

407529

21



F. C. 19-V-75

P - 52.272

Serial N° 191803;
File 908042
Jerry G. Willits

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

Int. Cl.ª: G03C//G11C

por VEINTE años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101,

Estados Unidos de América.

por: "METODO PARA FABRICAR UN MATERIAL EN LAMINA"

(Clase Internacional G03g)

407529

21



Esta invención se refiere al registro de imágenes luminosas, con referencia particular a nuevos materiales en lámina para su uso en el mismo. Se proporciona un material en lámina que inicialmente es sustancialmente insensible a la luz, o estable a la luz, que es hecho altamente sensible a la luz por simple calentamiento, y que después, cuando se exponga por primera vez a una imagen luminosa, formará una imagen visible bajo calentamiento adicional limitado. Así, el material en lámina puede inicialmente ser fabricado, envasado y manipulado mientras es expuesto a la luz, y después, a voluntad, puede ser hecho sensible a la luz de modo fácil y rápido por simple calentamiento. La sensibilización puede efectuarse calentando la lámina entera; alternativamente, pueden sensibilizarse independientemente pequeños segmentos de la lámina estable a la luz, y después exponerse y revelarse. El producto es, por lo tanto, particularmente útil en forma de tarjetas de microfichas para el registro acumulativo de información.

En la Patente de los EE.UU. Nº 3.589.903, del 29 de Junio de 1.971, se describe la preparación de un material en lámina sensible a la luz y revelable por calor, convirtiendo en halogenuro de plata fotosensible una pequeña proporción del contenido de plata de un



407529

recubrimiento o estrato de una sólo capa o de capas múltiples que contiene un agente oxidante de sal orgánica de plata, un agente reductor, e ión de mercurio. El componente nombrado en último lugar es introducido convenientemente en forma de bromuro mercúrico, reaccio
5 nando después enseguida el ión bromuro con la sal de plata, para dar el halogenuro de plata fotosensible requerido. Pueden usarse otras fuentes de ión halogenu
ro, y pueden incluirse otros componentes, que incluyen
10 aglutinantes, viradores, sensibilizantes espectrales, protectores, cargas inertes, etc.

En la presente invención se pueden emplear, y así se hace frecuentemente, componentes similares y proporciones similares, pero se usan críticamente procedi-
15 mientos diferentes que dan como resultado una sensibilidad latente a la luz, en vez de inmediata.

Los procedimientos empleados sirven para man-
tener la sal de plata y la fuente de ión halogenuro en proximidad interreactiva, para impedir sustancialmente
20 cualquier foto-sensibilidad inicial, pero de tal modo que, por una manipulación subsiguiente apropiada que implica principalmente la aplicación de calor, tiene lugar una interreacción, con formación de halogenuro de plata fotosensible en plena proximidad catalítica
25 con el resto de la sal orgánica de plata.



En una forma de la invención, la sal orgánica de plata y la fuente de ión halogenuro se disponen en capas separadas con una capa delgada separada intermedia de un aglutinante termoplástico adecuado que forma película. Preferiblemente, sin embargo, el aglutinante es incorporado con la sal de plata, y es de un tipo específico y está en cantidad suficiente para proteger la sal contra la reacción con el halogenuro hasta el momento en que el estrato es calentado. Se ha encontrado que, para este fin, son particularmente adecuadas las resinas de polivinilacetato, tales como polivinilbutiral y polivinilformal. Pero incluso estos materiales preferidos tienen que emplearse con precauciones adecuadas para evitar una reacción prematura entre la sal de plata y el ión halogenuro. Así pues, es necesario que la sal de plata sea protegida con el aglutinante antes de la introducción del halogenuro. La separación y la prevención de la reacción prematura de la sal de plata y el halogenuro pueden conseguirse haciendo el recubrimiento en dos capas, siendo secada la primera antes de la aplicación de la segunda, y siendo preferiblemente el vehículo volátil de la segunda un no disolvente para la primera capa secada, o siendo al menos retirado enseguida para evitar cualquier contacto sustancial de las dos capas en forma fluida. Las láminas preparadas de esta manera, además

407529



de hacerse fotosensibles por calentamiento moderado, pueden sensibilizarse también por acción disolvente, permitiendo el disolvente un contacto reactivo entre la sal de plata y el halogenuro. Es posible combinar sal de plata, aglutinante y halogenuro en un sólo recubrimiento, limitando grandemente el tiempo de permanencia en forma líquida. Por ejemplo, una composición preparada recientemente que contiene bromuros mercuríco y de calcio en una dispersión bien mezclada previamente de jabón de plata en una disolución de polivinil-butiral, puede aplicarse como recubrimiento y secarse enseguida para producir una lámina recubierta que no muestra evidencia alguna de fotosensibilidad; mientras que se ha encontrado que la misma composición, cuando se la deja reposar primero incluso sólo dos a cinco horas antes de ser recubierta, o cuando se inhibe la pronta evaporación de disolvente una vez aplicado el recubrimiento, produce una lámina evidentemente sensible a la luz.

Igualmente, la plastificación del aglutinante de polivinil-acetal tiene tendencia a permitir la emigración y la reacción prematura del jabón de plata y del halogenuro; así se ha comprobado que el semijabón de behenato de plata, una mezcla de cantidades equimolares de behenato de plata y ácido behénico, es ineficaz en láminas en las que se requiere una estabilidad prolongada,



al parecer a causa del efecto plastificante del ácido behénico libre.

5 Como en la Patente de los EE.UU. Nº 3.589.903, puede usarse halogenuro mercuríco como la única fuente de ión halogenuro; pero la cantidad necesaria del ión halogenuro se obtiene aquí preferiblemente, en su totalidad o en parte, de alguna otra fuente. Los cloruros, bromuros y yoduros de calcio, níquel o cobalto son ilustrativos de otras fuentes de ión halogenuro que pueden usarse. Los iones halogenuro de estos varios compuestos pueden valorarse con disolución alcohólica de nitrato de plata, y se comprueba que son fácilmente reactivos con el jabón orgánico de plata.

10

15 Como se ha indicado previamente, la invención hace posible una tarjeta de microfichas o diapositiva, que puede manejarse bajo la luz ambiental o usarse en un aparato visor o proyector adecuado sin deterioro. Cuando ha de comunicarse una información gráfica a una pequeña superficie inicial o adicional de la tarjeta, la superficie es sensibilizada rápida y convenientemente por un breve calentamiento, después de lo cual se comunica la imagen deseada por exposición a una imagen luminosa seguida de revelado por calor, permaneciendo insensibles a la luz las restantes superficies no calentadas de la tarjeta.

20

25

407529



La práctica de la invención se describirá ahora con más detalle por medio de Ejemplos ilustrativos pero no limitativos.

5

EJEMPLO 1

Behenato de plata, preparado por precipitación con nitrato de plata a partir de una proporción equimolar de la sal de sodio de ácido behénico comercial, se dispersa bien en una mezcla de tolueno y metiletilcetona, por pasos múltiples a través de un homogeneizador, para formar una suspensión espesa que contiene 20 por ciento en peso del jabón de plata. Una composición de recubrimiento que contiene 100 gramos del homogeneizado, 100 gramos de metil isobutilcetona, y 20 ml. de una disolución de 0,5 gramos de colorante sensiblemente espectral ("RP-341") en 1000 ml. de metanol, es aplicada como recubrimiento sobre película de poliéster de poli(tereftalato de etilenglicol), delgada, transparente y resistente al calor, usando un orificio de recubrimiento de 0,10 mm.. El recubrimiento es secado. Se aplica un segundo recubrimiento, de una disolución de 15 partes en peso de "Vinylite VYLE", copolímero soluble en cetonas de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, en 100 partes de acetona, por un orificio de 0,05 mm., y se deja secar. ("Vinylite" es una

10

15

20

25

407529



marca comercial registrada de Union Carbide Corp.).

Se aplica después un tercer recubrimiento, también por un orificio de 0,05 mm., y se deja secar a temperatura ambiente; éste contiene, en partes en peso:

5	acetato-butilato de celulosa	10
	metanol	100
	agente reductor	6
	bromuro de aluminio $AlBr_3$	0,3
	bromuro mercúrico $HgBr_2$	0,1
10	ftalazinona	2,0

Todas las operaciones se efectúan bajo iluminación ambiente normal.

El agente reductor es un fenol con impedimento, identificado como 1,1-bis(2-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-3,5,5-trimetilhexano.

Los sensibilizantes espectrales comprenden sensibilizantes de merocianina, tales como por ejemplo 3-alil-5-(3-etil-(2-naftoxazoliden)etiliden)-1-fenil-2-tiohidantoína.

La película recubierta es mantenida durante varios segundos en contacto con una placa mantenida a 121°C, sin ningún cambio visible. Después es expuesta durante 15 segundos a una imagen luminosa procedente de una lámpara de proyección, y calentada de nuevo. Se forma una imagen visible en aproximadamente diez segundos.

407529



21 FEB 1972

5 Cuando se calienta a temperaturas sustancialmente superiores, la lámina se oscurece uniformemente a causa de una reacción relativamente lenta de oxidación-reducción entre el jabón de plata y el fenol con impedimento. La reacción es acelerada catalíticamente en las zonas expuestas del recubrimiento sensibilizado. La aplicación de calor durante el revelado es controlada para obtener una máxima densidad de imagen compatible con una mínima formación de fondo.

10

EJEMPLO 2

15 Se prepara una primera composición de recubrimiento añadiendo 20 gramos de resina de polivinilbutiral ("Butvar B 76") a una mezcla de producto homogeneizado-colorante preparada como en el Ejemplo 1, con agitación en una mezcladora de alta velocidad. ("Butvar" es una marca comercial registrada). El líquido homogéneo re-

20 sultante es aplicado como recubrimiento sobre una película transparente de poliéster de 0,13 mm., usando un orificio de 0,13 mm., y se deja secar.

25 Unos segmentos de la película recubierta son recubiertos además por separado, a un espesor de 0,08 mm., con composiciones cada una de las cuales contiene 50 gramos

-407529

21



de una tanda patrón preparada mezclando 10 gramos de acetato-butirato de celulosa, 100 gramos de metanol, 2 gramos de ftalazinona, y una disolución de 6 gramos del fenol con impedimento del Ejemplo 1 en 50 ml. de acetona, juntamente con una o más sales que contienen halógenos, tal como se tabula más adelante en la Memoria, siendo primero disueltas las sales en una pequeña cantidad de metanol, para facilidad de mezclado. Los segmentos de película recubiertos con una doble capa se dejan secar a temperatura ambiente. Son expuestos primero durante 15 segundos a la luz de un aparato de proyección, a una intensidad de aproximadamente 2152 luz, y calentados por contacto con una placa a 121°C durante varios segundos. Las muestras que quedan inalteradas en su aspecto después de tal tratamiento son expuestas a continuación a una imagen luminosa a la misma intensidad, durante 5 segundos, y después calentadas a 121°C durante un tiempo justamente suficiente para formar un máximo oscurecimiento en las zonas de imagen, evitando al mismo tiempo en lo posible cualquier oscurecimiento importante en las zonas de fondo no expuestas. Otras muestras de los segmentos de película con doble recubrimiento, antes del calentamiento inicial, son expuestas a la luz ambiental normal durante dos horas antes de ser calentadas, luego son expuestas a una imagen luminosa, y reveladas por

407529

21



5 calor; y el ensayo es repetido con un tercer conjunto de muestras, con una exposición previa continuada durante 16 horas. Se mide la densidad óptica de transmisión de luz difusa de las zonas de imagen y de los fondos de todas las muestras adecuadas, usando el densitómetro "Quantalog" de MacBeth, y los resultados se expresan como densidades máximas (D máx.) y mínimas (D. mín.) respectivamente.

10

TABLA I

Segmento	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
Sal añadida	Cantidad, gramos						
15 AlBr ₃	0,12	0,05	0,12	0,25	-	-	-
HgBr ₃	0,05	0,05	0,1	0,05	0,05	0,05	0,12
CaBr ₂	-	-	-	-	0,1	-	-
NH ₄ Br	-	-	-	-	-	0,1	-
20 Pre-exposición	D / min max						
15 seg. 2152 lux	<u>0,12</u> 2,64	<u>0,12</u> 1,86	<u>0,12</u> 2,58	<u>0,12</u> 4	<u>0,16</u> 4	<u>0,16</u> 1,17	<u>0,12</u> 0,37
2 h. ambiente	<u>0,16</u> 1,11	<u>0,38</u> 0,67	<u>0,15</u> 2,13	<u>4</u> 4	<u>0,12</u> 4	<u>4</u> 4	<u>0,12</u> 0,28
25 16 h. ambiente	<u>4</u> 4	<u>4</u> 4	<u>0,19</u> 0,65	<u>4</u> 4	<u>0,25</u> 2,96	<u>4</u> 4	<u>4</u> 4

407529

21



5 La densidad máxima mensurable es 4, y la notación "4/4" indica por lo tanto la totalidad de la lámina ha sido completamente sensibilizada bajo la pre-exposición indicada. De las fórmulas sometidas a ensayo, es evidente que se consiguen el máximo contraste y la máxima sensibilidad en la composición E, empleando una mezcla de bromuro mercúrico y bromuro de calcio como fuente de ión halogenuro.

10

EJEMPLO 3

=====

15 En un ensayo adicional de variaciones sobre el segmento E del Ejemplo anterior, la cantidad de bromuro mercúrico se varía de 0,05 a 0,15 gramos, y la de bromuro de calcio de 0,2 a 0,4 gramos, alcanzándose los mejores resultados, en términos de contraste y estabilidad máximos, con 0,05 gramos de la sal de mercurio y 0,35 gramos de la sal de calcio. Esta lámina definida en último lugar es sometida a ensayo también para determinar las condiciones óptimas de tiempo-temperatura para fotosensibilizar la lámina inicialmente estable a la luz. Se sensibilizan porciones separadas por calentamiento durante varios tiempos y a diversas temperaturas y después se exponen y se revelan por calor en condiciones constantes, y

20

25

407529

21 N



se mide la densidad de imagen. Las curvas resultantes de densidad en función de la temperatura para cada nivel de tiempo muestran los máximos que siguen:

5

<u>Tiempo de calentamiento (seg.)</u>	<u>Temperatura, °C</u>	<u>D max.</u>	
2	141	0,9	
5	141	1,1	
10	132	1,2	
10	20	121	0,8

A temperaturas de sensibilización de 75°C a 100°C y con tiempos de 2 a 20 segundos, la densidad obtenida por subsiguiente exposición y revelado por calor está en el intervalo de 0,05 a 0,10.

15

En otro ensayo para determinar el tiempo óptimo de exposición, una lámina preparada como anteriormente se ha descrito, pero usando 0,05 gramos de bromuro mercurico y 0,03 gramos de bromuro de calcio, es sensibilizada primero por breve calentamiento a 118°C en condiciones de oscuridad ambiental, expuesta a la luz de un sensitómetro de UV en zonas separadas durante tiempos diferentes, y revelada por calentamiento durante 5 segundos a 118°C. Se mide después la densidad de imagen. Bajo estas condiciones se consigue la máxima densidad con una

20

25

407529

21



5 exposición de 25 segundos, y la densidad se mantiene a sustancialmente el mismo nivel a medida que el tiempo de exposición es aumentado hasta un máximo de 4 minutos. Bajo las mismas condiciones de exposición y revelado, la lámina no sensibilizada muestra una densidad constante de 0,05.

10 La reacción entre la sal de halogenuro y la sal de plata para producir halogenuro de plata fotosensible es inhibida en el Ejemplo 1 por la película intermedia de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, y de modo mucho más efectivo en los Ejemplos 2 y 3 por la presencia de la resina de polivinilacetato. Ahora se describirá con más detalle el efecto de las variaciones en las proporciones de este material citado en último lugar.

15

EJEMPLO 4
=====

20 Una mezcla de 13 partes en peso de behenato de plata en 87 partes de tolueno y metiletacetona mezclados es homogeneizada, y a cada 100 gramos de producto homogeneizado se añade un ml. de disolución sensibilizante según se ha definido en el Ejemplo 1. Después se añade resina de polivinilbutiral, en diferentes cantidades,

25

407529



a porciones de la mezcla, y las composiciones bien mezcladas, son aplicadas separadamente como recubrimiento, en un espesor de 0,10 mm. sobre película de poliéster, secadas y recubiertas a su vez en 0,08 mm. con una composición que contiene 2 gramos de ftalazinona, 6 gramos del agente reductor del Ejemplo 1, y 1,4 ml. de una disolución al 10% de bromuro mercuríco en metanol, todo ello disuelto en una mezcla de 100 gramos de acetona y 30 gramos de metanol. Los recubrimientos se secan a temperatura ambiente. Cada segmento se divide en dos porciones. Una porción de cada segmento es expuesta a la luz y después es calentada a 127°C hasta la formación incipiente de un fondo. La otra porción es calentada primero a 127°C durante dos segundos, y después es expuesta a la luz y calentada de nuevo. Se hacen mediciones de densidad en todas las porciones, con los resultados siguientes:

20

25

407529



	<u>g. de resina/ g. de jabón de Ag</u>	<u>D max</u> precalentada	<u>D max</u> no precalentada
	0,15	3,3	3,3
	0,30	3,8	3,8
5	0,45	4	4
	0,60	3,9	2,8
	0,75	4	2
	0,85	3,9	0,2
	0,95	4	0,05
10	1,2	3,9	0,05

15

En las condiciones del ejemplo, tiene lugar fotosensibilización sin calentamiento, al menos en parte, cuando el aglutinante de resina está en cantidades sustancialmente menores que el jabón de plata, pero se requiere calentamiento para fotosensibilizar los recubrimientos en los que la resina está en cantidad sustancialmente igual, o algo mayor, que el jabón de plata.

20

Pueden usarse proporciones aún mayores de resina, al menos en el intervalo en el que se obtiene una densidad de imagen satisfactoria.

25

40752921



EJEMPLO 5

Una mezcla de 15 partes en peso de behenato de plata en 85 partes de una mezcla 1:1 de tolueno y metiletilcetona es homogeneizada hasta formar una pasta espesa. A 17 partes en peso del producto homogeneizado se añaden 35 partes de una disolución al 35% de resina de polivinilbutiral en metiletilcetona, con mezclado intenso, lo que da como resultado un líquido lechoso. A este material se añaden después 0,25 partes de ftalazinona, 0,1 partes de bromuro mercuríco, y 0,8 partes de un fenol con impedimento, en este caso bis(2-hidroxi-3,5-di-ter-butilfenil)metano. La mezcla bien agitada se aplica enseguida como recubrimiento sobre película de poliéster de 0,08 mm. transparente, usando una espátula de recubrimiento, por un orificio de 0,08 mm., y el recubrimiento se seca enseguida. Se aplica un recubrimiento protector de 0,05 mm., de una disolución de acetato de celulosa al 5% en acetona, sobre el recubrimiento que contiene plata, y el producto es secado enseguida de nuevo con ventilación forzada a temperatura ambiente.

Una porción de la película recubierta es expuesta primero a una imagen luminosa a aproximadamente $10,76 \times 10^6$ lux-segundos a partir de una fuente de

407529



filamento de wolframio, y después es calentada durante 10 segundos a 138°C. No se observa ningún cambio visible, permaneciendo la densidad óptica en aproximadamente 0,1.

5 Otra porción de la película es mantenida primero durante 15 segundos en contacto con un bloque metálico mantenido a 100°C. Después es expuesta, a través de una cufia escalonada, a radiación de wolframio, y después calentada durante 10 segundos a 138°C, lo que produce una
10 imagen visible que tiene una densidad óptica de 1,0 en la zona expuesta, a $5,4 \times 10^4$ lux-segundos.

15 Alternativamente, la película puede hacerse fotosensible por acción de un disolvente volátil. Como ejemplo, se aplica acetona a la superficie de la película mientras se la expone a luz, y se deja secar lentamente. Después se calienta la película. La zona tratada con disolvente está oscurecida; las zonas restantes permanecen inalteradas.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 22 de Octubre de 1.971, bajo el número 191.803, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

407529

80 ABR



REIVINDICACIONES

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1.^a.- Método para fabricar un material en lámina que después de haber sido expuesto a una iluminación interior normal durante varias horas y luego calentado durante unos pocos segundos a una temperatura moderadamente elevada en las proximidades de 121°C permanece sustancialmente inalterado visiblemente, pero que cuando es primero calentado como se ha dicho y después expuesto según una imagen a dicha iluminación durante no más de unos minutos y después es calentado de nuevo, experimenta un oscurecimiento sustancial en las zonas de imagen en que ha incidido la luz, que comprende aplicar a un substrato de soporte un estrato que contiene un agente oxidante de sal orgánica de plata, una fuente de iones de mercurio en una cantidad significativamente pequeña de hasta aproximadamente 0,07 moles de mercurio por mol de plata, una fuente de ión halogenuro en una cantidad significativamente peque-

15

20

25

29-4-75

407529

30 APR 1975



5 ña equivalente a no más de aproximadamente 15 por ciento en moles con respecto a la cantidad de dicha sal de plata, y un aglutinante termoplástico formador de película manteniendo al mismo tiempo a dicha sal de plata y a dicha fuente de ión halogenuro en proximidad inter-reactiva a muy poca distancia.

10 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho estrato consta de una primera capa que contiene dicha sal de plata, una segunda capa que contiene dicha fuente de ión halogenuro, y una tercera capa intermedia de dicho aglutinante.

15 3ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha sal de plata y dicho aglutinante son mezclados entre sí y porque dicho aglutinante es un polivinilacetal.

4ª.- Método según la reivindicación 3ª, caracterizado porque dicho aglutinante es polivinilbutiral y está presente en la proporción en peso de al menos aproximadamente 3/4 partes del peso de dicha sal de plata.

20 5ª.- Método según la reivindicación 3ª, caracterizado porque dicho estrato incluye un agente reductor de fenol con impedimento estérico.

6ª.- Método para fabricar un material en lámina.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-

29-4-75

407529



tecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 30 ABR. 1975

P.A. Alberto de ~~Alvarez~~
Por Poder

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Alberto de Alvarez", written over a horizontal line.

A large, stylized handwritten mark or signature in the bottom left area of the page.

29-4-75

-21-

LFG.