

401206



P.- 50.400

Serial Nº U.S.S.N.
590.211 File 907.583
Div.

Int. Cl.:	603C

401206

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
CLASE _____

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 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 PARA FABRICAR UNA LAMINA RECEPTORA
IMPRESA QUE TIENE AREAS DE IMAGEN COLOREADAS, RESISTEN
TES A LA DECOLORACION"
(Clase Internacional G03g)

401206



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

Los proyectores de sistema vertical, por ejemplo como los descritos en la Patente de los EE.UU. N° 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. N° 3.111.584.

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

También se han producido termográficamente dia-



positivas 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. Nº 2.770.534. 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, aun 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 copiadores sen

401206

27 MAR 1972



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 cromóge-
no donador de electrones y formador de colorante, tal co-
5 mo la N-bis(p-dimetilaminofenil)-metil bencenosulfonamida,
y un compuesto que reacciona como ácido, tal como el áci-
do benzoico. Las láminas de copia, como las descritas en
la solicitud de Patente Holandesa Nº 6.402.618, publicada
el 16 de septiembre de 1964, tienen color claro inicial-
10 mente, y forman imágenes fuerte o intensamente coloreadas
en el procedimiento de copiado termográfico. Las áreas de
fondo permanecen sensibles al calor y se decoloran rápida-
mente cuando son sometidas a temperaturas moderadamente
elevadas, de 60-70°C, que se alcanzan fácilmente en muchos
15 proyectores.

Se ha descubierto ahora que es posible producir
diapositivas para proyección en color, resistentes al ca-
lor y resistentes al palidecimiento del color, que tienen
imágenes a todo color en cualquier color deseado, por sim-
20 ples procedimientos termográficos de copia, empleando pa-
rejas de láminas generadoras o emisoras reaccionantes do-
nadoras de protones completamente recubiertas, en conjun-
ción con láminas receptoras completamente recubiertas,
transparentes y sustancialmente incoloras, que contienen
25 componentes cromógenos donadores de electrones y formado-
res de colorantes en un aglomerante polimérico de cloruro
de vinilo, como más adelante se describirá e ilustrará más
específicamente.

Las diapositivas para proyección en color pre-
30 paradas según los principios de la invención son resisten



tes 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 600 vatios, con filamento de wolframio, que producía 2800 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 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 pantalla blanca.

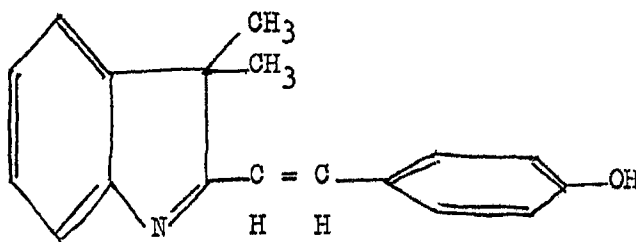
La lámina generadora o emisora reaccionante donadora de protones o suministradora de ácido es estable a temperatura ambiente y a temperaturas normales de almacenamiento, pero al ser calentada brevemente, por ejemplo durante el procedimiento termográfico de copiado, desprende un ácido volátil, de una intensidad y en una cantidad 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 su peso en etil celulosa, y en forma de un recubrimien

401206



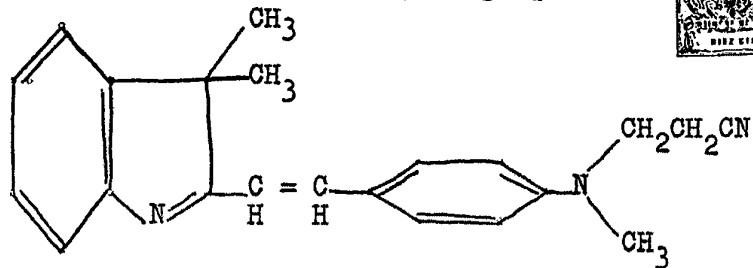
to total delgado sobre una película o papel flexible delgado. El ácido naftoico en un copolímero de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo proporciona otro recubrimiento útil de una lámina generadora. Son también útiles otros ácidos y sales ácidas, por ejemplo, como las expuestas en la Patente Holandesa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

Los derivados de N-bis(p-dialcohilaminoaril)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 N° 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 N° X4405, que tiene la estructura



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

401206



5

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

10

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 VYHH", 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.

15

20

25

30

Es sabido que los polímeros de poli(cloruro de vinilo) son susceptibles de degradación bajo la influencia

401206

27 MAR 1952



de la luz y el calor, con desprendimiento de cloruro de hi
drógeno. Podría esperarse, por tanto, que los compuestos
formadores de colorantes susceptibles de recibir protones,
incorporados en películas de polímero de poli(cloruro de
5 vinilo) se colorearían lentamente por exposición a la luz
y 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
10 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, fue
15 ron preparadas láminas receptoras para proyección en color,
empleando una parte de Precursor de Color N° 1 en 30 par-
tes de polímero de cloruro de vinilo (VYHH) y 30 partes de
etil-celulosa. Su contacto con una lámina generadora que
contenía ácido salicílico, con un breve calentamiento en
20 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 lámi
25 na de aglutinante de etil-celulosa, 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
vinilo que contienen pequeñas proporciones de grupos carbo
30 xílicos 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 materiales han de ser desechados, prefiriéndose los polímeros químicamente neutros. Las combinaciones de cloruro de vinilo con acetato de vinilo en las proporciones antes indicadas se encuentran fácilmente disponibles y son plenamente efectivas, y se prefieren; pero los copolímeros neutros de cloruro de vinilo con uno o más componentes distintos, por ejemplo acrilonitrilo, son también útiles, y han de incluirse en el objeto de la invención. Sin embargo, han de evitarse los polímeros de peso molecular inadecuado, que se reblandecen indebidamente, o se hacen pegajosos, al ser calentados, o que son indebidamente coloreados.

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 preferiblemente 30 partes, de aglutinante.

La proporción de precursor de color que se convierte 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, por ejemplo, bajo la fuente de radiación, en el procedimiento termográfico de copiado, da como resultado la transferencia de mayores cantidades de ácido volatilizable, y, dentro de los límites de las proporciones de materiales dis

401206 27 MAR 1952



ponibles para la reacción, un aumento en la intensidad de color de la imagen.

5 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-
10 tones. Para fines especiales pueden añadirse otros componen-
tes 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 bloque o para dar otras propieda-
des deseadas; pero se excluyen otros materiales reaccionan-
tes, y particularmente los materiales reaccionantes ácidos o productores de ácidos.

15 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.

20

Ejemplo 1

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

Se prepara una lámina receptora para proyección en color capaz de producir una imagen de proyección de co-
30 lor 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 N° 1 de National Aniline y 30 partes de Vinylite VYHH, copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, en 270 partes de metil-etilcetona, aplicada con un espesor de recubrimiento de 0'0762 mm., y después es secada.

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. lineal, 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.

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.

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 neu

tro de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y un tercer componente, que se cree que es acrilonitrilo.

Ejemplo 2

5

La lámina receptora del Ejemplo 1 es primero hu
medecida ligeramente, y de modo uniforme, sobre la super-
ficie recubierta, con una disolución diluída de ácido sa-
licílico en metiletilcetona. Se añade una cantidad de la
10 disolución suficiente para producir un cambio máximo de co-
lor. La reacción de formación de color tiene lugar inmedia-
tamente por aplicación de la disolución ácida.

Por otro lado es preparada una lámina generadora,
aplicando a una película delgada de poliéster un recubri-
15 miento de una disolución al 10% de partes iguales de 5-ami-
no-1-naftol y etilcelulosa en tolueno. La lámina secada es
colocada con la superficie recubierta sobre el recubrimien-
to coloreado de la lámina receptora. La pareja o doblete
es calentado localmente por un procedimiento termográfico
20 de copiado, como se describe en el Ejemplo 1. La transfe-
rencia del naftol en las áreas de imagen calentadas da co-
mo resultado la decoloración de la lámina coloreada en las
áreas correspondientes, y la producción de una diapositiva
en negativo para proyección en color. El color permanece
25 inalterado durante casi cuatro horas de exposición conti-
nua en el proyector. En lugar del naftol puede emplearse
urea, tiourea, o bicarbonato de aminoguanidina.



5 Los puntos de invención propia, no nueva, pero
no presentada, practicada, ni divulgada en España, que
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa
tente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para fabricar una lámina
receptora impresa que tiene áreas de imagen coloreadas, re
sistentes a la decoloración, comprendiendo dicho procedi-
miento: (a) disponer una lámina de fuente de ácido que in
cluye un material de fuente de ácido que libera un ácido
volátil por calentamiento; (b) disponer una lámina recep-
15 tora transparente, formadora de color, que incluye un re-
cubrimiento delgado reactivo a los ácidos que consiste
esencialmente en una parte en peso de precursor de color
formador de colorante, cromógeno, capaz de absorber pro-
tones, en solución en 15 a 45 partes, aproximadamente, de
20 polímero neutro de formación de película a base de monóme
ros que incluyen del 75% al 95%, aproximadamente, de cloru
ro de vinilo; (c) situar dicha lámina de fuente de ácido
en contacto de cara a cara con dicha lámina receptora y
situar un original diferencialmente absorbente de radia-
ción en contacto con ella; y (d) exponer dicho original
25 a radiación infrarroja durante un tiempo suficiente para
producir una lámina receptora impresa con áreas de imagen
fuertemente coloreadas, resistentes a la decoloración.

30 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el cual dicha lámina de fuente de ácido comprende una
membrana portadora, resistente al calor, recubierta con

401206

27 MAR 1972



un aglutinante que contiene dicho material de fuente de ácido, y en el cual dicha lámina receptora comprende una película portadora, transparente, delgada, resistente al calor, recubierta con dicho precursor de color en dicho polímero.

5

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el cual dicho material de fuente de ácido es ácido salicílico, dicho polímero es un copolímero de aproximadamente 87 partes de cloruro de vinilo y 13 partes de acetato de vinilo, y dicha película es una película de poliéster.

10

4.- Un procedimiento para fabricar una lámina receptora impresa que tiene áreas de imagen coloreadas, resistentes a la decoloración.

15

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

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

27 MAR 1972

Madrid,

P.A.

[Handwritten signature]
A. Serro de Elizaburu
For. Euzkadi

[Handwritten initials]

MJP/.-

23.3.72.