir protones, incorporados en películas de polímero de poli(cloruro de vinilo) se colorearían lentamente por exposición a la luz y

25

374965

374965

9 FEB 1970



al calor, mientras que las películas formadas con otros -
tipos de aglutinantes serían más resistentes a un cambio-
visible. Se ha comprobado ahora, sorprendentemente, que -
los polímeros de cloruro de vinilo no sólo no provocan la -
5 aparición de un color de fondo, sino que al mismo tiempo -
aumentan y mejoran la retención del color en las áreas de -
la película en que anteriormente se había desarrollado o -
revelado el color.

En un conjunto ilustrativo de experimentos, fueron
10 preparadas láminas receptoras para proyección en color, -
empleando una parte de Precursor de Color nº. 1 en 30 par-
tes de polímero de cloruro de vinilo (VYHH) y 30 partes de
etilcelulosa. Su contacto con una lámina generadora que -
contenía ácido salicílico, con un breve calentamiento en -
15 las áreas definidoras de la imagen, produjo un color azul -
intenso en las áreas de imagen de cada lámina, que sobre -
el proyector de sistema vertical dió una imagen neta de -
proyección de color azul oscuro. Pasados quince minutos, el
color había desaparecido casi completamente de la lámina -
20 de aglutinante de etilcelulosa, mientras que la lámina de -
aglutinante de poli(cloruro de vinilo) permaneció virtual-
mente inalterada durante cuatro horas de proyección conti-
nua.

Se ha comprobado que los polímeros de cloruro de -
25 vinilo que contienen pequeñas proporciones de grupos car-
boxílicos u otros grupos reactivos sufren una reacción con -
el material precursor del color bien durante su aplicación,
o durante un envejecimiento prolongado, o al ser sometidos
a temperaturas moderadamente elevadas; y, por tanto, estos

30

1.2.70.

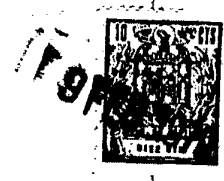
374965



5 materiales han de ser desechados, prefiriéndose los polí-
meros químicamente neutros. Las combinaciones de cloruro
de vinilo con acetato de vinilo en las proporciones antes
indicadas se encuentran fácilmente disponibles y son ple -
namente efectivas, y se prefieren; pero los copolímeros -
neutros de cloruro de vinilo con uno o más componentes dis-
tintos, por ejemplo, acrilonitrilo, son también útiles, -
y han de incluirse en el objeto de la invención. Sin em -
bargo, han de evitarse los polímeros de peso molecular -
10 inadecuado, que se reblandecen indebidamente, o se hacen -
pegajosos, al ser calentados, o que son indebidamente co -
loreados.

15 La proporción de precursor o causante de color ha
de ser suficiente para proporcionar la intensidad de color
deseada, pero una proporción demasiado grande causa una -
imagen inestable. Se han obtenido los mejores resultados -
con proporciones en el intervalo aproximado de una parte -
de precursor o causante de color en 15 a 45 partes, y pre -
feriblemente 30 partes, de aglutinante.

20 La proporción de precursor de color que se con -
vierte en la forma coloreada, y por tanto la intensidad de
color de la imagen de la proyección, puede ser controlada
en cierta medida regulando las condiciones en las que se -
prepara la copia. El aumento del tiempo de permanencia, -
25 por ejemplo, bajo la fuente de radiación, en el procedi -
miento termográfico de copiado, da como resultado la trans-
ferencia de mayores cantidades de ácido volatilizable y, -
dentro de los límites de las proporciones de materiales -
disponibles para la reacción, un aumento en la intensidad-
de color de la imagen.



La composición de la película o recubrimiento de la lámina receptora consta ordinariamente sólo de aglutinante polimérico neutro de cloruro de vinilo y componente cromógeno formador de colorante susceptible de recibir pro-

5 tones. Para fines especiales pueden añadirse otros componentes no reactivos en proporciones muy pequeñas, como por ejemplo sílice en polvo u otra carga inerte en partículas, o estearato de aluminio u otro jabón metálico inerte, por ejemplo para impedir el bloqueo o para dar otras propiedades

10 deseadas; pero se excluyen otros materiales reaccionantes, y particularmente los materiales reaccionantes ácidos o productores de ácidos.

Los ejemplos específicos siguientes, en los que todas las proporciones se dan en partes en peso si no se indica otra cosa, se dan para ilustrar más la invención, pero no para limitarla.

15

Ejemplo I

Se prepara primero una lámina generadora de ácido, aplicando a una superficie de película de poliéster Mylar comercial de 0'0137 mm. un recubrimiento de 0'0635 mm. de una disolución de dos partes de ácido salicílico y 2 partes de etilcelulosa N-200 en 38 partes metiletiletona, secándolo después.

20

Se prepara una lámina receptora para proyección en color capaz de producir una imagen de proyección de color azul oscuro, aplicando a una superficie de película de poliéster Mylar comercial de 0'051 mm. una disolución de una parte de Precursor de Color Núm. 1 de National Aniline y 30 partes de Vinylite VYHH, copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, en 270 partes de metil-

25

30



etilcetona, aplicada con un espesor de recubrimiento de 0'0762 mm., y después es secada.

5 Las dos láminas son colocadas conjuntamente, una frente a otra y en contacto con un original impreso, que después es sometido, a través de las dos, a una radiación intensa rica en infrarrojos, durante un tiempo justamente suficiente para producir una imagen fuertemente coloreada en el recubrimiento de la lámina receptora. En una máquina copiadora termográfica comercial "Thermo-Fax" Modelo 45, y empleando una lámina de filamento de wolframio en espiral de 51 vatios/cm. líneal, en un reflector con superficie dorada que concentra la energía radiante en una franja de aproximadamente 6,35 mm. de anchura, el conjunto es hecho avanzar a una velocidad de aproximadamente 51 mm. por segundo.

15 La lámina receptora impresa es colocada en la plataforma o soporte de un proyector de sistema vertical, empleando una lámpara de proyección de 600 vatios, y la imagen azul es proyectada continuamente sobre la pantalla durante un tiempo total de cuatro horas. Tiene lugar una ligera disminución en la intensidad del color de la imagen un poco antes del final del período de ensayo. El fondo permanece inalterado.

25 Se obtienen resultados igualmente buenos sustituyendo el polímero de VYHH por polímero Diamond 7103, con un peso específico de 1,4 y descrito como terpolímero neutro de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y un tercer componente, que se cree que es acrilonitrilo.

30

374965



Ejemplo 2

La lámina receptora del Ejemplo 1 es primero humedecida ligeramente, y de modo uniforme, sobre la superficie recubierta, con una disolución diluída de ácido salicílico en metiletilcetona. Se añade una cantidad de la disolución suficiente para producir un cambio máximo de color. La reacción de formación de color tiene lugar inmediatamente por aplicación de la disolución ácida.

Por otro lado es preparada una lámina generadora, aplicando a una película delgada de poliéster un recubrimiento de una disolución al 10% de partes iguales de 5-amino-1-naftol y etilcelulosa en tolueno. La lámina secada es colocada con la superficie recubierta sobre el recubrimiento coloreado de la lámina receptora. La pareja o doblete es calentado localmente por un procedimiento termográfico de copiado, como se describe en el Ejemplo 1. La transferencia del naftol en las áreas de imagen calentadas da como resultado la decoloración de la lámina coloreada en las áreas correspondientes, y la producción de una diapositiva en negativo o para proyección en color. El color permanece inalterado durante casi cuatro horas de exposición continua en el proyector. En lugar del naftol puede emplearse urea, tiourea, o bicarbonato de aminoguanidina.

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

30
1.2.70.

1.- Un procedimiento mejorado para fabricar una lámina receptora transparente, resistente al calor, destinada a formar imágenes coloreadas resistentes a la decoloración por un procedimiento que implica transferencia inducida por calor de vapores de ácido salicílico a dicha lámina receptora en áreas de imagen, comprendiendo la mejora del procedimiento disponer un recubrimiento delgado reactivo a los ácidos sobre una película portadora, resistente al calor, delgada, transparente, en la que dicho recubrimiento reactivo a los ácidos consiste esencialmente en una parte en peso de precursor de color formador de colorante, cromógeno, capaz de absorber protones, en solución en 15 a 45 partes, aproximadamente, de polímero neutro de formación de película a base de monómeros que incluyen del 75% al 95%, aproximadamente, de cloruro de vinilo.

2.- Un procedimiento mejorado según la reivindicación 1, en el cual dicho recubrimiento reactivo a los ácidos consiste esencialmente en una parte de precursor de color en unas 30 partes de polímero.

3.- Un procedimiento mejorado según la reivindicación 1, en el cual dicho polímero neutro de formación de película es un copolímero de unas 87 partes de cloruro de vinilo y, correspondientemente, unas 13 partes de acetato de vinilo.

4.- Un procedimiento mejorado según la reivindicación 1, en el cual dicho precursor de color es un derivado de N-bis(p-dialcoholaminaril)metano.

5.- Un procedimiento mejorado para fabricar una lámina receptora transparente, resistente al calor,

21.3.72

27 MAR



destinada a formar imágenes coloreadas resistentes a la decoloración.

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

5

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

Madrid,

27 MAR 1972

P. A.

Alberio de Eizaburu
For. Econ.

21.3.72

BPD/g

374965