



342.305

MEMORIA DESCRIPTIVA.

Por veinte años.

Correspondiente a una Patenté de Invención.

A favor de FUJI SHASHIN FILM KABUSHIKI KAISHA y HODOGAYA KAGAKU  
KOGYO KABUSHIKI KAISHA.

De nacionalidad Japonesa.

Por: MEJORAS EN PAPEL DE COPIA SENSITIVO DE PRESION INCLUYENDO  
UNA HOJA SOPORTE CON UNA CAPA DE MICROCAPSULAS QUEBRADIZAS.

-----



## M E M O R I A      D E S C R I P T I V A

Este invento se refiere a un papel copiator sensible a la presión que emplea un compuesto de ftaleína como agente colorante.

- 5.-- Un papel copiator sensible a la presión ordinario se compone de una lámina superior cuyo respaldo está recubierto de un compuesto orgánico incoloro emisor de electrones, adsorbible y desarrollador de color (designado en adelante agente colorante) contenido en diminutas cápsulas, y una lámina inferior cuyo superficie está recubierta de un absorbente aceptor de electrones.
- 10.-- En la práctica, la lámina superior es colocada sobre la inferior y las cápsulas se rompen al apretarlo al escribir a mano o a máquina, con el que el aceite que lleva el agente colorante incoloro es adsorbida sobre el adsorbente aceptor de electrones para formar color. Como adsorbentes aceptores de electrones se emplean ácidos sólidos o arcillas activas tales como atapulgita, arcilla ácida, zeolita y bentonita. Por otra parte, numerosos agentes colorantes, como por ejemplo Crystal Violet Lactone, son bien conocidos como agentes colorantes capaces de formar el rojo, el azul y el violeta. (Ver "Dyes and Drugs", publicado por Kasehin Kogyo Kyokai, pág. 8-14, núm. 3; pág. 9-13, núm.4; pág 1-7, núm. 6, vol. 9, 1964).
- 15.--
- 20.--

Sin embargo, solamente se conocen unos cuantos agentes colorantes que forman color amarillo y naranja, por ejemplo ortoxibenzalacetofenón, 2-(4-hidroxi-estirilo)-3; 3-dimetil-3H-indol

25.--



y 2-(4-acetoamidestiril)-3, 3-dimetil-3H-indol. El primero tiene la desventaja de que la densidad de color es baja y los dos últimos (ver Patente Belga 648567) tienen la desventaja de que no es buena su resistencia a la luz antes y después de formar el color.

5.-

Por lo tanto, un objeto del invento es el de proporcionar un papel copiator sensible a la presión que forme amarillo-naranja y también proporcionar un papel copiator sensible a la presión que forme negro mediante la utilización del agente colorante en amarillo-naranja junto con conocidos agentes colorantes de rojo-púrpura y azul.

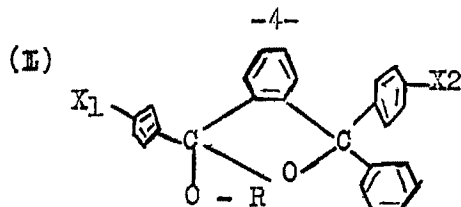
10.-

Las características del agente colorante empleado en este invento son que es incoloro antes de formar color y estable en el aire, y da un color amarillo-naranja a una velocidad elevada cuando se escribe sobre él con una pluma bajo presión, cuya densidad de color es elevada y son excelentes sus características de resistencia a la luz y al agua. Además está demostrado que, si el agente colorante es utilizado juntamente con un conocido agente de rojo, violeta, azul o azul verdoso, se obtiene un papel copiator sensible a la presión que forma negro sin malas influencias tales como la desensibilización.

15.-

20.-

Hablando en términos generales, el agente colorante de este invento se representa mediante la siguiente fórmula general

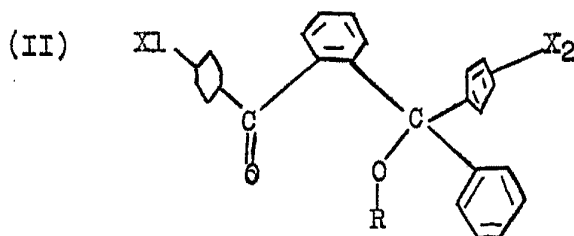


en la que  $X_1 = H$ ,  $X_2 = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$  o  $X_1 = N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ ,  $X_2 = H$  donde  $R_1$  y  $R_2$  son grupos de alkilo bajo o grupos de benzilo, y  $R$  es átomo de hidrógeno o un grupo de alkilo más bajo.

5.- La expresión "hablando en terminos generales" se emplea - arriba por la siguiente razón. En "Beilstein Organische Chemie" (indicada en adelante "Beilstein"), pág. 244-245, vol. 14 y pág. 493, suplemento I del mismo volumen, se describe que un compuesto de ftaleína tiene una estructura tal que  $X_1 = N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$  y  $X_2 = H$

10.- en la formula general (I), pero puede ser un isómero de estructura de la misma, representado por la siguiente fórmula general (II), es decir, que puede ser de tipo 2-(4-dialkilaminobenzoil)-trifenilcarbinol correspondiente a la estructura en que está abierto el anillo de ftaleína:

15.-



donde  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R$  tienen el mismo significado que en la fórmula general (I). En "Chemical Abstracts", vol.2, pág.

20.-

2385 también, un compuesto de ftaleína se describe como que tiene una estructura tal que  $X_1 = H$  y  $X_2 = N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$  en la fórmula general. Aunque el isómero de estructura no aparece en este tratado, puede suponerse un tipo 2-benzoil-4'-dialkilamino-trifenilcarbinol según se representa en la fórmula general (II) como isó-

25.-

mero de estructura. Los compuestos descritos en "Beilstein" y



"Chemical Abstracts" pueden considerarse como identicos, puesto que no existe diferencia alguna en sus métodos de síntesis ni en sus puntos de fusión. Nuestros esfuerzos para determinar la estructura nos llevan a que ha de ser apoyado el tipo de ftaleína de la fórmula general (I) mejor que el isómero de estructura de anillo abierto de la fórmula general (II), descrita después. En este invento, por tanto, se emplea la fórmula general (I) como estructura del agente colorante, pero el isómero de estructura de la fórmula general (II) no ha de ser necesariamente excluido considerando tales teorías diversas. Esta es la razón del empleo de la expresión "Hablando en terminos generales".

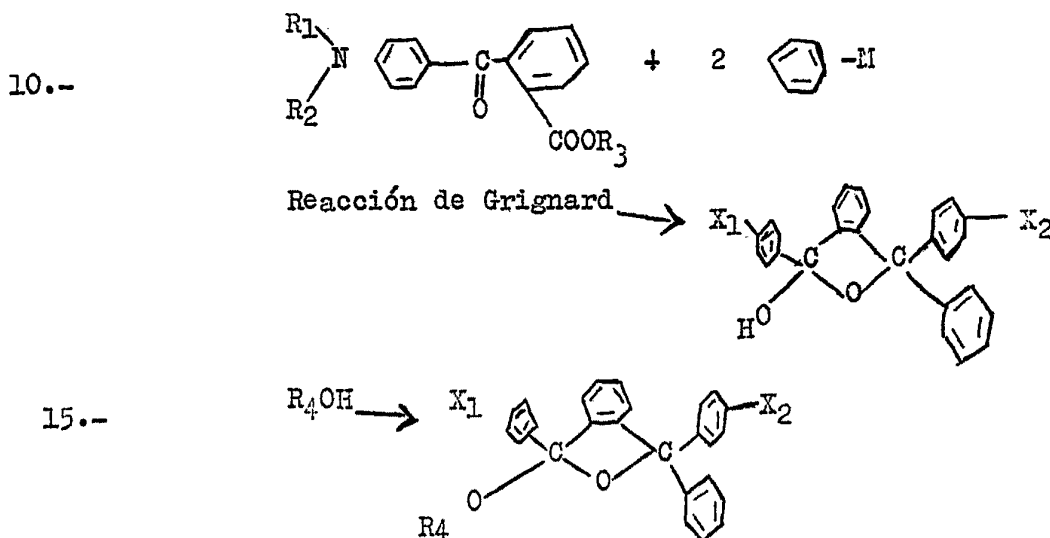
A continuación se indican ejemplos de los agentes colorantes utilizados en el invento.

	Agente colorante	Nombre Químico.
15.-	Núm. 1	3(ó 1)-(4-dimetilaminofenil)-1,1(ó 1,3) difenil-3-hidroxi-ftaleína
	Núm. 2	3(ó 1)-(4-dimetilaminofenil)-1,1(ó 1,3) +difenil-3-metoxi-ftaleína
	Núm. 3	3(ó 1)-(4-dimetilaminofenil)-1,1(ó 1,3) +difenil-3-etoxi-ftaleína
	Núm. 4	3(ó 1)-(4-dietilaminofenil)-1,1(ó 1,3)-difenil-3-hidroxi-ftaleína
	Núm. 5	3(ó 1)-(4-dietilaminofenil)-1,1(ó 1,3)-difenil-3-metoxi-ftaleína
20.-	Núm. 6	3(ó 1)-(4-dietilaminofenil)-1,1(ó 1,3)-difenil-3-etoxi-ftaleína
	Núm. 7	3(ó 1)-(4-N-benzil-N-etilaminofenil)-1,1(ó 1,3)-difenil-3-hidroxi-ftaleína
	Núm. 8	3(ó 1)-(4-N-benzil-N-etilamino-fenil)-1,1(ó 1,3)-difenil-3-metoxi-ftaleína
25.-	Núm. 9	3(ó 1)-(4-N-benzil-N-etilamino-fenil)-1,1(ó 1,3)-difenil-3-etoxi-ftaleína



- Núm. 10      3(ó 1)-(4-N-benzil-N-etilamino-fenil)-1,1(ó 1,3)-difenil-3-propoxi-ftaleína
- Núm. 11      3(ó 1)-(4-N-benzil-N-etilamino-fenil)-1,1(ó 1,3)-dofenil-3-butoxi-ftaleína.

Los números 1 a 11 muestran ejemplos de los agentes colorantes representados por la fórmula general (I), pero, si existe algunos isómeros de estructura tal como se representa en la fórmula general (II) según la teoría anterior, el compuesto número 1, por ejemplo, puede ser 2(4-dimetilaminobenzoil)-trifenil-carbinol ó 2-benzoil-4'-dinetilamino-trifenilcarbinol.



donde  $R_3$  y  $R_4$  es un grupo de alkilo bajo, M es  $MgX$ , Na o Li. X es un átomo de halógeno.

20.-            A continuación se dan ejemplos de síntesis de estos agentes colorantes.

La síntesis del agente colorante número 1 se lleva a cabo sometiendo 2-metoxi( o etoxi)carbonil-4'-dimetilaminobenzofenón o su isómero tautomérico, ester de pseudometilo o reacción de Grignard con bromuro ( o yoduro) de fenilmagnesio en gran exceso

25.-



( más de 2 moles) en solución de éter. Temperatura de fusión 194° C (ver /beilstein", vol. 14, pág. 244, y "Chemical Abstracts", vol. 2, pág. 2385).

5.- Síntesis del agente colorante número 2: el agente colorante número 1 es calentado en alcohol metílico después de añadir una gota de ácido hidroclicóricó. Temperatura de fusión 158° C. (ver "beilstein", vol. 14, pág. 245).

10.- Síntesis del agente colorante número 3: el agente colorante número 1 es calentado en alcohol etílico después de añadir una gota de ácido hidroclicóricó. Temperatura de fusión 175° C (ver "beilstein", vol. 14, Suplemento I, pág. 493).

15.- Síntesis del agente colorante número 4: 2-metoxi ( o etoxi)-carbonil-4'-dietilaminobenzofenón se hace reaccionar con bromuro de fenilmagnesio en gran exceso (más de 2 moles) en solución de éter. Temperatura de fusión 160° C. (ver "Beilstein", vol. 14 Suplemento I, página 493).

20.- Síntesis del agente colorante número 5: el agente colorante núm 4 es metilado en alcohol metílico de igual forma que en el agente colorante núm, 2. Temperatura de fusión 138-9° C. /ver "beilstein", vol. 14, Suplemento I, pág. 493/.

Síntesis del agente colorante número 6: el agente colorante número 4 es alcohol etílico de igual forma que en el agente colorante núm. 3. Temperatura de fusión 118° C. (ver /Beilstein, vol. 14, Suplemento I, pág. 493).

25.- Síntesis del agente colorante número 7: 2-metoxi ( o etoxi)



carbonil-4'-N-benzil-N-etilaminobenzofenón se hace reaccionar con fenilmagnesio en gran exceso (más de 2 moles) en solución de éter como en el agente colorante núm. 1. Temperatura de fusión 148-9° C.

5.- En cada uno de los ejemplos de síntesis indicados anteriormente, puede utilizarse tetrahidrofuran como medio de reacción en lugar de éter. La cantidad de bromuro de fenilmagnesio utilizada varía desde el equivalente de 2 moles al equivalente de 5 moles, pero el resultado de análisis elemental o resonancia

10.- magnética nuclear muestra que el grupo de fenilo reacciona en siempre sólo hasta el equivalente de 2 moles como se indica en el tratado. Resultados parecidos se obtienen también mediante el empleo de bromuro de fenil-litio o de fenilsodio en lugar de bromuro de fenilmagnesio, que se eleva a más de 2 moles.

15.- Cuando 1 mol de 1-benzoil-2-(4-dialkilaminobenzoil)-benzeno se hace reaccionar o condensarse con 1 mol de benceno calentando en ácido sulfúrico concentrado, se obtiene también un compuesto de la fórmula general (I), pero con menor rendimiento. (Similar al método de preparar 1, 2-bis-(4-dialkilaminobenzoil)-benzeno que se describe en "Beilstein", vol. 14, pág. 245).

20.-

Un compuesto obtenido a partir de un material de origen, 2-alkoxycarbonil-4'-dialkilaminobenzofenón mediante la reacción de dos grupos de fenilo con el grupo de carbonilo en "2-alkoxycarbonil" del mismo corresponde a 3-(4-dialkilaminofenil)1,1-difenil-3-hidroxi(o alkoxi)-ftaleína que se describe en "Beilstein" es decir, al estructura que  $X_1 = N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$  y  $X_2 = H$  en la fórmula



general (I), o al isómero estructural, 2-(4-dialkilominobenzoil)-trifenilcarbinol ( o éter de alkilo), es decir, la estructura que  $X_1 = \text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  y  $X_2 = \text{H}$  en la fórmula general (II).

5.- Por otra parte, un compuesto que se considera procedente del mismo material de origen que el anterior mediante la reacción de los grupos de fenilo con el grupo de carbolino en "2-alkoxycarbonil" y en "benzofenón" uno por uno corresponde a 1-(4-dialkilaminofenil)1,3-difenil-3-hidroxi(o alkoxi)-ftaleína según se describe en "Chemical Abstracts", es decir, la estructura

10... tura que  $X_1 = \text{H}$ . y  $X_2 = \text{H} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ , o al isómero estructural, 2-benzoil-4'-dialkilamino-trifenilcarbinol ( o éter de alkilo) es decir, la estructura que  $X_1 = \text{H}$  y  $X_2 = \text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ .

15.- Se apoya la fórmula general (I) más bien que la fórmula del isómero de estructura , a causa del resultado de análisis infrarrojo medido utilizando un nujol como disolvente que difícilmente es observada la adsorción de C=O. Además, también la apoya el análisis de resonancia de magnetismo nuclear. Es decir, puesto que H en OH del agente colorante núm. 1 (R = H en la fórmula general) es reirado a un lugar de elevado campo magnético

20.- co más que H en OH del trifenilcarbinol, la presencia de O-C-OH ( el anillo de ftaleína en la fórmula general (I)) es sugestiva más sugestiva más que C - C - OH (la parte de carbinol en la formula del isómero de estructura. Sin embargo, es inseguro si -

25.-  $X_1 = \text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  y  $X_2 = \text{H}$  o  $X_1 = \text{H}$  y  $X_2 = \text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  en la fórmula general (I) por resultados de análisis elemental, adsorción ultravioleta,



adsorción infrarroja y resonancia magnética nuclear.

Para producir el papel copiator sensible a la presión de nuestro invento mediante el empleo del agente colorante mencionado anteriormente, es preferible emplear los métodos que se describen en las patentes estadounidenses 2548366, 2800457 y 2800458

- 5.- que son bien conocidos en el arte, per ejemplo, el método de hacer microcápsulas utilizando el fenómeno de coacervación compleja. El invento se caracteriza por el empleo de un compuesto particular de la fórmula general (I) (incluyendo el isómero de estructura)
- 10.- como agente colorante, y las características del papel copiator son independientes del método de fabricarlo. La cantidad de añadido del agente colorante se varía ordinariamente de 0,5 a 5% en peso a un disolvente oleoso.

- 15.- Los ejemplos que se indican a continuación sirven para ilustrar el invento sin limitarlo.

#### EJEMPLO I

- 20.- Se disolvieron 3 gramos del agente colorante núm 1 en 100g. de tricloruro de difenilo y la solución se añadió a una solución de 20 g. de goma arábica en 160 g. de agua para ser emulsionada. A ello se añadieron después 20 g. de una gelatina tratada con ácido en 160 g. de agua, a lo que se añadió ácido acético, agitado para bajar el pH 5 y se añadieron 500 g. de agua para causar la coacervación, con lo que se formó una espesa película líquida de gelatina-goma arábica alrededor de la gota de aceite que contenía el agente colorante. A continuación, fué bajado el pH a
- 25.-



4,4 y 3,8 g. de formalina de 37% se añadieron después para endurecer. Durante toda la operación anterior, la temperatura -  
fué mantenida en 50º C. Se enfrió después la mezcla a 10º C.  
para solidificar la espesa película líquida y su pH fué eleva-  
do a 9 para aumentar el efecto de endurecimiento, dejándola -  
5.- quieta por espacio de varias horas, Así se terminaba la opera-  
ción de formación de cápsulas.

La solución de cápsulas resultantes se aplicó a una hoja de  
papel mediante impregnación por rodillo o por cuchilla de aire  
y se secó. El papel impregnado fué colocado, como lámina supe-  
10.- rior, encima de un papel de arcilla, y se escribió bajo presión.  
Sobre el papel de arcilla apareció rápidamente formación de co-  
lor amarillo naranja. El color amarillo naranja no se desvaneció  
ni siquiera al ser mojado con agua o expuesto a los rayos sola-  
res durante mucho tiempo. Cuando se sometió al papel impregnado  
15.- del agente colorante (lámina superior) a un calentamiento a 100º  
C durante 20 horas y se expuso al sol durante mucho tiempo, no se  
encontró deterioro alguno en las características colorantes.  
Las resistencias a la luz, al agua y al calor antes y después  
20.- de colorar quedaban prácticamente satisfechas incluso después  
de mucho tiempo.

#### EJEMPLO 2.

Se siguió esencialmente el mismo procedimiento que en el  
Ejemplo 1 excepto que como agentes colorantes se emplearon 1,3  
25.- g. del agente colorante núm. 2 y conocidos agentes colorantes,



0,3 g. de benzoil leuco metileno azul, 0,6 g. de malaquita verde lactone, 0,2 g. de N-fenil leuco auramine (agente colorante azul), 0,8 g. de crystal violet lactone y 0,4 g. de Rhodamine b anilinolactam (agente colorante rojo). Sobre el papel de arcilla apareció rápidamente formación de color negro. En el caso en que sólo se utilizó el agente colorante núm. 2, apareció formación de color amarillo naranja. En lugar del agente colorante de rojo indicado anteriormente, podría emplearse 3-dimetilamino-7-metilfluoran ó 2-(4-dimetilaminostiril)-3,3-dimetil-3H-indol.

#### EJEMPLO 3

Se siguió esencialmente el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 excepto que se emplearon 1,5 g. del agente colorante núm. 3, 1 g. del agente colorante núm. 4 y 2,5 g. de Rhodamine B anilinolactam. Se obtuvo color rojo brillante. Solamente la Rhodamine B anilinolactam tuvo como resultado un rojo violáceo, que dió una impresión desfavorable debido practicamente a su tono oscuro. En el caso de la utilización del agente colorante núm 3 o núm. 4 solamente, apareció en cada caso formación de color amarillo naranja, siendo ambos excelentes en cuanto a resistencia al calor, a la luz y al agua.

#### EJEMPLO 4

Se emplearon los agentes colorantes núm. 5, núm. 6 y núm. 7, uno por uno, en lugar del agente colorante núm. 1 del ejemplo 1. Con ellos apareció rápidamente formación de color amari-



rillo naranja sobre un papel de arcilla. Las resistencias al calor, a la luz y al agua eran excelentes como en el ejemplo 1.

EJEMPLO 5.

5.- La absorción de máxima y densidad óptica de nuestro agente colorante coloreado con ácido acético al 95% (solución 0,0006%) se muestran en la siguiente tabla. El espesor de la célula para medir era de 1 cm.

	Agente Colorante	Absorción máx. (densidad óptica)	Primera subabsorción máxima (densidad óptica)	Segunda subabsorción máxima (densidad ópt.)
10.-	Núm. 1	473 (0,81)	445 (0,55)	505 (0,65)
	Núm. 2	473 (0,81)	445 (0,55)	505 (0,65)
	Núm. 3	473 (0,80)	445 (0,54)	505 (0,65)
	Núm. 4	475 (0,81)	446 (0,55)	507 (0,66)
	Núm. 5	475 (0,81)	446 (0,54)	507 (0,65)
15.-	Núm. 6	475 (0,80)	446 (0,53)	507 (0,65)
	Núm. 7	476 (0,78)	447 (0,56)	508 (0,64)

20.- Cuando los agentes colorantes núm. 1 a núm. 7 fueron coloreados bajo presión sobre un papel de arcilla respectivamente de forma similar al ejemplo 1, cada máximo de absorción de reflexión fué desviada hacia el lado de longitud de onda larga en unas 5 más que cada absorción máxima de la tabla anterior.

25.- Descrita suficientemente la naturaleza de la invención, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que se introduzca en la misma, se considerara incluida dentro de esta protección, en tanto que no altere o modifique esen



cialmente su finalidad característica.

N O T A

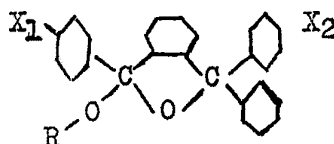
Por ultimo se declaran de novedad y propia invención, las siguientes:

5.-

R E I V I N D I C A C I O N E S

1ª.- Mejoras en papel de copias sensitivo de presión incluyendo una hoja soporte con una capa de microcapsulas quebradizas, las cuales contienen un aceite que se ha disuelto en el mismo como un agente formando color, un compuesto de ftaleína, representado por la formula general.

10.-



en lo cual R es escogido del grupo que consiste de H y un grupo inferior de alquilo teniendo menos que 5 átomos de carbón y X1 y X2 son elegido del grupo que consiste de H y N<sup>R1</sup> donde R1 y R2 son escogidos de un grupo inferior de alquilo teniendo menos que 5 átomos de carbón y un grupo bencílico, por lo menos uno del dicho X1 y X2 siendo N<sup>R2</sup>.

15.-

20.-

2ª.- Mejoras en papel de copia sensitivo de presión como pedido en pedido 1, en el cual dicho compuesto de ftaleína es escogido de 3(o 1)-(4-dimetilaminofenil)-1,1(o 1,3)-difenil-3-hidroxido-ftaleína, 3(o 1)-(4-dimetilaminofenil)-1,1(o 1,3)-difenil-3-etoxi-ftaleína, 3(o 1)-(4-dietílico aminofenil)-1,1(o 1,3)-difenil-3-hidróxido-ftaleína, 3(o 1)-(4-dietílico aminofenil)-1,1-

25.-



(o 1,3)-difenil-3-metoxi-ftaleína, 3(o 1)-(4-dietílico aminofenil)-1,1 (o 1,3)-difenil-3-etóxi-ftaleína, 3(o 1)-(4-N-bencílico-N-etilaminofenil)-1,1 (o 1,3)-difenil-3- hidróxido-ftaleína, 3(o 1)-(4-N-bencílico-N-etilaminofenil)-1,1(o 1,3)-difenil-3-  
5.-- metoxi-ftaleína, 3 (o 1)-(4-N-bencil-N-etilaminofenil)-1,1(o 1,3) -difenil-3-etoxi-ftaleína, 3 (o 1)-(4-N-bencil-N-etilaminofenil) -1,1 ( o 1,3) difenil-3-propoxi-ftaleína y 3(o 1)-(4-N-bencil-N-etilaminofenil)-1,1 (o 1,3)-difenil-3-butoxi-ftaleína.

3ª.- Mejoras en papel de copia sensitivo de presión como -  
10.-- pedido en pedido 1, en el cual dicho ftaleína compuesto tiene H como dicha R, y ha sido preparado por la reacción de Grignard de un 2-alcoxicarbonil-4 - dialkilaminobenzofenóno con un reactivo de Grignard.

4ª.- Mejores en papel de copia sensitivo de presión como  
15.-- pedido en pedido 1, en el cual dicho compuesto de ftaleína tiene el alquilo inferior como dicho R, sido preparado por reaccionar un 2-alcoxicarbonil-4- dialquilaminobenzofenóno con un reactivo de Grignard y alquilando el producto con alcohol inferior.

5ª.- Mejoras en papel de copia sensitivo de presión como pe-  
20.-- dido en pedido 1, en el cual dicho aceite encapsulado en los microcápsulas, luego habiendo disuelto en el mismo un agente formando rojo-púrpura y un agente formando azul.

6ª.- Mejoras en papel de copia sensitivo de presión como  
25.-- pedido en pedido 5, en el cual dicho agente formando rojo-púrpura es escogido de Rodamina B anilinolactamo, 3-dimetilamino - 7-metilfluoran y 2-(4-dimetilamino-estiril)-3,3-dimetil-3H-indól,



y dicho agente formando azul es escogido del azul leucometilenico verde, Melachite, violeta cristal lactona y N-fenil-leuco Auramina.

6ª.- MEJORAS EN PAPER DE COPIAS SENSITIVO DE PRESION INCLUYENDO UNA HOJA SOPORTE CON UNA DE MICROCAPSULAS QUEBRADIZAS.

Todo ello tal y como se describe en el cuerpo de esta memoria, y se reivindica en su nota.

Esta memoria descriptiva consta de dieciseis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y a dos espacios.

Madrid

5 AGO. 1967