

CAS 1-9757/MA 1600/+

24 ABR. 1954



1/3C. 898

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 IMA-
GEN", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente
en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a una composición
para tratar papel que contiene un formador de color.

- La solicitud copendiente de la peticionario
nº 436.899 , describe y reivindica una tinta que comprende
5. un vehículo acuoso o no acuoso y neutro o sustancialmente
neutro, una base orgánica líquida y un formador de color.
La tinta se utiliza para imprimir sobre áreas seleccionadas
de un substrato y cuanto entre en contacto con un ácido,
la impresión cambia de color debido a la activación del
10. formador de color.

Un objeto del presente invento consiste en pro-
porcionar una composición para incorporarla en la masa
del papel o para revestir completa o parcialmente el papel.

Por consiguiente, el presente invento proporciona



una composición que comprende una dispersión de un formador de color en una mezcla de agua y un disolvente orgánico miscible en agua para el formador de color.

5. El presente invento proporciona también un procedimiento para la preparación de la composición que comprende disolver un formador de color en un disolvente orgánico miscible en agua y agitar la solución resultante en agua.

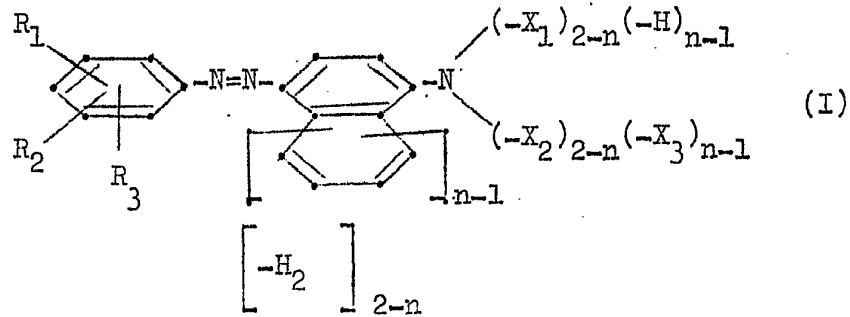
- El disolvente orgánico debe ser tal que disuelva el formador de color elegido y que sea miscible en agua.
10. Los disolventes apropiados incluyen cetonas, por ejemplo acetona; alcoxietales, por ejemplo metoxietanol y etoxietanol; dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo. Sin embargo, es de preferencia ininflamable o tiene un punto relativamente elevado de combustión y es, de preferencia, atóxico. Se prefiere también utilizar un disolvente de punto de ebullición relativamente bajo, por ejemplo con un punto de ebullición inferior a 150°C.
- 15.

- El formador de color puede ser cualquier formador de color incoloro o coloreado. Estos son compuestos conocidos que, cuando entran en contacto con un ácido producen un color, en el caso de compuestos normalmente incoloros, o cambian a un color distinto, en el caso de compuestos coloreados.
- 20.

- Puede utilizarse cualquier formador de color.
25. El formador de color puede ser un tipo de lactona, espiropirano o compuesto análogo, un tipo leuco o un complejo metálico formador de tipo, pero, de preferencia, un compuesto azo de la fórmula general

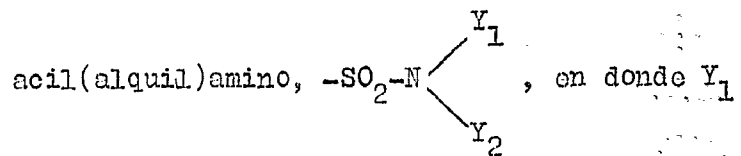


24 ABR.



en la que

10. R_1 , R_2 y R_3 representa, cada uno, hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo, alcoxicarbonilo, dialquilaminocarbonilo, acilamino,



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

X_1 es hidrógeno o un grupo alquílico,

20. X_2 es un grupo alquílico, cianoalquílico o aril-metilénico o

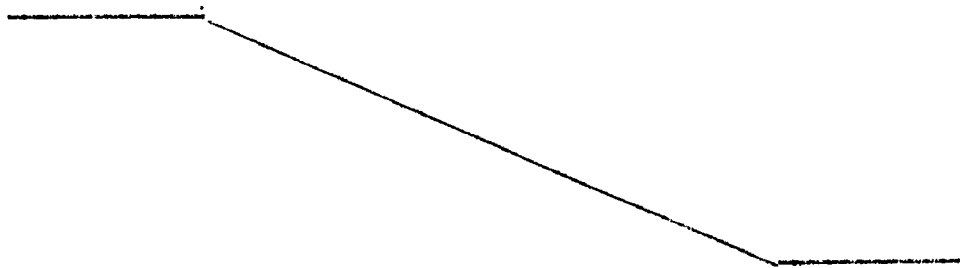
X_1 y X_2 juntos representan un grupo alquilénico,

X_3 es un grupo alquílico o arílico y

n es 1 o 2, de preferencia 1,

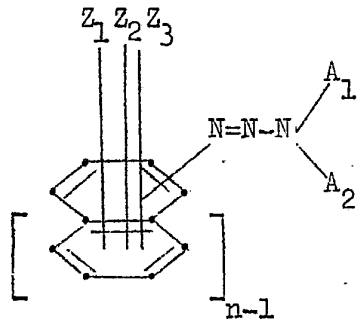
o la fórmula general II

25.





5.



(II)

en la que

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

15. 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 están enlazados, forman un sistema de anillo heterocíclico y

n es 1 o 2.

20. La cantidad de formador de color en la dispersión varia según el formador de color particular utilizado y según el efecto deseado, o sea cuando se requiere o no un color oscuro. En general, la cantidad utilizada puede estar comprendida entre 0,01% y 2%, de preferencia 0,01% y 1% y, más preferentemente, entre 0,1% y 0,5% en peso, por ejemplo 0,2%.

25. El presente invento proporciona también un procedimiento para tratar papel que comprende tratar pulpa de papel en una batidora o revestir papel con una dispersión formadora de color tal como se ha indicado antes, y



el papel así tratado.

5. El papel puede revestirse con cualquier medio apropiado, tal como una prensa de oncolar, revestimiento por rodillos, revestimiento por cuchillo de aire, revestimiento por paletas, revestimiento por cepillo o mediante impresión.

10. Cuando la dispersión se utiliza para tratar pulpa de papel en una batidora es ventajoso adicionar la solución del formador de color en disolvente orgánico, directamente en la batidora que ya contenga una cantidad considerable de agua formándose así la dispersión in situ.

15. El papel utilizado debe ser de encolado neutro o alcalino para evitar que el formador de color reaccione prematuramente con el papel. El pH del papel utilizado no debe ser inferior a 6,5 y esto puede lograrse, por ejemplo, mediante encolado con sulfato de aluminio, cola de colofonia y aluminato sódico para producir un encolado neutro o con un número cetónico para producir un papel de encolado alcalino.

20. En ciertos casos se encuentra que la dispersión no es lo suficientemente estable para llevar a cabo, por ejemplo, una producción prolongada mediante una técnica de revestimiento, tal como se ha descrito anteriormente. En estos casos es ventajoso adicionar un latex polimérico a la dispersión, siendo particularmente apropiados los latices acrílicos. Estos pueden adicionarse en cantidades que oscilan entre 0,1 y 5%, de preferencia entre 0,5 y 2%. Además, la dispersión puede

25.



24

contener también un almidón en una concentración de 1 a 10%, de preferencia alrededor del 5%.

5. Como característica adicional, la dispersión puede contener también un colorante o pigmento. Este coloreará el papel con su propio color cuando se utiliza un formador de color incoloro o dará un color distinto cuando se utilice un formador de color coloreado, particularmente amarillo. Esto facilita la producción de diferentes colores cuando el papel tratado se pone en contacto con una substancia activadora del formador de color.

10. Las substancias activadoras apropiadas son los ácidos orgánicos, tales como el ácido málico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido tricarbálico, ácido diglicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido pirofosfónico, ácido bencensulfónico, ácido naftalen-2-sulfónico, ácido 1-fenol-4-sulfónico, ácido polimaleico, co- y ter-polímeros de ácido maleico con etil-acrilato y vinil-acetato, ácido hidroxietan-difosfónico, ácido metilamino-N-N-di-metilen-difosfónico y las conocidas con las marcas Dequest 2000 y Dequest 2010.

15. Cuando el formador de color es un compuesto triacínico de la fórmula II la substancia activadora se utiliza normalmente en combinación con un componente de acoplamiento azo.

20. El presente invento proporciona también un sistema



24 ABR 191

5. productor de imagen que comprende un substrato de papel impregnado o revestido con una dispersión tal como se ha indicado anteriormente y un material de vehículo impregnado con una solución de un ácido orgánico en un disolvente de elevado punto de ebullición débilmente volátil.
- El invento proporciona también un método para producir una imagen que comprende impregnar o revestir un substrato de papel con una dispersión tal como se ha indicado antes, impregnar un material de vehículo con una solución de un ácido orgánico en un disolvente de elevado punto de ebullición y débilmente volátil y transformar el ácido orgánico sobre dicho substrato impregnado o revestido.
10. El material de vehículo que se impregna con el ácido orgánico 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 una pluma con punta de fieltro.
15. Se prefiere absorber el ácido orgánico en una cinta de tejido, para producir una cinta de máquina de escribir, o sobre una almohadilla de fieltro. Luego se transfiere el ácido orgánico sobre el substrato mediante la escritura a máquina con la cinta, o por medio de un sollo de caucho impregnado en la almohadilla. El material de vehículo puede impregnarse con el 5 al 200% de su peso en seco de la solución de ácido orgánico, de preferencia
- 20.
- 25.



del 5 al 100%.

5. El disolvente utilizado para disolver el ácido orgánico puede ser cualquier disolvente de elevado punto de ebullición y escasamente volátil con un punto de ebullición de, por lo menos, 150°C., de preferencia, por lo menos, de 300°C. Los disolventes apropiados incluyen, por ejemplo, terfenilo parcialmente hidrogenado, ftaloil-butil-glicolato; etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o polietilenglicoles con un peso molecular de 200 a 600, por ejemplo 400, o sus mezclas.

10. La cantidad de ácido orgánico en el disolvente es tal, de preferencia, que proporcione una solución saturada. Pueden utilizarse cantidades inferiores, pero éstas son menos satisfactorias. La solución de ácido orgánico resultante debe poseer algo de agua, pero la cantidad puede ser muy reducida, siendo aún suficientes cantidades insignificantes.

15. Cuando se utiliza la dispersión para impregnar el papel en una batidora, el colorante utilizado puede ser un colorante substantivo acuoso soluble o una dispersión de un colorante o pigmento acuoso soluble. Cuando la dispersión se utiliza para revestir papel siguiendo una de las técnicas descritas, el colorante puede ser cualquier colorante acuoso soluble o una dispersión de un colorante o pigmento insoluble en agua.

20. El colorante puede ser de cualquier color deseado, siempre que, evidentemente, no enmascare el color producido cuando se active el formador de color.

25.



Con el empleo de distintos colorantes y formadores de color pueden obtenerse diversos cambios de color. Algunos numerosos cambios de color posible son los siguientes:

5. Amarillo → azul

Este puede obtenerse con el empleo de un formador de color amarillo, que cambia el color a azul cuando se activa, ya sea solo o con un colorante amarillo. Alternativamente, puede utilizarse con un colorante amarillo un formador de color que vira a azul cuando se activa.

Amarillo → rojo

Al igual que para amarillo → azul, excepto que se utilizan formadores de color que cuando se activan viran a rojo.

15. Incoloro → azul

Un formador de color incoloro que cuando se activa vira azul.

Incoloro → rojo

Un formador de color incoloro que cuando se activa vira a rojo.

Azul → rojo

Colorante azul más un formador de color incoloro que cuando se activa vira a rojo.

Rojo → azul

25. Colorante rojo más un formador de color incoloro que cuando se activa vira a azul.



Verde —> azul

Colorante verde más un formador de color incoloro que cuando se activa vira a azul.

Verde —> rojo

5. Colorante verde más un formador de color incoloro que cuando se activa vira a rojo o un colorante azul más un formador de color amarillo que cuando se activa vira a rojo.

Amarillo —> verde

10. Colorante amarillo más un formador de color incoloro que cuando se activa vira a verde.

Azul —> verde

Colorante azul más un formador de color incoloro que cuando se activa vira a verde.

15. Rojo —> verde

Colorante rojo más un formador de color incoloro que cuando se activa vira a verde.

Color o incoloro —> negro

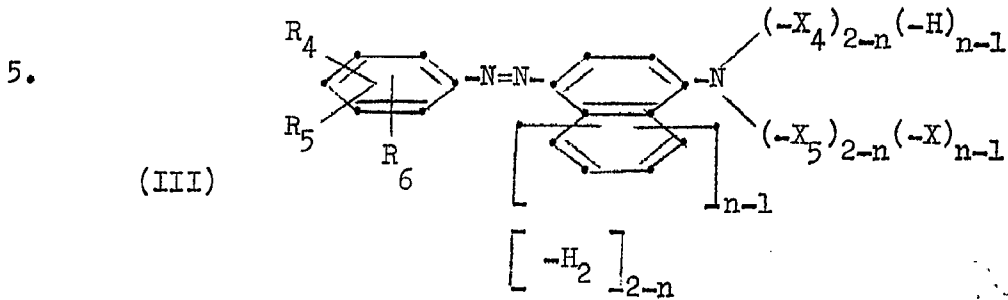
20. Colorante más una mezcla de formadores de color que cuando se activan producen colores que, con el colorante, forman negro.

Debe hacerse constar que cuando se halla presente un colorante, el color final es un efecto aditivo del color del colorante y del color producido por el formador de color activado.



24 ABR. 1953

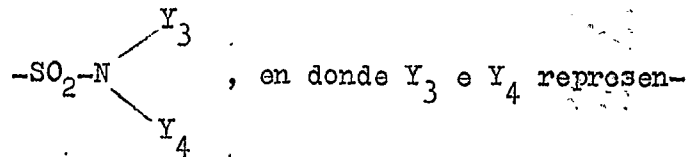
Cuando los formadores de color son compuestos azo de la fórmula I, éstos son, de preferencia, los que tienen la fórmula general III



10. en la que

R_4 , R_5 y R_6 representan, cada uno, alquilo inferior, alcoxilo inferior, halogen-fenoxilo, fenoxilo, alcoxicarbonilo inferior, dialquilaminocarbonilo inferior, acetilamino, halógeno, acetil(alquilo inferior)amino,

15.



20.

cada uno, alquilo inferior o fenilo o en donde Y_3 e Y_4 , juntos, representan un grupo alquilénico con 4 o 5 átomos de carbono y dos, por lo menos, de los radicales R_4 , R_5 y R_6 son hidrógeno,

X_4 es hidrógeno o alquilo inferior,

25.

X_5 es alquilo inferior, cianoalquilo inferior o bencilo, o

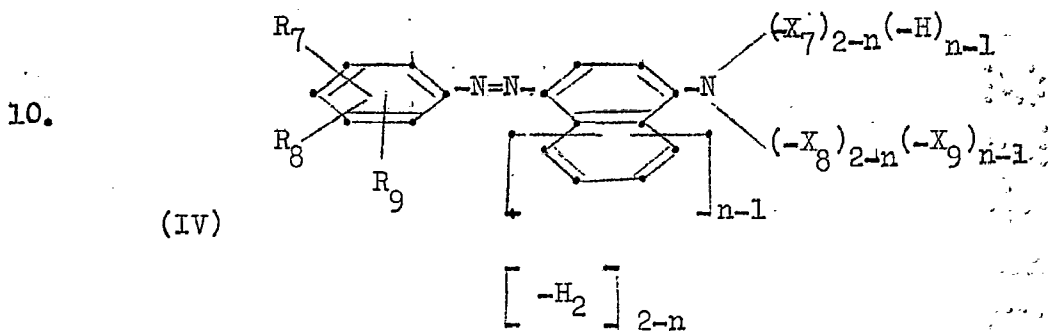


X₄ y X₅, juntos, representan un grupo alquilénico con 4 ó 5 átomos de carbono,

X₆ es alquilo inferior o fenilo y

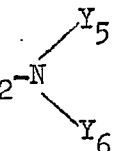
n es 1 o 2.

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



15. en la que

R₇, R₈ y R₉ representan, cada uno, metilo, metoxilo, fenoxilo, diclorofenoxilo, metoxicarbonilo, dimetilaminocarbonilo, acetilamino, cloro,

20. acetil(metil)amino, SO₂-N , en donde Y₅

e Y₆ representan, cada uno, metilo, etilo o fenilo o en donde Y₅ e Y₆ juntos, representan un grupo pentilénico, siendo dos, a lo

25. sumo, de los radicales R₇, R₈ y R₉ hidrógeno,

X₇ es metilo o etilo,

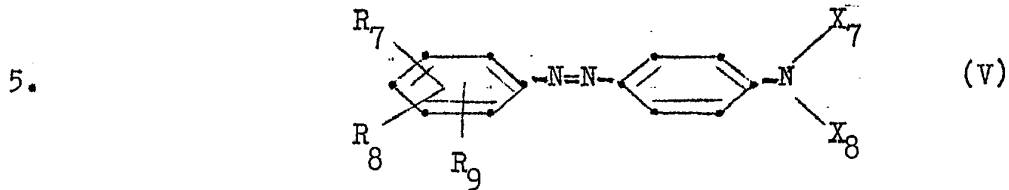
X₈ es metilo, 2-cianoetilo o bencilo,

X₉ es metilo o etilo y



n es 1 o 2.

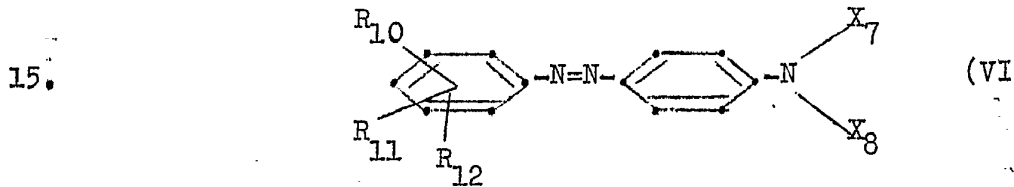
Se obtienen resultados ventajosos con los formadores de color de la fórmula V:



en la que

10. R_7 , R_8 , R_9 , X_7 y X_8 tienen el significado antes indicado,

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



en donde

20. R_{10} , R_{11} y R_{12} representan, cada uno, metoxilo, metoxicarbonilo, cloro, dietilaminosulfonilo, acetilamino, siendo, a lo sumo, dos de los radicales R_{10} , R_{11} y R_{12} hidrógeno y X_7 y X_8 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.



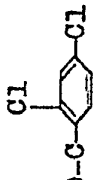

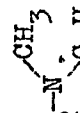
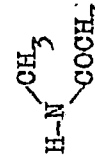
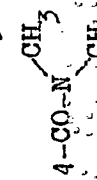
Tabla I

No.	Substituyentes en la fórmula I				Máximo de absorción		Color de colorante protonado *	
	R ₁	R ₂	R ₃	X ₁	X ₂	λ max base libre protonado		
								en mm
1	-H	-H	4-CH ₃ CONH	-CH ₃	-CH ₃	411	550	violeta
2	2-CH ₃	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	401	506	naranja
3	-H	3-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₃	406	520	rojo
4	-H	-H	4-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	404	528/542	rojo
5	2-OCH ₃	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	413	540	violeta
6	-H	-H	4-OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	404	556	violeta
7	2-OCH ₃	-H	4-OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	412	578	azul-grisáceo
8	2-OCH ₃	-H	5-OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	425	560	gris
9	-H	3-Cl	-H	-CH ₃	-CH ₃	416	510	naranja
10	-H	-H	4-Cl	-CH ₃	-CH ₃	415	519	naranja
11	-H	3-Cl	4-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	413	510	naranja
12	2-CH ₃	-H	4-Cl	-CH ₃	-CH ₃	414	506	naranja
13	2-CH ₃	-H	5-Cl	-CH ₃	-CH ₃	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_1	R_2	R_3	X_1	X_2	λ max base libre	en nm protonado		
14	2-CH ₃	4-OCH ₃	5-Cl	-CH ₃	-CH ₃	420	574	verdigrisaceo	
15	2-OC ₆ H ₅	-H	5-Cl	-CH ₃	-CH ₃	430	518	naranja	
16		-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	418	518	naranja	
17	2-COOCH ₃	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	417	518	rojo cereza	
18	-H	3-SO ₂ -N 	4-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	420	514	naranja	
19	-H	3-SO ₂ -N 	4-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	419	517/535	naranja	
20	-H	3-CH ₃	4-OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	408	542	pardo	
21	-H	-H		-CH ₃	-CH ₃	418	520	naranja	
22	-H	-H		-CH ₃	-CH ₃	421	516	naranja	

24 ABR. 1913

Tabla I (continuación)

No.	Substituyentes en la fórmula I					Máximo de absorción		Color de colorante protonado
	P ₁	P ₂	R ₃	X ₁	X ₂	λ max base libre protonado	en mm	
23	-H	-H	4-N ^H COCH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	405	556	violeta
24	-H	3-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	356	522/538	rojo
25	-H	-H	4-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	396	534	pardo
26	2-OCH ₃	-H	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	400	542	pardo
27	2-OCH ₃	-H	5-OCH ₃	-CH ₂	-CH ₂ CH ₂ CN	416	566	gris
28	-H	3-Cl	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	406	513/534	naranja
29	-H	-H	4-Cl	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	404	523/541	naranja
30	-H	3-Cl	4-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	404	523/540	naranja

1 4 1

24 AB







Tabla I

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



24 ABR.

TABLA II

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

Cuando el formador de color tiene la fórmula general II, antes indicada, alquilo y alcoxilo, en las definiciones de Z₁, Z₂, Z₃ y A₂ 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 Z₁, Z₂ o Z₃ son, por ejemplo, halógeno, hidroxilo o alcoxilo inferior.

5.
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-



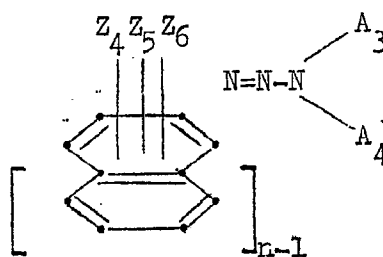
5.

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 -SO₂- 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,

15.



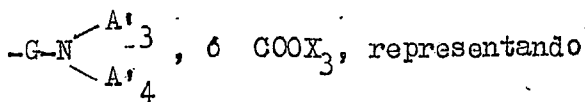
VII

20.

en la que

Z₄, Z₅ y Z₆ representan, cada uno, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, nitro -N(-X₁)-CO-X₂ o

25.





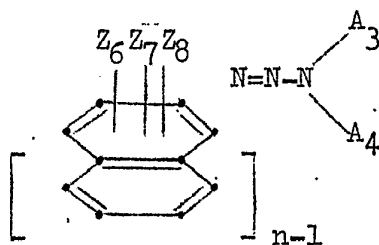
5.

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.

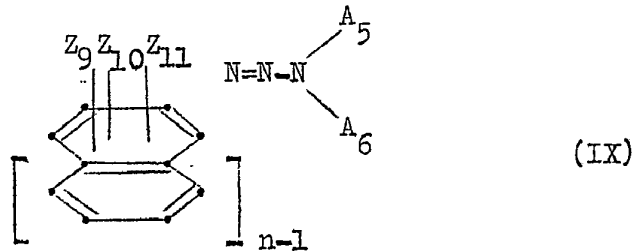
25.

Se obtienen resultados ventajosos con los for_ma-



dores de color de la fórmula IX:

5.



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.

$-G-N$ $\begin{matrix} \diagup A_5 \\ \diagdown A_6 \end{matrix}$ o $-COO X_6$, X_4 representa hidrógeno, 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,

20.

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,

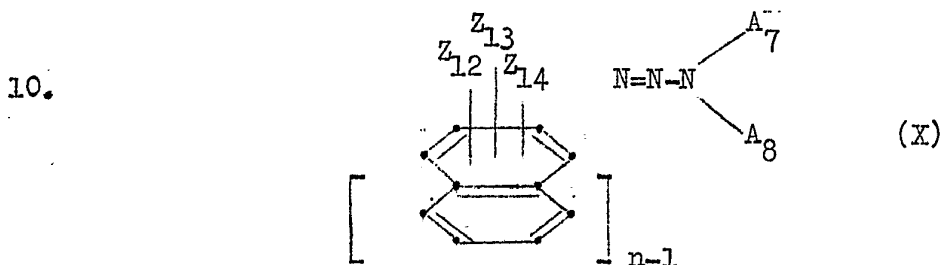
25.

G representa $-CO-$ o $-SO_2-$;
 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 uno o dos anillos constituido por carbono,



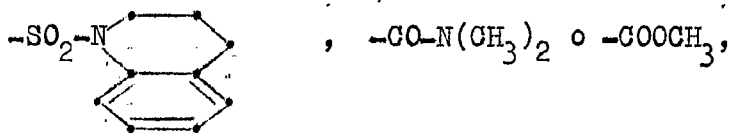
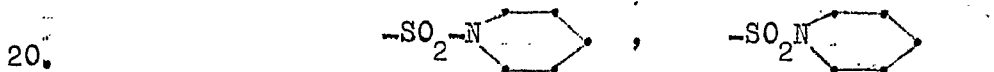
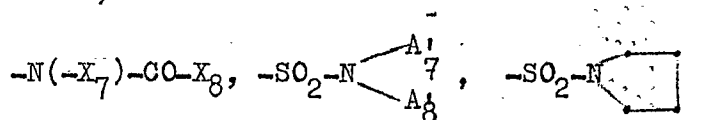
5. nitrógeno y, a lo sumo un oxígeno, como miembros de anillo, conteniendo cada anillo de 5 a 7 miembros de anillo y conteniendo el sistema de anillo 10 miembros de anillo a lo sumo.

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



en la que

15. Z_{12} representa hidrógeno, metilo, metoxilo, cloro, nitro,



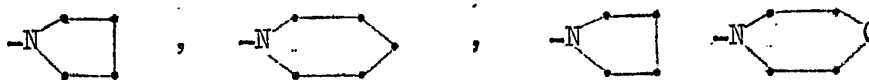
25. Z_{13} es hidrógeno, metilo, metoxilo o cloro
 Z_{14} es hidrógeno o metoxilo,
 A_7 es metilo, etilo o fenilo,
 A_8 es metilo, etilo o hidrógeno,



A_7 es metilo, etilo o fenilo,

A_8 es metilo o etilo o A_7 y A_8 , junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, representan

5.



X_7 es hidrógeno o metilo,

X_8 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. 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 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

20. se seca en vacío a una temperatura inferior a 50°C.

25.

Los formadores de color tal cual son incoloros

24 ABR.



y pueden formar imagenes coloreadas cuando entran en contacto con una substancia típica de acoplamiento azoica y el ácido orgánico.

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






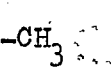
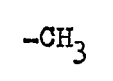
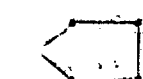
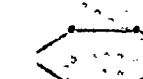



5.

Tabla III

Nº	símbolos en la fórmula (II)						
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	n	Posición -N=N....	A ₁	A ₂
10. 6.1	3-SO ₂ N(CH ₃) ₂	4-CH ₃	H	I	I	-CH ₃	-CH ₃
15. 6.2						-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
6.3							
20. 6.4							
6.5							
25. 6.6							
6.7	3-SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂					-CH ₃	-CH ₃

Nº	símbolos en la fórmula ..(II)						
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	n	Posición -N=N.....	A ₁	A ₂
5.	6.8	3-SO ₂ N(CH ₃) ₂	4-CH ₃	H	I	I	
	6.9						
10.	6.10						
	6.11	3-SO ₂ -N					-CH ₃ -CH ₃
15.	6.12						
	6.13						
20.	6.14						
	6.15						
25.	6.16	3-SO ₂ -N					-CH ₃ -CH ₃
	6.17						




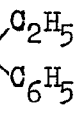

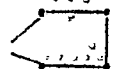
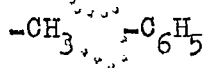
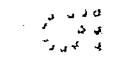

Nº	símbolos en la fórmula (II)							
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	n	Posición -N=N....	A ₁	A ₂	
5.	6.18	3-SO ₂ -N 	4-CH ₃	H	I	I		
	6.19							
10.	6.20							
	6.21	3-SO ₂ -N 					-CH ₃ 	-CH ₃ 
15.	6.22							
	6.23							
20.	6.24							
	6.25							
25.	6.26	3-SO ₂ -NH- -C ₆ H ₅						



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



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

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



24

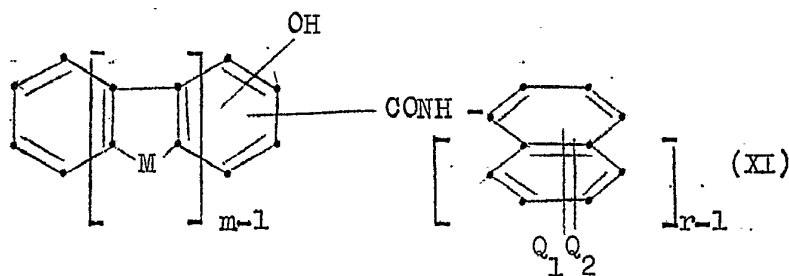
Nº	símbolos en la fórmula (II)						
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	n	posi- ción -N=N...	A ₁	A ₂
5.	6.60	5-SO ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂					-C ₂ H ₅ -C ₂ H ₅
	6.61	-H			2		
	6.62	5-SO ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂					
10.	6.63	4-SO ₂ -N					
	6.64	6-SO ₂ -N					
15.	6.65	5-SO ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂					
	6.66	5-SO ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂				-CH ₃ -CH ₃	

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



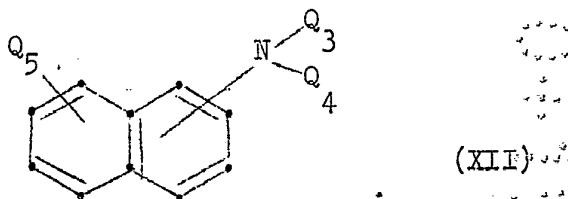
5. en la que

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

Q₁ y Q₂ 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

Q₃ y Q₄ representan, cada uno, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, bencilo o fenilo o

20.

Q₃ y Q₄ 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.



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

Q_5 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 metodos bien conocidos.

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

TABLA IV

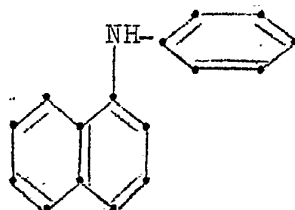
15.	Nº	símbolos de la fórmula (XI)						
		posición de -OH	posición de -CONH-	m	M	r	Q_1	Q_2
20.	8.1	2	3	1	-	1	H	H
	8.2	2	3	1	-	1	4-Cl	H
	8.3	2	3	1	-	1	4-Cl	2-CH ₃
	8.4	2	3	1	-	1	H	2-OCH ₃
	8.5	2	3	1	-	1	H	2-CH ₃
25.	8.6	2	3	1	-	1	3-NO ₂	H
	8.7	2	3	1	-	1	5-OCH ₃	2-OCH ₃
	8.8	2	3	1	-	1	4-OCH ₃	H
	8.9	2	3	1	-	1	4-OCH ₃	3-Cl



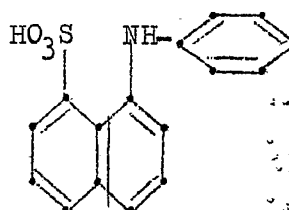
Nº	símbolos de la fórmula (XI)							
	posi- ción de -OH	posi- ción de -CONH	m	M	r	Q ₁	Q ₂	
5.								
	8.10	2	3	1	-	1	5-1	2-CH ₃
	8.11	2	3	1	-	1	4-CH ₃	H
	8.12	3	4	2	NH	1	4-Cl	H
	8.13	2	3	2	0	1	5-OCH ₃	2-OCH ₃
10.	8.14	2	3	1	-	2	H	H

Las naftilaminas de la fórmula XII son, por ejemplo:

15.



(9.1)



(9.2)

20.

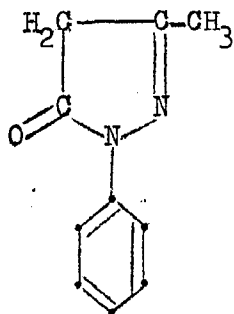
Otros acopladores azo apropiados corresponden a las fórmulas siguientes:



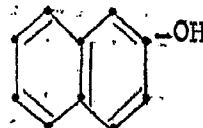


24

5.

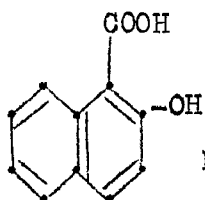


(10.1)

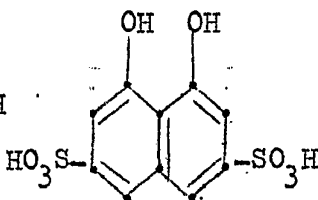


(10.2)

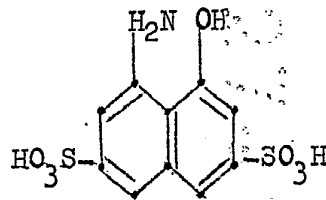
10.



(10.3)

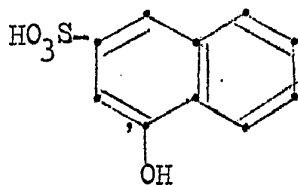


(10.4)

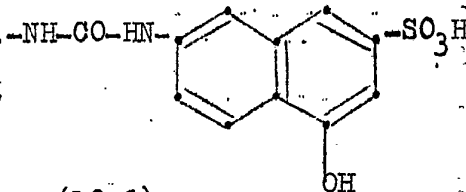


(10.5)

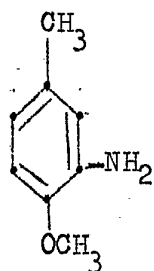
15.



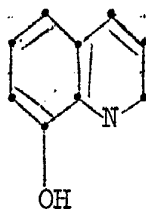
(10.6)



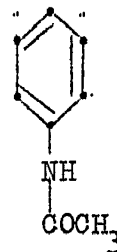
20.



(10.7)



(10.8)



(10.9)

25.



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.

5. Una ventaja especial de las triacinas es la solidez a la luz de los colores que producen.

El papel tratado con una dispersión según el presente invento puede imprimirse utilizando una tinta tal como se ha descrito y reivindicado en la solicitud de patente de invención nº 436.899 de la peticionaria y cuando la tinta utilizada contiene un formador de color con un cambio de color distinto al que ya figura sobre el papel o produce un cambio distinto de color en virtud de que la tinta contiene un colorante o pigmento coloreado de forma distinta, se observarán dos cambios de color al tratarse el papel con un ácido.

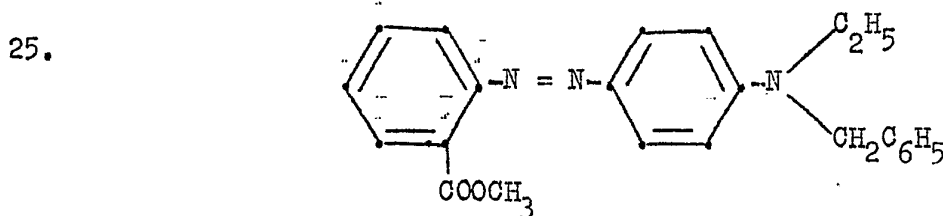
10.

15.

El invento se ilustrará mediante los ejemplos que siguen en los que las partes y los porcentajes se expresan en peso.

20. EJEMPLO 1

Se disuelven 0,1 parte del formador de color nº 32 de la Tabla 1, que tiene la fórmula



en 5 partes de 2-etoxi-etanol. Luego se vierte esta

24 ABR. 1975

solución en 50 partes de agua, con agitación, para producir la dispersión.

5. Se adiciona esta dispersión a una batidora conteniendo 50 partes de pulpa de papel dispersada en 2.500 partes de agua. Luego se adiciona 1 parte de dímero ceténico en calidad de agente de encolado y luego se forma una hoja de papel en forma usual. El papel amarillo cambia de color a rojo cuando se estampa ácido cítrico sobre éste, a partir de una almohadilla para sellos, mediante un sello de caucho.
- 10.

EJEMPLO 2

- Se repitió el ejemplo 1, a excepción de que la solución formadora de color se adicionó directamente a la dispersión de pulpa de papel. Se obtuvieron resultados similares.
- 15.

EJEMPLO 3

- Se repitió el ejemplo 1, excepto que el agua contuvo el 5% de un almidón no iónico y 0,5% de un latex acrílico. La dispersión resultante mejoró la estabilidad.
20. Cuando se adicionó a pulpa de papel, como en el ejemplo 1, se obtuvieron resultados similares.

EJEMPLOS 4 a 7

- Se repitió el ejemplo 2 utilizando diversos formadores de color. Los formadores de color utilizados y los cambios de color resultantes se exponen en la
25. Tabla 1.

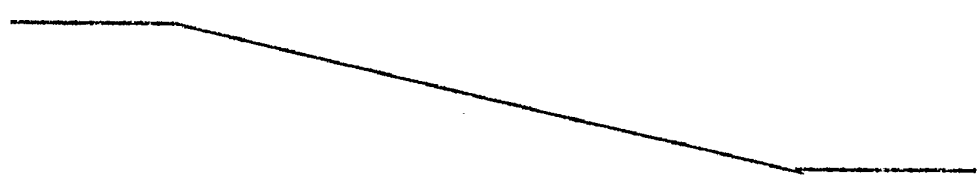




Tabla 1

Ejemplo	Formador de color	Cambio de color del papel
5.	4	
		Amarillo → → azul
	5	
	Lactona de violeta cristal	incoloro → → azul
10.	6	
	3,3-bis(2-metil-1-n-octilindol-3-il)ftalida	incoloro → → rojo
	7	
	2-dibencilamino-6-dietilamino-fluorano	incoloro → → verde
15.	8	
	2-dibencilamino-6-dietilamino-fluorano	} destañado → → negro
	3,3-bis(2-metil-1-n-octilindol-3-il)ftalida	

20.

EJEMPLOS 9 a 18

Se obtuvo una dispersión siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto que se disolvió previamente un colorante en el agua. La combinación de colorantes, formadores de color y los cambios producidos sobre el papel impregnado con las dispersiones se exponen en la Tabla 2.

25.



24 AB

Tabla 2

Ejemplo	Formador de color del Ejemplo N° en %		Colorante	Cambio de color
5. 9	1	1%	0,6% de amarillo } directo 4	amarillo → rojo
10 10	6	1%	0,5% de amarillo } directo 4	amarillo → rojo
11 11	4 1	0,5% 0,1%	0,5% de amarillo } directo 4	amarillo → negro
10. 12	5	1%	0,2% de amarillo } directo 4	amarillo → azul
13 13	6	0,5%	0,5% de azul di- } recto 199	azul → rojo
14 14	4	1%	0,4% de rojo di- } recto 23	naranja → azul
15 15	7	1%	0,5% de azul di- } recto 199	azul → verde
15. 15	1	0,1%	0,1% de azul di- } recto 199 amarillo ácido 5	verde → rojo
17 17	1	1%	0,5% de azul di- } recto 199 amarillo ácido 5	verde → rojo
20. 18	7	1%	0,5% de amarillo } directo 4	amarillo → verde
19 19	6 7	0,5% } 0,5% }	0,5% de amarillo } directo 4	amarillo → negro

Amarillo directo 4 = C.I. 24890

Azul directo 199 = C.I. 74180

Rojo directo 23 = C.I. 29160

Amarillo ácido 5 = C.I. 47035

25.



24

EJEMPLO 20 a 42

5. Se formó una mezcla acuosa a partir de 500 partes de un almidón acuoso al 4%, 2,5 partes de un latex acrílico y 0,033 partes de la sal sódica de un producto de condensación de ácido sulfónico/formaldehído. En ciertos casos se adicionó también un colorante. Se adicionó a esta mezcla una solución de un formador de color en 11,8 partes de 2-ctoxietanol para formar una dispersión estable.

10. La dispersión resultante se aplicó a papel mediante revestimiento por rodillos a 60°C en una cantidad de 0,2% en peso de la fibra del papel.

Los formadores de color, colorante y los cambios de color resultantes se exponen en la Tabla 3.

Tabla 3

15.

Ejem plo	Formador de color del Ejemplo Nº	on %	Colorante	Cambio de color	
20.	20	1	0,5%	-	amarillo → rojo
	21	1	0,1%	0,1% de azul direc- to 199 amarillo acido	verde → rojo
	22	4	0,5%		amarillo → azul
	23	4	0,1%	0,2% de amarillo di- recto 4	amarillo → gris/ verde
	24	5	0,5%		incoloro → azul
25.	25	5	0,5%	0,07% de rojo di- recto 23	rosa → azul
	26	6	0,5%		incoloro → rojo



Tabla 3 (Continuación)

Ejemplo	Formador de color del Ejemplo		Colorante	Cambio de color	
	Nº	en %			
5.	27	6	0,5%	0,5% de azul directo 199	azul → rojo
	28	6	0,5%	0,1% de azul directo 199 amarillo ácido 5	verde → rojo
10.	29	7	0,5%	0,2% de rojo directo 23	rojo → verde
	30	7	0,5%	-	descolorido → negro
	31	6	0,5%	-	-
	31	5	1%	0,1% de amarillo directo 4	amarillo → azul/verde
	32	6	1%	0,2% de amarillo directo 4	amarillo → rojo
15.	33	1	0,5%	0,6% de amarillo directo 4	amarillo → rojo
	34	1	0,2%	0,05% de azul directo 76	verde → rojo
	35	4	0,5%	0,2 de rojo directo 23	naranja → azul
	36	1	0,5%	0,25% de azul directo 199 amarillo ácido 5	verde → azul/negro
20.	37	5	1%	0,2% de azul directo 199 amarillo ácido 5	verde → azul
	38	7	0,5%	0,2% de amarillo directo 4	amarillo → verde
25.	39	5	0,5%	1,5% de rojo directo 23	rojo → negro
	40	7	0,5%	0,2% de azul directo 199	azul → verde



Tabla 3 (Continuación)

Ejemplo	Formador de color		Colorante	Cambio de color
	del Ejemplo Nº	en %		
5. 41	5	0,5%	0,5% de amarillo directo 4	amarillo → negro
	6	0,1%		
42	1	0,1%	0,5% de amarillo directo 4	amarillo → negro
	4	0,4%		

N O T A

10.

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 2928/75 del 23 de Enero de 1975.

15.

1. Perfeccionamientos en un sistema productor de imagen, caracterizados porque comprende papel impregnado o revestido con una dispersión de un formador de color en una mezcla de agua y un disolvente orgánico miscible en agua para el formador de color, y un material de vehículo impregnado con una solución de un ácido orgánico y un disolvente de ebullición punto de ebullición debilmente volátil.

20.

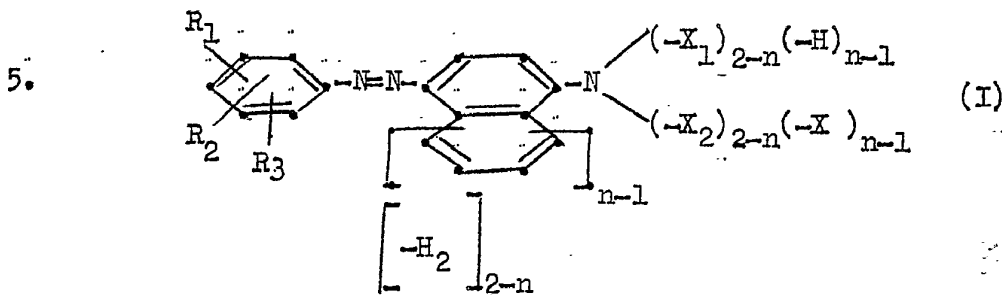
2. Perfeccionamientos de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque el disolvente orgánico miscible en agua es acetona, metoxietanol, etoxietanol, dimetil-formamida o sulfóxido de dimetilo.



3. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque la cantidad de formador de color en la dispersión está comprendida entre 0,01 % y 2% en peso.
5. 4. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque la dispersión formadora de color contiene también un latex polimérico.
10. 5. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizados porque el latex polimérico es un latex acrílico.
6. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizados porque la cantidad de latex está comprendida entre 0,1 y 5%.
15. 7. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque la dispersión formadora de color contiene también un almidón en una concentración comprendida entre 1 y 10%.
20. 8. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque la dispersión formadora de color contiene también un colorante o pigmento.
25. 9. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque el formador de color es un tipo de lactona, espiropirano o tipo análogo, un tipo leuco, un tipo formado de complejo metálico o un tipo azo.

24 ABR 1952

10. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque el formador de color es un compuesto azo de la fórmula I



10. en la que

R_1 , R_2 y R_3 representan, cada uno, hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo, ariloxilo, alooxi carbonilo, dialquilaminocarbonilo, acilamino,

15.

acil(alquil)amino, $-\text{SO}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{Y}_1 \\ \text{Y}_2 \end{matrix}$, en donde

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

20.

X_1 es hidrógeno o un grupo alquílico,
 X_2 es un grupo alquílico, cianoalquílico o arilmetilénico o

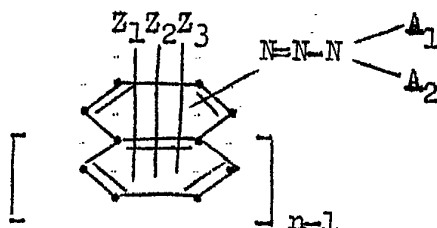
X_1 y X_2 juntos representan un grupo alquilénico,

X_3 es un grupo alquílico o arílico y

n es 1 o 2, de preferencia 1,


25.

y opcionalmente de la fórmula:



5. en la que
- Z_1 , Z_2 y Z_3 representan, cada uno, hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcóxido, halógeno, nitro, acilamino, aminoácido o alcóxicarbonilo,
- 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.
11. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque el disolvente de
15. elevado punto de ebullición tiene un punto de ebullición de, por lo menos, 150°C.
12. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque el disolvente de
20. elevado punto de ebullición es terfenilo parcialmente hidrogenado solo o mezclado con otros disolventes, ftaloil-butil-glicolato, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o polietilenglicol con un peso molecular comprendido entre 200 y 600.
25. 13. Perfeccionamientos, de conformidad con la rei-

24 ABR. 1975



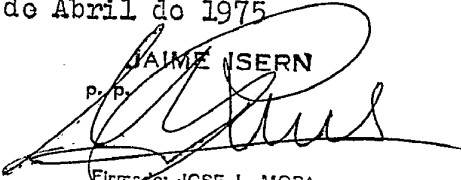
- vindicación 1, caracterizado porque el ácido es ácido malólico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido tricarbálico, ácido figlicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido pirofosfónico, ácido bencon-sulfónico, ácido naftalen-2-sulfónico, ácido 1-fenol-4-sulfónico, ácido polimalcáico, co- y ter-polímeros de ácido maleico con acrilato de etilo y vinil-acetato, ácido hidroxietan-difosfónico y ácido metilamino-N-N-di-metilon-fosfónico.
- 5.
- 10.

14. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque el material de vehículo es un tejido, un material de papel, un fieltro o almohadilla de tejido o una pulma con punta de fieltro.

15. Perfeccionamientos en un sistema productor de imagen.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 46 hojas foliadas y escritos a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Abril de 1975

JAIMÉ USERN
P. D.

Firmado: JOSE L. MCRA