



24

436. 897

Int. Cl.: B41M 5/16

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PERFECCIONAMIENTOS EN UN SISTEMA PRODUCTOR DE IMAGEN"  
a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en  
BASILEA (Suiza).

=.=

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a la producción  
de imagenes mediante el empleo de formadores de color.

5. Se conoce desde hace años el empleo de formadores  
de color en papel autocopiativo, especialmente en los sis-  
temas copiativos sensibles a la presión. Estos sistemas com-  
prenden láminas adyacentes de papel en donde por escritura  
a presión, por ejemplo mediante un boligrafo o máquina de  
escribir, se obtienen copias sobre las hojas inferiores  
sin necesidad de intercalar papel carbón, por lo general  
10. una solución del formador de color se contiene en microcáp-  
sulas con las que se recubre la cara de reverso de la hoja  
superior y la cara anterior de la hoja inferior o lámina  
receptora se reviste con una substancia co-reactiva. En  
los sistemas que comprenden más de dos láminas, las láminas



1975

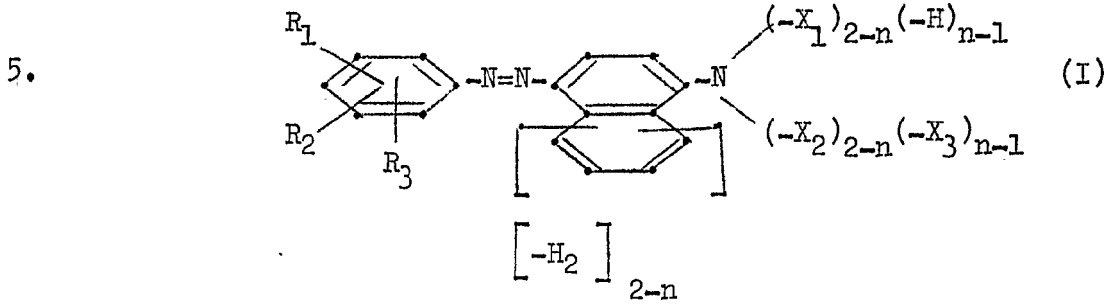
intermedias se revisten en cada cara con la substancia apropiada. Cuando se escribe o golpea con un tipo sobre la lámina superior se rompen las cápsulas por el impacto, el formador de color entra en contacto con la substancia co-reactiva y se produce una imagen coloreada que es copia del original.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- No es siempre necesario obtener copias de un original y, en ciertos casos, es aún indeseable. Se ha descubierto que en los casos en que se requiere solo un original utilizando formadores de color, no es necesario encapsular el formador de color. Por otra parte, en el presente invento, pueden utilizarse formadores de color que no sean incoloros de por sí, sino que sufran un cambio de color cuando entren en contacto con una substancia co-reactiva. En particular pueden utilizarse en el presente invento formadores de color azoicos que son normalmente de color amarillo, pero que sufren un cambio de color para destruir el amarillo y producir un color distinto cuando se protonizan. Estas substancias son con frecuencia objetables, en sistemas convencionales autocopiativos, debido a que el papel es de un color amarillo pálido.

- 25.
- Según el presente invento se proporciona un sistema productor de imagen que comprende un material de vehículo impregnado con una solución de un formador de color en un disolvente débilmente volátil de elevado punto de ebullición y una substancia desactivadora del formador de color, de preferencia una base orgánica líquida; y un substrato que tiene incorporado o que posee, por lo menos, una superficie que está revestida, por lo menos parcialmente,



con una substancia o sistema activador del formador de color y en donde el formador de color es un compuesto azo que tiene la fórmula general I



10. en la que

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan, cada uno, hidrógenom halógeno, alquilo, alcóxilo, arilóxilo, alcóxicarbonilo, dialquilaminocarbonilo, acilamino, acil(alquil)-

15.

amino,  $-SO_2-N \begin{matrix} Y_1 \\ Y_2 \end{matrix}$ , en donde  $Y_1$  e  $Y_2$  representan

cada uno alquilo o arilo, o en donde

$Y_1$  e  $Y_2$  juntos representan un grupo alquilénico;

$X_1$  es hidrógeno o un grupo alquilico,

$X_2$  es un grupo alquilico, cianoalquilico o

20.

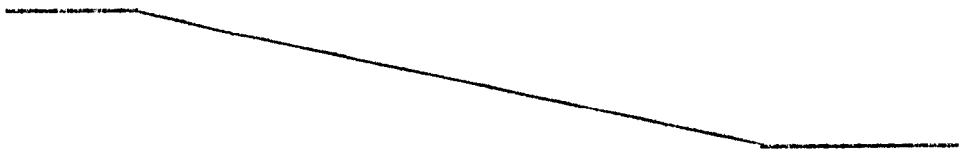
arilmetilénico o

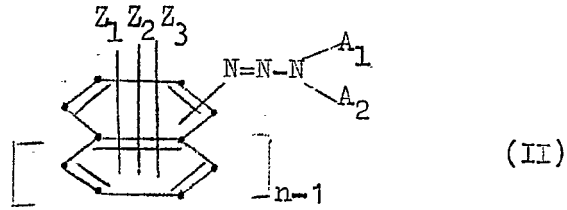
$X_1$  y  $X_2$  juntos representan un grupo alquilénico,

$X_3$  es un grupo alquilico o arilico y

$n$  es 1 o 2, de preferencia 1,

o de la fórmula general II:





5. en la que
- $Z_1$ ,  $Z_2$  y  $Z_3$  representan, cada uno, hidrógeno, alquilo alquilo sustituido, alcoxilo, halógeno, nitro, acilamino, aminoacilo o alcoxicarbonilo,
- $A_1$  y  $A_2$  representan, cada uno, alquilo o fenilo o
10.  $A_1$  y  $A_2$  junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados forman un sistema de anillo heterocíclico y
- $n$  es 1 o 2.

15. El invento proporciona también un procedimiento para producir una imagen coloreada sobre un sustrato por medio de un formador de color que comprende impregnar un material de vehículo con una solución de un formador de color en un disolvente débilmente volátil de elevado punto de ebullición y una sustancia desactivadora de formador de color; incorporar en el sustrato o revestir por lo menos parcialmente la superficie del sustrato, con una sustancia o sistema desactivador del formador de color y transferir el formador de color a áreas seleccionadas del sustrato preparado según uno de los métodos antes indicados para producir la imagen,
20. y en donde el formador de color es un compuesto azo de las fórmulas generales (I) o (II) antes indicadas.
- 25.

La sustancia activadora del formador de color será normalmente más ácida que el formador de color y



puede ser cualquiera de las substancias que se conocen para activar los formadores de color. Puede citarse, por ejemplo, atapulgita, bentonita, sílice, haloisita, caolín o cualquier arcilla ácida o acidificada, o un material

5. polimérico de reacción ácida como un polímero fenólico, un polímero de fenol-acetileno, una resina de ácido maléico-colofonia o un polímero parcial o totalmente hidrolizado de anhídrido maléico con estireno, etileno, éter vinil-metilico o carboxi-polimetileno. Cuando el
10. formador de color es un compuesto de triaceno de la fórmula general II, la substancia activadora del formador de color estará normalmente presente en combinación con un componente de acoplamiento azo.

15. El presente invento proporciona también una solución, en un disolvente débilmente volátil y elevado punto de ebullición que es, por lo menos, de 150°C, de un formador de color de la fórmula general I o II, antes indicadas, y una substancia desactivadora del formador de color y también un material de vehículo
20. impregnado con una solución de este tipo.

25. El material de vehículo que se impregna con la solución formadora de color puede ser un tejido tal como el utilizado, por ejemplo, en las cintas de máquina de escribir, un material de papel, eventualmente en forma de cinta, tal como papel de crepé, papel húmedo o seco, o una almohadilla de fieltro o tejido tal como las utilizadas con los sellos de caucho o de metal. Se prefiere absorber el formador de color en una cinta de tejido, para producir una cinta de máquina de escribir, o sobre una almo-



21

5. hadilla de fieltro o tejido o en una pluma con punta de fieltro. Luego se transfiere el formador de color sobre el substrato mediante la escritura a máquina con la cinta, por medio de un sello impregnado en la almohadilla o escribiendo con la pluma que tiene punta de fieltro. El material de vehículo puede impregnarse con el 5 al 200% de su peso en seco de la solución formadora de color, de preferencia del 5 al 100% .

10. El disolvente utilizado para disolver el formador de color puede ser cualquier disolvente débilmente volátil de elevado punto de ebullición el cual sea de, por lo menos 150°C, de preferencia, por lo menos, de 300°C. Los disolventes apropiados incluyen, por ejemplo, terfenilo parcialmente hidrogenado, parafina líquida, tricresil-fosfato, di-n-butil-ftalato, dioctil-ftalato; 15. triclorobenceno, nitrobenceno, tricloroetil-fosfato o aceites hidrocarbúricos acuoinsolubles, alquil-ftaloil-butil-glicolatos, tales como propil-, pentil-, hexil- o, de preferencia, butil-ftaloil-butil-glicolato; dietilenglicol, 20. trietilenglicol o polietilenglicoles con un peso molecular comprendido entre 200 y 600, por ejemplo 400, o sus mezclas.

25. La solución formadora de color puede contener hasta el 10% en peso del formador de color según sea la solubilidad en el disolvente elegido, pero normalmente se utiliza en cantidades comprendidas entre 0,1 y 4% en peso.

Las sustancias desactivadoras apropiadas son bases líquido orgánicas no volátiles tales como una amina o una alcanolamina, por ejemplo, trietanolamina y dietanolamina.

Las sustancias reactivadoras apropiadas son

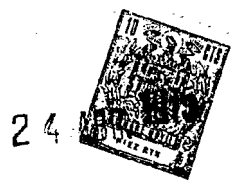


- ácidos orgánicos tales como el ácido maléico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido tricarbálico, ácido diglicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido pirofosfórico, ácido bencensulfónico, ácido naftalen-2-sulfónico, ácido 1-fenol-4-sulfónico, ácido polimaleico, co- y ter-polímeros de ácido maleico con etilacrilato y vinilacetato, ácido hidroxietan-difosfónico, ácido metilamino-N-N-di-metilen-fosfónico y las conocidas con las marcas Dequest 2000 y Dequest 2010. El ácido preferido es el ácido maleico.

- La cantidad de la sustancia desactivadora impregnada en el material de vehículo dese ser suficiente para impedir que el formador de color se activa cuando entra en contacto con un substrato que no contiene una sustancia reactiva. Si bien en ciertos casos puede utilizarse hasta el 40% de material desactivante, en base al peso del disolvente, normalmente es suficiente hasta el 10% para la mayoría de los substratos. La cantidad preferida se encuentra entre 0,4% y 6%, más preferentemente entre 0,4% y 2%, basado en el peso del disolvente.

- El substrato es, de preferencia, papel que se ha formado utilizando una cola neutra o alcalina y, por tanto, no reaccionará con el formador de color. El papel puede encolarse con sulfato de aluminio, cola de colofonia y aluminato sódico para producir un papel de encolado neutro o con un dímero ceténico para producir un papel de encolado alcalino. Ello contribuye a controlar la reacción del formador de color.



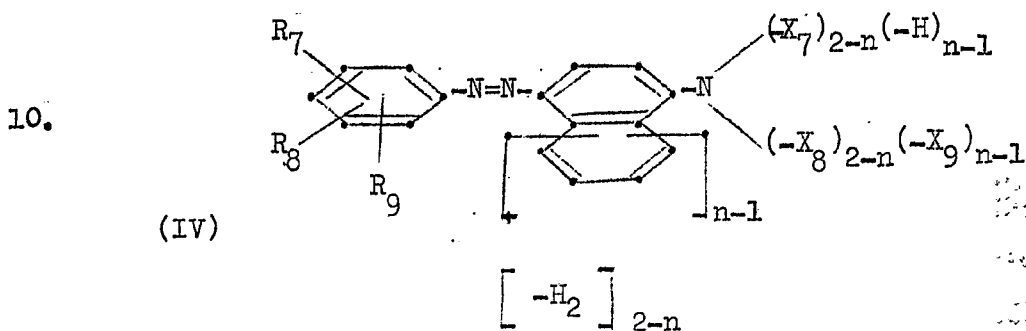


X<sub>4</sub> y X<sub>5</sub>, juntos, representan un grupo alquilénico con 4 ó 5 átomos de carbono,

X<sub>6</sub> es alquilo inferior o fenilo y

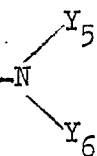
n es 1 o 2.

5. Revisten especial interés los compuestos azo de la fórmula IV:



15. en la que

R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> representan, cada uno, metilo, metoxilo, fenoxilo, diclorofenoxilo, metoxicarbonilo, dimetilaminocarbonilo, acetilamino, cloro,

20. acetil(metil)amino, SO<sub>2</sub>-N , en donde Y<sub>5</sub>

e Y<sub>6</sub> representan, cada uno, metilo, etilo o fenilo o en donde Y<sub>5</sub> e Y<sub>6</sub> juntos, representan un grupo pentilénico, siendo dos, a lo

25. sumo, de los radicales R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> hidrógeno,

X<sub>7</sub> es metilo o etilo,

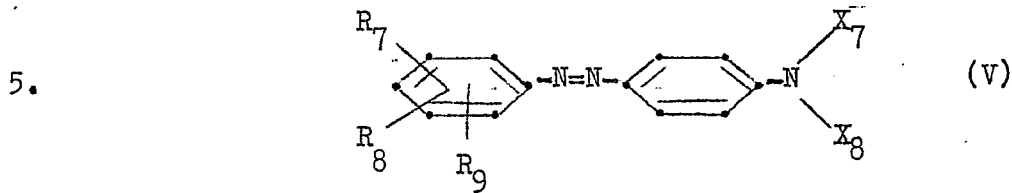
X<sub>8</sub> es metilo, 2-cianoetilo o bencilo,

X<sub>9</sub> es metilo o etilo y

24 APR 1946

n es 1 o 2.

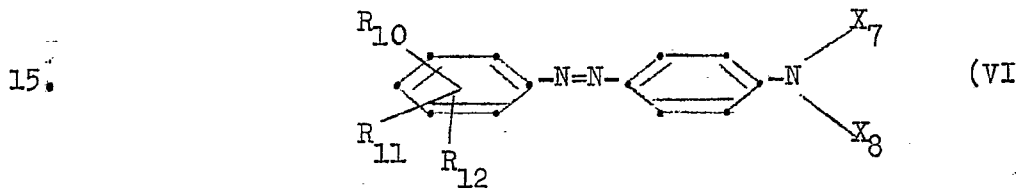
Se obtienen resultados ventajosos con los formadores de color de la fórmula V:



en la que

10. R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, X<sub>7</sub> y X<sub>8</sub> tienen el significado antes indicado,

y son muy apropiados los formadores de color de la fórmula VI



en donde

20. R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> representan, cada uno, metoxilo, metoxicarbonilo, cloro, dietilaminosulfonilo, acetilamino, siendo, a lo sumo, dos de los radicales R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> hidrógeno y X<sub>7</sub> y X<sub>8</sub> tienen el significado antes indicado.

25. Por alquilo inferior o alcoxilo inferior, en la definición de los radicales de los formadores de color se entiende radicales con 1 a 5 átomos de carbono,



especialmente 1 a 3, como metilo, etilo, propilo, bencilo o amilo.

5. Cuando uno o más de los radicales R contienen grupos acílicos, el radical acílico puede derivarse, por ejemplo, de un ácido monocarboxílico alifático con 1 a 4 átomos de carbono, como el ácido acético.

Quando uno o más de los radicales R es halógeno éste es, por ejemplo, yodo, bromo, pero de preferencia cloro.

10. Cuando  $Y_1$  e  $Y_2$  o  $Y_3$  e  $Y_4$  juntos representan un grupo alquilénico éstos forman, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico tal como piperidina o pirrolidina.

15. Los radicales arílicos, en cualquiera de las definiciones de los formadores de color, significan, especialmente, radicales de naftaleno, difenilo y, de preferencia, benceno.

20. Estos formadores de color pueden prepararse siguiendo métodos convencionales en el arte, por ejemplo diazoando una anilina substituida y acoplándola a una anilina N-substituida.

25. Ejemplos concretos de los compuestos de la fórmula general I que pueden utilizarse en el presente invento se exponen en la Tabla I, en donde  $\underline{n}$  en la fórmula I es 1 y en la Tabla II en donde  $\underline{n}$  de la fórmula I es 2.

---



Tabla I

No.	Substituyentes en la fórmula I						Máximo de absorción		Color de colorante protonado *
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	λ max base libre protonado	en nm		
1	-H	-H	4-CH <sub>3</sub> CONH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	411	550	violeta	
2	2-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	401	506	naranja	
3	-H	3-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	406	520	rojo	
4	-H	-H	4-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	404	528/542	rojo	
5	2-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	413	540	violeta	
6	-H	-H	4-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	404	556	violeta	
7	2-OCH <sub>3</sub>	-H	4-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	412	578	azul-grisaceo	
8	2-OCH <sub>3</sub>	-H	5-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	425	560	gris	
9	-H	3-Cl	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	416	510	naranja	
10	-H	-H	4-Cl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	415	519	naranja	
11	-H	3-Cl	4-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	413	510	naranja	
12	2-CH <sub>3</sub>	-H	4-Cl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	414	506	naranja	
13	2-CH <sub>3</sub>	-H	5-Cl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	418	506	naranja	

\* El color se refiere a la protonación en una solución de ácido acético al 95%



Tabla I (continuación)

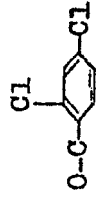
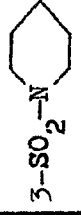
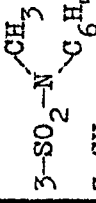
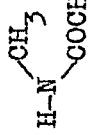
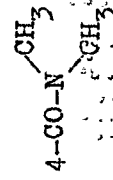
No.	Substituyentes en la fórmula I						Máximo de absorción		Color de colorante protonado
	X <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	λ max base libre protonado	en mm		
14	2-CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	5-Cl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	420	574	verdigriseo	
15	2-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-H	5-Cl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	430	518	naranja	
16		-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	418	518	naranja	
17	2-COOCH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	417	518	rojo cereza	
18	-H		4-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	420	514	naranja	
19	-H		4-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	419	517/535	naranja	
20	-H	3-CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	408	542	pardo	
21	-H	-H		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	418	520	naranja	
22	-H	-H		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	421	516	naranja	



Tabla I (continuación)

No.	Substituyentes en la fórmula I					Máximo de absorción		Color de colorante protonado
	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	λ max base libre	en nm protonado	
23	-H	-H	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{4-N} \\ \diagdown \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	405	556	violeta
24	-H	3-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	356	522/538	rojo
25	-H	-H	4-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	396	534	pardo
26	2-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	400	542	pardo
27	2-OCH <sub>3</sub>	-H	5-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	416	566	gris
28	-H	3-Cl	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	406	515/534	naranja
29	-H	-H	4-Cl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	404	523/541	naranja
30	-H	3-Cl	4-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	404	523/540	naranja



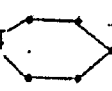
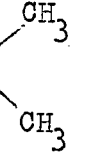
Tabla I

No.	Substituyentes en la fórmula I						Máximo de absorción		Color de colorante protonado
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	λ max base libre	en mm protonado		
31	-H	3-CH <sub>3</sub>	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	400	524/543	pardo-naranja	
32	2-COOCH <sub>3</sub>	-H	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	418	527/542	rojo	
33	2-CH <sub>3</sub>	3-Cl	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	413	500	naranja	
34	2-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-H	5-t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	416	526	naranja	
35	-H	-H	4-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	398	555	pardo	
36	2-OCH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	5-Cl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	412	574	pardo verdoso	
37	2-OCH <sub>3</sub>	-H	5-SO <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	427	522	violeta	

24 ABR



TABLA II

Nº	Substituyentes de la fórmula I				Máximo de absorción λ <sub>max</sub> en nm		Color de colorante protonado
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X <sub>3</sub>	base libre	protonado	
101	-H	3-SO <sub>2</sub> -N 	4-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			violeta
102	-N	3-SO <sub>2</sub> -N 	4-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			id.
103	2-CH <sub>3</sub>	-H	4-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	466	540	id.

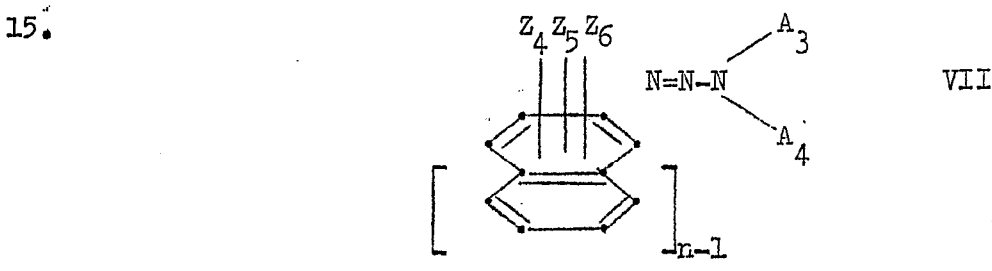
5. Cuando el formador de color tiene la fórmula general II, antes indicada, alquilo y alcoxilo, en las definiciones de Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> y A<sub>2</sub> representan, normalmente alquilo inferior o alcoxilo que, por norma, no contienen más de 4 átomos de carbono, por ejemplo n-butilo, n-butoxilo, n-propilo, isopropilo, etilo, etoxilo, metilo o metoxilo. Los substituyentes de alquilo en Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> o Z<sub>3</sub> son, por ejemplo, halógeno, hidroxilo o alcoxilo inferior.

10. El término "halógeno" puede representar yodo, pero es, de preferencia, bromo o cloro. El término acilamino significa, de preferencia, un radical de una amida de ácido alifático o aromático sulfónico o parti-



5. cularmente carboxílico, con lo que el nitrógeno de la amida puede substituirse por alquilo inferior. Se prefieren, especialmente, los radicales de una amida de ácido alcan-carboxílico, en donde el nitrógeno de la amida se substituye, opcionalmente, por metilo, tal como radicales de una amida de ácido fórmico, amida de ácido acético o amida de ácido propiónico o radicales de una amida de ácido bencen-carboxílico como amida de ácido benzoico.

10. Por norma, el término aminoacilo significa un grupo  $-CO-$  o  $-SO_2-$  amino-substituido. Por consiguiente el radical amínico puede derivarse de una amina primaria o secundaria alifática o heterocíclica. Las triacinas preferidas corresponden a la fórmula VII,



20. en la que

$Z_4$ ,  $Z_5$  y  $Z_6$  representan, cada uno, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, nitro  $-N(-X_1)-CO-X_2$  o

25.  $-G-N \begin{matrix} A' \\ -3 \\ A' \\ 4 \end{matrix}$ , ó  $COOX_3$ , representando



21

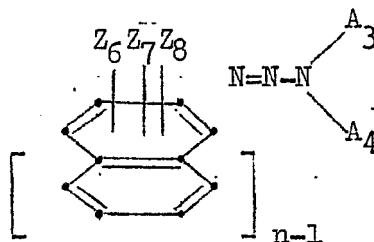
5.

$X_1$  y  $X_2$ , cada uno, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo,  $X_3$  representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, G es  $-CO-$  o  $-SO_2-$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A'_3$  y  $A'_4$  representan, cada uno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo o  $A_3$  y  $A_4$ , y  $A'_3$  y  $A'_4$  respectivamente, junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, forman un sistema de anillo heterocíclico con uno o dos anillos, conteniendo cada anillo de 5 a 7 miembros de anillo y n es 1 o 2.

10.

Revisten especial interés los triacenos de la fórmula VIII

15.



VIII

20.

en la que

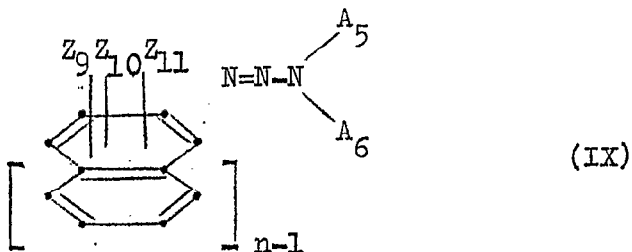
$Z_7$  y  $Z_8$  representan, cada uno, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno y  $Z_6$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  y n tienen el significado antes indicado.

25.

Se obtienen resultados ventajosos con los for\_ma-



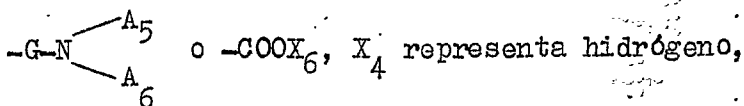
dores de color de la fórmula IX:



en la que

10.

$Z_9$  representa hidrógeno, alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, alcoxilo con 1 o 2 átomos de carbono, halógeno, nitro,  $-N(-X_4)-CO-X_5$



15.

alquilo con 1 o 2 átomos de carbono o fenilo,  $X_5$  representa alquilo con 1 o 2 átomos de carbono,  $X_6$  representa alquilo con 1 o 2 átomos de carbono o fenilo,

$Z_{10}$  y  $Z_{11}$  representan, cada uno, hidrógeno, alquilo con 1 o 2 átomos de carbono, alcoxilo con 1 o 2 átomos de carbono o halógeno,

$G$  representa  $-CO-$  o  $-SO_2-$ ;

20.

$A_5$ ,  $A_6$ ,  $A'_5$  y  $A'_6$  representan, cada uno, alquilo con 1 o 2 átomos de carbono o fenilo o bien  $A_5$  y  $A_6$  y  $A'_5$  y  $A'_6$  respectivamente, junto con los átomos de nitrógeno a los que están unidos, forman un sistema de anillo heterocíclico con

25.

uno o dos anillos constituido por carbono,

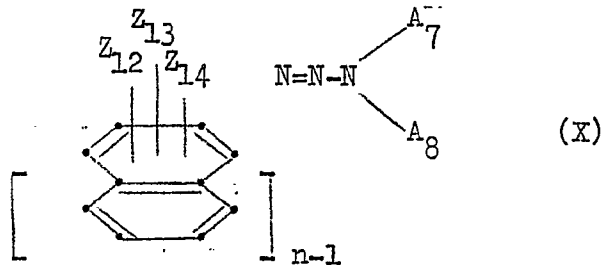


5.

nitrógeno y, a lo sumo un oxígeno, como miembros de anillo, conteniendo cada anillo de 5 a 7 miembros de anillo y conteniendo el sistema de anillo 10 miembros de anillo a lo sumo.

Los formadores de color muy apropiados son las triacinas de la fórmula X:

10.

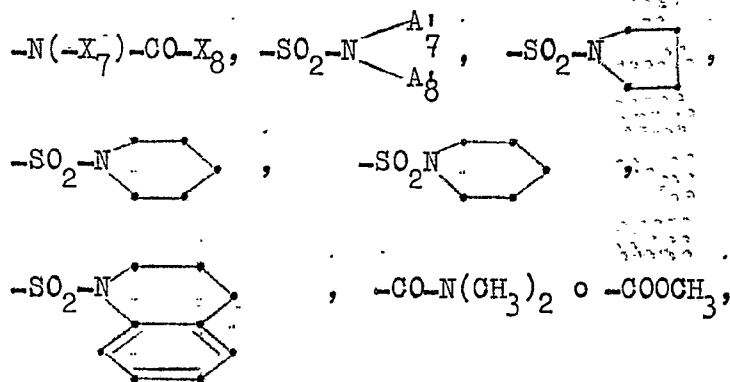


en la que

15.

$Z_{12}$  representa hidrógeno, metilo, metoxilo, cloro, nitro,

20.



25.

$Z_{13}$  es hidrógeno, metilo, metoxilo o cloro.  
 $Z_{14}$  es hidrógeno o metoxilo,  
 $A_{7}$  es metilo, etilo o fenilo,  
 $A_{8}$  es metilo, etilo o hidrógeno,



A<sub>7</sub> es metilo, etilo o fenil **2,4 ABR. 1975**

A<sub>8</sub> es metilo o etilo o A<sub>7</sub> y A<sub>8</sub>, junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, representan



X<sub>7</sub> es hidrógeno o metilo,

X<sub>8</sub> es metilo o fenilo y

n es 1 o 2.

10. Estos formadores de color son, tal cual, bien conocidos o pueden prepararse siguiendo métodos conocidos en el arte. Un método general puede describirse, por ejemplo, como sigue:

15. Se disuelve la amina aromática primaria en ácido clorhídrico y agua, luego se enfría la solución a 0°C con hielo. Se adiciona nitrito sódico por debajo de la superficie a una velocidad tal que se encuentre siempre presente un ligero exceso de ácido nitroso.

20. Una vez completada la diazotización se adiciona la mezcla reaccional a una solución o suspensión de la amina secundaria y dicarbonato sódico en agua a 10°C. Se agita la mezcla reaccional y se deja que alcance la temperatura del ambiente. Se prosigue la agitación

25. hasta que no se detecta compuesto de diazonio. Se interrumpe la solución del producto y se separa por filtración o se extrae en un disolvente orgánico, se lava con se seca en vacio a una temperatura inferior a 50°C.

Los formadores de color tal cual son incoloros



y pueden formar imagenes coloreadas cuando entran en contacto con una substancia típica de acoplamiento azoica y un substrato activo ácido, o sea una substancia de acoplamiento de electrones sólida.

5.

Los formadores de color apropiados de la fórmula II, son por ejemplo

Tabla III

10.

Nº	símbolos en la fórmula (II)						
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	n	Posición -N=N....	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
6.1	3-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	I	I	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
6.2						-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6.3							
6.4							
6.5							
6.6							
6.7	3-SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>					-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>

15.

20.

25.



5.

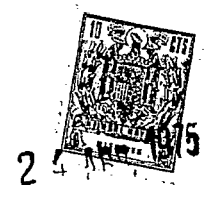
10.

15.

20.

25.

Nº	símbolos en la fórmula .(II)						
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	n	Posición -N=N....	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
6.8	3-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	I	I		
6.9							
6.10							
6.11	3-SO <sub>2</sub> -N					-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
6.12							
6.13							
6.14							
6.15							
6.16	3-SO <sub>2</sub> -N					-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
6.17							



Nº	símbolos en la fórmula (II)						
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	n	Posición -N=N.....	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
5.	6.18	3-SO <sub>2</sub> -N	4-CH <sub>3</sub>	H	I	I	
	6.19						
10.	6.20						
	6.21	3-SO <sub>2</sub> -N					-CH <sub>3</sub>   -CH <sub>3</sub>
15.	6.22						
	6.23						
20.	6.24						
	6.25						
25.	6.26	3-SO <sub>2</sub> -NH- -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>					



Nº	símbolos en la fórmula (II)					A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	n	posi- ción -N=N...			
5.	6.27	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\  \diagup \\  3\text{-SO}_2\text{-N} \\  \diagdown \\  \text{C}_2\text{H}_5  \end{array}  $	4-CH <sub>3</sub>	H	I	I	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
	6.28							
10.	6.29							
	6.30							
15.	6.31							
	6.32	$  \begin{array}{c}  \text{C}_2\text{H}_5 \\  \diagup \\  3\text{-SO}_2\text{-N} \\  \diagdown \\  \text{C}_2\text{H}_5  \end{array}  $						
20.	6.33	$  \begin{array}{c}  \text{N} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{SO}_2 \quad \text{SO}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{C}_6\text{H}_4  \end{array}  $					-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
	6.34						-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
25.	6.35							

24 Nov 1975



Nº	símbolos en la fórmula (II)						
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	n	posi- ción -N=N...	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
5.	6.36						
	6.37						
10.	6.38		H				
	6.39	4-NH-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-OCH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>			
	6.40		H	H			
15.	6.41	2-COOCR <sub>3</sub>					
	6.42	4-NO <sub>2</sub>	H	H	I	I	
20.	6.43	4-Cl	2-CH <sub>3</sub>				
	6.44	5-OCH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>				
	6.45	4-OCH <sub>3</sub>					
	6.46			5-Cl			
25.	6.47	4-SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	H	H			



24

Nº	símbolos en la fórmula (II)						
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	n	posi- ción -N=N...	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
5.	6.48	4-SO <sub>2</sub> -N					
	6.49	2-SO <sub>2</sub> N					
10.	6.50	3-SO <sub>2</sub> -N					
	6.51	5-SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2-OCH <sub>3</sub>				
15.	6.52						
	6.53	4-Cl	2-CH <sub>3</sub>			-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	6.54	4-OCH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>				
	6.55	5-OCH <sub>3</sub>					
20.	6.56	5-Cl	2-Cl				
			2-CH <sub>3</sub>				
25.	6.58	4-SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H			-CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	
	6.59	4-SO <sub>2</sub> -N					



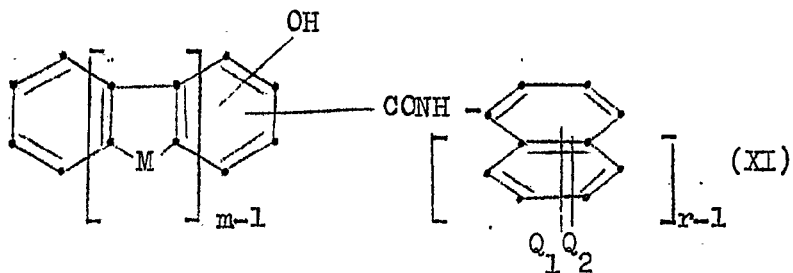
Nº	símbolos en la fórmula (II)						
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	n	posi- ción -N=N...	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
5.	6.60	5-SO <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>					-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	6.61	-H			2		
	6.62	5-SO <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>					
10.	6.63	4-SO <sub>2</sub> -N					
	6.64	6-SO <sub>2</sub> -N					
15.	6.65	5-SO <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>					
	6.66	5-SO <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>				-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>

20.

Quando se utiliza en calidad de formador de color un compuesto de triaceno de la fórmula II el componente de acoplamiento azo es, de preferencia, un naftaleno, benceno, pirazolona o quinolina o, más particularmente, un naftol o una naftilamina.

25.

Entre el naftol revisten especial interés los que tienen la fórmula



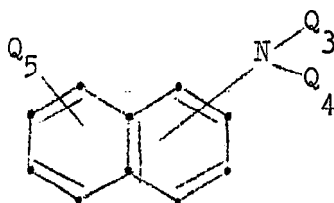
5. en la que

M es -NH-, -S-, o -O-,

Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> representan, cada uno, hidrógeno, nitro, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono,

10. m y r son cada uno 1 o 2.

Las naftilaminas que son muy valiosas corresponden a la fórmula



15.

en la que

Q<sub>3</sub> y Q<sub>4</sub> representan, cada uno, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, bencilo o fenilo o

20.

Q<sub>3</sub> y Q<sub>4</sub> y el átomo de nitrógeno al que están enlazados entre si forman un sistema de anillo heterocíclico con uno o dos anillos constituidos por carbono, nitrógeno y, a lo sumo, un oxígeno, como miembros de anillo, conteniendo cada anillo de 5 a 7 miembros de anillo y

25.

24 ABR. 1975



conteniendo el sistema de anillo 10 miembros de anillo a lo sumo y

Q<sub>5</sub> es hidrógeno o un grupo de ácido sulfónico.

Todos los acopladores azo apropiados para

5. utilizarse en el presente invento son los acopladores bien conocidos para obtener colorantes azo y son, por tanto, conocidos como tales y se preparan siguiendo métodos bien conocidos.

En calidad de componentes de acoplamiento

10. son muy apropiados, por ejemplo, los naftoles de la fórmula XI siguientes:

TABLA IV

15. N <sup>o</sup>	símbolos de la fórmula (XI)							
	posición de -OH	posición de -CONH-	m	M	r	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	
20.	8.1	2	3	1	-	1	H	H
	8.2	2	3	1	-	1	4-Cl	H
	8.3	2	3	1	-	1	4-Cl	2-CH <sub>3</sub>
	8.4	2	3	1	-	1	H	2-OCH <sub>3</sub>
	8.5	2	3	1	-	1	H	2-CH <sub>3</sub>
25.	8.6	2	3	1	-	1	3-NO <sub>2</sub>	H
	8.7	2	3	1	-	1	5-OCH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>
	8.8	2	3	1	-	1	4-OCH <sub>3</sub>	H
	8.9	2	3	1	-	1	4-OCH <sub>3</sub>	3-Cl

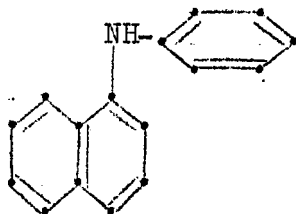
24 1977 19



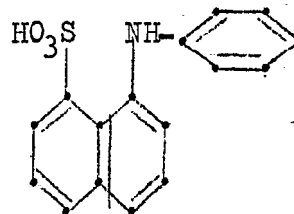
Nº	símbolos de la fórmula (XI)							
	posi- ción de -OH	posi- ción de -CONH	m	M	r	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	
5.								
8.10	2	3	1	-	1	5-1	2-CH <sub>3</sub>	
8.11	2	3	1	-	1	4-CH <sub>3</sub>	H	
8.12	3	4	2	NH	1	4-Cl	H	
8.13	2	3	2	O	1	5-OCH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>	
10.	8.14	2	3	1	-	2	H	H

Las naftilaminas de la fórmula XII son, por ejemplo:

15.



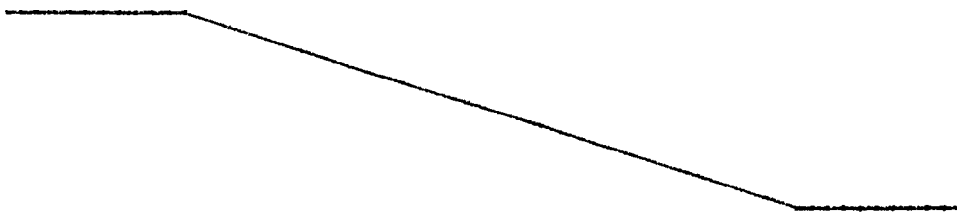
(9.1)

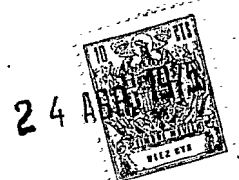


(9.2)

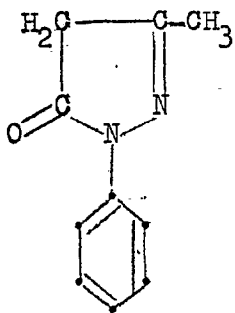
20.

Otros acopladores azo apropiados corresponden a las fórmulas siguientes:

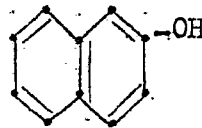




5.

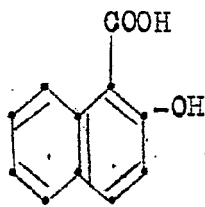


(10.1)

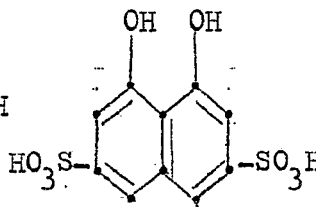


(10.2)

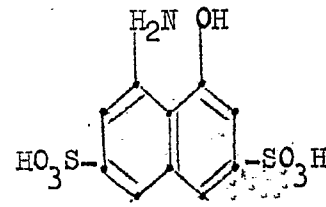
10.



(10.3)

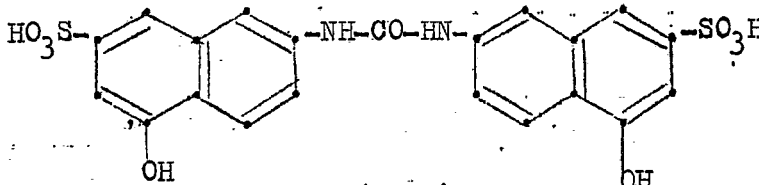


(10.4)



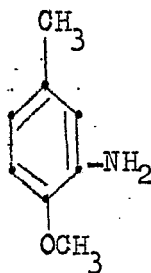
(10.5)

15.

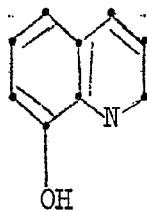


(10.6)

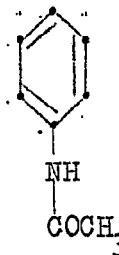
20.



(10.7)



(10.8)



(10.9)

25.



5. Con estos formadores de color puede obtenerse una gran variedad de colores que van del naranja al violeta. Las mezclas de estos formadores de color son apropiadas para obtener tonos neutros como es el gris. Una ventaja especial de las triacinas es la solidez a la luz de los colores que producen.

10. Cuando se desea, los formadores de color que contienen un grupo azo de las fórmulas I o II antes definidas, pueden utilizarse en combinaciones con otros formadores de color conocidos, tales como lactona de violeta cristal (CVL) o azul de benzoil-leuco-metileno (BLMB) para modificar el color de la imagen producida. Además, el formador de color puede combinarse con un colorante que sea soluble en el disolvente utilizado para producir diferentes efectos de color.

15. El invento se ilustrará por medio de los ejemplos siguientes en donde los porcentajes se expresan en peso.

EJEMPLO 1

20. Se revistió un papel encolado alcalino con arcilla silton, imprimiéndose una muestra de éste con ácido maleico y otra muestra se utilizó como testigo.

25. Se impregnó una almohadilla de sellos de caucho con soluciones formadoras de color conteniendo 0,4% del formador de color nº 32 de la Tabla 1 en dietilenglicol conteniendo varias concentraciones de trietanolamina (0,4%, 0,8%, 1,2%, 1,6% y 2,0%) y luego se transfirieron al papel por medio de un sello de caucho.

Cuando se procedió al estampado sobre el testigo



24 ABR. 1976

no se observó reacción con ninguna de las soluciones de formador de color. Cuando la estampación se llevó a cabo sobre el papel revestido con ácido maleico se produjo una reacción instantánea, lo que dió un color rojo.

5.

EJEMPLO 2

Se repitió el ejemplo 1 a excepción de que se substituyó el formador de color por otros que se indican en la Tabla I. Los formadores de color utilizados y los colores resultantes cuando se procedió a la estampación sobre papel impreso con ácido maleico se exponen en la Tabla siguiente:

10.

15.

20.

25.

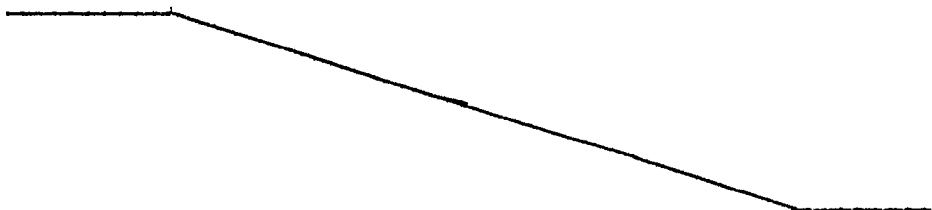
Nº del formador de color de la Tabla I	Color de la imagen obtenida
1	lila
3	rojo
5	violeta
6	rojo violáceo
7	azul
10	rojo
14	violeta azulado
15	rojo cereza
17	rojo cereza
18	rojo brillante
21	rojo claro
22	rojo claro
23	rojo claro



Nº del formador de color de la Tabla I	Color de la imagen obtenida
5. 28	naranja
29	naranja rojizo
32	violeta
33	amarillo ocre
34	pardo
7 + 18 a partes iguales	gris violáceo
10. 2 partes de 7 + 1 parte de 18	azul violáceo
17 + CVL a partes iguales	violeta
17 + BLMB a partes iguales	rojo virando a violeta
15. 17 + 18 + CVL + BLMB a partes iguales	violeta

EJEMPLO 3

20. Se repitió el ejemplo 1, a excepción de que los formadores de color fueron los expuestos en la Tabla III anterior. El substrato se revistió por una cara con arcilla de atapulgita mezclada con 2,5% de un acoplador olegido de la Tabla IV anterior, y luego se imprimió con ácido maleico. Los compuestos utilizados y los colores resultantes se exponen en la tabla siguiente:



24 ABR. 1947

Formador de color	Acoplador nº	Color de la imagen sobre atapulgita
6.1	8,7	naranja-rojizo
6.2	"	"
5. 6.3	"	"
6.4	"	"
6.5	"	"
6.6	"	"
6.7	"	"
10. 6.8	"	"
6.9	"	"
6.10	"	"
6.11	"	"
6.12	"	"
15. 6.13	"	"
6.14	"	"
6.15	"	"
6.16	"	"
6.17	"	"
20. 6.18	"	"
6.19	"	"
6.20	"	"
6.23	"	"
6.27	"	"
25. 6.28	"	"
6.29	"	"
6.30	"	"
6.31	"	"

	Formador de color	Acoplador	Color de la imagen sobre atapulgita
	6.32	9.1	violeta
5.	"	10.2	rojo amarillento
	"	10.7	rojo azulado.
	"	9.2	rojo
	"	8.1	rojo
	"	8.7	rojo amarillento
10.	"	8.5	rojo amarillento
	"	8.8.	rojo
	"	8.10	"
	6.40	8.1	"
	"	8.2	"
15.	"	8.3	"
	"	8.4	"
	"	8.5	"
	"	8.6	"
	"	8.7	"
20.	"	8.8.	"
	"	8.9	"
	"	8.10	"
	"	8.11	"
	"	8.14	"
25.	"	10.6	"
	6.43	10.2	naranja
	"	10.7	"
	6.44	10.2	rojo
	"	10.7	"



24 ABR. 1975

EJEMPLO 4

Se repitió el ejemplo 3 a excepción de que se utilizaron los formadores de color y componentes de acoplamiento siguientes:

5.	Formador de color		Acoplador		Color de la imagen
	Nº	%	Nº	%	
	6.66	3	8.11 10.1	2,25 0,25	rojo
10.	6.66	3	8.11	1,8 0,6	naranja
	6.66	3	10.1	2,5	amarillo
	6.66	3	10.9	2,5	amarillo
15.	6.65	1.5	8.11	2,5	azul azul violáceo
	6.65	1.5	8.11	1,8	azul grisáceo
	CVL	1.5	10.9	0,6	
20.	6.65	1.5	10.1	2,5	azul verdoso
	CVL	1.5			
	6.65	1.5	10.9	2,5	azul verdoso
	CVL	1.5			

25.

EJEMPLO 5

Se repitió el ejemplo 1, a excepción de que



se utilizó arcilla de atapulgita y se incorporó a la masa del papel hasta el 10% de ceniza. Se obtuvieron resultados similares.

EJEMPLO 6

5. Se repitió el ejemplo 2, excepto que se utilizó arcilla de atapulgita y se incorporó en la masa del papel hasta el 10% de ceniza. Se obtuvieron resultados similares.

EJEMPLO 7

10. Se repitió el ejemplo 1, excepto que el disolvente utilizado fue butil-ftaloil-butil-glicolato en lugar de dietilenglicol. Se obtuvieron resultados similares.

EJEMPLO 8

15. Se repitió el ejemplo 1, excepto que el disolvente utilizado fue un terfenilo parcialmente halogenado. Se obtuvieron resultados similares.

EJEMPLO 9

Se revistió papel común sin relleno con una composición constituida por:

20. 8,0 partes de ácido málcico  
0,64 partes de carboximetilcelulosa sódica de baja viscosidad  
0,13 partes de condensado de melamina-formaldehído metilolado

25. 2,0 partes de glicerina  
11,36 partes de agua

Luego se estampó este papel con una tinta constituida por:

- 0,8 partes del formador de color nº 32 de la Tabla 1



6,0 partes de dietanolamina  
93,2 partes de dietilenglicol

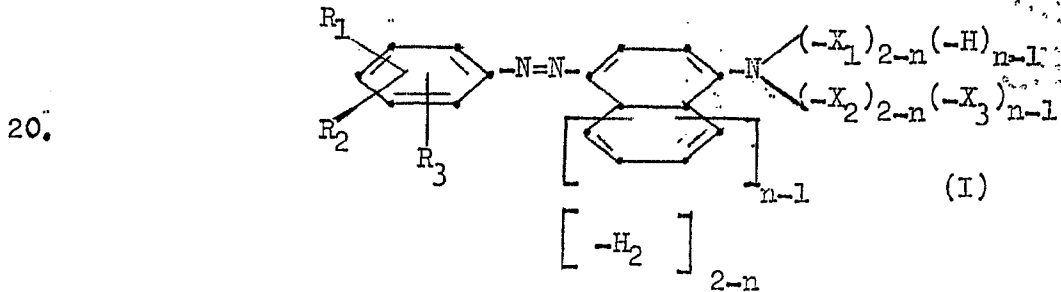
Se obtuvo un fuerte color rojo instantáneo.

= .. =

N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente británica nº 18200/74 del 25 de Abril de 1974.

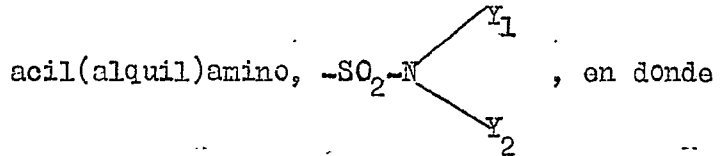
10. 1. Perfeccionamientos en un sistema productor de imagen, caracterizados porque comprende un material de vehículo de tejido, papel, una almohadilla de fieltro o tejido impregnada con una solución formadora de color, constituido por un disolvente orgánico de elevado punto de ebullición poco volátil en el que está disuelto un formador de color y una substancia desactivadora del formador de color  
15. cuyo formador de color es un compuesto azo que tiene la fórmula general I:



25. en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan, cada uno, hidrógeno, haló-



geno, alquilo, alcoxilo, ariloxilo, alcoxycarbonilo, dialquilaminocarbonilo, acilamino,



$Y_1$  o  $Y_2$  representan, cada uno alquilo o arilo, en donde  $Y_1$  e  $Y_2$  juntos, representan un grupo alquilénico;

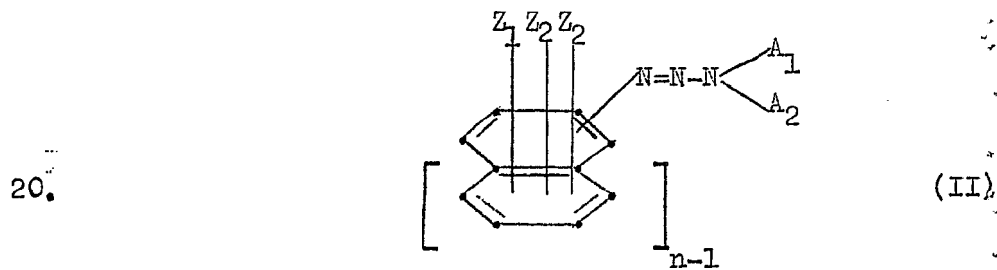
10.  $X_1$  es hidrógeno o un grupo alquílico,  
 $X_2$  es un grupo alquílico, cianoalquílico o arilmotilénico o

$X_1$  y  $X_2$  juntos representan un grupo alquilénico,

$X_3$  es un grupo alquílico o arílico y

$n$  es 1 o 2, da preferencia 1,

15. y opcionalmente de la fórmula general II:



en la que

25.  $Z_1$ ,  $Z_2$  y  $Z_3$  representan, cada uno, hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxilo, halógeno, nitro, acilamino, aminoacilo o alcoxycarbonilo,

$A_1$  y  $A_2$  representan, cada uno, alquilo o fenilo o

$A_1$  y  $A_2$  junto con el átomo de nitrógeno al que



estón enlazados forman un sistema de anillo heterocíclico y

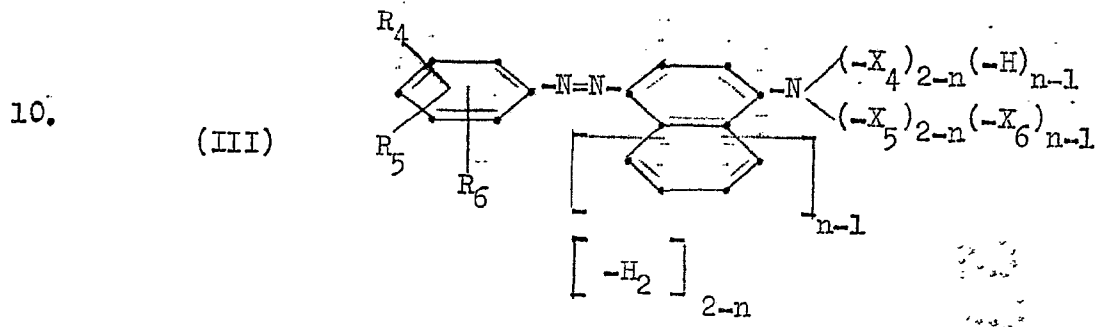
n es 1 o 2,

5. y un substrato que tiene incorporado o posee, por lo menos, una superficie que está revestida por lo menos parcialmente con una sustancia o sistema activador, del formador del color y una sustancia reactivadora que contrarresta la sustancia desactivadora.
10. 2. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente tiene un punto de ebullición de, por lo menos, 150°C.
15. 3. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque las soluciones formadoras de color contienen el 10% en peso, a lo sumo, de formador de color.
4. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque la sustancia desactivadora es una base líquida orgánica.
20. 5. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque la base es trietanolamina o dietanolamina.
6. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque el disolvente contiene el 40%, a lo sumo, de sustancia desactivadora.
25. 7. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 6, caracterizados porque preferentemente



el disolvente contiene de 0,4 a 6% en peso de substancia desactivadora.

8. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque selectivamente el formador de color de la fórmula general (I) presenta la estructura (III):



en la que

15. R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> representan, cada uno, alquilo inferior, alcoxilo inferior, halogenfenoxilo, alcoxycarbonilo inferior, dialquilaminocarbonilo inferior, acetilamino, halógeno, acetyl(alquilo inferior)-

20. amino,  $-SO_2-N \begin{matrix} Y_3 \\ Y_4 \end{matrix}$ , en donde Y<sub>3</sub> e Y<sub>4</sub> re-

presentan cada uno, alquilo inferior o fenilo, o en donde Y<sub>3</sub> e Y<sub>4</sub> representan, juntos, un grupo alquilénico con 4 ó 5 átomos de carbono y siendo, a lo sumo dos de los radicales R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> hidrógeno,

25. X<sub>4</sub> es hidrógeno o alquilo inferior,



$X_5$  es alquilo inferior, ciano-alquilo inferior o bencilo, o

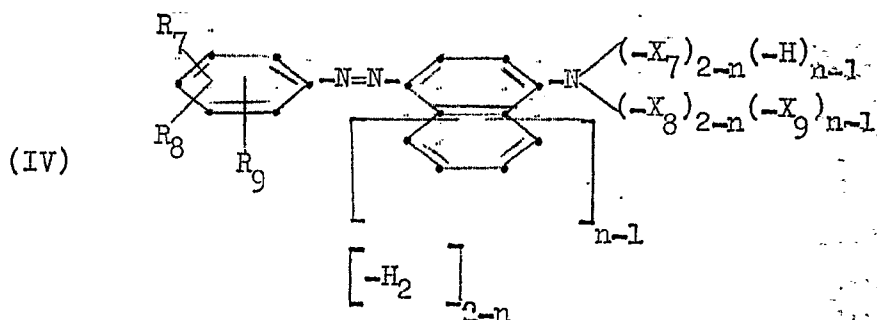
$X_4$  y  $X_5$  representan, juntos, un grupo alquilénico con 4 ó 5 átomos de carbono,

5.

$X_6$  es alquilo inferior o fenilo y  $n$  es 1 o 2.

9. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizados porque más selectivamente el formador de color presenta la estructura IV:

10.



15.

en la que

$R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$  representan, cada uno, metilo, metoxilo, fenoxilo, diclorofenoxilo, metoxicarbonilo, dimetilaminocarbonilo, acetilamino, cloro,

20.

acetil(metil)amino,  $SO_2-N$   $\begin{matrix} / Y_5 \\ \backslash Y_6 \end{matrix}$ , en donde

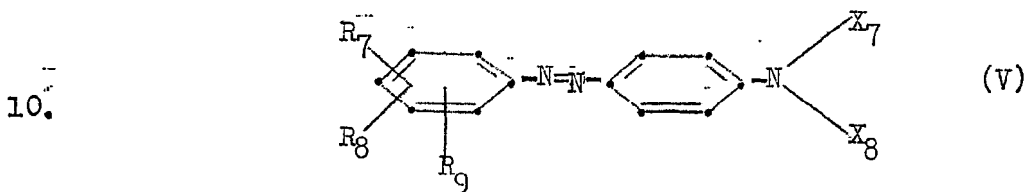
$Y_5$  e  $Y_6$  representan, cada uno, metilo, etilo o fenilo o en donde  $Y_5$  o  $Y_6$  representan, juntos, un grupo pentilénico, siendo a lo sumo dos de los radicales  $R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$  hidrógeno,

25.



- X<sub>7</sub> es metilo o etilo,
- X<sub>8</sub> es metilo, 2-cianoctilo o bencilo,
- X<sub>9</sub> es metilo o etilo y
- n es 1 o 2.

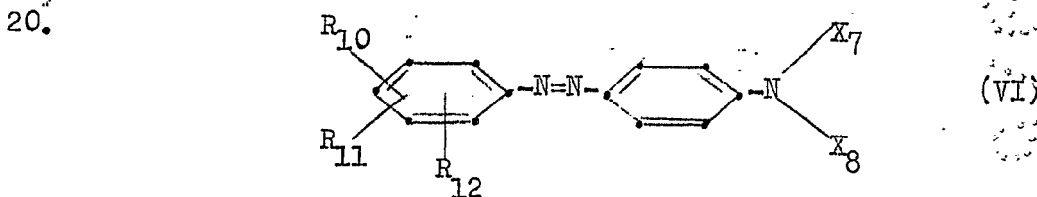
5. 10. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizados porque particularmente el formador de color presenta la estructura (V):



on la que

15. R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, X<sub>7</sub> y X<sub>8</sub> tienen el significado expuesto en la reivindicación 9.

11. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 10, caracterizados porque también particularmente el formador de color presenta la estructura VI:



on la que

25. R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> representan, cada uno, metoxilo, metoxicarbonilo, cloro, dietilaminosulfonilo o acetilamino, siendo hidrógeno, a lo sumo dos de los radicales de R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> y

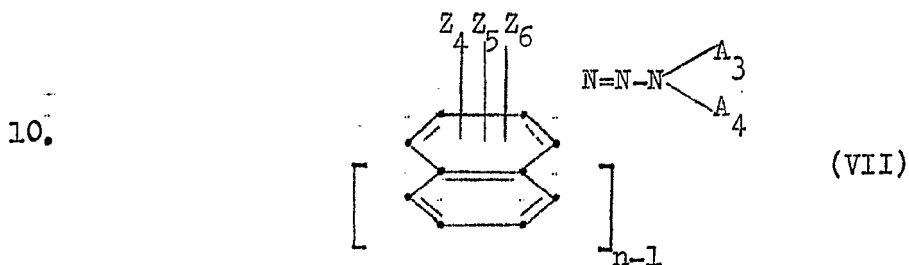
*Handwritten signature or mark.*

24 ABR



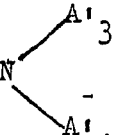
$X_7$  y  $X_8$  tienen el significado expuesto en la reivindicación 9.

12. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque también selectivamente el formador de color de fórmula general (II) presenta la estructura VII:



en la que

15.  $Z_4$ ,  $Z_5$  y  $Z_6$  representan, cada uno, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno,

20. nitro,  $-N(-X_1)-CO-X_2$  o  $-G-N$  , o  $COOX_3$

$X_1$  y  $X_2$  representan, cada uno, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo,

$X_3$  representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono  
 $G$  es  $-CO-$  o  $-CO_2-$ ,

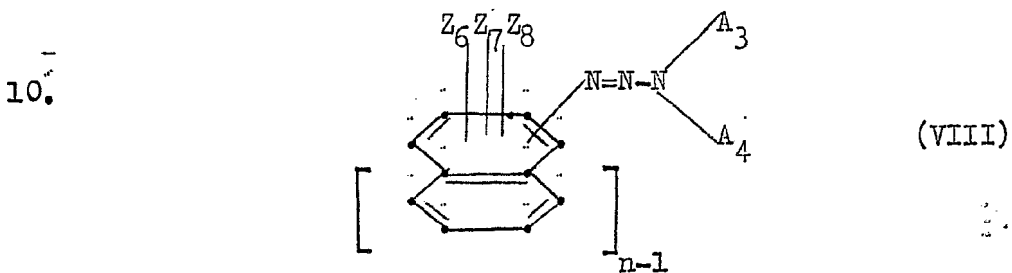
25.  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A'_3$  y  $A'_4$  representan, cada uno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo o

$A_3$  y  $A_4$ , y  $A'_3$  y  $A'_4$  respectivamente junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados

24 ABR. 1954

forman un sistema de anillo heterocíclico con uno o dos anillos, conteniendo cada anillo de 5 a 7 miembros de anillo y n es 1 o 2.

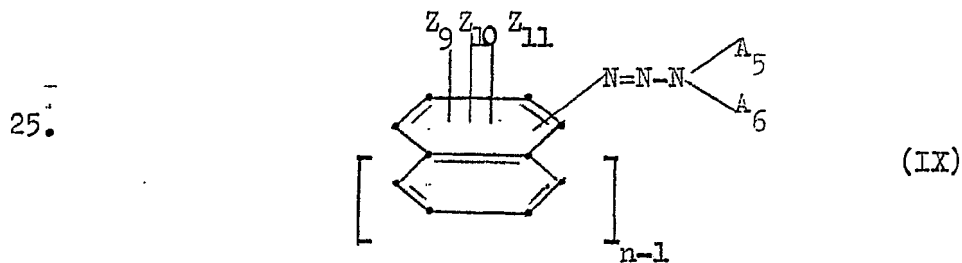
5. 13. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizados porque más selectivamente el formador de color presenta la estructura VIII:



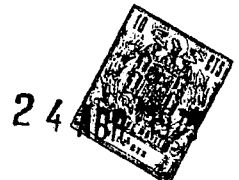
en la que

15.  $Z_7$  y  $Z_8$  representan, cada uno, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno y  $Z_6$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  y n tienen el significado indicado en la reivindicación 15.

20. 14. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque más particularmente el formador de color presenta la estructura IX:



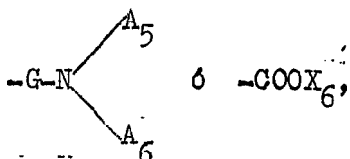
*[Handwritten signature]*



en la que

Z<sub>9</sub> representa hidrógeno, alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, alcoxilo con 1 o 2 átomos de carbono, halógeno, nitro -N(-X<sub>4</sub>)- CO-X<sub>5</sub>,

5.



X<sub>4</sub> representa hidrógeno, alquilo con 1 o 2 átomos de carbono o fenilo,

10.

X<sub>5</sub> representa alquilo con 1 o 2 átomos de carbono,

X<sub>6</sub> representa alquilo con 1 o 2 átomos de carbono o fenilo,

15.

Z<sub>10</sub> y Z<sub>11</sub> representan, cada uno, hidrógeno, alquilo con 1 o 2 átomos de carbono, alcoxilo con 1 o 2 átomos de carbono o halógeno,

G representa -CO- o -SO<sub>2</sub>-;

A<sub>5</sub>, A<sub>6</sub>, A'<sub>5</sub> y A'<sub>6</sub> representan, cada uno, alquilo con 1 o 2 átomos de carbono o fenilo o

20.

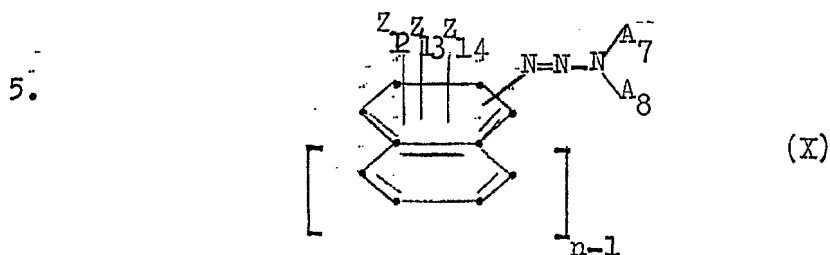
A<sub>5</sub>, y A<sub>6</sub> y A'<sub>5</sub> y A'<sub>6</sub> respectivamente junto con los átomos de nitrógeno al que están enlazados forman un sistema de anillo heterocíclico estando constituido uno o dos anillos por carbono, nitrógeno y, a lo sumo, un oxígeno como miembros de anillo, conteniendo cada anillo de 5 a 7 miembros de anillo y conteniendo el sistema de anillo 10 miembros de anillo a lo sumo.

25.

15. Perfeccionamientos, de conformidad con la




reivindicación 13, caracterizados porque también particularmente el formador de color presenta la estructura X:

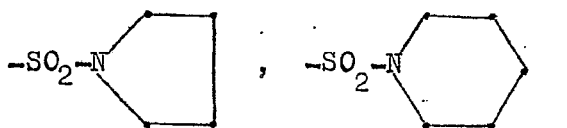


en la que

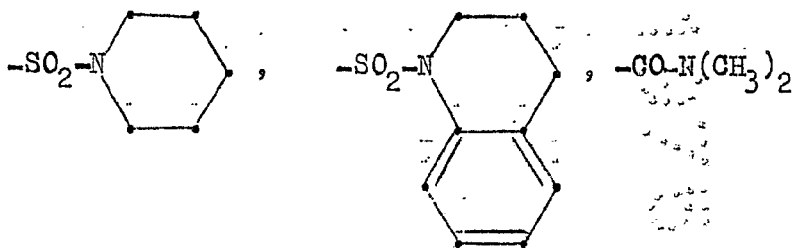
10.  $Z_{12}$  representa hidrógeno, metilo, metoxilo,

cloro o nitro,  $-N(-X_7)-CO-X_8$ ,  $-SO_2-N$  

15.



20.



ó  $-COOCH_3$

$Z_{13}$  es hidrógeno, metilo, metoxilo o cloro,

$Z_{14}$  es hidrógeno o metoxilo,

25.

$A'_{7}$  es metilo, etilo o fenilo,

$A'_{8}$  es metilo, etilo o hidrógeno,

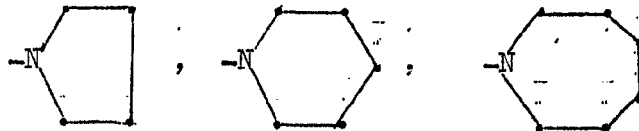


A<sub>7</sub> es metilo, etilo o fenilo

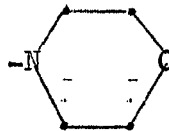
A<sub>8</sub> es metilo o etilo o bien

A<sub>7</sub> y A<sub>8</sub> junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados representan

5.



10.



15.

16. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque el material de vehículo se impregna con una cantidad comprendida entre el 5 y el 200% de su peso en seco de la solución formadora de color.

20.

17. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la substancia activadora del formador de color es atapulgita, bentonita, sílice, haloisita, caolín o cualquier arcilla ácida o acidificada, o un polímero fenólico, un polímero de fenol-acetileno, una resina de ácido maléico-colofonia o un polímero parcial o totalmente hidrolizado de anhídrido maléico con estireno, etileno, éter vinil-metilico o carboxi-polimetilenos.

25.

18. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque la substancia reactiva es un ácido orgánico.

*Handwritten signature or mark at the bottom of the page.*

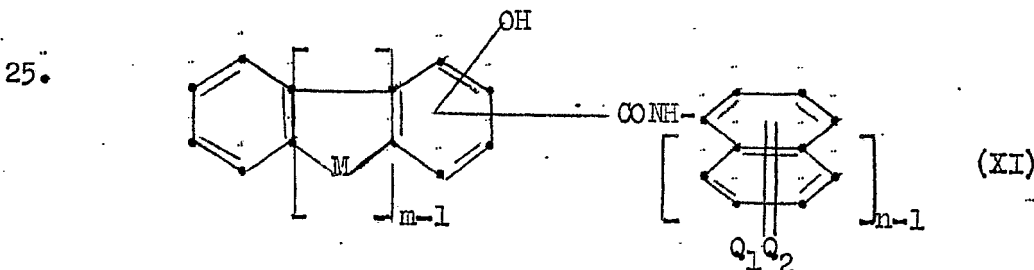


19. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 18, caracterizados porque el ácido orgánico es ácido maleico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido tricarbálico, ácido diglicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido pirofosfórico, ácido bencensulfónico, ácido naftalen-2-sulfónico, ácido 1-fenil-4-sulfónico, ácido polimaleico, co- y ter-polímeros de ácido maleico con acrilato de etilo y acetato de vinilo, ácido hidroxietan-difosfónico, ácido metilamino-N,N-di-metilenfosfónico.

20. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque la subsancia activadora del formador de color está presente en combinación con un componente de acoplamiento azo.

21. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizados porque el componente de acoplamiento azo es un componente de acoplamiento de naftaleno, benceno, pirazolona o quinolina.

22. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 21, caracterizados porque el componente de acoplamiento azo es un naftol de la fórmula general XI:



24 ABR. 1976



en la que

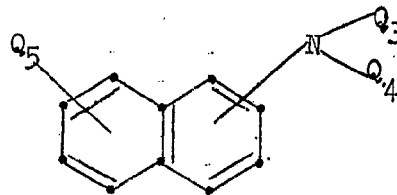
M es -NH-, -S- u -O-, Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> representan, cada uno, hidrógeno, nitro halógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono,

5.

m y n son cada uno 1 o 2.

23. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 21, caracterizados porque el componente de acoplamiento azo es una naftilamina de la fórmula general XII:

10.



(XII)

en la que

15.

Q<sub>3</sub> y Q<sub>4</sub> representan, cada uno, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, bencilo o fenilo o

20.

Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub> y el átomo de nitrógeno al que están enlazados conjuntamente forman un sistema de anillo heterocíclico, estando constituido uno o dos anillos por carbono, nitrógeno y, a lo sumo, un oxígeno como miembros de anillo, conteniendo cada anillo de 5 a 7 miembros de anillo y conteniendo el sistema de anillo, a lo sumo, 10 miembros de anillo y Q<sub>5</sub> es hidrógeno o un grupo de ácido sulfónico.

25.

24. Perfeccionamientos, de conformidad con la rei-

24 ABR. 1975



vindicación 1, caracterizados porque el substrato es un papel encolado neutro o alcalino.

25. Perfeccionamientos en un sistema productor de imagen.

5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 54 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Abril 1975.

JAIME ISERN

p.a.

P. P.

Firmado: JOSE L. MORAN