



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 A 1
	21	456224	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		24 FEB. 1977	

(Case 1-10353/MA 1649/+)

**PATENTE DE INVENCION**

... el artículo 10 de la Ley de Patentes de Invención que figura en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

- 5 OCT. 1978

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
7374/76	25 Febrero 1.976	Inglaterra

34 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL	36 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B 41 M	

37 TITULO DE LA INVENCION
"PERFECCIONAMIENTOS EN UN SISTEMA PRODUCTOR DE IMAGEN"

38 SOLICITANTE (ES)
CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

39 INVENTOR (ES)
James Harry Astbury Barrie Broadbent

40 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG

41 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un sistema formador de imagen que utiliza formadores de color.

- En la German Offenlegungsschrift 2 517 936 se describe una composición para incorporar en la masa del papel, o para revestir el papel de forma total o parcial, que comprende una dispersión de un formador de color en una mezcla de agua y un disolvente orgánico acuoso soluble para el formador de color. Dicha patente describe también
5. un sistema productor de imagen que comprende un substrato de papel impregnado o revestido con una dispersión tal como se ha descrito anteriormente, y un material de vehículo impregnado con una solución de un ácido orgánico en un disolvente de elevado punto de ebullición y poco volátil.
10. Se conoce también un sistema formador de imagen que comprende formar una imagen sobre una hoja de copia con un intermediario de colorante leuco o un ácido Lewis y marcar luego la imagen con una composición marcadora sólida que comprende una cera y un ácido Lewis o intermediario colorante leuco, respectivamente, para producir un color.
15. 20.

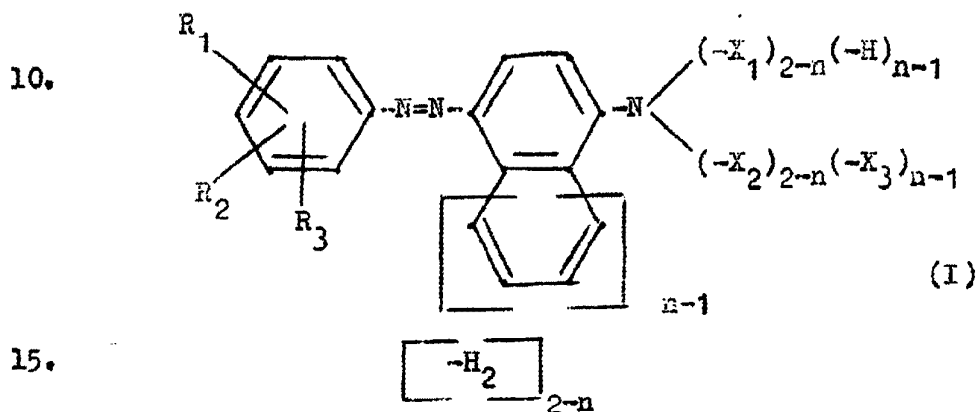
Un objeto del presente invento consiste en proporcionar una composición sólida activante del formador de color que activa selectivamente ciertos formadores de color y que producen colores con mayor rapidez que las composiciones activadoras sólidas conocidas.

25.

Otro objeto del presente invento consiste en proporcionar un sistema productor de imagen que es estable durante largos periodos de tiempo.

Por consiguiente, el presente invento proporciona

un sistema productor de imagen que comprende un sustrato de papel impregnado o revestido con una composición que comprende un formador de color azo y un activador que es una composición que comprende una arcilla capaz de activar dicho formador de color, un vehículo orgánico sólido para la arcilla y un disolvente orgánico que tiene baja volatilidad, cuyo formador de color tiene la fórmula general I:



en donde

20.  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo, ariloxilo, alcoxicarbonilo, dialquilaminocarbonilo, acilamino, acil(alquil)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
25.  $Y_1$  e  $Y_2$  juntos representan un grupo alquilénico;
- $X_1$  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.

El invento proporciona también una composición  
5. activadora de formador de color que comprende una arcilla capaz de activar dicho formador de color azo, un vehículo sólido orgánico para la arcilla y un disolvente orgánico que tiene baja volatilidad.

Los vehículos orgánicos apropiados incluyen  
10. cera de parafina o un ácido graso de cadena larga con, por ejemplo, de 12 a 22 átomos de carbono, tal como ácido esteárico o ácido palmítico. Se utiliza, de preferencia, una cera de parafina que es sólida a temperaturas por debajo de 50°C. Luego la composición sólida resultante puede adoptar forma de lápiz.  
15.

La arcilla es del tipo que activa el formador de color azo anteriormente definido. Las arcillas apropiadas incluyen Siltón, atapulgita, bentonita, sílice y mentmorilonita. De preferencia se utiliza una arcilla acídica, más preferentemente arcilla Siltón,  
20.

La composición activadora del formador de color puede contener del 40 al 85% en peso del vehículo sólido, de preferencia del 40 al 60% en peso.

La composición activadora del formador de color  
25. contiene también un disolvente con baja volatilidad, que sea también, de preferencia, inodoro, incoloro y atóxico. El disolvente puede ser cualquier líquido oleoso orgánico

- que sea capaz de actuar como un medio de transporte para facilitar el contacto entre la arcilla y el formador de color y aumentar, por consiguiente, la velocidad de la reacción. El disolvente tiene, de preferencia, un punto de ebullición de, por lo menos, 150°C, de preferencia de 300°C por lo menos. Los disolventes apropiados incluyen, por ejemplo, terfenilo parcialmente hidrogenado, parafina líquida, aceite mineral, tricresilfosfato, ésteres de ácido carboxílico tal como di-n-butyl-ftalato, dioctil-ftalato y
5. dioctil-sebacato, triclorobenceno, glicerol, nitrobenzeno, tricloroetil-fosfato, aceites hidrocarbúricos acodinsolubles, alquil-ftaloil-butyl-glicolatos, tal como propil-, pentil-, hexil-, butyl-ftaloil-butyl-glicolato, dietilenglicol, trietilenglicol o polietilenglicoles con un peso molecular comprendido entre 200 y 600, por ejemplo 400,
10. alquil-naftalenos, o mezclas de estos disolventes. La cantidad de disolvente no debe ser superior al 25% en peso, de preferencia del 10 al 20% en peso.
- 15.

- La velocidad de la reacción puede también aumentarse incorporando a la composición activadora una sal de un metal de transición, tal como sales de zinc, hierro, cobalto, níquel, vanadio y manganeso. La sal es, de preferencia, cloruro de zinc. La cantidad de sal metálica puede alcanzar hasta la cantidad de la arcilla, pero se encuentra, de preferencia, en cantidades de hasta el 5% en peso del total de la composición.
- 20.
- 25.

La composición activadora puede obtenerse calentando el vehículo sólido hasta la fusión y luego se añaden los otros ingredientes y se agita la mezcla para pro -

ducir una mezcla íntima. Luego se enfría la mezcla y se le da forma.

5. La composición formadora de color para el tratamiento del papel puede ser una dispersión del formador de color azo en una mezcla de agua y un disolvente orgánico miscible en agua para el formador de color.

10. El disolvente orgánico miscible en agua para el formador de color debe ser uno que disuelva el formador de color elegido y que sea miscible en agua. Los disolventes apropiados incluyen cetonas, por ejemplo acetona, alcoxi-éteres, por ejemplo metoxi-etanol y etoxi-etanol; dimetil-formamida y sulfóxido de dimetilo. Sin embargo, el disolvente es, de preferencia, no inflamable o tiene un punto de inflamación relativamente elevado y es de preferencia atóxico. Se prefiere utilizar también un disolvente de punto de ebullición bastante bajo, por ejemplo uno que tenga el punto de ebullición por debajo de 150°C.

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

20. Adicionalmente la composición puede contener también un disolvente orgánico de baja volatilidad como los descritos anteriormente para utilizarse en la composición activadora. La presencia de un disolvente de esta índole en el papel aumenta aún más la velocidad de reac-

25.

ción del formador de color con la arcilla. El disolvente utilizado es de preferencia el mismo que el que se encuentra presente en la composición activadora. La cantidad de disolvente utilizado puede ser de hasta el 2,0%, de preferencia hasta el 0,5% en peso, basado en el peso del papel.

5. El papel puede revestirse con cualquier medio apropiado, tal como una prensa encoladora, revestimiento por rodillos, revestimiento por cuchillo de aire, revestimiento por paletas, revestimientos con cepillos 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 un disolvente orgánico directamente en la batidora que contiene ya una cantidad considerable de agua, con lo que se forma la dispersión in situ.

15. El papel utilizado debe ser de tipo 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 obtenerse, por ejemplo, mediante encolado con sulfato de aluminio, cola de resina y aluminato sódico para producir un encolado neutro, o con un dímero ceténico para producir un papel con encolado alcalino.

20. En ciertos casos se encuentra que la dispersión no es lo suficientemente estable para llevar a cabo, por ejemplo, un prolongado tratamiento siguiendo una técnica de revestimiento tal como se ha descrito anteriormente. En estos casos es ventajoso adicionar un latex polimérico a

25.

la dispersión, siendo particularmente apropiados los látexes acrílicos. Esta adición puede efectuarse en cantidades comprendidas entre 0,1 y 5%, de preferencia entre 0,5 y 2%. Adicionalmente, la dispersión puede contener también un almidón en una concentración de 1 a 10%, de preferencia alrededor del 5%.

El papel también puede imprimirse utilizando una composición de tinta, que como se ha descrito y reivindicado en la German Offenlegungsschrift 2 517 992, comprende un vehículo de tinta neutro o sustancialmente neutro, y un formador de color azo tal como se ha descrito anteriormente.

Los vehículos de tinta apropiados son aquellos que tienen un pH de alrededor de 7. En caso de que el pH no sea exactamente 7 se prefiere que se encuentre ligeramente por encima de 7 en vez de por debajo. Ejemplos de estos vehículos son nitrocelulosa, resinato de zinc, vinilo, poliamida acrílica y resinas alquídicas, etil-celulosa, aceites corrientes y aceites corrientes modificados con resina. La tinta puede contener otros ingredientes convencionales, tales como un alcohol, por ejemplo etanol, propanol o alcoholes metilados, en cantidades de hasta la cantidad del vehículo de tinta, de preferencia hasta alrededor del 80% en peso del vehículo de tinta, cuando se requiere una tinta líquida, por ejemplo una tinta de grabado o flexográfica.

La cantidad de formador de color en la tinta puede estar comprendida entre 0,01% y 2%, de preferencia entre 0,01% y 1% y más preferentemente 0,1% y 0,5% en peso,

por ejemplo 0,2%.

5. La tinta puede contener también un disolvente orgánico de baja volatilidad tal como se ha descrito anteriormente, particularmente cuando se utiliza en el vehículo nitrocelulosa, para asegurar que la arcilla tenga fácil acceso al formador de color en la tinta después del almacenamiento, o sea, se evita que el vehículo de tinta se vuelva excesivamente impermeable durante el almacenamiento. La cantidad de disolvente puede ser del 5 al 15% en peso, basado en el vehículo, de preferencia alrededor del 10% en peso.
- 10.

15. La tinta puede contener también una base líquido-orgánica no volátil. La cantidad de base orgánica en la tinta puede variar dentro de una amplia gama, pero debe ser suficiente para asegurar que no se produzca reacción entre el formador de color y el sustrato sobre el que se imprime la tinta. La cantidad puede ser de hasta el 40% en peso, si bien son suficientes cantidades de hasta el 10% sobre la mayor parte de los sustratos. La cantidad utilizada está comprendida, de preferencia, entre 0,2% y 6%, más preferentemente entre 0,2% y 2%. La base líquido-orgánica puede ser una amina o una alcanolamina con, preferentemente, 2 a 6 átomos de carbono, tal como trietanolamina o dietanolamina.
- 20.

25. En calidad de característica adicional, la dispersión o tinta puede contener también un colorante o pigmento. Esto facilita la producción de distintos colores cuando el papel tratado entre en contacto con una sustancia activadora del formador de color.

5. Cuando se utiliza una 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 acuoin soluble. Cuando se utiliza la dispersión 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 acuoin soluble. El colorante puede ser de cualquier color deseado siempre que, evidentemente, no enmascare el color producido cuando se activa el formador de color.
- 10.

15. Pueden utilizarse diversos pigmentos e incluyen pigmentos orgánicos tales como azo, azometina, ftalocianinas, pigmentos policíclicos tales como quinacridonas, diazinas, colorantes de cuba, antraquinonas e isocindolinonas y sales de pigmentos básicos precipitados con los ácidos heteropolícos de fósforo, tungsteno y molibdeno. Pueden utilizarse también pigmentos inorgánicos, tal como dióxido de titanio y óxidos de hierro rojo y amarillo.

20. Son posibles diversos cambios utilizando diferentes colorantes y formadores de color. Algunos de los numerosos cambios posibles de color son los siguientes :

Amarillo → azul

25. Esto puede obtenerse con el empleo de un formador de color amarillo, que vira el color al azul cuando se activa, solo o con un colorante amarillo.

Amarillo → rojo

Al igual que para el amarillo → azul, a excepción de que se utilizan formadores de color que vi -

ran a rojo cuando se activan.

Rojo → azul

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

5. Verde → azul

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

Verde → rojo

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

Amarillo → verde

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

Color → negro

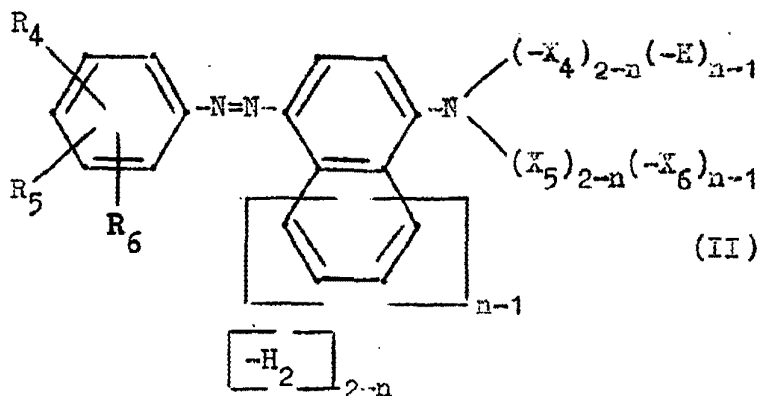
Colorante más una mezcla de formadores de color que cuando se activan producen colores que, con el colorante, forman negro.

20. Debe hacerse constar que cuando se encuentra presente un colorante el color final es un efecto activo del color del colorante y el color producido por el formador de color activado.

25. Son posibles otros efectos multicolores cuando, por ejemplo, papel impregnado con un formador de color se imprime con un formador de color que contiene tinta que cambia a un color distinto del primero.

Los formadores de color azo son, de preferencia, los que tienen la fórmula general II :

5.

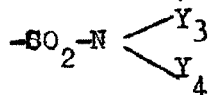


10.

en donde

$R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  representan, cada uno, alquilo inferior, alcóxido inferior, halógenofenóxido, fenóxido, alcóxicarbonilo inferior, dialquilaminocarbonilo inferior, acetilamino, halógeno, acetil(alquilo inferior)amino,

15.



en donde  $Y_3$  e  $Y_4$  representan, 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,

20.

$X_4$  es hidrógeno o alquilo inferior,

25.

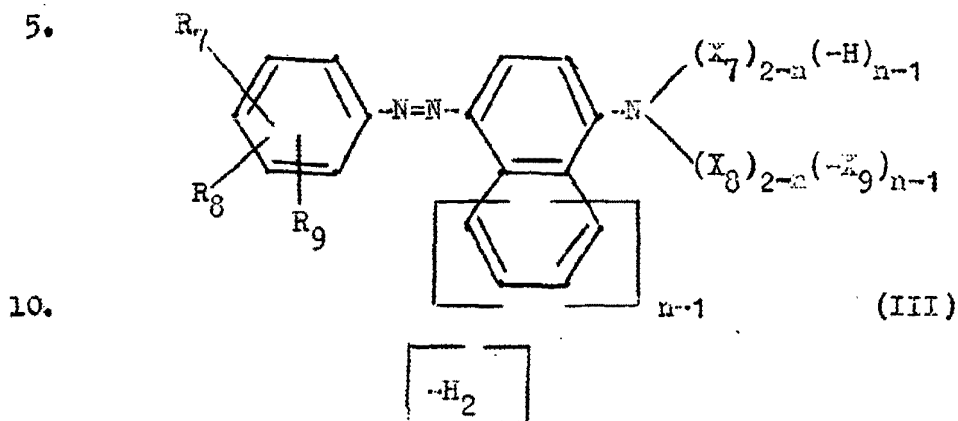
$X_5$  es alquilo inferior, cianoalquilo inferior o bencilo, o

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

$X_6$  es alquilo inferior o fenilo y

n tiene un valor de 1 o 2.

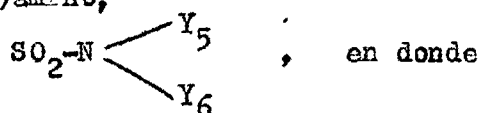
Revisten especial interés los compuestos azo de la fórmula III:



15. en donde

$R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$  representan, cada uno, metilo, metoxilo, fenoxilo, diclorofenoxilo, metoxicarbonilo, dimetilaminocarbonilo, acetilamino, cloro, acetil(metil)amino,

20.



$Y_5$  e  $Y_6$  representan, cada uno, metilo, etilo o fenilo o en donde  $Y_5$  e  $Y_6$  juntos representan un grupo pentilénico,

25.

siendo a lo sumo dos de los radicales  $R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$  hidrógeno,

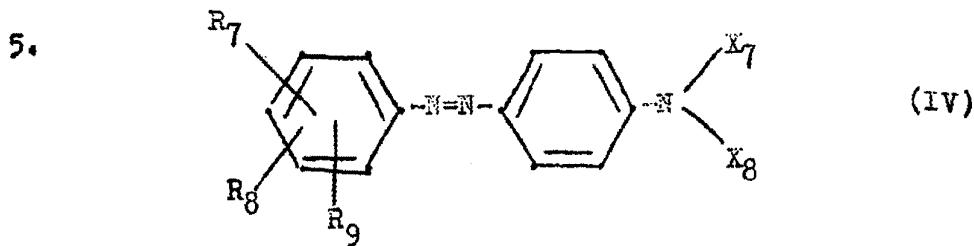
$X_7$  es metilo o etilo,

$X_8$  es metilo, 2-cianoetilo o bencilo,

$X_9$  es metilo o etilo y

n tiene un valor de 1 o 2.

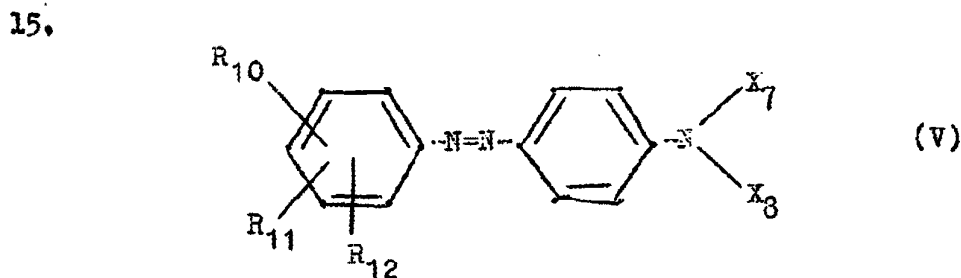
Se obtienen resultados ventajosos con formadores de color de la fórmula IV:



10. en donde

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

y son muy apropiados los formadores de color de la fórmula V:



20.

en donde

$R_{10}$ ,  $R_{11}$  y  $R_{12}$  representan, cada uno, metoxilo, cloro metoxicarbonílico, dietilaminosulfonilo o acetilamino,

25.

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.

Los términos alquilo inferior o alcoxilo inferior en las definiciones de los radicales de los formadores

res de color significa radicales con 1 a 5 átomos de carbono, especialmente 1 a 3, tal como metilo, etilo, propilo, bencilo o amilo.

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

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

Quando  $Y_1$  e  $Y_2$  o  $Y_3$  e  $Y_4$  juntos representan un grupo alquilénico 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, difenilo y, preferentemente, radicales bencénicos.

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

25. En la Tabla I se ofrecen ejemplos específicos de compuestos de la fórmula general I que pueden utilizarse en el presente invento, en donde n en la fórmula I es 1 y en la Tabla II n en la fórmula I es 2.
-

TABLA I

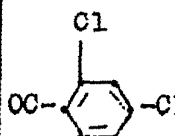

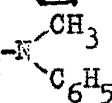

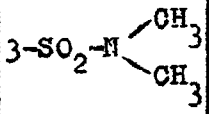
Nº	Substituyentes en la fórmula I					Absorción		Color de colorante protonado (*)	
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	lambda máxima en mm			
						base libre	protonado		
5.	1	-H	-H	4-CH <sub>3</sub> CONH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	411	550	violeta
	2	2-CH <sub>3</sub>	-H	-H	"	"	401	506	naranja
	3	-H	3-CH <sub>3</sub>	-H	"	"	406	520	rojo
10.	4	-H	-H	4-CH <sub>3</sub>	"	"	404	528/ 542	"
	5	2-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	"	"	413	540	violeta
	6	-H	-H	4-OCH <sub>3</sub>	"	"	404	556	"
	7	2-OCH <sub>3</sub>	-H	"	"	"	412	578	azul-grisáceo
15.	8	"	-H	5-OCH <sub>3</sub>	"	"	425	560	gris
	9	-H	3-Cl	-H	"	"	416	510	naranja
	10	-H	-H	4-Cl	"	"	415	519	"
	11	-H	3-Cl	4-CH <sub>3</sub>	"	"	413	510	"
	12	2-CH <sub>3</sub>	-H	4-Cl	"	"	414	506	"
20.	13	"	-H	5-Cl	"	"	418	506	"
	14	2-OCH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	"	"	"	420	574	verde-grisáceo
	15	2-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-H	"	"	"	430	518	naranja
	16		-H	-H	"	"	418	518	"
25.	17	2-COOCH <sub>3</sub>	-H	-H	"	"	417	518	rojo-cereza
	18	-H	3-SO <sub>2</sub> -N 	4-CH <sub>3</sub>	"	"	420	514	naranja
	19	-H	3-SO <sub>2</sub> -N 	"	"	"	419	517/ 535	"

TABLA I (cont.)

Nº	Substituyentes en la fórmula I					Absorción máxima lambda máxima en mm		Color de colo- rante protona- do (*)
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	base li- bre	pro- to- nado	
5. 20	-H	3-CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	408	542	pardo
10. 21	-H	-H	4-N $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{cases}$	"	"	418	520	naranja
22	-H	-H	4-CO-N $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	"	"	421	516	"
23	-H	-H	4-N $\begin{cases} \text{H} \\ \text{COCH}_3 \end{cases}$	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	405	556	violeta
15. 24	-H	3-CH <sub>3</sub>	-H	"	"	356	522/ 538	rojo
25	-H	-H	4-CH <sub>3</sub>	"	"	396	534	pardo
26	2-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	"	"	400	542	"
27	"	-H	5-OCH <sub>3</sub>	"	"	416	566	gris
28	-H	3-Cl	-H	"	"	406	513/ 534	naranja
29	-H	-H	4-Cl	"	"	404	523/ 541	"
20. 30	-H	3-Cl	4-CH <sub>3</sub>	"	"	404	523/ 540	"
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- anaranja do
32	2-COOCH <sub>3</sub>	-H	-H	"	"	418	527/ 542	rojo
25. 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>	"	"	416	526	"
35	-H	-H	4-OCH <sub>3</sub>	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	398	555	pardo

(\*)- Aquí el color se refiere a la protonación en una solución de ácido acético al 95%.

TABLA II

Nº	Substituyentes en la fórmula I				Absorción máxima lambda máx. en mm		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	-H	3-SO <sub>2</sub> -N 	"	"			"
103	2-CH <sub>3</sub>	-H	4-Cl	"	466	540	"

El invento se ilustrará por medio de los ejemplos siguientes, en donde las partes y porcentajes son en peso.

15.

EJEMPLO 1

Se produjo un lápiz fundiendo el 40% de cera de parafina adicionándole 40% de arcilla Siltón y 20% de sebacato de dioctilo. Se agitó a fondo la mezcla hasta que se formó una mezcla íntima y luego se enfrió y dió forma de lápiz.

20.

EJEMPLO 2

Se produjo un lápiz fundiendo cera al 25% y ácido esteárico al 24% y adicionándole a ello arcilla Siltón al 34%, fosfato de trifenilo al 10% y sebacato de dioctilo al 7%. Se agitó a fondo la mezcla hasta que se formó una mezcla homogénea y luego se enfrió y se le dió forma de un lápiz.

25.

EJEMPLO 3

Se produjo un lápiz fundiendo 70 partes de ce-

5. ra de parafina y adicionándole 16 partes de arcilla Sil -  
tón, 3 partes de cloruro de zinc y 11 partes de sebacato  
de di-octilo. Se agitó a fondo la mezcla hasta que se for-  
mó una mezcla homogénea y luego se enfrió y se le dió for-  
ma de un lápiz.

EJEMPLO 4

Se repitió el ejemplo 3, a excepción de que se  
sustituyeron 11 partes de sebacato de di-octilo por 11  
partes de aceite mineral.

10.

EJEMPLO 5

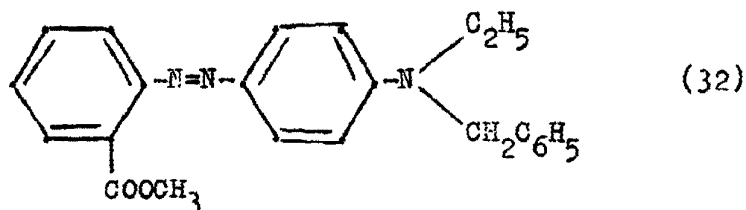
Se repitió el ejemplo 3, a excepción de que se  
sustituyeron 11 partes de sebacato de di-octilo por 11 par-  
tes de un terfenilo hidrogenado.

EJEMPLO 6

15.

Se disolvió 0,1 parte del formador de color núm.  
32 de la Tabla I, que tiene la fórmula

20.



25.

en 5 partes de 2-etoxi-etanol. Luego se vertió esta solución  
en 50 partes de agua con agitación para producir la dis-  
persión.

Se adicionó esta dispersión a una batidora conte-  
niendo 50 partes de pulpa de papel dispersada en 2,500 par-  
tes de agua, luego se adicionó 1 parte de dímero ceténico  
en calidad de agente encolante y luego se formó una hoja

de papel en la forma usual.

Cuando se marcó el papel amarillo con los lápices de los ejemplos 1 a 5, el amarillo viró de color a rojo cuando el lápiz estableció contacto con el papel.

5.

EJEMPLO 7

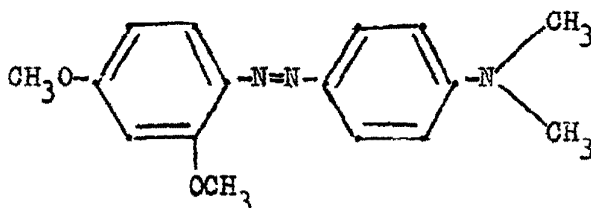
Se repitió el ejemplo 6, a excepción de que la solución formadora de color se adicionó directamente a la dispersión de pulpa de papel. Se obtuvieron resultados similares.

10.

EJEMPLO 8

Se repitió el ejemplo 6, a excepción de que el formador de color fué uno de la fórmula

15.



El color viró del amarillo al azul.

20.

EJEMPLO 9

Se repitió el ejemplo 7, a excepción de que se utilizó el formador de color del ejemplo 8. Se obtuvieron resultados similares a los del ejemplo 8.

EJEMPLO 10

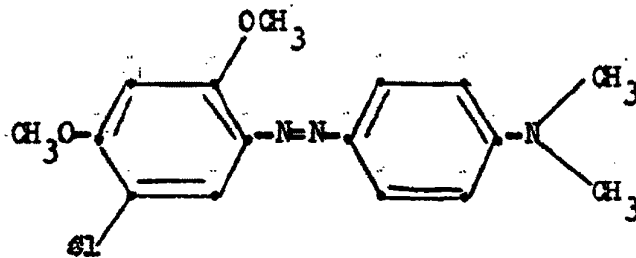
25.

Se formuló un revestimiento superficial a partir del formador de color de la fórmula expuesta en el ejemplo 6, sebacato de dioctilo, alcoholes metilados y una solución de nitrócelulosa. Este se imprimió sobre una lámina de papel. Cuando se marcó con los lápices de

los ejemplos 1 a 5 la impresión amarilla viró de color al rojo.

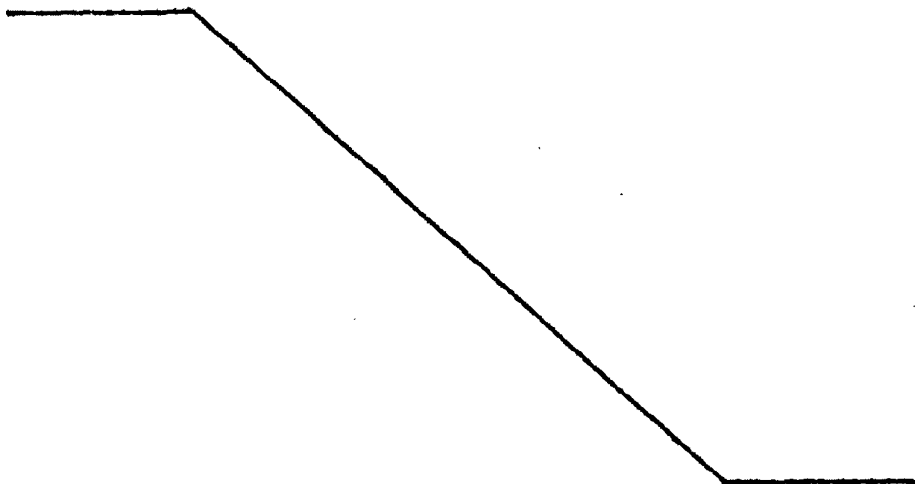
EJEMPLO 11

Se retiró el ejemplo 10 utilizando el formador de color de la fórmula



El cambio de color con los lápices fué del amarillo al azul.

Se obtuvieron resultados igualmente buenos cuando los formadores de color específicos citados en los ejemplos anteriores se sustituyeron por cualquiera de los otros formadores de color de las Tablas I y II, siendo el color resultante el expuesto en las tablas.



REIVINDICACIONES

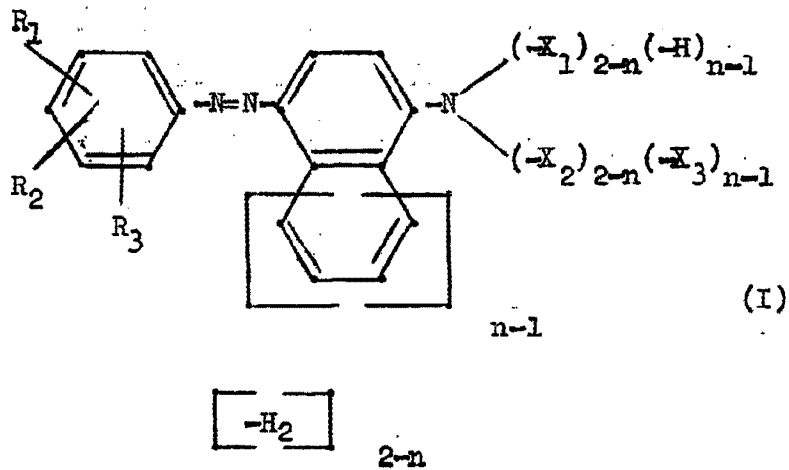
Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente inglesa núm. 7374/76 del 25 de febrero de 1976.

5.

1. Perfeccionamientos en un sistema productor de imagen caracterizados porque comprende un substrato de papel impregnado o revestido con una composición que a su vez comprende un formador de color azo y un activador que es una composición constituida por una arcilla capaz de activar dicho formador de color, un vehículo sólido orgánico para la arcilla y un disolvente orgánico que tiene baja volatilidad, presentando el formador de color de la fórmula general I:

10.

15.



20.

en donde

25.

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan, cada uno, hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo, ariloxilo, alcocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, acilamino, acil-(alquil)amino,  $-SO_2 N \begin{matrix} Y_1 \\ Y_2 \end{matrix}$ , en donde Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> representan, cada uno, alquilo o arilo, o en

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

$X$  es hidrógeno o un grupo de alquilo,

$X_2$  es un grupo de alquilo, cianoalquilo o

5. arilmetileno o

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

$X_3$  es un grupo alquílico o arílico y

$n$  tiene un valor de 1 o 2.

10. 2. Perfeccionamientos de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque la arcilla es Siltón, atapulgita, bentonita, silice o montmorillonita.

3. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizados porque el vehículo orgánico es cera de parafina o un ácido graso de cadena larga.

15. 4. Perfeccionamientos, de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque el disolvente orgánico tiene un punto de ebullición de por lo menos 150°C.

20. 5. Perfeccionamientos, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque el disolvente orgánico es terfenilo parcialmente hidrogenado, parafina líquida, aceite mineral, tricresil-fosfato, un éster de ácido carboxílico, triclorobenceno, glicerol-nitrobencen-tricloroetil-fosfato, un aceite hidrocarbúrico insoluble en agua, un alquil-ftaloil-butil-glicolato, dietilenglicol, trietilenglicol, un polietilenglicol con un peso molecular comprendido entre 200 y 600, un alquil-naftaleno o sus mezclas.

6. Perfeccionamientos de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque el activador contiene de 40 a 85% en peso del vehículo sólido.

5. 7. Perfeccionamientos, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque el activador no contiene más del 25% en peso de disolvente orgánico.

10. 8. Perfeccionamientos, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque el activador contiene también una sal de un metal de transición.

15. 9. Perfeccionamientos, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados porque la composición de activador adopta la forma de un lápiz o tiza.

20. 10. Perfeccionamientos, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados porque la composición formadora de color para tratar el papel es una dispersión del formador de color azo en una mezcla de agua y un disolvente orgánico miscible en agua para el formador de color.

25. 11. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 10, caracterizados porque el disolvente orgánico miscible en agua es una cetona, un alcoxi metanol, dimetilformamida o sulfóxido de dimetilo.

12. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 10 u 11, caracterizados porque la dispersión contiene también un látex polimérico.

13. Perfeccionamientos, de conformidad con la

reivindicación 12, caracterizados porque el látex polimérico es un látex acrílico.

5. 14. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 12 o 13, caracterizados porque la cantidad de látex está comprendida entre 0,1 y 5% en peso.

15. 15. Perfeccionamientos, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizados porque la dispersión contiene también un almidón en una concentración de 1 al 10% en peso.

10. 16. Perfeccionamientos, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados porque la composición formadora de color es una tinta que comprende un vehículo de tinta neutro o sustancialmente neutro y el formador de color azo.

15. 17. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 16, caracterizados porque el vehículo de tinta es nitrocelulosa, resinato de zinc, una poliamina vinil-acrítica o una resina alquídica, etil-celulosa, un aceite corriente o aceite corriente modificado con resina.

20. 18. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 16 o 17, caracterizados porque la cantidad del formador de color en la tinta está comprendida entre 0,01% y 2% en peso.

25. 19. Perfeccionamientos, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizados porque la tinta contiene también una base líquido-orgánica no volátil.

20. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 19, caracterizados porque la base es una

amina o alcanolamina.

21. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 19 o 20, caracterizados porque la cantidad de base está comprendida entre 0,2% y 6% en peso.

5.

22. Perfeccionamientos, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizados porque la composición formadora de color contiene también un disolvente orgánico tal como se ha definido en la reivindicación 4 o 5.

10.

23. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 22, caracterizados porque la composición es una dispersión tal como se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, y porque la cantidad de disolvente orgánico es de hasta el 2% en peso del papel que se trata.

15.

24. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 22, caracterizados porque la composición formadora de color es una tinta tal como se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 21, y porque la cantidad de disolvente orgánico está comprendida entre el 5 y el 15% en peso basado en el vehículo.

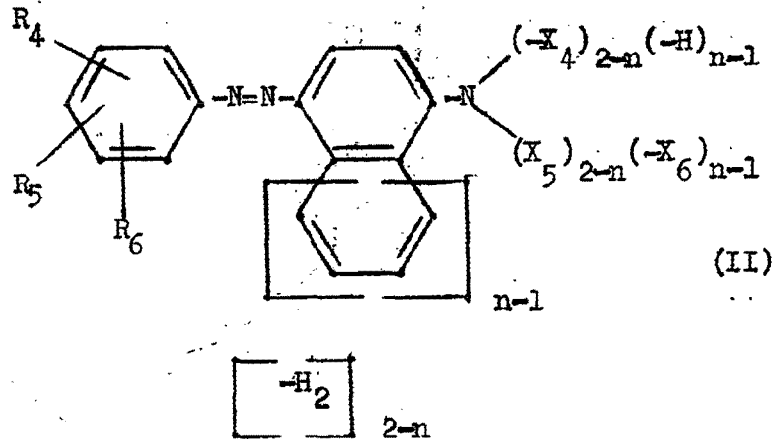
20.

25. Perfeccionamientos, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizados porque la composición formadora de color contiene también un colorante o un pigmento.

25.

26. Perfeccionamientos, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, caracterizados porque selectivamente el formador de color azo de la fórmula general I presenta la estructura II

5.



en donde

10.

$R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  representan, cada uno, alquilo inferior, alcoxilo inferior, halogenfenoxilo, fenoxilo, alcoxicarbonilo inferior, dialquilaminocarbonilo inferior, acetilamino, halógeno, acetil(alquilo inferior)amino,  $-SO_2-N \begin{matrix} Y_3 \\ Y_4 \end{matrix}$ , en donde  $Y_3$  o  $Y_4$  representan, 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, a lo sumo, dos de los radicales  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  son hidrógeno,

$X_4$  es hidrógeno o alquilo inferior,

$X_5$  es alquilo inferior, cianoalquilo inferior o bencilo, o

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

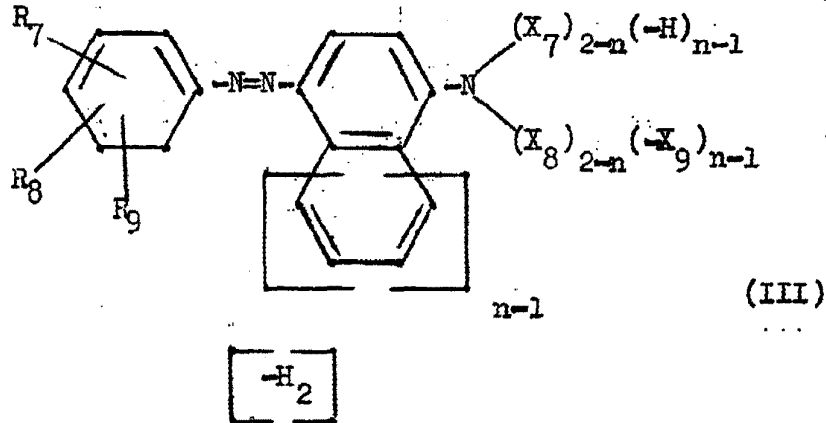
$X_6$  es alquilo inferior o fenilo y

$n$  es 1 o 2.

25.

27. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicacion 26, caracterizados porque más selectivamente el formador de color azo presenta la estructura III

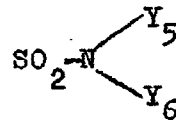
5.



10.

en donde

$R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$  representan, cada uno, metilo, metoxilo fenoxilo, diclorofenoxilo, metoxi carbonilo, dimetilaminocarbonilo, acetilamino, cloro, acetil(metil)amino,



15.

20.

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

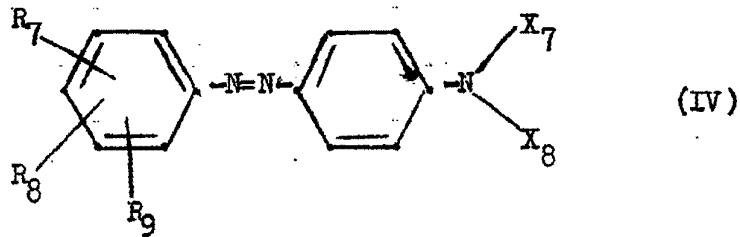
25.

$X_7$  es metilo o etilo,  
 $X_8$  es metilo, 2-cianoetilo o bencilo,  
 $X_9$  es metilo o etilo y  
 n tiene un valor de 1 o 2.

*Handwritten signature*

28. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 27, caracterizados porque particularmente el formador de color presenta la estructura IV

5.



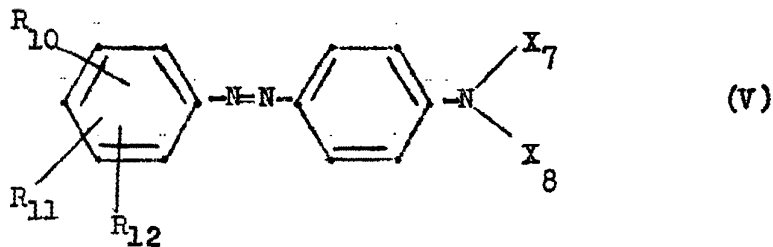
en donde

10.

$R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $X_7$  y  $X_8$  tienen el significado expuesto en la reivindicación 27.

29. Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 28, caracterizados porque especialmente el formador de color presenta la estructura V

15.



en donde

20.

$R_{10}$ ,  $R_{11}$  y  $R_{12}$  representa, cada uno, metoxilo cloruro de metoxicarbonilo, dietilaminosulfonilo o 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 expuesto en la reivindicación 27.

25.

30. Perfeccionamientos en un sistema productor de imagen.

Según se describe y reivindica en la presente

memoria descriptiva que consta de 29 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 Febrero de 1977

p. a.

~~**J.A. JAIME ISERN**~~

~~Brnado: JOSE F. NIETO~~

*pey*