

18 JUN



350265

MEMORIA DESCRIPTIVA.

Correspondiente a una PATENTE DE INVENCION.

Por VEINTE AÑOS.

Para todo el TERRITORIO NACIONAL.

Por: PERFECCIONAMIENTOS EN MATERIAL GRABADOR SENSIBLE A LA PRESION.

A favor de FUJI SHASHIN FILM KABUSHIKI KAISHA.

De nacionalidad japonesa.

Residente en No. 8, 1-Chome, Nihonbashi Muromachi, Chuo-Ku, -
TOKIO (JAPON).-

=====

18 JUN



El presente invento se refiere a un material grabador sensible a la presión, y más concretamente a un material grabador sensible a la presión para hacer discos o imágenes utilizando la reacción formadora de color de dos componentes formadores de color, un compuesto de organo-vanadio y otro hidroxílico aromático.

5.-

Hasta ahora se conocían materiales o papeles grabadores sensibles a la presión que utilizaban la reacción colorante de un tinte leuconico o una lactona de tinte y un ácido sólido tal como arcilla, o un óxido metálico. Sin embargo, estos papeles grabadores sensibles a la presión, convencionalmente empleados, tienen defectos fatales que consisten en que la imagen grabada y obtenida al emplear tales papeles grabadores convencionales, sensibles a la presión, se desvanece temporalmente por la acción del agua, o se desvanece o descolorea por la acción de los rayos solares, de una lámpara ultravioleta o fluorescente y que también se puede desvanecer permanentemente la imagen grabada dando la vuelta a las hojas grabadas con los dedos, cuyas yemas se han mojado en un agente humedecedor debilmente alcalino, Además, si la imagen grabada está formada por un tinte azul, tal como azul de metileno o violeta cristalino, se dificulta la reproducción de la imagen grabada por un método de copiado térmico o diazótico.

10.-

Por lo tanto, el presente invento tiene la finalidad de proporcionar un material grabador sensible a la presión y capaz de formar imágenes con colores estables.

15.-

20.-

25.-

Otro objeto del presente invento, consiste en facilitar un material grabador sensible a la presión y capaz de formar una imagen en color que se puede reproducir claramente incluso por un método de copiado térmico o diazoico.

30.-

Otro objeto del presente invento consiste en facilitar un material grabador sensible a la presión y capaz de formar imágenes

8 JUL



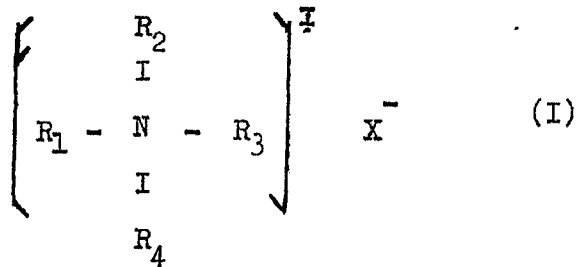
en color sin emplear los llamados papeles de arcilla.

5.- Otro objeto del presente invento consiste en facilitar un papel grabador sensible a la presión con un revestimiento de micro-cápsulas que contiene un compuesto de organo-vanadio disuelto en un disolvente orgánico oleofílico, con un punto de ebullición superior a 100°C a presión normal.

10.- Un último objeto del presente invento consiste en facilitar un papel grabador sensible a la presión y preparado aplicando a un papel una composición de revestimiento que comprende agua como disolvente y microcápsulas que contienen aceite y un compuesto de organo-vanadio.

15.- Según el presente invento se ha previsto un material grabador sensible a la presión, que comprende una hoja con una capa que contiene un compuesto de organo-vanadio preparado por la reacción de un compuesto de nitrógeno representado por las siguientes formas generales (I) o (II), y de un compuesto de vanadio representado por la siguiente fórmula general (III). En el presente invento, el compuesto de nitrógeno y el de organo-vanadio pueden aplicarse también a una sola o a ambas superficies respectivamente de una hoja:

20.-



25.-

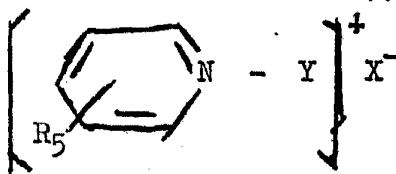
en la que R representa un grupo de hidrocarburos monovalentes que tiene ¹6-21 átomos de carbono o un derivado de los mismos (puede tener una o más cadenas laterales o una o más uniones insaturadas), mientras que R₂, R₃ y R₄, que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, o un grupo de -

30.-

8 JUL.



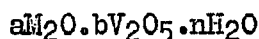
hidrocarburos monovalentes (puede tener una o más cadenas laterales o una o mas uniones insaturadas), y X⁻ representa un anión;



5.-

en la que R₅ representa un grupo alquílico que tiene 1-3 átomos de carbono, un grupo de metoxi, un grupo de etoxi o un átomo de halógeno, mientras que Y representa un grupo alquílico que tiene 1-12 átomos de carbono, un grupo benzílico, COOR₇, o -CH₂-NHCOR₇ (donde R₇ representa un grupo alquílico que tiene 1-6 átomos de carbono); y

101.-



donde M representa un metal monovalente o amonio, mientras que a y b cada uno es un íntegro, y n una cifra entre 0-18.

15.-

Dicho compuesto de organo-vanadio se puede preparar de varias formas.

Por regla general, mezclando una solución acuosa de un compuesto indicado por las formulas generales (I) o (II), con una solución acuosa de un compuesto indicado por la fórmula general (III) a 0-50°C y preferentemente 0-35°C, y removiendo el sistema durante una hora a una temperatura de 10-30°C o terminando la reacción aumentando la temperatura del sistema a 30-50°C, se puede obtener el compuesto de organo-vanadio en forma de precipitados o productos pastosos.

20.-

25.-

Como disolvente para la reacción, y aparte del agua, se puede emplear un disolvente mixto de agua y alcohol, un disolvente mixto de agua-cetona o un disolvente mixto de agua-éster.

La concentración de cada uno de los reactivos en la reacción debe ser preferentemente más elevada que aproximadamente 1% por peso, y si las concentraciones de las soluciones son más bajas,

30.-



el producto de la reacción tiende a ser coloidal, tendiendo a reducir el rendimiento del producto.

5.- En la reacción, el pH del sistema se mantiene a 5,0 - 11,0, preferiblemente 6,0-10,0. En especial, cuando el pH es superior a 10,0, se reducirá con frecuencia el rendimiento del producto. La gama óptima de pH oscila entre 6,5 y 9,0 aproximadamente.

10.- El compuesto de órgano-vanadio preparado por la reacción arriba indicada se lava suficientemente en agua con objeto de eliminar los materiales no reaccionados, y luego se seca. Sin embargo, el producto se puede emplear directamente para disolverlo

15.- lo en un disolvente orgánico previo filtrado. El procedimiento de secar se puede efectuar mediante secado por congelación o a presión reducida, pero en algunos casos, también disolviendo el producto en un disolvente mixto de agua-alcohol seguido por secado por pulverización. En el caso del secado a presión reducida, el compuesto de órgano-vanadio, sólido o viscoso-pastoso,

20.- preparado de este modo, la temperatura y el período de secado son factores importantes para conseguir el compuesto de órgano-vanadio de buena calidad. Al secar el producto durante más de dos horas y a una temperatura más elevada que 70°C., el compuesto

25.- de órgano-vanadio tiende a convertirse en una pasta muy viscosa que dificulta el tratamiento o manejo subsecuentes. En un procedimiento de secado preferido, a presión reducida, se seca primero el producto a presión reducida durante alrededor de una hora a una temperatura de 65°C ± 15°C., y luego durante un largo período de tiempo a 45°C ± 5°C.

30.- Como disolvente para la reacción del presente invento, es preferible el agua, pero también se pueden utilizar un disolvente orgánico inmiscible con agua, tal como un disolvente mixto de agua y de un alcohol, cetona, o éster. Además, los reactivos



pueden reaccionarse en un sistema de disolventes que contiene una proporción considerable de un disolvente orgánico, echándose luego el sistema de reacción en una gran parte de agua y obteniéndose de este modo partículas uniformes y finas de organo-vanadio.

5.-

En el compuesto representado por la fórmula general (I) - arriba mencionada, los ejemplos adecuados del grupos R son un grupo alquílico de cadena recta o lateral y que tiene ¹6-21 átomos de carbono, un grupo fenílico, un grupo ciclohexílico, un grupo benzílico, un grupo para-tolílico, un grupo para-metoxifenílico, un grupo para-metoxibenzílico, un grupo dodecil-benzílico, un grupo para-clorobenzílico, un grupo fenético, un grupo para-metilfenético, un grupo 3-fenil-propílico y un grupo 4-fenilbutílico.

10.-

15.-

Los ejemplos preferidos de los grupos R₂, R₃ y R₄ son un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico que tiene 1-4 átomos de carbono, un grupo fenílico, un grupo bencílico, un grupo dodecibencílico y un grupo 2-hidroxietílico.

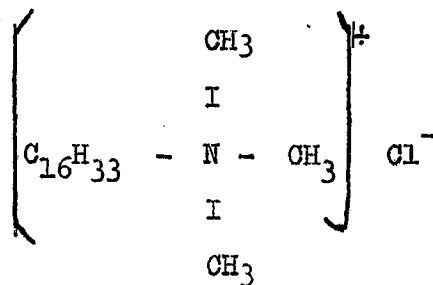
20.-

Como grupo adecuado X en la fórmula general, se indican un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo hidroxílico y un grupo de acetoxi.

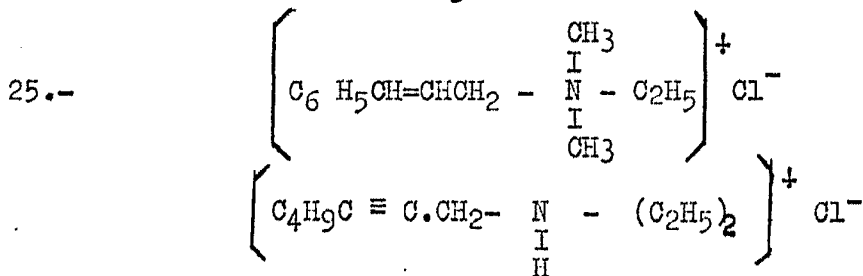
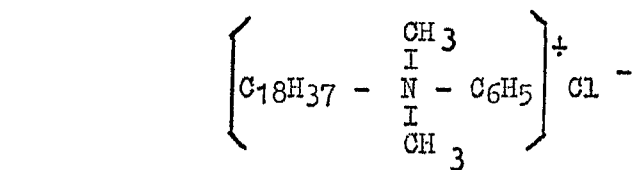
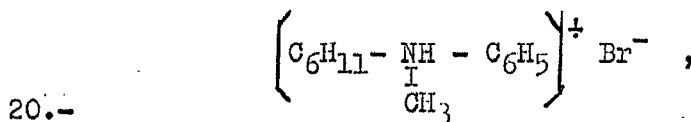
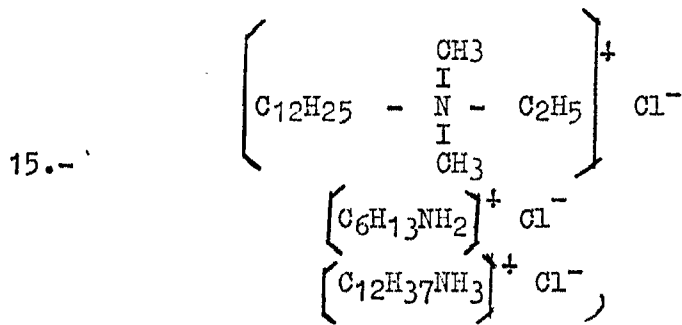
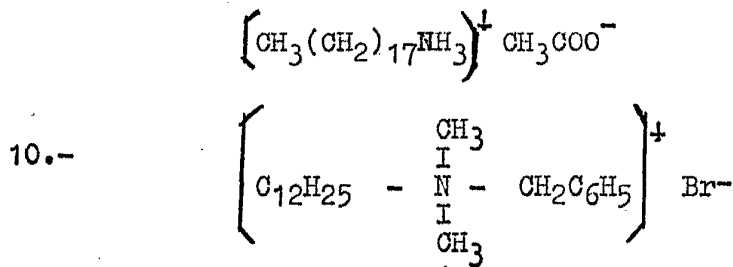
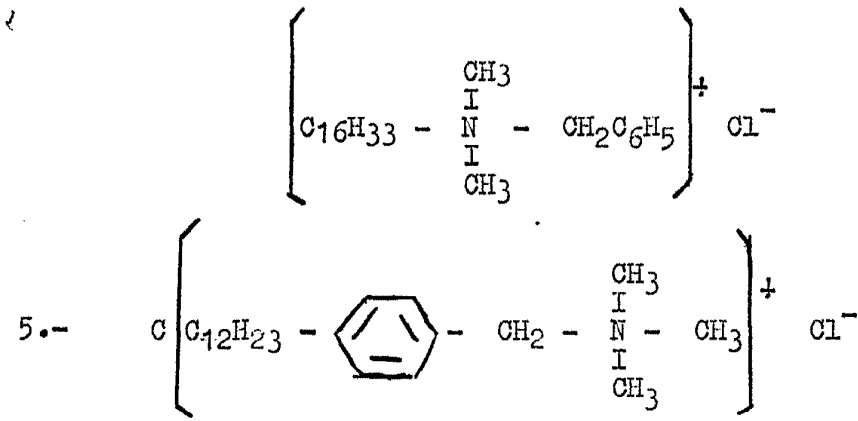
R es un grupo alquílico que tiene 1-6 átomos de carbono - tal como se ha indicado arriba.

25.-

Los ejemplos típicos del compuesto representado por la fórmula general (I) son los siguientes:

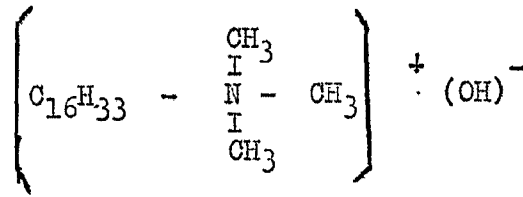


30.-

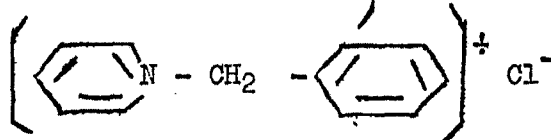
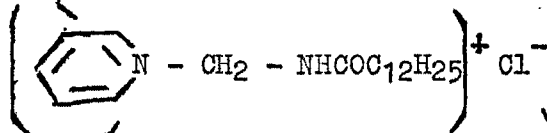
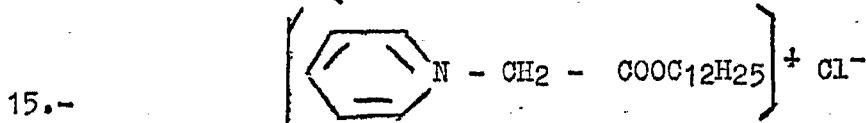
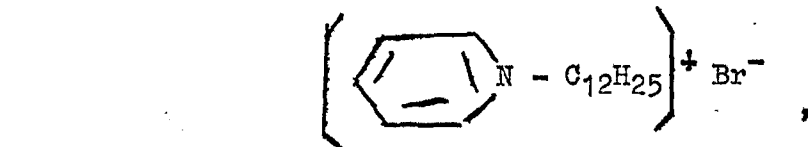
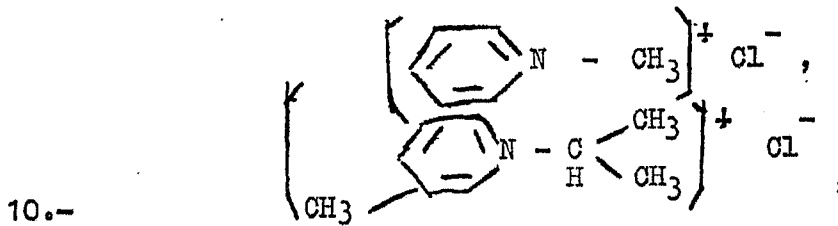


30.-

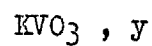
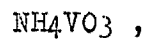
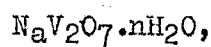
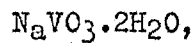
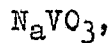
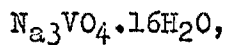
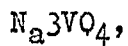
8 JUN



5.- Los compuestos representados por la fórmula general (II) son los siguientes:



20.- Los ejemplos de los compuestos representados por la fórmula general (III) son los siguientes:

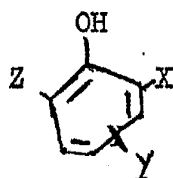




El vanadio en el compuesto representado en la fórmula general (III) es pentavalente, pero el compuesto puede contener una pequeña cantidad de vanadio de un valor inferior.

- 5.- En el caso de que se prepare el compuesto de organo-vanadio empleando como compuesto representado por la fórmula general (III), por ejemplo, el orto-vanadato sódico, de una solución acuosa de ortovanadato sódico, tal como se hace reaccionar con el compuesto representado por las fórmulas generales (I) o (II), apenas se obtiene el producto de reacción en cuestión porque el pH de la solución acuosa del orto-vanadato es superior a 11. Por lo tanto al efectuar la reacción previa adición de un ácido a la solución acuosa de ortovanadato sódico para ajustar el pH a aproximadamente 8-7, preferiblemente 8,5, aumenta notablemente el rendimiento del producto. En este caso, están presentes en la solución acuosa de ortovanadato sódico ajustada a un pH de aproximadamente 8,5, unos iones de polivanadato, tales como, $(V_2O_7)^{4-}$, $(V_4O_{13})^{9-}$, $(V_5O_{16})^{3-}$, etc. y por la reacción de estos iones y el compuesto representado por las formulas generales (I) o (II), se puede preparar el compuesto de organo-vanadio.
- 10.-
- 15.- Además al hacer reaccionar dos o más de los compuestos representados por las formulas generales (I) o (II), con dos o más de los compuestos representados por la fórmula general (III), se obtiene una mezcla de los compuestos de organo-vanadatos.
- 20.-
- 25.- Por otra parte, como compuesto de hidroxil aromático utilizado en el presente invento para la formación de imágenes en color, con dicho compuesto de organo-vanadio, se pueden emplear eficazmente los compuestos representados por las fórmulas generales (IV) o (V) y ácido meta-di-gálico y ácido tánico:

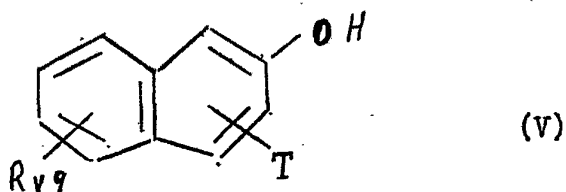
30.-



(IV)

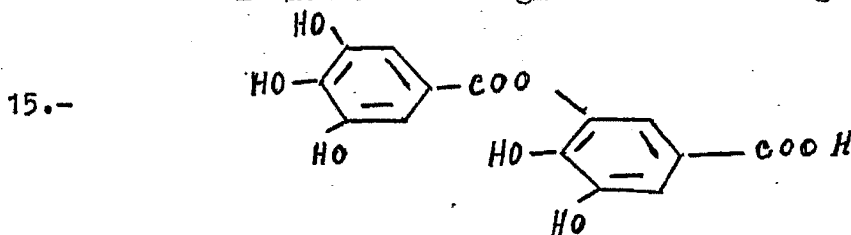


en la que X representa H, OH, COOM (siendo M un metal alcalino),
 o COOR₈ (R₈ es H, un metal alcalino, amonio, o un grupo de hi-
 drocarburos monovalentes que tiene 1-12 átomos de carbono), -
 mientras que Y representa H, CHO, SO H, un átomo de alógeno, un
 grupo nítrico, o COOR₈ (R₈ es igual que arriba), y Z representa
 5.- H u OH;



10.- en la que T representa H u OH o COOR₆ (R₆ es igual que arriba),
 estando dichos grupos presentes cada uno en la posición 1 o 3
 del compuesto, mientras que R₉ representa H o SO H.

El ácido meta-di-gálico tiene la siguiente estructura:



pero el ácido tánico es una glucosa cuyo grupo de hidroxí se ha
 esterificado con por lo menos una parte de ácido gálico o ácido
 20.- di-gálico aunque todavía no se ha determinado definitivamente
 la estructura exacta del ácido tánico.

Los compuestos de hidroxí aromático representados por la
 fórmula general (IV) pueden ser compuestos aromáticos de o-dihí-
 droxi, tales como catecol, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ester
 25.- etílico de ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido 2,3-dihidroxiben-
 zoico, 3,4-dihidroxibenzaldehído, 4,5-diclorocatecol, catecol-
 p-terbutílico, catecol 4-octílico y sulfonato-5-catecol sódico,
 y (b) compuestos aromáticos de polihidroxi tales como piragalol,
 ácido gálico, galato propílico, galato dodecílico y ácido carbo-
 30.- xílico-4-piragalol.



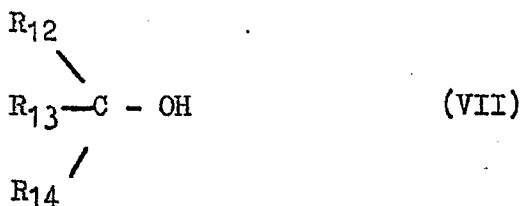
Como compuestos de hidroxí aromático representados por la fórmula general (V) se indican 1,2 - dihidroxinaftaleno, 2,3-dihidroxinaftaleno, 1,2-dihidroxinaftaleno-3,6-ácido disulfónico, - la sal sódica del ácido disulfónico, 2-hidroxí-3-ácido naftoico, 5.- y 2-hidroxí-3-éster etílico de ácido naftoico.

Al mezclar estos compuestos de hidroxí aromático con un compuesto de organo-vanadio, por ejemplo, en etanol, se colorean azul hasta negro, pero algunos compuestos de hidroxí aromático entre ellos se colorean violeta, azul verdusco, o púrpura rojiza. 10.-

Los compuestos de hidroxí aromático se puede utilizar solos o mezclados.

El compuesto de organo-vanadio y el hidroxí aromático utilizados en el presente invento son solubles en varios disolventes orgánicos tales como un disolvente aromático, por ejemplo, benceno, tolueno, o defínilo clorinado; un disolvente de éster, por ejemplo, acetato etílico, ftalato dibutílico o fosfato tributílico; un disolvente de amido, por ejemplo, dimetilformamida, - dimetilacetamida, dimetildodecilamida o hexametilfosfoamida; un compuesto de poliol o un derivado del mismo, por ejemplo glicol etilénico, glicol polietilénico, glicerina, monoacetato de glicerina, diacetato de glicerina o triacetato de glicerina; un alcohol, por ejemplo etanol, etanol fenílico o alcohol hexadecílico; y un éter tal como éter dimetílico de glicol dietilénico, o éter monobencílico de glicol etilénico. 15.- 20.- 25.-

Además se ha descubierto que el compuesto de organo-vanadio y el compuesto hidroxílico aromático del presente invento tienen una solubilidad muy alta en éter bencílico o en las ámidas arriba indicadas entre los disolventes mencionados así como aquellos representados por las siguientes fórmulas generales (VI) 30.-



5.-

en las que X representa H u OH, mientras que R₁₀ representa H, un grupo alquílico que tiene 1-6 átomos de carbono (puede tener ramificaciones), o un grupo acetílico, R₁₁ representa un grupo fenílico, un grupo fenílico introducido en halógeno, un grupo bencílico, un grupo alquílico (puede tener ramificaciones) que tiene 1-6 átomos de carbono o 1 átomo de hidrógeno; m es 1-3;

10.-

R₁₂ representa H, un grupo fenílico, un grupo fenílico introducido en hidrógeno, o CH OH; R₁₃ representa H, CH₂, o CH₂ OH; R₁₄

15.-

representa un grupo alquílico (puede tener ramificaciones) que tiene 1-16 átomos de carbono o C₃H₇CH(OH)CH(C₂H₅), siendo dicho R₁₄ un grupo alquílico que tiene sin embargo más de 5 átomos de carbono cuando R₁₂ y R₁₃ son H.

20.-

Los ejemplos del compuesto representado por la fórmula general (VI) son glicol etilénico, eter monohexílico de glicol etilénico, eter monofenílico de glicol etilénico, eter monobencílico de glicol etilénico, eter dibutílico de glicol etilénico, eter dibutílico de glicol dietilénico, eter dimetílico de glicol trietilénico, acetato de eter monohexílico de glicol etilénico y eter monofenílico de glicol propilénico. Por otra parte los

25.-

ejemplos del compuesto representado por la fórmula general (VII) son alcohol amílico, alcohol hexílico secundario, n-decanol, alcohol tridecílico, alcohol bencílico, alcohol 1-fenil-etílico, alcohol 2-feniletílico y glicerina, así como un disolvente debilmente soluble en agua, por ejemplo un glicol que se disuelve

30.-

18 JUL



en 100 gramos de agua a 20°C en una cantidad inferior a 6 gramos, tal como 2-etil-1,3-hexanediol.

5.- El compuesto de organo-vanadio se puede disolver notablemente en el disolvente representado por las fórmulas generales (VI) o (VII) del presente invento, y especialmente se puede disolver el compuesto de organo-vanadio con un grupo bencílico en 100 gramos del compuesto que contiene oxígeno en una cantidad superior a 100 gramos.

10.- Por lo tanto, se puede preparar el material grabador sensible a la presión del presente invento disolviendo uno de los compuestos de organo-vanadio y del compuesto hidroxílico aromático arriba mencionados, en dicho disolvente, haciendo las microcápsulas de la solución y aplicando las microcápsulas que contienen la solución de uno de los compuestos formadores de color a un soporte tal como un papel que utiliza un aglutinante adecuado, y el otro de los compuestos formadores de color a otro soporte tal como un papel que utiliza un aglutinante apropiado, o aplicando las microcápsulas de uno de los compuestos formadores de color y otro de los compuestos formadores de color a la superficie de un soporte que utiliza un aglutinante adecuado.

20.- En caso de aplicar los componentes formadores de color a un soporte, pueden ser aplicados en una sola capa o en dos, cada una de las cuales contendrá cada uno de los componentes formadores de color. Además, si fuese necesario, se pueden encapsular el compuesto de organo-vanadio y el de hidroxilo aromático. En todo caso, el compuesto de vanadio y el de hidroxilo aromático, deben encontrarse en tal estado que uno no tenga contacto con el otro antes del grabado, y para formar imágenes en color mediante el contacto mutuo en presencia de dicho disolvente. De aquí -

25.-

30.- por lo menos uno de los componentes formadores de color debe -

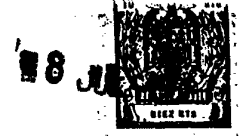
18 JUL



encontrarse en un estado de solución en el disolvente contenido en las microcápsulas.

Las microcápsulas que contienen el componente formador de color se pueden preparar como sigue:

- 5.- En el caso de que se emplee un disolvente hidrofóbico o un material que se disuelva en 100 gramos de agua a 20°C en una cantidad inferior a 7 gramos al medio del presente invento, se pueden preparar las microcápsulas mediante un método de separación de fases a base de una solución acuosa (Patentes americanas nº. 2.800.457 y nº. 2.800.458), un método de separación de fase a base de una solución de disolvente orgánico (Patente americana nº. 3.773.878), un método de polimerización interfacial (Patente inglesa nº. 989.264), un método de difusión, dispersión y enfriamiento (Patente inglesa nº. 952.805) y un método secador a chorro (Patentes francesas nº. 1.362.933 y nº. 1.362.934).
- 10.- En el caso de que se emplee un material que es sólido a temperaturas normales, como el compuesto que contiene oxígeno, es conveniente utilizar un compuesto que contiene oxígeno y que tiene menos átomos de carbono, como disolvente subsidiario, o emplear un disolvente hidrofóbico capaz de disolver el disolvente que contiene oxígeno, tal como fosfato tributílico de alcohol tridecílico o defenilo clorinado como suplemento.
- 15.- Por regla general, se da mayor preferencia a un disolvente debilmente soluble en agua y que tiene un alto punto de ebullición, porque el material grabador sensible a la presión preparado mediante el empleo de tal disolvente, ofrece una buena conservabilidad. Es decir, el medio más preferido es un disolvente ligeramente soluble en agua u que tiene un punto de ebullición superior a 180°C a una presión normal y estando en estado líquido a una temperatura normal.
- 20.-
- 25.-
- 30.-



Los compuestos que contienen oxígeno pueden utilizarse solos o mezclados con dos o más de ellos, empleándose también junto con un disolvente subsidiario mezclable con los mismos. -

También se pueden mezclar microcápsulas que contienen diferentes clases de compuestos que contienen oxígeno como núcleos.
5.-

Además en el caso de que se emplease como medio un disolvente soluble en agua, tal como glicerina o glicol etilénico, se puede llevar a cabo la microcapsulación mediante una polimerización interfacial en por ejemplo tolueno o ligroina (Patentes inglesas nº. 950.443 y 1.046.409).
10.-

En caso de que se disuelva el compuesto de organo-vanadio en el medio formándose a base del mismo las microcápsulas que contienen aceite, la proporción de peso entre el medio y el compuesto de organo-vanadio generalmente es de 100 : 1-80 y preferiblemente 100 : 8-65 y aún mejor 100 : 15-50. Sin embargo, se puede determinar adecuadamente la proporción de peso por la solubilidad del medio y el peso molecular del compuesto de organo-vanadio.
15.-

Cuando a una hoja, que tiene una capa de las microcápsulas que contienen la solución del compuesto de organo-vanadio en dicho disolvente, o una capa del compuesto de organo-vanadio, se sobrepone otra hoja, que tiene una capa del compuesto de hidroxí aromático, oprimiéndose el conjunto parcialmente por ejemplo escribiendo sobre el mismo a mano o con la máquina de escribir,
20.-

la capa de las partes prensadas se convierte inmediatamente en negro, azul oscuro o púrpura azulada. La imagen de color formada de este modo es muy estable y tiene una resistencia relativamente alta a la luz así como una alta resistencia al aire y al agua. Así pues, el compuesto de organo-vanadio del presente
25.-
30.- invento es un formador de color muy adecuado para materiales -

8 JUL. 1968



grabadores sensibles a la presión.

Además, cuando a una hoja, que tiene una capa de microcápsulas que contiene una solución del compuesto de hidroxí aromático, en un disolvente adecuado y conocido, se sobrepone otra hoja que tiene una capa del compuesto de organo-vanadio, oprimiéndose el conjunto parcialmente por ejemplo escribiendo a mano con la máquina de escribir sobre el mismo, las partes localmente oprimidas de la capa llevan un color negro, azul oscuro o púrpura azulado, pero en este caso se puede descolorar gradualmente a marrón - algunas veces la imagen de color.

El compuesto de organo-vanadio del presente invento puede aplicarse a un papel carbón llamado incoloro y un sistema grabador por reproducción. El papel que contiene microcápsulas - puede prepararse de acuerdo con un método conocido, tal como se indica por ejemplo en las Patentes americanas nº. 2.548.366 y 2.712.507.

Se puede utilizar para el presente invento cualquier aglutinante, pero es conveniente emplear una solución acuosa de un aglutinante hidrofílico tal como gelatina, goma arábiga o dextrina, o una dispersión emulsificada de un aglutinante soluble en un disolvente orgánico tal como un latex de goma sintética o un latex de acetato polivinílico.

Además se puede utilizar como aglutinante también una solución de acetato polivinílico, celulosa etílica, un copolímero de butadieno-poliestireno, un ácido poliacrílico, etc.

Como soporte de la hoja del material grabador sensible a la presión del presente invento, se pueden utilizar papeles, triacetilcelulosa, tereftalato de polietileno, policarbonato o cloruro polivinílico, dándose sin embargo preferencia al papel.

Como quiera que el compuesto de organo-vanadio empleado pa-



ra el presente invento puede disolverse en un disolvente orgánico hidrofóbico, se puede separar el compuesto de organo-vanadio por medio de microcápsulas de un sistema de dispersión tipo aceite en agua, preparándose por lo tanto una composición de revestimiento para el material grabador sensible a la presión utilizando agua como disolvente. De este modo, y en este caso, se puede preparar muy fácilmente el material grabador sensible a la presión sin tener cuidado de que pueda ocurrir una explosión causada por el empleo de un disolvente orgánico volátil y la generación de vapores venenosos de un disolvente orgánico.

A continuación explicaremos el presente invento más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1.

En 350 ml. de agua destilada se disolvieron 2,5 gramos de metavanadato amónico calentándola, y colocando la solución preparada de este modo y enfriada suficientemente en agua refrigerada por hielo, en un frasco separable dotado con un embudo cuentagotas y un agitador. Después de haber disuelto 6,4 gramos de cloruro amónico hexadeciltrimetilico en 50 gramos de agua destilada y previo enfriamiento se añadió gradualmente y gota a gota la solución preparada de este modo a la otra solución previamente preparada, por el embudo cuentagotas removiendo todo, formándose inmediatamente unos precipitados. Después de agitar el sistema durante 15 minutos, se recuperaron los precipitados por medio de filtración por aspiración, lavándose suficientemente en agua y secándose a una presión reducida para facilitar 6,0 gramos de un sólido color amarillo claro con un punto de fusión de 210 - 214°C (descomposición) y coloreándose marrón.

Spectro de absorción infrarroja: 930 (cm⁻¹) (absorción fuerte), 809 (Fuerte "), 713 (débil ") y 636 (fuerte ").

18 JUL



- Se mezcló una solución de 2,0 gramos del sólido obtenido de este modo, en 4,0 gramos de eter monofenílico de glicol etilénico, con 4,0 gramos de ftalato dicotílico. Además se disolvió 0,1 gramos de aceite rojo de Turquía en una solución de 4 gramos de goma arábica en 36 gramos de agua destilada, dispersándose la solución preparada de este modo emulsificando las solución arriba preparada durante 1 - 2 minutos por medio de un emulsificador ultrasónico de 25 KC. de tal forma que el tamaño de las gotas de aceite en la dispersión llegó a ser de 1-5 micrones. La dispersión se mezcló con una solución de 4 gramos de gelatina en 36 - gramos de agua destilada, y a continuación en 150 gramos de agua tibia, reduciéndose posteriormente el pH del sistema añadiendo al mismo 4,2 ml de ácido acético al 10%, formándose de este modo alrededor de las gotas de aceite en el sistema unas microcápsulas con un diámetro de 10-20 micrones.

- Por otra parte se añadió removiendo una mezcla de 2,0 gramos de ester dodecílico de ácido gálico y 50 gramos de etanol, a una mezcla de 200 gramos de agua y 60 gramos de un latex de resinas de copolímero de butadieno-poliestireno tratando la mezcla resultante en un molino de bolas durante 7 horas y luego aplicándola a un papel con un peso de 50 gramos/m² y un espesor de aproximadamente 6 micrones.

- Al establecerse un contacto entre la capa formada de este modo y la capa de microcápsulas preparada en la forma arriba - indicada, y al oprimirse el papel por medio de un bolígrafo o pluma estilográfica se obtuvo una imagen de color negro - azul oscuro.

La imagen grabada tiene una resistencia muy buena al agua y a la luz.

- Ejemplo 2.

18 JUL



La composición de revestimiento que contiene las microcápsulas preparadas según el ejemplo 1 se aplicó a un papel que tiene un peso de 50 gr/m². Mientras tanto se mezclaron 60 gramos de una dispersión emulsificada (solución acuosa al 40%) de ácido gálico y un latex de resinas de copolímero de acetato polivinílico - cloruro polivinílico, con 200 gramos de agua, amasándose la mezcla en un molino de bolas durante 5 horas y aplicándola a un papel con un peso de 60 g/m² y un espesor de 5 micrones. Al establecerse el contacto entre ambas capas revestidas de este modo y al ejercer una presión parca sobre los papeles escribiendo sobre los mismos con una máquina de escribir, se obtuvo una imagen color negro con una buena resistencia al agua y firmeza a la luz.

Ejemplo 3.

En 200 ml. de agua destilada se disolvieron 12,6 gramos de meta-vanadato sódico, enfriándose luego suficientemente la solución con agua de hielo. Por otra parte, se disolvieron 3,3 gramos de cloruro 2-etilhexilamónico, en 100 ml. de agua destilada en un frasco separable dotado con un embudo cuentagotas y un agitador, enfriándose suficientemente la solución preparada de este modo. Al añadir muy lentamente la solución acuosa de meta-vanadato sódico preparada en la forma arriba indicada, a la solución en el frasco, a través del embudo cuentagotas, removiendo todo el tiempo, se formó una turbidez blanca y gradualmente también unos precipitados. Después de agitar el sistema durante una hora se recuperaron los precipitados por medio de filtración bajo aspiración, lavándose con agua y secándose a una presión reducida a 50°C para facilitar 6,7 gramos de un sólido de color amarillo claro con un punto de fusión de 146°C (descomposición). El espectro de absorción infrarroja mostró los siguientes valores

2.900 (cm) (absorción fuerte); 1.582 (absorción media); 1.450

18 JUL



(absorción media); 900 (absorción fuerte); 828 (absorción fuerte) 770 (absorción fuerte); y 720 (absorción media).

5.- En 10 gramos de eter monohexílico de glicol etilénico se disolvieron dos grados del sólido obtenido de este modo, dispersándose la solución así preparada emulsificándola en 30 gramos de una solución acuosa de goma arábiga al 10% por medio de un agitador de gran poder.

10.- Al añadir la dispersión emulsificada a una solución de 3 gramos de gelatina en 200 gramos de agua destilada, y al echar 3,8 gramos de ácido acético al 10% al sistema removiendo todo a 50°C, se preparó un amontonamiento entre las dos clases de coloides y microcápsulas que tienen un diámetro de 5 - 15 micrones.

15.- Después de gelar las microcápsulas enfriándolas, se mezclaron con 2 ml. de alumbre crómico al 10%, removiéndose al sistema durante 30 minutos. Entonces se aumentó el pH del sistema añadiendo una solución acuosa de bicarbonato sódico al 2% y ajustando a las 4 horas el pH de la misma a 9,5 añadiendo un alcalí. Después de dejar reposar el sistema durante 3 días, se aplicó la composición de revestimiento blanco a un papel con un peso de -
20.- 40 gr/m².

Ejemplo 4.

25.- En 9 gramos de alcohol bencílico se disolvieron 3 gramos del compuesto de organo-vanadio preparado según el ejemplo 3. calentando todo, y después de echar la solución en microcápsulas se aplicaron éstas a un papel. Al colocar el papel así preparado encima de otro que tenía una capa de ácido protocatecuico y orpiéndolas parcialmente escribiendo sobre las mismas con una máquina de escribir, se obtuvo una imagen de color azul oscuro.

Ejemplo 5.

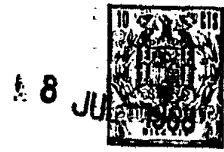
30.- En 35 gramos de agua destilada se disolvieron 3,7 gramos de

8 JUL 1960



bromo etilhexadecildimetilamónico, calentando todo y después de enfriar la solución en agua de hielo se echó en un frasco separable dotado con un embudo cuentagotas y un agitador. Se disolvieron por otra parte 1,9 gramos de una mezcla de meta-vanadato sódico y orto-vanadato sódico, en 25 gramos de agua destilada calentando todo, y después de enfriar suficientemente la solución se añadió lentamente, gota a gota, a la solución de bromo etilhexadecildimetilamónico a través del embudo cuentagotas. Después de agitar durante 20 minutos se recuperaron los precipitados formados de este modo mediante filtración por aspiración, lavándose en agua y secándose bajo presión reducida a 40°C hasta que se obtengan 3 gramos de un sólido blanco.

Se disolvieron en 8 gramos de alcohol tridecílico 2 gramos del sólido, mezclándose la solución obtenida de este modo con 30 gramos de una solución acuosa de goma arábiga al 15% y emulsificándose el sistema en un emulsificador homogeneizador para formar gotas de aceite con un diámetro de 0,5 - 4 micrones. Después de haber mezclado la dispersión con 30 gramos de una solución de gelatina al 15% y 150 gramos de agua tibia y ajustar el pH del sistema para aproximadamente 4,6 añadiendo un ácido tartárico al 10%, se formaron alrededor de las gotas de aceite unas microcápsulas con un diámetro de 10 - 15 micrones. Después del enfriamiento se mezcló el sistema que contenía las microcápsulas, con 1,5 gramos de una solución de formalina al 37%, y después de una hora se ajustó el pH de la misma a 9,5 con una solución acuosa de bicarbonato sódico al 10%, aumentando la temperatura del sistema gradualmente y durante una hora hasta 60°C. A continuación se calentó el sistema durante una hora a 75°C aplicándolo a un papel con un espesor aproximadamente de 7 micrones.



5.- Por otra parte, se mezclaron 10 gramos de ácido tánico y 15 gramos de ácido gálico con 50 gramos de un latex de resinas de copolímero de metacrilato-butadieno (contenido de sólidos: aproximadamente 47,5%), amasándose la mezcla durante 30 minutos en un molino de bolas y aplicándola a un papel con un espesor de aproximadamente 5 micrones.

10.- Al establecer contacto entre ambas capas y oprimiéndolas parcialmente por medio de un bolígrafo se obtuvo una imagen negra. Dicha imagen tenía una alta resistencia al agua y no se decoloraba al exponerla a una lámpara de xenona de 1.500 watios durante 20 horas. Además se obturieron de la imagen unas copias de diazo por un método copiador diazo.

Ejemplo 6.

15.- Se disolvieron en 8 gramos de alcohol 1-feniletílico 2,5 gramos del compuesto de organo-vanadio preparado según el ejemplo 5, y después de mezclarlos con 7 gramos de difenilo clorinado (con un punto de ebullición aproximado de 325°C), se encapsuló la solución resultante para formar microcápsulas que contenían aceite aplicándolas a un papel de un espesor de aproximadamente 6 micrones.

20.- Por otra parte, se amasaron durante 4 horas en un molino de bolas una mezcla de 6 gramos de ácido gálico, 10 gramos de óxido de zinc, 10 gramos de una emulsión acuosa (contenido de sólidos: 47% por peso) de acetato polivinílico y 20 gramos de agua destilada. El pH del líquido fué 4,3. Se aplicó el líquido a un papel con un espesor de aproximadamente 5,5 micrones.

25.- Se estableció contacto entre ambas capas oprimiéndolas parcialmente mediante una máquina eléctrica de escribir con objeto de producir una imagen negra clara con fondo blanco.

30.- Ejemplo 7.

8 JUL



Se añadieron a 100 gramos de agua destilada otros 100 gramos de una solución acuosa de cloruro hexadecildimetilbencílamónico aproximadamente 20% por peso. En 120 gramos de agua destilada se disolvieron 10 gramos de metavanadato sódico calentándolos, añadiendo gradualmente la solución a la otra solución arriba preparada y removiéndola hasta formarse inmediatamente unos precipitados. Después de remover el sistema durante 30 minutos se recuperaron los precipitados por filtración bajo aspiración, lavándose detenidamente en agua y secándolos bajo presión reducida a 45°C para obtener 20,4 gramos de una masa viscosa.

En 21 gramos de eter dietílico de glicol etilénico se disolvieron 3,0 gramos de la masa preparada de este modo, encapsulándose 10 gramos del aceite en la forma indicada en el ejemplo 5 y aplicandolos a un papel con un espesor de aproximadamente 7 micrones.

Por otra parte se añadieron 5 gramos de arcilla y 10 gramos de galato etílico a una mezcla de 12 gramos de una emulsión acuosa de acetato polivinílico (contenido de sólidos: 47% por peso) y 8 gramos de agua destilada, aplicandose la solución a un papel con un espesor de aproximadamente 4,5 micrones.

Se estableció un contacto entre ambas capas escribiéndose una muestra sobre los papeles con un bolígrafo para obtener una copia negra de la muestra.

Ejemplo 8.

Se aplicaron las microcápsulas que contienen una solución de 2 gramos del producto sólido según el ejemplo 7 en 8 gramos de eter monofenilico de glicol propilénico, a un papel con un espesor de aproximadamente 5 micrones. A la capa se aplicó una composición de revestimiento de una resina de poliacrilato con



con un espesor de aproximadamente 1 ó 2 micrones, aplicándose además a dicha capa una mezcla de 4 gramos de ácido gálico, 2 gramos de cajeocol y 15 gramos de una solución acuosa (contenido de sólidos: 40% por peso) de poliacrílato con un espesor de -

5.- aproximadamente 2 micrones.

Al oprimir parcialmente por medio de un lápiz registrador, la capa revestida, las partes prensadas se coloreaban de color negro claro.

Ejemplo 9.

- 10.- En un frasco separable dotado con un embudo cuentagotas y un agitador, se disolvieron totalmente 30 gramos de meta-vanadato sódico en 450 ml. de agua destilada calentando todo y enfriándose la solución resultante suficientemente por medio de agua de hielo. Al sistema en el frasco se añadieron muy lentamente gota a gota 180 gramos de hidróxido dimetilhexadécilbencilamonico (solución de metanol al 25%) por un embudo cuentagotas, formándose así unos precipitados blancos. Después de agitar el sistema durante una hora y aumentando la temperatura a 30°C se recuperaron los precipitados por filtración bajo aspiración,
- 15.- lavándose detenidamente con agua y secándose bajo presión reducida a 40°C para obtener 59% de un sólido viscoso blanco soluble en agua. El producto fué el mismo que el sólido preparado según el ejemplo 7.
- 20.-

Después de disolver 2,0 gramos del sólido obtenido de este modo en 6,0 gramos de glicerina y aplicar la solución preparada

25.- de esta forma a un papel que tiene una capa de pirogalol, se obtuvo una imagen de color azul oscuro.

Ejemplo 10.

- En un frasco separable dotado con un embudo cuentagotas y
- 30.- un agitador, se disolvieron 3 gramos de metavanadato amónico en



- 400 ml. de agua destilada calentando todo y enfriando a continuación la solución resultante suficientemente por medio de agua de hielo. Por otra parte, se disolvieron 10 gramos de cloruro dimetilhexadecilbencilamónico en 70 ml. de agua destilada,
- 5.- añadiéndose muy lentamente, gota a gota, la solución preparada de este modo a la otra solución acuosa de metavanadato amónico por el embudo cuentagotas. Después de agitar durante aproximadamente una hora, se aumentó la temperatura del sistema a 40°C para completar la reacción, separándose por medio de filtración
- 10.- bajo aspiración los precipitados formados de este modo, lavándose suficientemente en agua y secándolos bajo presión reducida a 45°C. para obtener 10 gramos de un producto sólido blanco amarillento. El compuesto fué idéntico al compuesto de organo-vanadio preparado según el ejemplo 9, en lo que se refiere al espectro de absorción infrarroja.
- 15.-

Se disolvió el producto sólido blanco en un disolvente mixto de 50% por peso de monoacetina, y 50% por peso de difenilo clorinado, y al establecer un contacto entre el papel revestido con 3,4-dihidroxibenzaldehído y la solución resultante, la capa se coloreó negra.

20.-

Ejemplo 11.

- En 62 ml. de agua destilada se disolvieron 5 gramos de una mezcla de ortovanadato sódico y metavanadato sódico calentándolos y después de enfriarla suficientemente por medio de agua de hielo,
- 25.- se introdujo la solución en un frasco separable dotado con un embudo cuentagotas y un agitador. Se añadió lentamente, gota a gota, una mezcla de 18,4 gramos de cloruro dimetilalquilbencilamónico (solución acuosa al 50%, grupos alquílicos: una mezcla de los grupos que tienen 12 - 14 átomos de carbono, denominación comercial de Nippon Pts and Oils Co.,: Nissan Cation F2-50) a la
- 30.-



8
JII
1968

solución ya preparada por el embudo cuentagotas removiéndola. Después de remover todo durante aproximadamente 15 minutos se aumentó la temperatura del sistema a 35°C, filtrándose los precipitados formados de este modo, lavándolos suficientemente en

5.- agua y secándolos bajo presión reducida para obtener 12 gramos de una masa viscosa blanca. En 8,0 gramos de eter monobencílico de glicol etilénico se disolvieron 20 gramos de la masa obtenida y al establecerse contacto entre un papel revestido con ácido - tánico y la solución, el papel se coloreó negro.

10.- Ejemplo 12.

En 280 gramos de agua destilada se disolvieron 19,4 gramos de metavanadato sódico calentándolos y enfriando la solución suficientemente por medio de agua de hielo. Por otra parte se disolvieron 35,3 gramos de cloruro dodecilbenciltrimetilamónico

15.- en 200 ml. de agua destilada a 50°C y después de enfriarlos por medio de agua de hielo, se introdujo la solución en un frasco separable dotado con un embudo cuentagotas y un agitador. Al añadir muy despacio, gota a gota la solución ya preparada al frasco por el embudo cuentagotas se formaron inmediatamente precipitados

20.- que se agregaron a una masa grande durante el agitación. A los 15 minutos se separó la masa por filtración, lavándose suficientemente en agua y secándose bajo presión reducida a 50° para facilitar 38,0 gramos de un producto sólido viscosa.

25.- En 8,0 gramos de eter bencílico se disolvieron 2,0 gramos del producto sólido obtenido de este modo, encapsulándose la solución igual que en el ejemplo 1 y luego aplicándola a un papel. Este papel se colocó encima de otro revestido con catecol 4-octílico de tal forma que se estableció contacto entre las capas revestidas oprimiéndolas escribiendo sobre ellas con la máquina de
30.- escribir, obteniéndose de este modo una imagen azul oscura sobre



fondo blanco. Dicha imagen tenía una buena resistencia al agua y firmeza a la luz y no se descoloreó al calentarla durante 6 horas a 105°C.

Ejemplo 13.

- 5.- Se dispersó una solución que constaba de 1,5 gramos de ester dodecílico de ácido gálico, 0,1 gramo de aceite rojo de Turquía y 10 gramos de alcohol decílico emulsificándola en una solución de 2,0 gramos de goma arábica en 20 gramos de agua destilada durante 4 minutos a 50°C por medio de un homogeneizador. El diámetro de las gotas de aceite en la emulsión fué de 1-4 micrones. Se mezcló la emulsión con una solución de 2,0 gramos de gelatina en 10 gramos de agua destilada, añadiéndose gradualmente a la emulsión resultante 100 gramos de agua tibia. Al reducir al pH del sistema a menos de 4,6 añadiendo 4 gramos de ácido acético al
- 10.- 10%, se formaron alrededor de las gotas de aceite unas microcápsulas que tenía un diámetro aproximado de 10 - 20 micrones. Se gelaron las microcápsulas enfriándolas y mezclándolas con 10 ml. de una solución de alumbre crómico al 10%. Después de remover durante aproximadamente 30 minutos se añadió una solución acuosa de
- 15.- carbonato sódico al 10% al sistema para ajustar el pH del mismo a 5 - 6, endureciéndose de este modo las microcápsulas. Se aplicó la composición de revestimiento que contenía las microcápsulas a un papel con un peso de 50 gramos/metro cuadrado y un espesor de 5 micrones. Por otra parte, se disolvieron 4,0 gramos del producto de reacción del metavanadato sódico y del cloruro dimetil-
- 20.- hexadecilbencilamónico preparado según el ejemplo 1, en 4,0 gramos de etanol, añadiéndose gota a gota la solución a 30 gramos de una dispersión emulsificada de resinas de poliacrilato (solución acuosa al 40%), removiendo todo vigorosamente para obtener una
- 25.- composición de revestimiento blanca que se aplicaba a un papel con
- 30.-



un espesor de 6 micrones.

Al establecer contacto entre las capas revestidas y opri-
miendo parcialmente por medio de un lápiz registrador las hojas,
se obtuvo una imagen clara de azul oscuro. La imagen tenía una
5.- alta resistencia al agua y firmeza a la luz.

Descrita suficientemente la naturaleza de la invención, se
hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle
que se introduzca en la misma, se considerará incluida dentro de
esta protección en tanto que no altere o modifique esencialmente
10.- su finalidad característica.

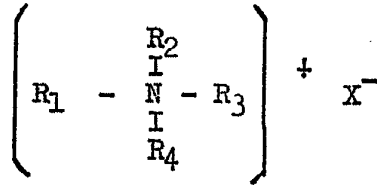
NOTA

Por último, se declaran de novedad y propia invención, las
siguientes

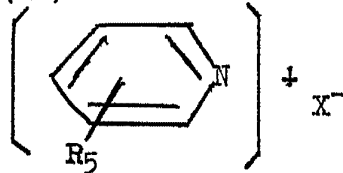
REIVINDICACIONES

- 15.- 1ª.- Perfeccionamientos en material grabador sensible a la
presión, caracterizados esencialmente porque comprende un soporte
revestido de una capa que contiene un compuesto de organo-vanadio
asi como otro soporte revestido de una capa que contiene un -
compuesto de hidroxí aromático capaz de reaccionar con el compues-
20.- to de organo-vanadio para formar un color, puestos en contacto
el uno con el otro, o de un soporte revestido de una o varias -
capas de los compuestos formadores de color, estando por lo menos
uno de dichos compuesto formadores de color en estado de solución
en un disolvente orgánico, encapsulado en microcápsulas que se -
25.- pueden romper por impactos de impresión, y siendo dicho compuesto
de organo-vanadio un compuesto que se prepara por la reacción de
un miembro seleccionado del grupo que consta de un compuesto de
nitrógeno representado por la fórmula general (I)

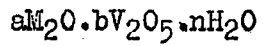
18 JUL



5.- en la que R₁ representa un miembro seleccionado del grupo que consta de un grupo de hidrocarburos que tiene 6-21 átomos de carbono y un derivado de los mismos y que puede tener por lo menos una cadena lateral o por lo menos una unión insaturada, mientras que R₂, R₃ y R₄, que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno y un grupo de hidrocarburos monovalentes, y X⁻ representa un anión, y de un compuesto que contiene nitrógeno y que está representado por la fórmula general (II)



15.- en la que R₅ representa un miembro seleccionado del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico que tiene 1-3 átomos de carbono, un grupo de metoxi y otro de etoxi, mientras que Y representa un miembro seleccionado de un grupo alquílico que tiene 1-12 átomos de carbono, un grupo bencílico, COOR₇ y -CH₂-NHCOR₇ (en donde R₇ representa un grupo alquílico que tiene 1-6 átomos de carbono), y X⁻ representa un anión, con un compuesto de vanadio inorgánico representado por la fórmula general (III)



25.- en la que M representa un miembro seleccionado del grupo que consta de un metal monovalente y amonio, mientras que a y b representan cada uno un entero, y n una de las cifras de 0 á 18, estando previsto que el soporte sea un papel.

28.- Pefecionamientos en material grabador sensible a la presión, de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho

30.-



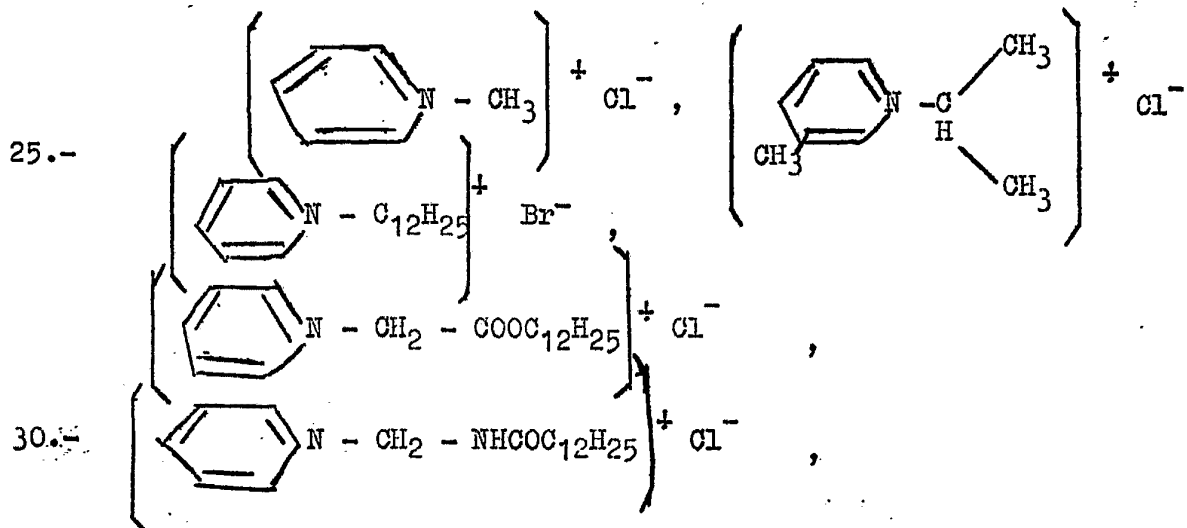
grupo de hidrocarburos representado por R es seleccionado de un grupo alquílico que tiene 6-21 átomos de carbono, un grupo fenílico, un grupo ciclohexílico, un grupo bencílico, un grupo p-tolílico, un grupo p-metoxifenílico, un grupo p-metoxibencílico,

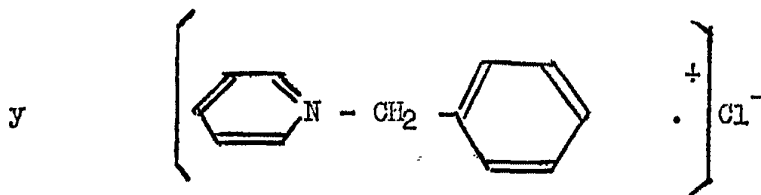
5.- un grupo dodecibencílico, un grupo p-clorobencílico, un grupo fenético, un grupo p-metilfenético, un grupo 3-fenilpropílico y un grupo 4-fenilbutílico.

3a.- Perfeccionamientos en material grabador sensible a la presión, de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho grupo de hidrocarburos monovalentes representado por R₂, R₃ y R₄ - indistintamente, se selecciona de un grupo alquílico que tiene 1-4 átomos de carbono, un grupo fenílico, un grupo bencílico, un grupo dodecibencílico y un grupo 2-hidroxietílico.

4a.- Perfeccionamientos en material grabador sensible a la presión, de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el grupo que forma dicho anión se selecciona de un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo hidroxílico y otro grupo de acetoxi.

5a.- Perfeccionamientos en material grabador sensible a la presión, de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho compuesto de nitrógeno representado por la fórmula general (II) se selecciona de





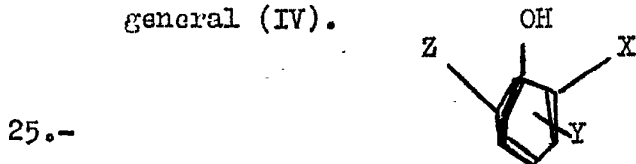
5.- 6ª.- Perfeccionamientos en material grabador sensible a la presión, de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho compuesto de vanadio inorgánico se selecciona del Na_3VO_4 , $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 16\text{-H}_2\text{O}$, NaVO_3 , $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaV}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 , KVO_3 , - y $\text{LiVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

10.- 7ª.- Perfeccionamientos en material grabador sensible a la presión, de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho compuesto de organo-vandio se ha preparado reaccionando el compuesto de nitrógeno y el compuesto de vanadio inorgánico en una fase acuosa.

15.- 8ª.- Perfeccionamientos en material grabador sensible a la presión, de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el pH del sistema de reacción acuosa se ajusta para aproximadamente 8 - 9.

9ª.- Perfeccionamientos en material grabador sensible a la presión, de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho compuesto de hidroxí aromático se selecciona de ácido m-di-gálico y ácido tánico.

20.- 10ª.- Perfeccionamientos en material grabador sensible a la presión, de acuerdo con la reivindicación, en donde dicho compuesto de hidroxí aromático está representado por la fórmula general (IV).



30.- en donde X representa un miembro seleccionado del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxílico, COOM (en donde M es un metal alcalino), y COOR_g (en donde R_g es un miembro seleccionado del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, amonio y un grupo de hidrocarburos monovalentes

8 JUL

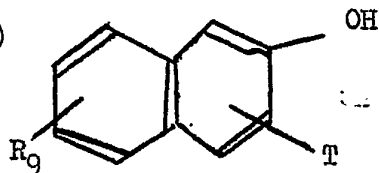


que tiene un - doce átomos de carbono, mientras que Y representa un miembro seleccionado del grupo que consta de 1 átomo de - hidrógeno, CHO, SO₃H, un átomo de halógeno, un grupo de nitrógeno y COORg (en donde Rg es igual que arriba), ymZ representa un

5.- miembro seleccionado del grupo que consta de un átomo de hidrógeno y un grupo hidroxílico.

11^a.- Perfeccionamientos en material grabador sensible a la presión, de acuerdo con la reivindicación, 1, en donde dicho compuesto de hidróxi aromático está representado por la fórmula general (V)

10.-



en donde T representa un miembro seleccionado del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxílico, y COOR₆ (en donde R₆ es igual que arriba), estando presentes los dos grupos en la

15.- posición 1 ó 3 del compuesto, mientras que R₉ representa un miembro seleccionado del grupo que consta de un átomo de hidrógeno y de SO₃H.

20.- 12^a.- Perfeccionamientos en material grabador sensible a la presión, de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho disolvente orgánico se selecciona de disolventes aromáticos, disolventes de éster, disolventes de amida, disolventes de poliol y de otra clase.

25.- 13^a.- Perfeccionamientos en material grabador sensible a la presión, de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho disolvente orgánico está representado por la formula general (VI).



en donde X representa un miembro seleccionado de un átomo de hidrógeno y un grupo hidroxílico, mientras que R₁₀ representa un -

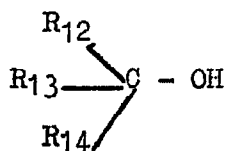
30.-

8 JUN



miembro seleccionado del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico que tiene 1-6 átomos de carbono y un grupo acetílico, y R₁₁ representa un miembro seleccionado del grupo que consta de un grupo fenílico, un grupo fenílico introducido en halógeno, un grupo bencílico, un grupo alquílico que tiene 1-6 átomos de carbono y un átomo de hidrógeno, siendo m 1-3.

14^a.- Perfeccionamientos en material grabador sensible a la presión, de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho disolvente orgánico está representado por



en donde R₁₂ representa un miembro seleccionado del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo fenílico, un grupo fenílico introducido en hidrógeno y CH₂OH, mientras que R₁₃ representa un miembro seleccionado del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo metílico y CH₂OH, R₁₄ representa un grupo alquílico que tiene 1-16 átomos de carbono y C₃H₇CH(OH)CH(C₂H₅), siendo dicho R₁₄ un grupo alquílico cuando R₁₂ y R₁₃ representan cada uno un átomo de hidrógeno.

15^a.- PERFECCIONAMIENTOS EN MATERIAL GRABADOR SENSIBLE A LA PRESION.

Madrid,

6 JUN 1953