

F. C. 29-4-75
B41M
415680



JUN. 1973

415680

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, con domicilio en Dayton, Ohio (Estados Unidos) por: "METODO PARA FABRICAR UN MATERIAL COPIATIVO TERMOSENSIBLE"

Memoria Descriptiva

Esta invención, se refiere a un método para fabricar un material copiativo termosensible.

En los materiales copiativos conocidos, se dispersa un par de componentes generadores de marcas como un compuesto espiro y un fenol o un ácido sulfónico en un material aglomerante, que se aplica después sobre una hoja, reaccionando los componentes para producir una marca de color cuando se aplica calor a la hoja. estos materiales copiativos termosensibles conocidos presentan las desventajas de que los componentes generadores de las marcas se tienen que seleccionar muy cuidadosamente y que en el recubrimiento



de la hoja hay que incluir aditivos termofusibles si se quiere evitar la coloración prematura y que el fondo se vele, con el resultado de que hay que excluir el uso de muchos de los compuestos cromogénicos más fáciles de conseguir, ftaluros y espiropiranos, con lo que el material copiativo resulta más caro de fabricar.

El objeto de la presente invención es un material copiativo termosensible que permita salvar las mencionadas desventajas.

El material copiativo termosensible de la presente invención comprende un substrato en forma de hoja sobre una de cuyas caras se aplica un revestimiento formado por una primera capa de un primer aglomerante en el que se ha incorporado por lo menos un ácido sulfónico orgánicos e, inmediatamente encima o debajo de esta primera capa, una segunda capa de un segundo aglomerante en el que se ha incorporado por lo menos un compuesto cromogénicos, siendo el aglomerante de la capa (primera o segunda) más próxima al substrato insoluble en un líquido en el que si se disuelve el aglomerante de la otra capa, y reaccionando el ácido sulfónico utilizado con el compuesto cromogénico para producir la marca de color en respuesta al calor aplicado al material copiativo.

Los materiales copiativos termosensibles de acuerdo con el párrafo inmediato anterior presentan la ventaja de salvar la coloración prematura y el velado del fondo mencionados más arriba sin limitar indebidamente la elección de sustancias cromogénicas. Se ha comprobado además que la separación de los componentes generadores de las marcas en dos capas en el revestimiento que se utiliza para conseguir esta ventaja no disminuye la forma apreciable los resultados que se consiguen con este material

415680



copiativo.

El número y orden de las capas en que se divide el revestimiento no son de una importancia crítica y se pueden elegir como sean más convenientes para la fabricación. En la práctica se ha encontrado conveniente una capa básica de ácido sulfónico en el primer aglomerante con una capa superpuesta de material cromogénico en el segundo aglomerante pero, por ejemplo, este orden se puede invertir o se puede intercalar si se desahala la capa que contienen ácido sulfónico para conseguir una mayor intensidad en las marcas.

El material copiativo termosensible se puede fabricar mediante un método según el cual la capa (primera o segunda) más próxima al substrato se aplica a éste en forma de una solución del correspondiente aglomerante en la que va incorporado el adecuado componente generador de marcas, mientras que la otra capa se aplica como solución de su correspondiente aglomerante en la que va incorporado también el adecuado componente generador de marcas en un líquido en el que no se disuelve el material aglomerante de la capa precedente, sacándose cada capa después de su aplicación al substrato y antes de que se aplique la capa siguiente.

Aunque el substrato puede ser de cualquier material adecuado a las necesidades del usuario, el material copiativo de acuerdo con la presente invención se ha encontrado especialmente útil para la proyección de transparencias, por cuyo motivo se emplea un substrato transparente.

El substrato transparente que se utiliza en la realización destinada a la proyección de transparencias de la presente invención puede variar considerablemente, incluyendo como ejemplos específicos películas de acetato de celulosa, de butirato-acetato de celulosa, de celofán, de poliéster, de polietileno, de poliestireno y de tereftalato de polietileno. Las que se emplean preferiblemente



son las de tereftalato de polietileno, poliéster o poliestireno. El grosor del substrato no es de importancia crítica y es generalmente del orden de 0.2 a 5 milésimas de pulgada.

75 Se puede preparar una capa básica mezclando un aglomerante y el ácido sulfónico en el líquido que puede ser agua, metanol, etanol, propanol, o mezclas de estos líquidos, y aplicándolo al substrato la composición bien mezclada por medios convencionales.

80 El grosor en húmedo de la capa básica aplicada es generalmente del orden de 1 a 10 milésimas de pulgada, de 1 a 3 milésimas preferiblemente. Después se deja secar bien la capa básica antes de aplicar la capa siguientes. El líquido que se use para aplicar la capa básica no debe tener, por supuesto, efectos inadmisibles sobre el substrato.

85 Preferiblemente, el aglomerante empleado en la capa básica debe ser un polímero formador de película insoluble en los solventes orgánicos volátiles que se utilizan preferiblemente para aplicar la capa siguiente. Como ejemplos específicos de aglomerantes adecuados se pueden citar el alcohol de polivinilo, la gelatina, la poliamida, el nitrato de celulosa y el butiral de polivinilo.

90 Los ácidos sulfónicos empleados en esta invención son preferiblemente los representados por la fórmula $R-O_3H$, en la que R es:



donde R_1 es un radical $-OH$, $-Cl$, $-CH_3$, $-NO_2$ ó O_3H .

Ejemplos específicos de los ácidos sulfónicos preferentes son:

100 Los ácidos 10-canforsulfónicos, catechol-3,5-disulfónico, 2-cloroa-



nilina-5-sulfónico; 2-cloro-6-metilanilina-4-sulfónico; 4-clo-
roanilina-3-sulfónico; m-bencenodisulfónico, p-clorobenceno sul-
fónico; naftaleno-B-sulfónico, xilenosulfónico, toluenosulfónico
4-nitrotolueno-2-sulfónico, 2,4,6-trinitrobencenosulfónico y 2,4
105 dinitro-1-naftol-7-sulfónico.

Después de que la capa básica se ha secado del todo, de-
jándola reposar unos minutos o aplicándole un calor suave o me-
diante estos dos métodos combinados, sobre ella se puede apli-
car una capa superficial también mediante métodos convencionales.
110 la capa superficial se puede preparar mezclando un aglomerante
y el compuesto cromogénico en un solvente orgánico volátil como
el tolueno, el benceno, mezclas de benceno y etanol, ciclohexanona,
clorobenceno o metiletilcetona, en el que no es soluble el aglo-
merante de la capa básica. El grosor en húmedo de la capa super-
115 ficial es generalmente del orden de 1 a 10 milésimas de pulgada
de 1 a 3 milésimas preferiblemente. La capa superficial se seca
antes de aplicar el material copiativo.

El aglomerante utilizado en la capa superficial es prefe-
riblemente un polímero formador de película soluble en un sol-
120 vente orgánico volátil. Como ejemplos específicos de aglomerantes
adecuados se pueden citar:

El poliestireno, el butirato-acetato de celulosa, el aceta-
to de polivinilo, la etil-hidroxietyl celulosa, la etilcelulosa, la
polisulfona, el triacetato de celulosa, el butiral de polivinilo,
125 el formal de polivinilo, el metacrilato de metilo, los copolímeros
de estireno, la resina de dicitlopentadieno y la resina de poli-
vindeno.

En el revestimiento superficial de la presente invención
se puede emplear cualquier compuesto cromogénico prácticamente
130 incoloro, representando los ejemplos que a continuación se enume-



ran nada más que algunas posibilidades:

135 3, '-espirobi [3H-nafto(2,1-b)pirano]; 2-décil-3,3'-espirobi [3H-nafto(2,1-b)pirano]; 2-cloro-3,3'-espirobi [3H-nafto(2,1-b)pirano]; 2,2'-trimetileno-3,3'-espirobi [3H-nafto(2,1-b)pirano]; 2,2'-trimetileno-3,3'-espirobi [3H-nafto(2,1-b)pirano]; 2,2'-trimetileno-2,3'-metil-3,3'-espirobi [3H-nafto(2,1-b)pirano]; 2-n-heptil-3,3'-espirobi [3H-nafto(2,1-b)pirano]; 2-isobutil-3,3'-espirobi [3H-nafto(2,1-b)pirano]; 2-metil-3,3'-espirobi [3H-nafto(2,1-b)pirano]; 2-etil-3,3'-espirobi [3H-nafto(2,1-b)pirano]; espiro [2H-1-benzopirano-2,3'-(3H)-nafto(2,1-b)pirano]; 2'-isopropil-espiro [2H-1-benzopirano-2,3'-(3H)-nafto(2,1-b)pirano]; 2'-metil-espiro [2H-1-benzopirano-2,3'-(3H)-nafto(2,1-b)pirano]; 2,2'-espirobi [2H-1-benzopirano]; 2,3-difenil-7-metioxespiro [4H-1-benzopirano-4,3'-(3H)nafto(2,1-b)pirano]; 2-fenil-3-metilespiro [4H-1-benzopirano-4,3'-(3H)nafto(2,1-b)pirano]; 2,2'-espirobi [2H-nafto(1,2-b)pirano]; 2-/2,5-dicloranilino)-2-(p-metoxifenil-2(H)benzopirano, 1',3',3'-trimetil-8-metoxi-espiro [2H-1-benzopirano-2,2'-indolino] 1,3,3-trimetilespiro [indolino-2,3'-(3H)-nafto(2,1-b)pirano, 1,3,3-trimetil-espiro [indolino-2,3'-(3H)-nafto(2,1-b)-1,4-oxacino]; 3,3 bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftaluro; 2'-anilino 150 6'-dietilaminofluorano, 1'-3'-4'-trimetil-6'-dietilaminofluorano.

Si se desea se pueden emplear pequeñas cantidades de materias de bajo punto de fusión (como las que se mencionan a continuación o de mezclas de las mismas.

155 p-fenilfeno, bis-fenol A, difenilamina, acetanilida, 4-metoxibenzoina, 2,3-dihidroxi-naftaleno y p-tert-butilfenol.

Si se desea se pueden emplear también pequeñas cantidades de plastificantes como, por ejemplo, un ftalato.

160 La proporción de las sustancias utilizadas puede variar mucho. En la realización preferente la composición ponderal en húmedo de la capa básica consiste generalmente en el 2.0 al 10.0

415680

8 JUN.



165 por ciento de ácido sulfónico, el 3.0 al 10.0% de aglomerante y del 80.0 al 95.0% de líquido. Preferentemente estos porcentajes varían respectivamente entre el 2.0 y el 5.0, el 4.0 y el 6.0 y el 90.0 y el 95.0%. La composición ponderal en húmedo de la capa superficial consiste generalmente en el 2.0 al 10.0% de compuesto cromogénico, el 3.0 al 15.0% de aglomerante y del 75.0 al 95.0% de solvente orgánico volátil. Preferentemente estos porcentajes varían respectivamente entre el 2.0 y el 5.0, el 5.0 y el 10.0 y el 85.0 y el 93.0%.

170 En la capa básica seca de la realización preferente, la proporción ponderal de ácido sulfónico y el aglomerante es del orden de 1:5 a 3:1, preferiblemente 1:1 a 1:3. mientras que en la capa superficial seca la proporción ponderal del compuesto cromogénico y el aglomerante es del orden de 1:8 a 3:1, preferiblemente 1:5 a 1:1.

180 El material copiativo seco aplicado es capaz de formar una marca mediante calor y se puede producir una imagen poniendo en contacto el material copiativo con una superficie caliente o superponiendo el material copiativo sobre un dibujo original y calentando con una máquina adecuada de rayos infrarrojos, marcadora de transparencias térmicas o de copiar, para producir de la forma normal un diagrama térmico. Las transparencias producidas de este modo se pueden proyectar inmediatamente con cualquier tipo convencional de retroproyección.

185 A continuación, se describen dos ejemplos específicos de la presente invención.

E J E M P L O I

Se aplica como revestimiento una película transparente de poliestireno, como sigue:

190 Se prepara una mezcla homogénea de 3.0 gramos de alcohol



de polivinilo, 0.67 gramos de ácido 10-canforsulfónico, 0.67 gramos de ácido naftaleno-B-sulfónico y 37 gramos de agua y la mezcla se aplica como revestimiento sobre una película de poliestireno con un grosor en húmedo de 1 milésima de pulgada y se deja secar por completo para formar la capa básica.

Se prepara una segunda mezcla homogénea de 0.7 gramos de poliestireno, 0.02 gramos de 3,3'-espirobi [3H-nafto(2,1-b)pirano] 0.1 gramos de 2-metil-3,3'-espirobi [3Hnafto(2,1-b)pirano], 0.1 gramos de 2-etil-3,3'-espirobi [3H-nafto-(2,1-b)pirano], 0.07 gramos de un plastificante (ftalato de butilbencilo), y 6.3 gramos de tolueno. Esta mezcla se aplica encima de la capa básica con un grosor en húmedo de 1 milésima de pulgada y se deja secar por completo y en la película transparente resultante se forma una imagen con una máquina copiadora convencional. La película con la imagen se proyecta con un aparato convencional de retroproyección, siendo la imagen proyectada azul oscuro sobre fondo claro. No se observa ninguna coloración prematura ni velación de las áreas en que no hay imágenes.

E J E M P L O II

Se preparan otras transparencias termosensibles de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo I utilizando cada uno de los 27 compuestos cromogénicos relacionados anteriormente. Todos estos compuestos se emplean solos pero se han probado también varias mezclas de ellos. A continuación, y por brevedad, se describen cuatro pruebas.

Se realizan cuatro pruebas de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I, excepto en que solo se utiliza un compuestos cromogénico en vez de la mezcla del Ejemplo I. Los compuestos y cantidades empleados son, respectivamente los siguientes:

220

415680 3 JUN.



Prueba (a)-0.2 gramos de 2-metil-3,3'-espirobi 3H-nafto(2,1-b) pirano .

Prueba (b)-0.2 gramos de 2-etil-3,3'-espirobi 3H-nafto(2,1-b) pirano .

Prueba (c)-0.3 gramos de 2'-anilino-6'-dietilamino-3'-metilfluorano y

225

Prueba (d)-0.2gramos de 1,3,4;-trimetil-6'-dietilaminofluorano.

Las pruebas (a), (b) y (c) se aplican por separado como un revestimiento de un grosor en húmedo de 2 milésimas de pulgada encima de la capa básica del Ejemplo I. Las cantidades de poliestireno y tolueno en cada prueba son aproximadamente las mismas que en el Ejemplo I.

230

Después de aplicar y secar estas películas se forman las imágenes en ellas como en el Ejemplo I y las imágenes proyectadas son, respectivamente, de color azul, azul, verde y naranja. En las áreas sin imágenes no se observa ninguna coloración prematura ni valamiento.

235

N O T A

1º.-"METODO PARA FABRICAR UN MATERIAL COPIATIVO TERMOSENSIBLE," compuesto por un substrato en forma de hoja en una de cuyas superficies lleva aplicada como revestimiento una primera capa de un primer material aglomerante en el que se ha incorporado por lo menos un ácido orgánico sulfónico, e inmediatamente encima o debajo de esta primera capa, una segunda capa de un segundo material aglomerante en el que se ha incorporado por lo menos un compuesto cromogénico, siendo insoluble el material de la capa primera o segunda más próxima al substrato en el líquido solvente del aglomerante de la otra capa y reaccionando el ácido sulfónico con el compuesto cromogénico para producir una marca de color en respuesta a la aplicación de calor al material copiativo.

240

245

250

2º.-"METODO PARA FABRICAR UN MATERIAL COPIATIVO TERMOSENSIBLE," de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza para

ME

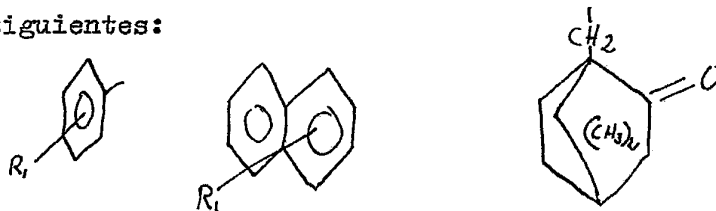


utilizar para el substrato una película transparente que puede ser de poliéster, de tereftalato de polietileno o de poliestireno.

255 3º.-"METODO PARA FABRICAR UN MATERIAL COPIATIVO TERMOSENSIBLE" de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que se caracteriza porque el revestimiento que se aplica al substrato puede comprender una sola capa del primer material aglomerante que contiene el ácido(o los ácidos)sulfónico y una sola capa del segundo material aglomerante que contiene el compuesto o compuestos cromogénico, o bien una sola capa de este segundo material aglomerante intercalada entre dos capas del primer material aglomerante mencionado en primer lugar.

265 4º.-"METODO PARA FABRICAR UN MATERIAL COPIATIVO TERMOSENSIBLE" de acuerdo con las reivindicaciones precedentes que se caracteriza porque la capa inmediatamente adyacente a la superficie del substrato es una capa del primer material aglomerante, el cual es una sustancia polimérica insoluble en solventes orgánicos volátiles, como el acetato de polivinilo, y porque la proporción ponderal entre este primer material aglomerante y el ácido(o ácidos)sulfónico contenido en él es del orden de 5:1 a 1:3.

275 5º.-"METODO PARA FABRICAR UN MATERIAL COPIATIVO TERMOSENSIBLE" de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que se caracteriza porque el ácido sulfónico utilizado está representado por la fórmula general $R-SO_3H$, en la que R es uno de los tres grupos siguientes:



280

ME

415680

8 JUN. 1954



en los que R_1 es uno de los siguientes grupos: $-\text{OH}-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$ ó $-\text{SO}_3\text{H}$.

285 6º.-"METODO PARA FABRICAR UN MATERIAL COPIATIVO TERMOSEN-
SIBLE" de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que se
caracteriza porque la capa (primera o segunda) más próxima al
substrato se aplica al mismo en forma de solución del correspon-
diente material aglomerante la cual incluye el componente genera-
dor de marcas, y porque la otra capa se aplica en forma de solu-
ción de su material aglomerante respectivo en la que se incorpo-
290 ra el componente generador de marcas en un líquido que no disuel-
ve el aglomerante de la capa inmediata precedente, y porque cada
una de las capas se seca después de su aplicación al substrato y
antes de aplicar la capa subsiguiente.

295 7º.-"METODO PARA FABRICAR UN MATERIAL COPIATIVO TERMOSEN-
SIBLE" de acuerdo con la reivindicación 6 que se caracteriza por
que la solución de la primera capa se aplica al substrato con un
grosor en húmedo de 1 a 10 milésimas de pulgada, siendo la pro-
porción ponderal de los componentes de esta solución del 2 al 10
por ciento de ácido(s) sulfónico(s), del 3 al 10 por ciento del
300 primer material aglomerante y del 80 al 85 por ciento del solven-
te líquido.

305 8º.-"METODO PARA FABRICAR UN MATERIAL COPIATIVO TERMOSEN-
SIBLE" de acuerdo con las reivindicaciones 6 y 7, en la que el
solvente líquido de la solución de la primera capa es agua o un
alcohol débil.

310 9º.-"METODO PARA FABRICAR UN MATERIAL COPIATIVO TERMOSEN-
SIBLE" de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que se
caracteriza porque el segundo material aglomerante es una sustan-
cia polimérica orgánica soluble en solventes orgánicos volátiles,
como el poliestireno, siendo la proporción ponderal entre este se-

M/E



gundo aglomerante y el compuesto(o compuestos)cromogénicos del orden de 8:1 a 1:3.

10.-"METODO PARA FABRICAR UN MATERIAL COPIATIVO TERMOSENSIBLE", de acuerdo con la reivindicación 9, que caracteriza por-
315 que el solvente líquido de la solución de la segunda capa es un solvente orgánico volátil y porque la solución de la segunda capa se aplica al substrato con un grosor en húmedo del orden de 1 a 10 milésimas de pulgada, siendo la proporción ponderal de los componentes de esta solución del 2 al 10 por ciento de compuesto(s) cromogénico(s) del 3 al 15 por ciento del segundo aglo-
320 merante y del 75 al 95 por ciento de solvente líquido.

11.-"METODO PARA FABRICAR UN MATERIAL COPIATIVO TERMOSENSIBLE"

Todo ello, tal y como queda descrito y reivindicado en
325 la presente memoria descriptiva, que consta de 12 hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola cara, a la que se acompañan los dibujos que la ilustran.

330

Madrid a, 8 JUN. 1973

ME