

380924

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>B 41</u>
SUSCLASE <u>M</u>



N. 1970

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años para España y su Provincia de Ultramar se solicita, a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY, de nacionalidad estadounidense, domiciliado en Dayton, Ohio (Estados Unidos) por: "PROCEDIMIENTO PARA REGISTRAR Y PRESENTAR VISUALMENTE IMAGENES!"

Memoria Descriptiva

5 Esta invención, se refiere a un procedimiento para registrar y presentar visualmente imágenes en un dispositivo formado por una película, revestimiento o cuerpo sólido que comprende por lo menos dos materiales poliméricos, en el cual, mediante un cambio de estado, se registra y presenta de forma visible una imagen.

10 Estos materiales poliméricos se eligen de modo que ofrezcan una miscibilidad mútua aparente y den una solución polimérica sólida transparente cuando, en solución líquida en un determinado solvente, se aplican a una superficie y dejan secar, y

380924

19 JUN. 1978



que en cambio, cuando se aplican y secan utilizando para ello una solución líquida en otro solvente, dan un sólido polimérico translúcido u opalescente formado por una mezcla íntima de partículas microscópicas de los materiales poliméricos individuales. El registro en este dispositivo de presentación visual se consigue haciendo cambiar determinadas áreas del sólido polimérico de acuerdo con la imagen a determinadas áreas del sólido polimérico de acuerdo con la imagen a presentar, desde el estado transparente al opalescente, o viceversa.

Ha sido creencia general en el pasado que las sustancias, poliméricas químicamente diferentes eran mutuamente inmiscibles tanto en solución líquida como sólida, excepto en concentraciones muy débiles, y además, que si se encontraba que dos polímeros eran miscibles, lo eran en todos los solventes. Las películas fabricadas con soluciones de sustancias poliméricas miscibles en un solvente determinado serían prácticamente transparentes en general en su forma sólida. En cambio se esperaba que las películas formadas por dos o más polímeros químicamente diferentes inmiscibles en un sistema líquido o sólido y de índices de refracción considerablemente distintos fuesen translúcidos u opalescentes siempre.

Se ha descubierto ahora, que sin embargo, que ciertos pares de polímeros que son miscibles en algunos solventes no lo son en otros y que estas sustancias poliméricas pueden formar una película revestimiento, o cuerpo sólido cuando se aplican a una superficie a partir de una de sus soluciones, en estado mutuamente miscibles o inmiscibles, y que pueden cambiar de uno a otro de estos estados en respuesta a un estímulo que los hace cambiar de fase. Este descubrimiento, base de la presente invención, permite formar imágenes en cuerpos poliméricos sólidos



aplicandolos, de forma selectiva, un solvente de las sustancias poliméricas, o una presión, o variando la temperatura.

Así pues, de acuerdo con la presente invención se propone un procedimiento para registrar y presentar visualmente imágenes en un dispositivo constituido por un cuerpo sólido formado por lo menos por dos sustancias poliméricas, encontrándose este cuerpo en estado homogéneo prácticamente transparente en el que los polímeros coexisten en solución sólida, o en estado heterogéneo translúcido en el que los polímeros coexisten en fases inmiscibles, pudiendo cambiar de un estado a otro formando una imagen de la figura a registrar o presentar visualmente.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, se propone un proceso para registrar o presentar visualmente imágenes en dispositivos del tipo anteriormente descrito, mediante el cual se cambia el estado del cuerpo en áreas seleccionadas aplicándole de forma selectiva un solvente de las sustancias poliméricas.

Los dispositivos de presentación visual de acuerdo con el procedimiento de la presente invención se pueden utilizar como pantallas que presentan una superficie sobre la que se pueden registrar datos o marcas. Estas pantallas pueden estar construidas con revestimientos, películas, cuerpos o secciones de los materiales poliméricos combinados y pueden ser inicialmente transparentes, o translúcidos, gruesas o finas, sostenerse solas o estar sostenidas por un sustrato, tener color o ser incoloras, o pueden estar aplicadas sobre un sustrato de color que haga parecer que los mismos dispositivos están coloreados.

Y para conseguir los resultados que se persiguen, se puede aplicar o fijar la pantalla del dispositivo de presentación visual a cualquier aparato apropiado o se puede utilizar sola.

El método de preparación de cuerpo útiles para los dispo-



sitivos de presentación visual de la presente invención comprende la preparación de una solución(en un solvente adecuado) de todas las sustancias poliméricas que se vayan a incluir en el cuerpo seco,La solución,una vez preparada,se aplica sobre un sustrato o sobre un material que se pueda separar del cuerpo una vez seco.El solvente se elimina de la solución una vez aplicada y el cuerpo formado por los materiales poliméricos quedan listo para recibir la imagen,bien aplicada sobre el sustrato, o como película sin sustrato que se aplicará después a otro dispositivo,o que se empleará sola como pantalla.Sobre la película una vez preparada con las sustancias poliméricas y el solvente adecuado,se puede formar la imagen deseada aplicando el solvente que hace que los polímeros de las películas se hagan inmiscibles(si originalmente eran miscibles)o viceversa y, cuando este solvente se evapora,la imagen quedará formada como una marca impresa.

Se ha descubierto también que sobre las películas de la presente invención se pueden formar imágenes sometiénolas a presión,comola que se ejerce al escribir sobre ellas con un punzón.En el caso de las películas inicialmente transparentes la presión del punzón parece provocar una separación de fases de los polímeros en la película.Las causas de este fenómeno no se conocen bien.También se pueden formar imágenes en las películas mediante ajustes de la temperatura de las mismas para provocar la aparición en las películas transparentes de imágenes opacas o inmiscibles y,en el caso de las películas translúcidas,imágenes miscibles o prácticamente transparentes Entre los medios empleados para formar imágenes mediante ajustes de temperatura se incluyen la aplicación de tipos o punzones calientes,o el enfoque de un haz energético.Este cambio de estado in-



ducido por medios térmicos para formar imágenes translúcidas u opalescentes es reversible en algunos casos volviendo la película al estado transparente al enfriarse por debajo de cierta temperatura que provoca el cambio de fase.

100           Se sobrentiende por supuesto, que el dispositivo de presentación visual de la presente invención se puede someter a una combinación de estímulos para formar las figuras. Por ejemplo una imagen formada mediante la aplicación de un solvente se puede borrar aplicando calor. Muchas imágenes son reversibles y las que  
105 se forman por medios térmicos se pueden borrar en muchos casos aplicando un solvente adecuado y las formadas por presión se borrarán casi totalmente mediante la aplicación de un solvente o de calor.

          Se sobrentiende también que es igualmente posible graduar  
110 la densidad de las imágenes formadas en las películas de esta invención, es decir, una película transparente sometida a un gradiente progresivo de temperatura durante cierto tiempo, produce una imagen que pasa de transparente a translúcida mediante un cambio gradual, durante el cual la inmiscibilidad es cada vez mayor. Lo mismo se puede decir de las películas en que la imagen y el fondo formado por la película de la exposición de ésta a los vapores. En algunos sistemas hay que alcanzar, sin embargo, un nivel crítico antes de que la imagen se empiece a formar, y, en estos  
115 casos, no es posible graduar la densidad de la imagen hasta alcanzar dicho nivel. La formación gradual de la imagen en la película de la presente invención es función también del tiempo de exposición, aumentando el gradiente de densidad de imagen con el tiempo de exposición para el estímulo de intensidad específica.

          Es posible preparar, con las sustancias poliméricas aplicables a la presente invención, dispositivos diferenciales difusivos  
125

380924



res de energía radiante.

Estos dispositivos difusores de energía llevan una combinación de sustancias poliméricas que se hacen mutuamente inmiscibles a la temperatura o a la intensidad del estímulo de transición en que se desea mantener o iniciar el control de dicho estímulo. En este punto el dispositivo, que hasta entonces es transparente, empieza a hacerse translúcido u opalescente, absorbiendo de este modo energía y reduciendo su transmisión por encima de una intensidad crítica. Este dispositivo se puede utilizar para la absorción de luz bajo control térmico o para absorber calor bajo control luminoso, siendo el estímulo de transición de control de un tipo de energía distinto del de la energía que se desea controlar.

Se puede preparar fácilmente sistemas de almacenamiento de datos en tarjetas u hojas de sustancias poliméricas adecuadas para este uso, en los que la impresión sobre la película se puede hacer con solvente o calor, y en los que las tarjetas una vez usadas y cuando ya no son útiles, se pueden restaurar a su estado original y utilizar otra vez. Los datos, una vez aplicados a las tarjetas preparadas con las sustancias poliméricas preferibles para este uso, son prácticamente inalterables ya que, una vez aplicados a la película, se convierten en parte de ella en virtud de la separación de fases del material polimérico que se produce en todo el grosor de la película.

Por supuesto que se pueden utilizar grandes hojas fabricadas con películas de los polímeros utilizados en la presente invención para fines de exhibición temporal o como pantallas en las que se puede escribir o dibujar de forma continua y mantener constantemente actualizadas, como medios difusores de información o como cuadros útiles en la ejecución de programas.



No se conoce bien la causa por la que las sustancias poliméricas son mutuamente miscibles o inmiscibles cuando están en combinación sólida con otras sustancias poliméricas y, por consiguiente, no es fácil seleccionar los polímeros adecuados para uso con la presente invención sin alguna experimentación. No obstante, los experimentos necesarios para determinar las sustancias útiles para la película de esta invención no son difíciles y se pueden terminar sin excesivo trabajo de laboratorio. Estos experimentos no exigen en la mayoría de los casos más que combinar los solventes y los polímeros en un sistema único que se aplica sobre un sustrato. Todo lo que hay que hacer después es dejar secar la película por evaporación del solvente para determinar si los polímeros son miscibles o inmiscibles en estado sólido como película aplicada y ésta, una vez aplicada, se puede someter a la acción de solvente de varias clases y a distintas temperaturas a fin de determinar si es posible conseguir la separación de fases.

En la siguiente table se resume el comportamiento (en lo que se refiere a la miscibilidad) de varios pares típicos, aunque específicos, de sustancias poliméricas, aplicadas como películas en varios disolventes:

Efecto de los solventes en lo referente a la miscibilidad Mútua de varios pares de Polímeros en Películas (24°C) (Indica que se utilice el nombre comercial del producto).

SOLVENTE	PARLON S-20 y ELVAX 40, 210 ó 250	POLI-(vinil metil eter) isotáctico y Parlón 52	Etilcelulosa y Poli-(vinil metil eter) isotáctico	Elvax 210 y Parlón P-20
BENCENO	M	I	I	-
TOLUENO	M	I	I	M
TETRACLORURO DE CARBONO	M	I	-	I

380924

19



	CLORURO DE METILENO	I	I	M	I
	TRICLOROETILENO	I	I	M	I
	TETRACLOROETANO	I	I	-	I
190	CLOROFORMO	I	I	-	I
	ETILMETILCETONA	-	I	M	-
	METILISOBUTILCETONA	-	M	-	-

195 "Parlón S-20" es el nombre comercial de un caucho dorado (67% en peso de cloro) que vende la Cia. Mercurus Powder, de Wilmington (Delaware)EE.UU.

"Elvax 40,210 ó 250" son los nombres comerciales de varios polímeros de etileno y covinilacetato que vende la Cia.E.I. du Pont de Nemours, de Wilmington(Delaware)EE.UU.

200 "Parlón P-20" es el nombre comercial de un polipropileno que tiene el 67% en peso de cloro y una viscosidad de 20 centípoises en una solución del 20% en peso en tolueno a 25°C que vende la Cia Hercules Powder de Wilmington(Delaware)EE.UU.

205 En la anterior table "M" significa que el par de polímeros es "miscibles" y la "I" que es "inmiscible". La proporción ponderal de los polímeros en todas las películas es de 1/1 pero, naturalmente los fenómenos de miscibilidad de esta invención no se limitan a esta proporción. Se pueden utilizar sistemas, por ejemplo, en que uno de los polimeros no constituya más que el 1 ó 2 por ciento en peso del total de material polimérico. Es corriente emplear sistemas en que 210 uno solo de los polímeros del par constituye del 5 al 10 por ciento del peso total del material polimérico.

A continuación se presentan otros ejemplos de algunos pares de polímeros adecuados para la práctica de la presente invención.

215 Caucho clorado en combinación con una de las siguientes resinas: de urea-formaldehido, melamina-formaldehido, alquidicas acrílicas,



de estireno, fenólicas, de cumarona-indeno, alquídica derivada de resina, de ésteres acrílicos, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, dámara decorificado, éster pantacritólico de resina, resinas fenólicas derivadas, alquídicas no secantes, parafinas clorada, resinas de bifenilo clorado y resina de éster acrílico.

Entre los polímeros que se pueden utilizar con el poli(vinilmetileter) isotáctico se incluyen: los cauchos de acrilonitrilo, polietileno, cloruro de polivinilo, poli(vinilacetato-co vinilcloruro), acetato de celulosa, shellac, poli<sup>z</sup>(metacrilato de metilo) resina epoxi, poliuretano y acetato de polivinilo.

Se puede incluir también en los pares de polímeros adecuados para la práctica de la presente invención el poli(viniliso-butil éter) en combinación con uno de los siguientes compuestos: caucho de butilo, caucho clorado, caucho natural, poli(isobutileno), celulosa etílica, resinas alquídicas, resinas de polituerpeno y resina de alquifenol-formaldehído.

El escribir sobre una película transparente preparada de acuerdo con el procedimiento que queda expuesto, se cree que el solvente utilizado para escribir penetra rápidamente en la región interfasal del revestimiento o de la película autónoma hinchando o disolviendo parcialmente la película. Si el solvente es suficientemente volátil, se evapora rápidamente dejando una superficie seca. Los solventes menos volátiles exigen, por supuesto, más tiempo para evaporarse aunque dejan por último superficies secas. En todo caso, cuando una película de acuerdo con la presente invención se pone en contacto, por poco o mucho tiempo, con un solvente de los tipos mencionados, se cree que la película se hincha o disuelve hasta cierto punto y que en ella se produce una separación de fase de las sustancias poliméricas, que da lugar a la producción de una imagen, es decir, produce un entur-

380924

19 JUN. 1964



biamiento u opalescencia de las áreas o regiones de la película en que el revestimiento ha estado expuesto al solvente. La imagen se forma rápidamente y exige muy poco solvente.

250 Hay que observar que en una realización de la presente invención las imágenes resaltan claramente visibles sobre el fondo de la película, que por el resto es prácticamente transparente. Estas imágenes se forman sin que intervengan colorantes, tintas, reacciones químicas o cambios de las propiedades químicas de la película inducidos por medios térmicos. Lo único que se aprovecha son las propiedades fisicoquímicas de ciertas parejas de polímeros en presencia de solventes, es decir, las propiedades que hacen que las parejas de polímeros forman capas turbias o transparentes cuando entran en contacto con determinados solventes a causa de su inmiscibilidad (en condiciones específicas) en esos solventes. Los mismos polímeros pueden formar revestimientos prácticamente transparentes con otros solventes y es a causa de estos fenómenos de miscibilidad mutua explicados más arriba por lo que se puede utilizar este dispositivo de presentación visual como un sistema único de copiado y reproducción. Como se ha dicho anteriormente, las imágenes que se forman son estables, no se borran por fricción y forman, en realidad, parte integrante del revestimiento del que ocupan todo el grosor en la mayoría de los casos.

265 En los adjuntos dibujos (figuras 1 a 12) se presentan realizaciones del presente dispositivo de presentación visual y varios métodos de formar y borrar imágenes. El cuerpo que es una solución sólida homogénea de las sustancias poliméricas o un sistema de dos fases separadas de las mismas, es difícil de representar con exactitud por lo que solo se indica de forma esquemática.

270 En la figura 1, se representa una película o revestimiento (11) aplicada al sustrato 10.



Aunque la película (11) está presentada en sección, no se ha sombreado a fin de indicar que, como solución sólida, es prácticamente transparente mientras no se forme una imagen en ella. El sustrato se presenta también en sección pero debe sobrentenderse que podrá haberse presentado la película sosteniéndose por sí sola.

En la figura 2 se repiten también la película (11) y el sustrato (10), pero en esta figura se indican las áreas sombreadas 12, que representan una vista seccional de las imágenes formadas en el revestimiento mediante cualquiera de las técnicas explicadas en esta memoria.

En la figura 3 se presenta otra realización de la película de la presente invención, que se aplica inicialmente en estado translúcido y que por esta razón se identifica con el número 12 como las zonas translúcidas de la figura 2. La película de la figura 3 puede ir aplicada, si así se desea, sobre el sustrato 10.

La figura 4 representa la película de la figura 3 excepto que en ella se han formado imágenes haciendo transparentes algunas de sus zonas. Estas imágenes se indican en la figura 4 con el número 11. En la figura 4 la película está representada sobre el sustrato 10, pero hay que recordar que todas las películas de las figuras 1 a 4 pueden ser también autónomas. Además, las películas de estas figuras, tanto en su forma autónoma como aplicadas sobre un sustrato, se pueden emplear como pantalla para recibir imágenes proyectadas.

En las figuras 5 a 10 se describe paso a paso el proceso de la formación y borrado de imágenes en una película originalmente transparente de acuerdo con la presente invención. La figura 5 representa de forma esquemática la película inicialmente transparente sin marcar. La figura 6 es una sencilla representación con la



que se intenta demostrar la aplicación a la hoja transparente de un solvente o de una presión para crear una marca. La figura 7 representa la hoja después de que se ha formado la imagen. En la figura 8 se presenta un método de borrar la imagen después de formadas en una película reversible. El solvente de borrado que se utiliza en la figura 8 permite la combinación translúcida de sustancias poliméricas en fases separadas que se disuelven de nuevo volviéndose miscibles y haciéndose por tanto transparentes otra vez. En la figura 9 se presenta otra realización de la operación de borrado que puede utilizarse con las películas de acuerdo con esta invención que posean reversibilidad. En la figura 9 está representada una fuente de rayos infrarrojos, o de otra clase de energía(15), para demostrar la aplicación del calor a la película marcada con imágenes. En la figura 10 se presenta la misma película que en la figura 5, es decir, la película ha sido sometida a una operación de marcado y después a una operación de borrado de acuerdo con una de las realizaciones descritas en las figuras 8 ó 9. En las figuras 5 a 10 se describe el proceso de formación de imágenes y borrado de las mismas para indicar la completa reversibilidad del dispositivo preparado de acuerdo con la presente invención. En las películas que no poseen esta reversibilidad, las imágenes no se pueden borrar eficazmente.

La figura 11 representa una realización del dispositivo de presentación visual en la que se utiliza una fuente de rayos infrarrojos o de otra clase de energía(15) para aplicar calor a una película polimérica inicialmente transparente 11. En esta realización se utiliza una pantalla o plantilla 13 que permite pasar el calor en la configuración adecuada para formar en la película 11 la imagen que se desea.



340 En la figura 12 se presenta otra realización del dispositivo de presentación visual con el que se emplea película polimérica transparente que, cuando se marca, se vuelve translúcida. En la figura 12 se utiliza una pantalla 14 situada muy próxima a la película 11 a la que protege de los vapores de solvente que emite la fuente 16. Los vapores que se desprenden de esta fuente 16 pueden atravesar las aberturas de la pantalla 14 y entrar en contacto con la película 11 en las zonas no protegidas haciendo aparecer de este modo las imágenes deseadas en la película 11

345 Se sobrentiende que la pantalla 13 que se presenta en la figura 11 puede ser igualmente una página impresa yuxtapuesta sobre la película 11 y que la fuente de rayos infrarrojos, u otra energía 15 transmitiría su energía a las letras de la página yuxtapuesta y que estas letras se calentarían a su vez proporcionando el estímulo para la formación de imágenes en la película 11. Una exposición adecuada de energía haría que la página se reprodujera en la película del dispositivo de presentación visual.

350 Se sobrentiende también que en cualquiera de las figuras 11 y 12, así como en cualquiera de las figuras anteriores, al estado inicial de la película polimérica podría haber sido translúcido y las imágenes se habrían formado haciendo que las áreas marcadas se volvieran transparentes.

#### E J E M P L O 1

360 Se prepara una solución en metilisobutilcetona de una concentración del 5% en peso de cada uno de los siguientes materiales Caucho clorado del 67% en peso de cloro y para molecular medio aproximado de 52.000 (que bajo el nombre comercial de Parlón S-20 vende la Cia. Hercules Powder anteriormente citada) y poli (vinilmetiléter) isotáctico de una viscosidad inherente de 1.9 a 2.7 determinada en solución bencénica al 0.1% en peso que

380924

19



bajo el nombre comercial de WS-100, vende la Cia, General Aniline & Film Corporation, de Nueva York), La relación ponderal de los polímeros en la solución es 1:1 y la concentración total de sólidos es, por lo tanto, del 10% en peso, La solución se aplica como película sobre un sustrato de vidrio a la temperatura de 24 grados centígrados. La metilcobutilcetona se evapora y la película resultante es transparente. La imagen se forma en las películas de esta combinación de polímero escribiendo con los siguientes solventes, individualmente o en combinación: cloruro de metileno, cloroformo y tricloroetileno. Las imágenes formadas con los citados solventes se pueden borrar por contacto con la metilisobutilcetona.

Este ejemplo se puede repetir utilizando para la solución a partir de la cual se prepara la película, en vez de la metilisobutilcetona, cualquiera de los tres solventes mencionados más arriba, cloruro de metileno, cloroformo o tricloroetileno, en cuyo caso la película resultante es translúcida, pudiéndose escribir en ella con la metilcobutilcetona para obtener figuras transparentes sobre el fondo translúcido original. El borrador se realiza naturalmente, empleando cualquiera de los tres solventes mencionados, cloruro de metileno, cloroformo o tricloroetileno.

#### E J E M P L O II

Como primer polímero se prepara una solución de caucho clorado, como se ha explicado en el Ejemplo I, y como segundo polímero poli(etileno-acetato de vinilo) de 27-29% en peso de acetato de vinilo, con un índice de fusión de 400 y peso molecular medio de aproximadamente 12.800 (que bajo el nombre comercial de Elvax 210 vende la Cia. E. I. du Pont de Nemoure). La relación ponderal de los polímeros en la solución es de 1:1 y la concentración de cada uno de ellos en la solución del 5% en peso. Como solvente se



utiliza el tolueno. La solución se aplica, como en el ejemplo I sobre un sustrato de vidrio a la temperatura de 24 grados centígrados, aproximadamente y el tolueno se evapora dejando un recubrimiento prácticamente transparente de una combinación de los dos polímeros en solución sólida, en este revestimiento transparente se forman las imágenes empleando, como en el Ejemplo I, cloruro de metileno, cloroformo, o tricloroetileno. También como en el Ejemplo I, se puede invertir el procedimiento de preparación de la película para que ésta resulte translúcida en su forma original, en cuyo caso las imágenes se forman con tolueno, siendo entonces las imágenes transparentes y el fondo translúcido.

#### E J E M P L O III

Como en los ejemplos antecedentes, como primer polímero se emplea el caucho clorado descrito en ellos y como segundo poli(metil-metacrilato) de un peso molecular medio aproximado de 1.900.000. Los dos polímeros se disuelven en tolueno en una relación ponderal de 1:1, siendo la concentración de cada polímero en la solución del 5% en peso. Esta solución se aplica sobre un sustrato, el tolueno se evapora y en la película transparente resultante se forman imágenes escribiendo con cloruro de metileno y cloroformo. Los polímeros se pueden disolver también en cloruro de metileno o cloroformo y en ese caso la película resultante es translúcida utilizándose el tolueno como solvente para escribir.

#### E J E M P L O IV

Como primer polímero se utiliza el caucho clorado descrito en los ejemplos anteriores y como segundo, el poli(etileno-coacetato de vinilo) identificado más arriba con el nombre comercial de Elvax-210. Los dos polímeros se disuelven en tolueno y



la solución se aplica esta vez sobre una película delgada de poli(tereftalato de etileno) en vez de sobre un sustrato rígido de vidrio. La relación ponderal de los polímeros es la misma que en los ejemplos precedentes siendo también idénticos a los de estos ejemplos el revestimiento y las imágenes obtenidas. El revestimiento se puede separar de la película sustrato y emplear sin soporte.

#### E J E M P L O V

En este ejemplo se preparan soluciones en tolueno de tres parejas de polímeros. La relación ponderal de los polímeros en las soluciones es de 1:1. La concentración de cada uno de los polímeros en la solución es del 10% en peso. Las tres soluciones obtenidas se aplican sobre un sustrato de aluminio y las tres películas que se obtienen son transparentes. El solvente que se utiliza para escribir es el cloroformo y las imágenes se pueden borrar con tolueno. Las tres parejas de polímeros son:

a) Poli(vinilmetiléter) como primer polímero y poliestireno de peso molecular medio aproximado de 246.000 segundo.

b) El caucho clorado identificado anteriormente como Parlón S-20 y polimetacrilato de metilo.

c) Polipropileno clorado y el poli(etileno-coacetato de vinilo) con el 27-29% en peso de acetato de vinilo e índice de fusión del 12-18 identificado más arriba con el nombre comercial de Elvax 250.

#### E J E M P L O VI

Se prepara una solución en tolueno con una relación ponderal de 1:1 y una concentración individual del 5% en peso, de caucho clorado (Parlón S-20) y poli(etileno con acetato de vinilo) (Elvax 210). Aplicando esta solución a un sustrato se obtiene una película ópticamente transparente en seco, prácticamente igual a



las del Ejemplo II. Se aplica una película de este material a un sustrato de vidrio y se deja secar. Después se calienta la película seca hasta una temperatura entre 150 y 200°C. El calor aplicado hace que la solución sólida de los dos polímeros pierda su transparencia y se vuelva translúcida se enfría rápidamente persistiendo la translucencia. Sobre la película translúcida se puede escribir con un solvente, como el tolueno, para obtener imágenes o marcas transparentes.

Otro método de utilizar los cambios de temperatura para formar imágenes en las películas de esta invención es escribir sobre una película como la descrita en este Ejemplo VI utilizando un punzón o tipo que se calienta a una temperatura de, por ejemplo 150-200°C. Este método de escritura origina una translucencia en la película transparente. En este caso las imágenes translúcidas se pueden borrar con un solvente adecuado, Hay que observar también que las imágenes transparentes se pueden borrar también aumentando la temperatura para volver a separar las fases.

#### E J E M P L O VII

Se prepara una solución en tolueno de una concentración individual del 5% en peso de poliestireno de peso molecular medio aproximado de 246.000 y poli(vinilmetiléter) isotáctico de viscosidad inherente de 1.9 a 2.7 medida en solución bencénica (que con el nombre comercial de WS-100, vende la Cia, General Aniline & Film Cprp. de Nueva York) y se prepara una película en la forma descrita en el Ejemplo VI que antecede. Esta película se vuelve translúcida aplicando calor siendo posible escribir después en ella utilizando solventes adecuados. También es posible escribir mediante un punzón o tipo caliente siendo los resultados prácticamente idénticos a los del anterior Ejemplo VI.



En el presente ejemplo se utiliza una relación ponderal de 1:1 de los dos polímeros aunque se pueden emplear, por supuesto, relaciones distintas que dan diferentes grados de translucencia en las películas. La relación de 5:59, por ejemplo, de  
490 poli(vinil-metiléter) y poliestireno produce una película casi transparente como igualmente la produce una relación de 95:5. Se ha visto que la película que ofrece menos transparencia se consigue con el 40:60 por ciento de poli(vinilmetiléter) y poliestireno.

495

E J E M P L O VIII

La solución de este ejemplo consiste en el 5% en peso de poli(vinilmetiléter) isotáctico y caucho clorado en la metilico butilcetona anteriormente identificada. Las técnicas empleadas y los resultados obtenidos son prácticamente iguales a los de  
500 los anteriores Ejemplos VI y VII. El caucho clorado se puede sustituir por celulosa etílica con resultados muy parecidos en lo que se refiere a la translucencia condicionada a la temperatura.

E J E M P L O IX

505

La solución en tolueno de este ejemplo está formada por el 5% en peso de cada una de las siguientes sustancias. El caucho clorado ya identificado "Parlón S-20" y el poli(etileno-coacetato de vinilo) con el 39-42% en peso de acetato de vinilo y un índice de fusión de 55 aproximadamente "Elvax 40". Como en  
510 los tres ejemplos anteriores, las películas aplicadas a un sustrato utilizando esta solución son transparentes cuando se evapora el solvente pero, al contrario que en las películas de los mencionados ejemplos, la translucencia que se produce al calentar la película es reversible y desaparece al descender la temperatura. Así pues, las películas formadas con la solución de  
515 este ejemplo son útiles para indicar de forma visible aumentos



de temperatura o para formar imágenes mediante la aplicación de un punzón o tipo caliente que se mantiene en contacto con la película durante todo el tiempo que se quiere que dure la imagen.

529            En todas las combinaciones de sustancias poliméricas mencionadas en los anteriores ejemplos, a excepción de la de este Ejemplo IX, el enfriamiento rápido de la película después de calentarla produce una translucencia irreversible. Se sobrentiende sin embargo que enfriamiento rápido se define aquí como  
525 un enfriamiento del orden de los 50 a los 100°C por minuto. Si cualquiera de las películas descritas más arriba se deja enfriar mucho más despacio (a razón de 5°C por minuto, por ejemplo) su reversibilidad aumenta proporcionalmente al gradiente de temperatura. En algunos casos la translucencia no desaparece por  
530 completo al disminuir la velocidad de enfriamiento, pero en todos ellos el grado de transparencia aumenta al disminuir esta velocidad.

E J E M P L O - X ( a )

535            En la película del Ejemplo IX que antecede se forman imágenes escribiendo en ella con cloroformo como salvente. Las imágenes son translúcidas. Se invierten después las imágenes formadas calentando la película a una temperatura de unos 200°C para volver toda la película translúcida y borrar después la translucencia enfriando. Estas operaciones dan por  
540 resultado una película de transparencia renovada.

E J E M P L O X ( b )

545            Se prepara una película mediante la aplicación de, aproximadamente, el 40% en peso de poli(vinilmetiléter) isotáctico y el 60% de poliestireno en solución en tolueno. Esta película, inicialmente transparente, se hace translúcida calentandola du-



rante un breve periodo a una temperatura de unos 120°C. La película, ya translúcida, se expone al haz de rayos infrarrojos de un espectrofotómetro PERKIN-ELMER Modelo 457, y esta exposición origina un cambio de fases y la película se vuelve a hacer transparente en las zonas expuestas.

550

En una variante del Ejemplo X(b) que se acaba de describir la película se hace transparente en su totalidad sometién-dola en un horno a una temperatura de unos 50 a 90 grados cen-tígrados durante un periodo de varias horas, como toda una no-che por ejemplo.

555

#### E J E M P L O X I

Los polímeros utilizados en este ejemplo son el Elvax-40 y el Parlón S-20, ya definidos, en una concentración individual del 5% en peso en solución en tetracloruro de carbono. Esta so-lución se aplica sobre un sustrato de vidrio y, cuando el tetra-cloruro de carbono se evapora, la película resultante es transpa-rente. Esta película se cubre con un trozo de papel tela corrien-te y los datos a registrar en la película se esdriben en el pa-pel utilizando un punzón. Esta presión hace que la película se vuelva translúcida en los puntos de aplicación del punzón, for-mandose una marca escrita y la película se emplea como soporte de registro para almacenar y duplicar los datos escritos en la hoja de papel aplicada encima de ella. Los datos registrados en la película se pueden borrar calentándola durante unos segun-dos y enfiriéndola después. Hay que recordar que la operación de calentamiento hace que toda la película se vuelva translúcida, como se ha explicado en el Ejemplo IX. El enfriamiento invierte por supuesto la translucencia y la película final es transpa-rente.

560

565

570

575

Hay que observar que las propiedades físicas de los po-



límeros sólidos varían mucho con la temperatura dependiente de la temperatura de transmisión a vidrio y de la de fusión del polímero de que se trate (es decir, si los polímeros cristalizan en estado sólido). Se ha hecho referencia repetidamente durante toda la presente memoria a cierta temperatura crítica o de separación de fases que provoca la transparencia o la translucencia de varias combinaciones de polímeros. En estos casos es posible que el polímero sólido se encuentre en realidad en fusión en el momento de hacerse translúcido e transparente. Debe sobrentenderse sin embargo que, en esta memoria, estos polímeros en fusión se tratan como si fueran sólidos ya que están por debajo de sus temperaturas de transmisión a vidrio. Se supone además que el término "Temperatura de transmisión a vidrio" es de sobra conocido por los que trabajan en esta especialidad, por lo que no necesita explicación.

N O T A

La Patente de Invención que por veinte años se solicita, deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

595 1ª.- "PROCEDIMIENTO PARA REGISTRAR Y PREPARAR VISUALMENTE IMAGENES" por incluir un cuerpo sólido formado por dos sustancias poliméricas por lo menos, pudiendo encontrarse este cuerpo en estado homogéneo, prácticamente transparente, en el cual las sustancias poliméricas coexisten en solución sólida, o en estado heterogéneo translúcido, en el cual las sustancias poliméricas coexisten en fases inmiscibles, pudiéndose cambiar el cuerpo de uno a otro de estos estados en una configuración representativa de la imagen que se va a registrar o presentar.

605 2ª.- "PROCEDIMIENTO PARA REGISTRAR Y PRESENTAR VISUALMENTE IMAGENES" de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza

ME

380924



1970

porque el cuerpo mencionadose utiliza como película autonoma o bien aplicado a un sustrato en forma de revestimiento.

3º.-"PROCEDIMIENTO PARA REGISTRAR Y PRESENTAR VISUALMENTE IMAGENES" de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza porque las combinaciones de sustancias poliméricas utilizadas estan formadas por caucho clorado y uno cualquiera de los tres compuestos que se mencionan a continuación, poli(vinilmetiléter)poli(etileno-coacetato de vinilo) y poli(metacrilato de metilo), o bien por poli(vinilmetiléter) y uno cualquiera de los cuatro siguientes compuesto, poliestireno, poli(metacrilato de metilo)poli(acetato de vinilo) y poli(cloruro de vinilo).

4º.-"PROCEDIMIENTO PARA REGISTRAR Y PRESENTAR VISUALMENTE IMAGENES" de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que se caracteriza porque el mencionado cuerpo sólido cambia de un estado a otro en aquellas zonas a las que se aplica un solvente de los compuestos poliméricos.

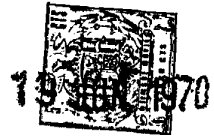
5º.-"PROCEDIMIENTO PARA REGISTRAR Y PRESENTAR VISUALMENTE IMAGENES" de acuerdo con la reivindicación 4, que se caracteriza porque, cuando el cuerpo se encuentra en estado translúcido y se le aplica el solvente, se forma una solución sólida de los polímeros.

6º.-"PROCEDIMIENTO PARA REGISTRAR Y PRESENTAR VISUALMENTE IMAGENES" de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza porque el cuerpo cambia de un estado a otro en aquellas áreas en que se modifica la temperatura.

7º.-"PROCEDIMIENTO PARA REGISTRAR Y PRESENTAR VISUALMENTE IMAGENES" de acuerdo con las reivindicaciones 6, que se caracteriza porque el cuerpo se puede calentar selectivamente mediante la aplicación de una radiación infrarroja o un punzón o tipo caliente.

ME

380924



8º.-"PROCEDIMIENTO PARA REGISTRAR Y PRESENTAR VISUALMENTE

IMAGENES!

640 Todo ello, tal y como descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de 23 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, a la que se acompañan los dibujos que la ilustran.

Madrid a, 19 JUN. 1970

me

380924

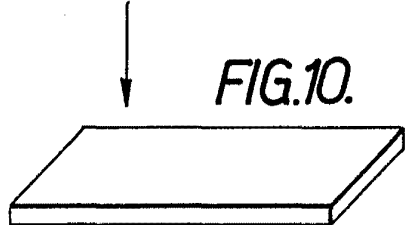
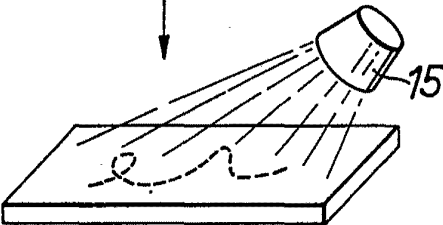
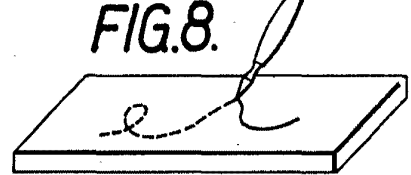
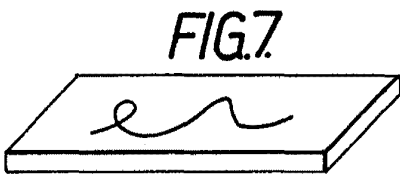
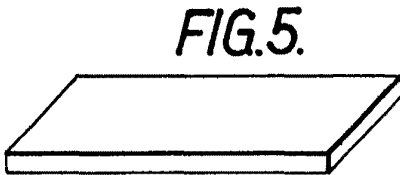
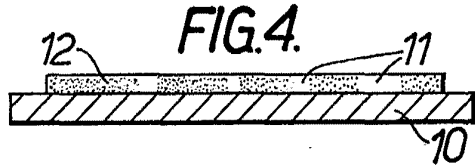
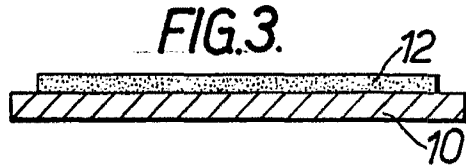
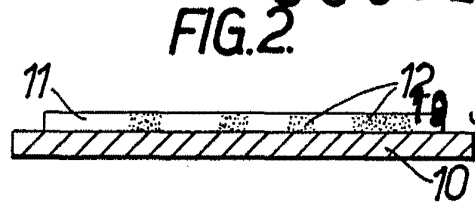
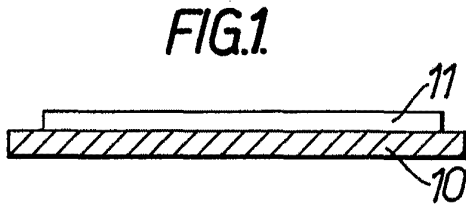


FIG. 9.

FIG. 10.

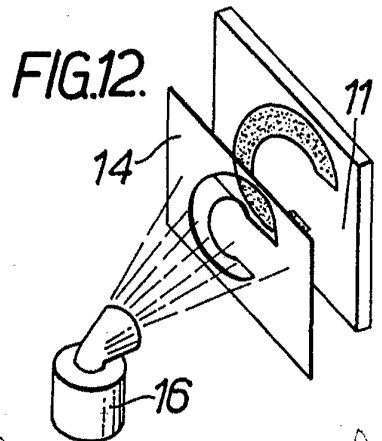
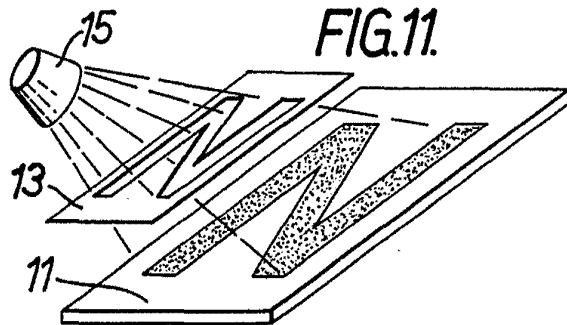


FIG. 11.

FIG. 12.

Escala variable

Madrid,

19 JUN. 1970

*Carlo Battenero*