

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO 471.966	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 21 julio 1.978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 77 22 575			(32) FECHA 22 julio 1.977	(33) PAIS Francia
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL G 0 3 G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(54) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE APARATO DE REGISTRO ELECTROGRAFICO.				
(71) SOLICITANTE (S) 1) LABORATORIES DE PHYSICOCHEMIE APPLIQUEE ISSEC 2) KDP - SOCIETE ANONYME KELLER DORIAN PAPIERS.				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1) 13, Chemin du Levant, 01210 FERNEY VOLTAIRE, FRANCIA. 2) 139, rue Antoine Charial, 69003 LYON, FRANCIA.				
(72) INVENTOR (ES) Jean, Jules, Achille ROBILIARD.				
(73) TITULAR (ES) El mismo solicitante.				
(74) REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.				

1 La presente invención se refiere a un procedimiento y a un elemento de registro electrográfico, así como a los aparatos que los utilizan.

5 Existen en el mercado diferentes tipos de papeles para el registro electrográfico (registro eléctrico directo por medio de un estilete formando electrodo).

10 Un primer tipo es el de los papeles de centelleo (como los papeles Teledetos, Western Union, Timefax) que comprenden una base negra recubierta con pigmentos blancos que se volatilizan o se carbonizan bajo la acción de una chispa eléctrica provocada por la señal a registrar, dejando así aparecer una traza negra sobre el papel. Estos papeles tienen la ventaja de funcionar en seco pero presentan por el contrario el inconveniente de necesitar una  
15 tensión elevada y desprenden olores molestos durante el registro.

20 Un segundo tipo es el de los papeles electrolíticos (Mufax, Alden, Hogan) en los cuales el paso de la corriente provoca una reacción química que conduce a la formación de un colorante. Pueden intervenir distintos mecanismos electrolíticos: introducción de iones en la capa sensible, reacciones en los electrodos (reducción catódica, oxidación anódica), modificación del pH en la proximidad de los electrodos que pueden, por ejemplo, provocar una  
25 unión diazo-fenol. Los papeles electrolíticos tienen la ventaja de funcionar bajo una tensión bastante pequeña, pero presentan principalmente los inconvenientes de necesitar una corriente importante y un grado elevado de humedad (obligación de conservar los papeles en cajas herméticas).  
30 Además, estos dos tipos de papeles presentan el defecto de

1 tener una velocidad de registro limitada debido al tiempo  
requerido para el establecimiento de la chispa o para el  
tránsito de los iones por el electrolito del papel.

5 Un tercer tipo es el de los papeles dieléctricos  
que funcionan siguiendo un proceso electrostático similar  
a los procedimientos de fotocopiado del tipo Xerox o  
Electrofax. Con estos papeles, un electrodo llevado a una  
tensión elevada produce una distribución de cargas elec-  
trostáticas locales sobre un papel aislante. Estas cargas  
10 se revelan por el paso del papel por una suspensión de ma-  
tizador, fijándose seguidamente este último mediante un  
tratamiento térmico. Estos papeles presentan el inconve-  
niente de necesitar la utilización de una tensión elevada,  
un matizador y un fijado térmico. Además, las máquinas que  
15 los utilizan son voluminosas, costosas y requieren un man-  
tenimiento importante.

La presente invención tiene por objeto remediar  
los inconvenientes encontrados en la utilización de papeles  
de registro electrográfico de la técnica anterior.

20 La invención se refiere a un procedimiento de re-  
gistro electrográfico caracterizado porque se forma por lo  
menos una traza permanente mediante la inyección local de  
electrones con ayuda de por lo menos un electrodo de marca-  
do llevado a un potencial negativo, en una capa electrosen-  
sible (a) que contiene granos de una materia generadora de  
25 centros coloreados dispersados en un ligante adecuado, es-  
tando esta capa electrosensible soportada por una capa bue-  
na conductora de la electricidad (b) llevada a un potencial  
positivo y que contiene una materia capaz de proporcionar  
30 a la capa electrosensible cargas positivas en número igual

1 al del de los electrones inyectados por el electrodo de  
marcado, teniendo la capa (a) una conductividad eléctrica  
suficiente para permitir el paso de una corriente eléctrica  
entre el electrodo de marcado y la capa (b).

5 La invención se refiere también a un elemento de  
registro para la realización del procedimiento de la inven-  
ción, caracterizado porque comprende una capa electrosen-  
sible (a) superior que contiene granos de una materia ge-  
neradora de centros coloreados dispersados en un ligante  
10 adecuado que asegura la integridad de la capa, una capa (b)  
buena conductora de la electricidad que contiene una mate-  
ria capaz de proporcionar cargas positivas a la capa elec-  
trosensible (a) y que soporta la capa electrosensible, y  
un sustrato (c) que lleva las capas (b) y (a); teniendo  
15 la capa (a) una conductividad eléctrica suficiente para  
permitir el paso de una corriente eléctrica entre el elec-  
trodo de marcado y la capa (b).

20 La materia generadora de centros coloreados de la  
capa (a) se trata, de acuerdo con la invención, de una ma-  
teria cristalina cuya red cristalina comprende una fuerte  
densidad de lagunas de iones negativos susceptibles de  
atrapar electrones. Cuando se atrapa un electrón por una  
laguna de este tipo, evoluciona sobre una órbita determina-  
da por la función de onda del medio perturbado. Esta órbita  
25 induce una banda de absorción en el espectro visible y,  
por este motivo, el sistema laguna-electrón atrapado se  
denomina centro coloreado.

30 Como ejemplos de materias generadoras de centros  
coloreados utilizables en la invención, se pueden citar:

-- halogenuros de metales alcalinos y alcalino-té-

1 reos como los cloruros, bromuros, fluoruros y yoduros de sodio, potasio, litio, magnesio y calcio;

5 - algunos óxidos de metales como el dióxido de titanio, el dióxido de estaño, el óxido de zinc, el trióxido de tungsteno, el trióxido de molibdeno, el pentóxido de tántalo, el dióxido de níquel, el óxido de magnesio, el dióxido de cerio, el dióxido de lantano, el óxido de bario, y el óxido de estroncio;

10 - y algunas sales como el cloruro de plomo y el titanato de circonio.

Estas materias pueden ser utilizadas por separado o en mezcla con dos o más.

15 A título puramente indicativo, el grosor de los granos de materia generadora de centros coloreados puede estar comprendido entre 0,1 y 5 micras, y preferentemente es del orden de 0,3 micras.

20 La capa (a) debe tener evidentemente una conductividad eléctrica suficiente para permitir el paso de una corriente eléctrica entre el electrodo de marcado y la capa (b) buena conductora de la electricidad. Se obtendrá generalmente una conductividad eléctrica suficiente con un valor de conductividad comprendido entre 1000 y 10.000 ohms/cm<sup>2</sup>.

25 La capa conductora de electricidad (b) es una capa que contiene una materia capaz de proporcionar a la capa (a) cargas positivas en número igual al del de los electrones inyectados en la capa (a) con el fin de preservar la neutralidad del cristal de la materia generadora de centros coloreados. Como ejemplos de materias capaces de proporcionar a la capa (a) cargas positivas, se pueden citar el

30

1 aluminio, el óxido de plata  $Ag_2O$ , el bismuto, el estaño,  
el antimonio y el bióxido de manganeso.

De acuerdo con un modo de realización preferido,  
la capa (b) está formada por una capa de aluminio que se  
5 deposita por evaporación bajo vacío sobre la superficie de  
una hoja de papel que sirve de substrato (c).

De acuerdo con otro modo de realización preferido,  
la capa (b) está formada por una dispersión de partículas  
de una materia donadora de cargas positivas y de partícu-  
10 las de carbono en un ligante adecuado que asegura la inte-  
gridad de la capa (b). De preferencia, esta capa (b) está  
echada sobre un sustrato (c), formado por una hoja de papel.  
Este modo de realización resulta particularmente útil cuan-  
do la materia donadora de cargas positivas no es buena con-  
15 ductora de la electricidad, mejorando las partículas de  
carbono la conductividad eléctrica de la capa.

A título puramente indicativo, el grosor de los  
granos de materia donadora de cargas positivas y de carbo-  
no en la capa (b) puede estar comprendido entre 0,1 y 3  
20 micras, y preferentemente es del orden de 0,3 micras.

Como ligantes utilizables en la capa (a), se uti-  
lizaran preferentemente polímeros solubles en agua y con  
una proporción elevada de grupos polares como, por ejemplo,  
derivados de la celulosa tales como la metilcelulosa, la  
25 hidroxietilcelulosa o la carboximetilcelulosa, o bien polí-  
meros polifuncionales tales como el alcohol polivinílico o  
la polivinilpirrolidona.

Como ligantes utilizables en la capa (b), cuando  
se utilizan, se pueden citar, a título de ejemplos, resinas  
30 acrílicas tales como los productos vendidos bajo las de-

1 signaciones comerciales Pliolite<sup>®</sup> SAV-B, SAV-C, VTAC-L de  
Goodyear; RP 1022 o GMS 264 de Monsanto; E 202 de De Soto;  
copolímeros estireno-butadieno tales como los productos  
vendidos en el comercio bajo las designaciones comerciales  
5 Cariflex<sup>®</sup> de Shell-Chimie o Pliolite S5-B de Goodyear; o  
poliésteres tales como el Cyzac<sup>®</sup> XMR-1473-S de American  
Cyanamid. A título indicativo, la relación de materia ge-  
neradora de centros coloreados respecto al ligante en la  
capa (a) puede variar de 3/1 a 8/1 sobre la base de los  
10 pesos en seco. Una relación de aproximadamente 5/1 es la  
preferida.

En la capa (b), cuando se utiliza una dispersión  
de partículas de una materia donadora de cargas positivas  
y de partículas de carbono, la relación de la materia dona-  
15 dora de cargas positivas de carbono puede variar entre 1/2  
y 1/20.

Estas gamas de proporciones no son sin embargo en  
modo alguno limitativas y se podrá apartarse de ellas sin  
salirse por ello del marco de la invención.

20 La capa (a) y la capa (b), cuando esta última está  
constituida por una mezcla de partículas en un ligante,  
pueden aplicarse bajo la forma de una dispersión en una  
solución del ligante en un disolvente mediante cualquier  
25 técnica de recubrimiento conocida, por ejemplo con rasque-  
ta, mediante cuchilla de aire, mojado, etc., seguido de un  
secado. Como disolventes adecuados, se pueden citar los  
hidrocarburos, cetonas, polialcoholes, como el tolueno, la  
acetona, así como el agua. La elección del disolvente se  
30 hará en función al ligante particular utilizado. General-  
mente, la capa (a) se aplicará en forma de una dispersión

1 acuosa. Después del secado, la capa (a) retendrá una cierta  
proporción de agua, por ejemplo del 9 al 20% aproximadamen-  
te de agua. La naturaleza del sustrato (c) no es crítica,  
esta puede ser, por ejemplo, papel o una película de mate-  
5 ria plástica.

Además de la materia generadora de centros coloreados y el ligante, la capa (a) puede contener sales de amonio, como el nitrato o el citrato de amonio, para mejorar la conductividad eléctrica de la capa (a), en particular  
10 cuando la materia generadora de centros coloreados es un óxido. Ventajosamente de igual modo, se mejoran las propiedades de la capa (a) así como la conservación de su conductividad eléctrica incorporando a la composición de la capa (a) plastificantes del ligante. Unos plastificantes utilizables son, por ejemplo, polialcoholes con un peso molecular relativamente pequeño, tales como el glicerol, el etilen-glicol, el dietilen-glicol, el trietilen-glicol y el propilen-glicol. Cuando se utiliza alcohol polivinílico como ligante, un plastificante preferido es el glicerol.

20 El registro se realiza mediante inyección de electrones con ayuda de por lo menos un electrodo de marcado. El electrodo utilizado puede ser de naturaleza puntiaguda, es decir en forma de estilete o similar u otra (por ejemplo en forma de pequeños bloques). Estará generalmente constituido por un material resistente a la abrasión mecánica tal como un metal como el tungsteno, el molibdeno, el tantaló, etc., o también el carburo de tungsteno. Se podrán utilizar un solo electrodo o varios electrodos.

25 El potencial positivo puede aplicarse a la capa (b) de diversas formas, como sera evidente para el entendido

1 en la materia. Por ejemplo, se puede aplicarlo con ayuda de  
una uña que perfora la capa (a) para llegar y establecer  
un contacto directo con la capa (b). Se puede también no re-  
cubrir completamente la capa (b) con la capa (a) dejando  
5 una cinta libre sobre uno de los bordes del elemento de re-  
gistro sobre la cual puede apoyarse una ruedecilla o un  
frotador que establezca el contacto. Se puede también,  
cuando el elemento de registro se presenta en forma de una  
bobina, establecer un contacto único al comienzo del papel  
10 con el eje de la bobina. La bobina se aislará entonces del  
aparato.

A título indicativo, la tensión aplicada entre el  
electrodo de marcado y la capa (b) puede oscilar entre 2 y  
30 voltios y la intensidad de corriente utilizada puede ir  
15 de 10 mA a 10 mA.

El procedimiento y el elemento de la invención se  
prestan bien, en particular, al registro de caracteres al-  
fanuméricos. A este fin, se puede prever un aparato de re-  
gistro que comprende un peine de electrodos que se apoya  
20 sobre un elemento de registro en forma de una cinta que se  
desenrolla entre unos rodillos y un dispositivo de conmuta-  
ción que envía selectivamente unas señales eléctricas a  
los distintos electrodos del peine con el fin de formar  
caracteres alfanuméricos sobre la cinta. En variante, se  
25 puede prever un aparato de registro que comprende una  
matriz de electrodos que se apoyan sobre un elemento de  
registro en forma de hoja fija, y un dispositivo de con-  
mutación que envía selectivamente señales eléctricas a  
ciertos electrodos del bloque con el fin de formar carac-  
30 teres alfanuméricos sobre el elemento sin desplazamiento

1 de este.

La descripción que sigue, respecto a los dibujos adjuntos, dada a título de ejemplo no limitativo, hara comprender mejor como puede llevarse a cabo la invención, formando, bien entendido parte de la indicada invención las particularidades que se desprenden tanto de los dibujos como del texto.

La figura 1 es una vista esquemática que ilustra el procedimiento y un elemento de acuerdo con la invención.

10 La figura 2 es una vista esquemática que representa un aparato de registro de acuerdo con la invención.

La figura 3 es una vista esquemática que representa otro aparato de registro de acuerdo con la invención.

15 La figura 1 ilustra el procedimiento y un elemento de acuerdo con la invención. En esta figura, la referencia numérica 1 representa un electrodo de marcado de tipo puntiagudo cuya punta se encuentra en contacto con una capa electrosensible 2 que contiene granos de una materia generadora de centros coloreados, estando esta capa soportada por una capa 3 buena conductora de la electricidad que está así misma soportada por un sustrato 4. El conjunto de capas 2 y 3 y del sustrato 4 constituye el elemento de acuerdo con la invención, designado por la referencia general 5.

25 El registro se realiza como sigue: la aplicación de una señal eléctrica entre el electrodo 1 y la capa 3 del elemento, siendo la capa 3 positiva y el electrodo 1 negativo, se produce simultáneamente la inyección de electrones del electrodo 1 a la capa 2 y la de iones positivos u orificios de la capa 3 hacia la capa 2. Un cierto número de los electrones inyectados se encuentran atrapados por

30

1 las lagunas de la materia generadora de centros coloreados  
de la capa 2 con creación de centros coloreados que asegu-  
ran la formación de una traza coloreada, mientras que los  
iones positivos u orificios quedan atrapados en la inter-  
5 superficie de las capas 2 y 3.

La figura 2 muestra un aparato de registro de acuerdo con la invención que permite el registro de caracteres alfanuméricos sobre un elemento de acuerdo con la invención. Este aparato comprende un rodillo de alimentación 10 de elemento de registro 5 en forma de cinta, un rodillo de arrastre 11 que asegura el desenrollamiento de la cinta 5 a velocidad constante, y un peine 12 de electrodos 1 en contacto con la cinta 5, estando estos electrodos conectados a un dispositivo de conmutación 13 que  
15 permite enviar selectivamente señales eléctricas a los electrodos con el fin de formar caracteres alfanuméricos sobre la cinta de registro 5.

La figura 3 muestra otro aparato de acuerdo con la invención que permite el registro de caracteres alfanuméricos sobre un elemento de acuerdo con la invención. Este aparato comprende una matriz o bloque 20 de electrodos en forma de pequeños bloques paralelepípedicos que se apoyan sobre un elemento de registro 5 fijo en forma de hoja, y un dispositivo de conmutación 21 que permite enviar  
20 selectivamente a ciertos electrodos, tales como 1, señales eléctricas con el fin de formar caracteres alfanuméricos sobre la hoja de registro 5.

Los ejemplos no limitativos siguientes ilustran la preparación de elementos de registro de acuerdo con la  
30 invención.

1 Ejemplo 1

Preparación de un elemento de registro que comprende una capa electrosensible aplicada sobre una capa buena conductora de la electricidad formada por una capa de aluminio sobre un sustrato de papel.

5

Una mezcla que tiene la composición siguiente:

- óxido de titanio (ATI de Thann et Mulhouse): 50 g
- agua..... 66 g

se pasa por un triturador de bolas durante 24 h y se añade a la composición siguiente:

10

- alcohol polivinílico (Rhodoviol 4-20 de Rhône-Poulenc, solución al 15% en agua)..... 66 g
- nitrato de amonio..... 6,6 g
- glicerol..... 5 g

15

La dispersión resultante se aplica sobre un sustrato de papel recubierto por evaporación bajo vacío con una capa de aluminio, a razón de 20 g/m<sup>2</sup>.

Ejemplo 2

20

Preparación de un elemento de registro que comprende una primera capa buena conductora de la electricidad depositada sobre un sustrato de papel y que contiene una mezcla de partículas de carbono y de aluminio, y una segunda capa electrosensible.

(a) Preparación de la primera capa:

25

Una mezcla que tiene la composición siguiente:

- negro de carbono (Corax L de Degussa)..... 70 g
- polvo de aluminio..... 10 g
- acetato de etilo..... 100 g
- Acronal (resina de B.A.S.F.)..... 5 g

30

se pasa por el triturador de bolas durante 24 h y se añade

1 a la composición siguiente:

- Acronal (Resina de B.A.S.F.)..... 15 g
- acetato de etilo..... 300 g

5 La dispersión resultante se aplica a un sustrato de papel a razón de 12 g/m<sup>2</sup>.

(b) Preparación de la segunda capa:

Una mezcla que tiene la composición siguiente:

- Oxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>)..... 50 g
- agua..... 66 g

10 se pasa por el triturador de bolas durante 24 h y se añade a la composición siguiente:

- polivinilpirrolidona (Tipo NPK-30 de G.A.F., solución al 30% en etanol) ..... 27 g
- etanol..... 53 g
- 15 - nitrato de amonio..... 6,6 g
- glicerol..... 10 g

La dispersión resultante se aplica sobre la primera capa a razón de 30 g/m<sup>2</sup>.

Ejemplo 3

20 Preparación de un elemento de registro que comprende una capa electrosensible aplicada sobre una capa buena conductora de la electricidad formada por una capa de aluminio sobre un sustrato de papel.

Una mezcla con la composición siguiente:

- 25 - óxido de titanio (ATI de Thann et Mulhouse). 40 g
- óxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>)..... 10 g
- agua..... 66 g

se pasa por el triturador de bolas durante 24 h y se añade a la composición siguiente:

- 30 - GMS 264 (Monsanto, solución al 50% en etanol) 20 g

- 1     - Etanol..... 71 g
- nitrato de amonio..... 6,6 g
- glicerol..... 5 g

5     La dispersión resultante se echa sobre un sustrato de papel recubierto por evaporación a vacío con una capa de aluminio, a razón de 20 g/m<sup>2</sup>.

Ejemplo 4

10    Preparación de un elemento de registro que comprende una primera capa buena conductora de la electricidad depositada sobre un sustrato de papel y que contiene una mezcla de partículas de carbono y de óxido de plata Ag<sub>2</sub>O, y una segunda capa electrosensible.

(a) Preparación de la primera capa:

Una mezcla con la composición siguiente:

- 15    - negro de carbono (Corax L de Degussa)..... 70 g
- óxido de plata Ag<sub>2</sub>O..... 10 g
- Pliolite S-5..... 3 g
- tolueno..... 100 g

20    se pasa por el triturador de bolas durante 24 h y se añade a la composición siguiente:

- Pliolite S-5 (Goodyear)..... 20 g
- tolueno..... 50 g

25    La dispersión resultante se aplica sobre un sustrato de papel a razón de 10 g/m<sup>2</sup>.

(b) Preparación de la segunda capa:

Una mezcla con la composición siguiente:

- 30    - óxido de molibdeno MoO<sub>3</sub>..... 50 g
- agua..... 66 g

se pasa por el triturador de bolas durante 24 h y se añade a la composición siguiente:

- 1 - alcohol polivinílico (Rhodoviol 4-20 de Rhône-Poulenc, solución al 15% en agua)..... 66 g
- nitrato de amonio..... 6,6 g
- glicerol..... 5 g

5 La dispersión resultante se aplica a la primera capa a razón de 20 g/m<sup>2</sup>.

Ejemplo 5

Preparación de un elemento de registro que comprende una primera capa buena conductora de la electricidad depositada sobre un sustrato de papel y que contiene una mezcla de partículas de carbono y de óxido de plata Ag<sub>2</sub>O, y una segunda capa electrosensible.

10

(a) Preparación de la primera capa:

Una mezcla que tiene la composición siguiente:

- 15 - negro de carbono (Corax L de Degussa)..... 75 g
- óxido de plata Ag<sub>2</sub>O..... 5 g
- Cyzac XMR-1473-S (American Cyanamid)..... 5 g
- tolueno..... 50 g

20

se pasa por el triturador de bolas durante 24 h y se añade a la composición siguiente:

- Cyzac XMR-1473-S (American Cyanamid)..... 15 g
- tolueno..... 100 g

La dispersión resultante se aplica sobre un sustrato de papel a razón de 12 g/m<sup>2</sup>.

25

(b) Preparación de la segunda capa:

Una mezcla con la composición siguiente:

- óxido de titanio (AT-1 de Thann et Mulhouse)... 30 g
- óxido de molibdeno MoO<sub>3</sub>..... 20 g
- agua..... 66 g

30

se pasa por el triturador de bolas durante 24 h y se añae

1 de a la composición siguiente:

- etanol..... 71 g
- GMS 264 (Monsanto, solución al 50% en etanol) 20 g
- nitrato de amonio..... 6,6 g
- 5 - glicerol..... 5 g

La dispersión resultante se aplica sobre la primera capa a razón de 20 g/m<sup>2</sup>.

Ejemplo 6

10 Preparación de un elemento de registro que comprende una capa electrosensible aplicada sobre una capa buena conductora de la electricidad formada por una capa de aluminio sobre un sustrato de papel.

Una mezcla con la composición siguiente:

- 15 - pentóxido de tántalo Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>..... 50 g
- agua..... 66 g

se pasa por el triturador de bolas durante 24 h y se añade a la composición siguiente:

- etanol..... 53 g
- 20 - polivinilpirrolidona (NPK-30 de G.A.F., solución al 30% en etanol)..... 27 g
- nitrato de amonio..... 6,6 g
- glicerol..... 10 g

25 La dispersión resultante se aplica a un sustrato de papel recubierto por evaporación a vacío con una capa de aluminio, a razón de 30 g/m<sup>2</sup>.

Ejemplo 7

30 Preparación de un elemento de registro que comprende una primera capa buena conductora de la electricidad depositada sobre un sustrato de papel y que contiene una mezcla de partículas de carbono y óxido de plata Ag<sub>2</sub>O, y una se-

1 gundacapa electrosensible.

(a) Preparación de la primera capa:

Una mezcla con la composición siguiente:

- 5 - negro de carbono (Corax L de Degussa)..... 75 g
- óxido de plata  $Ag_2O$ ..... 5 g
- RP 1022 (resina de Monsanto, solución al 40%  
en etanol)..... 5 g
- etanol..... 25 g

10 se pasa por el triturador de bolas durante 24 h y se añade a la composición siguiente:

- RP 1022 (solución al 40% en etanol)..... 75 g
- etanol..... 75 g

La dispersión resultante se aplica sobre un sustrato de papel a razón de 12 g/m<sup>2</sup>.

15 (b) Preparación de la segunda capa:

Una mezcla con la composición siguiente:

- óxido de bario  $BaO$ ..... 30 g
- pentóxido de tántalo  $Ta_2O_5$ ..... 20 g
- agua..... 66 g

20 se pasa por el triturador de bolas durante 24 h y se añade a la composición siguiente:

- 25 - hidroxietilcelulosa (WFO9-L de Union Carbide,  
solución al 10% en agua)..... 100 g
- nitrato de amonio..... 6,6 g
- glicerol..... 5 g

La dispersión resultante se aplica sobre la primera capa a razón de 25 g/m<sup>2</sup>.

Ejemplo 8

30 Preparación de un elemento de registro que comprende una primera capa buena conductora de la electricidad depositada

1 sobre un sustrato de papel y que contiene una mezcla de partículas de carbono y de aluminio, y una segunda capa electrosensible.

(a) Preparación de la primera capa:

5 Una mezcla con la composición siguiente:

- negro de carbono (Corax L de Degussa)..... 75 g
- polvo de aluminio..... 5 g
- Cariflex (Shell Chimie)..... 3 g
- tolueno..... 100 g

10 se pasa por el triturador de bolas durante 24 h y se añade a la composición siguiente:

- Cariflex (Shell Chimie)..... 20 g
- tolueno..... 50 g

15 La dispersión resultante se aplica sobre un sustrato de papel a razón de 12 g/m<sup>2</sup>.

(b) Preparación de la segunda capa:

Una mezcla con la composición siguiente:

- óxido de titanio (AT-1 de Thann et Mulhouse) 40 g
- óxido de cerio CeO<sub>2</sub>..... 10 g
- 20 - agua..... 66 g

se pasa por el triturador de bolas durante 24 h y se añade a la composición siguiente:

- alcohol polivinílico (Rhodoviol 4-20 de Rhône-Poulenc, solución al 15% en agua).... 66 g
- 25 - nitrato de amonio..... 6,6 g
- glicerol..... 5 g

La dispersión resultante se aplica sobre la primera capa a razón de 20 g/m<sup>2</sup>.

30 Las características de los elementos de registro de los ejemplos 1 a 8 se resumen en la tabla I.

1

T A B L A I

	<u>Ej.</u>	<u>Intensidad de la co- rriente de registro mA</u>	<u>Densidad de la traza</u>	<u>Color de la traza</u>	<u>Extendido de la traza</u>
5	1	5	0,85	castaño	si
	2	0,5	1,3	azúl oscuro	no
	3	0,1	1,6	negro	si
	4	0,8	1,0	verde oscuro	no
	5	0,3	0,80	negro	no
10	6	3	1,4	negro	no
	7	1	0,65	negro	un poco
	8	10	0,6	negro	no

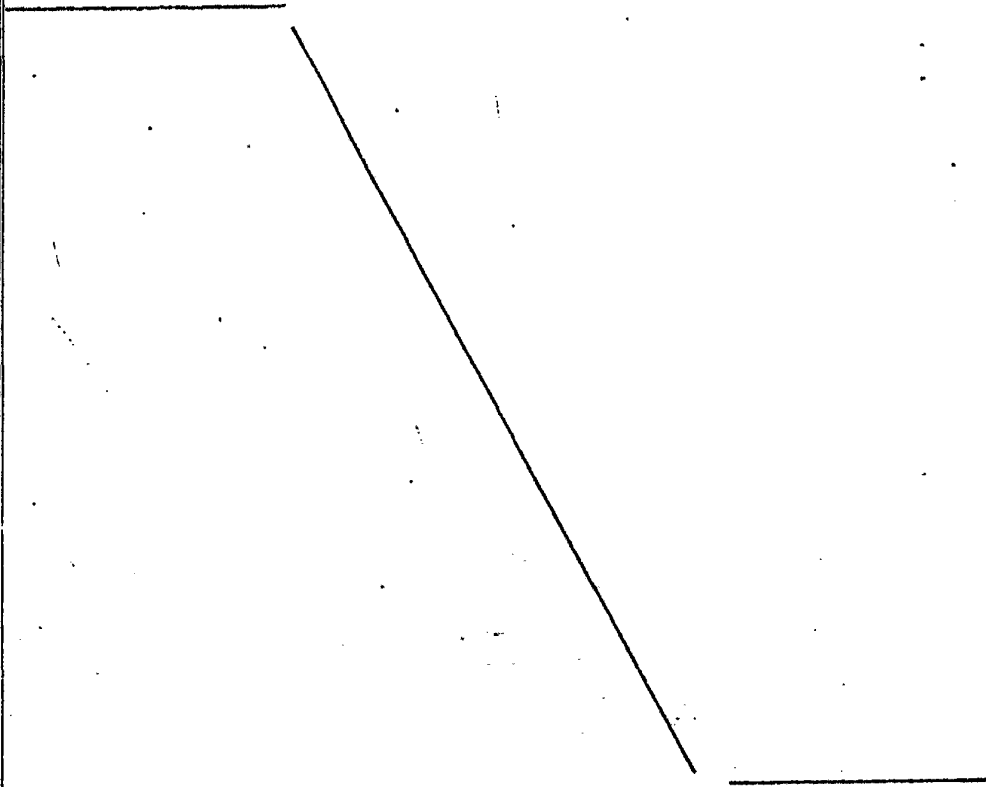
15

En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes:

20

25

30



REIVINDICACIONES

1  
5  
10  
15

1. Procedimiento y su correspondiente aparato de registro electrográfico, caracterizado el procedimiento porque, para formar una traza permanente sobre una capa electrosensible, se incorpora a la mencionada capa unos granos de una materia generadora de centros coloreados, se coloca la mencionada capa sobre una capa conductora en la cual se situa un material capaz de proporcionar cargas positivas, se inyectan localmente en la capa electrosensible electrones por medio de un electrodo de marcado llevado a un potencial negativo y se inyectan simultáneamente en la mencionada capa sensible en un número igual al del los electrones cargas positivas procedentes de la capa conductora llevando esta última a un potencial positivo con el fin de hacer pasar así una corriente eléctrica a través de la capa sensible entre el electrodo de marcado y la capa conductora.

20

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se prepara la capa sensible mezclándola, en un ligante constituido a base de polímeros solubles en agua y que contiene una proporción elevada de grupos polares, una proporción de materia generadora de centros coloreados comprendida entre 3/1 y 8/1 sobre la base de los pesos en seco.

25

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la proporción de materia generadora de centros coloreados con relación al ligante es preferentemente igual a 5/1.

30

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la materia generadora de centros

1 coloreados se encuentra seleccionada entre los cloruros,  
bromuros, fluoruros y yoduros de sodio, potasio, litio,  
magnesio y calcio; el dióxido de titanio, el dióxido de estaño,  
5 el óxido de zinc, el trióxido de tungsteno, el trióxido de molibdeno, el pentóxido de tantalio, el dióxido de níquel, el óxido de magnesio, el dióxido de cerio, el dióxido de lantano, el óxido de bario y el óxido de estroncio, el cloruro de plomo y el titanato de circonio.

10 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material capaz de proporcionar cargas positivas se selecciona entre el aluminio, el óxido de plata, el bismuto, el estaño, el antimonio y el bióxido de manganeso.

15 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica entre la capa conductora y el electrodo de marcado una corriente eléctrica que tiene una tensión comprendida entre 2 y 30 voltios y cuya intensidad puede estar comprendida entre 10  $\mu$ A y 10mA.

20 7. Aparato para llevar a la práctica el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende, como electrodo de marcado, una pluralidad de electrodos que se apoyan sobre el elemento de registro y un dispositivo de conmutación que permite enviar selectivamente señales eléctricas a los diferentes electrodos.

25 8. Aparato según la reivindicación 7, caracterizado porque los electrodos están alineados sobre un peine fijo y porque están previstos unos medios para desplazar el elemento de registro con relación a los electrodos.

30 9. Aparato según la reivindicación 7, caracterizado porque los electrodos están dispuestos en una matriz de

1 electrodos fija y porque el elemento de registro está fijo  
igualmente durante el registro.

5 10. Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-  
ta: PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE APARATO DE REGISTRO  
ELECTROGRAFICO.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de veintidos pági-  
nas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 21 julio 1.978

BERNARDO UNGRIA

p.p.



10

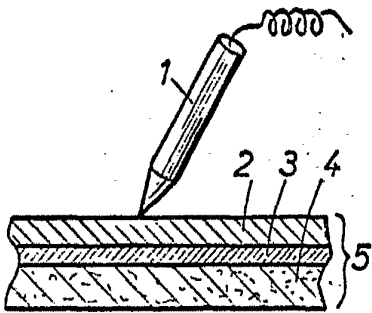
15

20

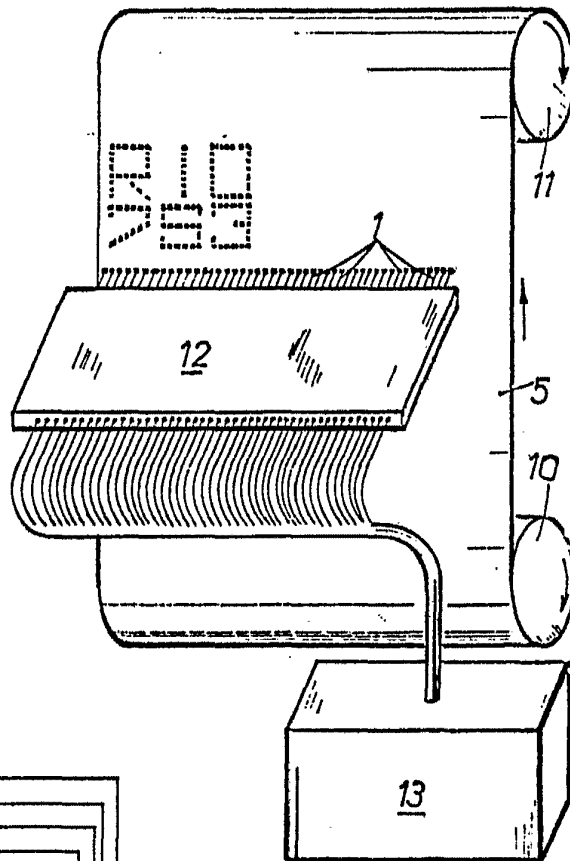
25

30

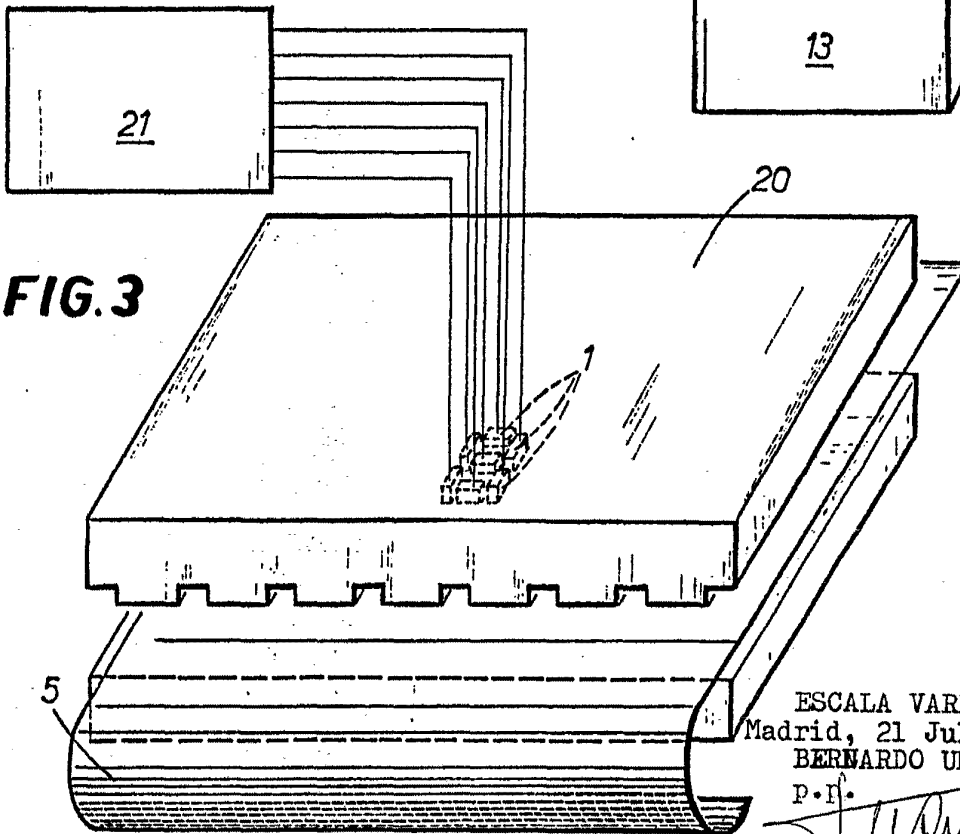
**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 21 Julio 1978  
BERNARDO UNGRIA  
P. I.