

403866

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Ds 23985-SPAIN

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

**3. A COPIA**

## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de un formador de color incoloro.

Solicitante IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W. Inglaterra.

COPIA PROMUEVA: LA COMISION DE PATENTES Y EXPEDIENTES DE PATENTES

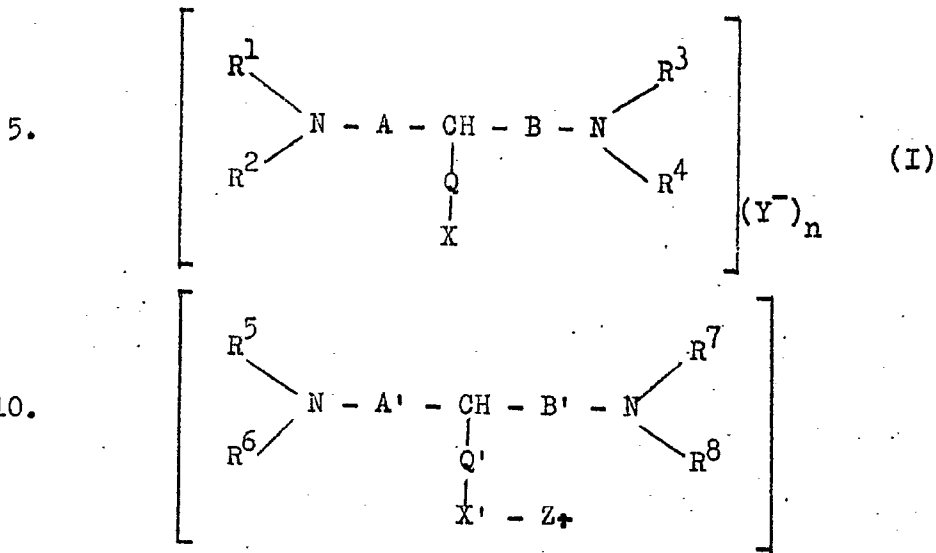
Int. Cl. <sup>2</sup> : _____
_____
_____

La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar compuestos químicos que son valiosos como formadores de color incoloros en sistemas duplicadores con alcohol.

5. De acuerdo con la presente invención, se obtie

**POOR QUALITY**

nen formadores de color incoloros que son sales de la fórmula general:



15. donde A, B, A' y B' representan, cada una independiente-  
mente, un residuo 1,4-arileno opcionalmente sustituido;  
Q representa -O- ó -NR- y Q' representa -NR'- en don-  
de R y R' representan cada una independientemente hidró-  
geno, hidroxilo o un radical amino, alquilo, aralquilo o  
cicloalquilo opcionalmente sustituido; X y X' represen-  
tan cada una independientemente hidrógeno o un radical  
hidrocarburo opcionalmente sustituido que puede conte-  
ner 1 o más heteroátomos, ó R y X, juntamente con el áto-  
mo de nitrógeno anexo, y R' y X', juntamente con el áto-  
mo de nitrógeno anexo, pueden formar opcionalmente ani-  
llos heterocíclicos sustituidos; cada una de R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>  
y R<sup>7</sup> representan independientemente hidrógeno o un radi-  
cal alquilo, aralquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmen-  
te sustituido o forman parte de una cadena orgánica bi-  
valente que juntamente con el átomo de nitrógeno anexo,  
constituye un anillo heterocíclico; cada una de R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>,  
R<sup>6</sup> y R<sup>8</sup> representan independientemente un radical alqui-

- lo, aralquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituido, o forman parte de una cadena organica bivalente que, juntamente con el átomo de nitrógeno anexo, constituye un anillo heterocíclico; Y representa un grupo capaz de llevar una carga negativa, Z representa un grupo capaz de llevar una carga positiva y n tiene un valor de 1, 2 ó 3.
- 5.

- Ejemplos de residuos 1,4-arileno, que pueden estar representados por A, A', B y B', incluyen particularmente residuos 1,4-fenileno pero también 1,4-naftileno. Como ejemplos de sustituyentes que pueden estar presentes sobre dichos residuos arileno, se puede mencionar átomos de halógeno y grupos alquilo o alcoxilo opcionalmente sustituidos. Se prefiere que no estén presentes sustituyentes sobre A, A', B y B', pero cuando están presentes sustituyentes son de preferencia radicales alquilo.
- 10.
- 15.

- Radicales hidrocarburo que pueden estar representados por X y X' incluyen arilo, por ejemplo fenilo y naftilo, alquilo, por ejemplo metilo y etilo, y diversas combinaciones alquilarilo, por ejemplo bencilo. Radicales hidrocarburo que contienen heteroátomos incluyen piridilo y quinolilo. X y X' son de preferencia arilo.
- 20.

- Como ejemplos de radicales alquilo opcionalmente sustituidos que pueden estar representados por R, R', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se puede mencionar radicales alquilo inferior opcionalmente sustituidos, por ejemplo, etilo, propilo, butilo, β-hidroxietilo, β-cloretilo, β-piridin-1-iletilo y particularmente metilo.
- 25.
- 30.

Como ejemplos de radicales aralquilo opcionalmente sustituidos, que pueden estar representados por  $R$ ,  $R'$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$ , se puede mencionar 4-metoxibencilo, 2-metilbencilo, y particularmente

5. bencilo.

Como ejemplos de radicales cicloalquilo opcionalmente sustituidos, que pueden estar representados por  $R$ ,  $R'$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$ , se puede mencionar 2-metil-ciclohexilo, 4-metilciclohexilo, ciclopentilo y particularmente ciclohexilo.

10. lo y particularmente ciclohexilo.

Como ejemplos de radicales arilo opcionalmente sustituidos, que pueden estar representados por  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$ , se puede mencionar 2-metilfenilo, 4-metilfenilo, 3-clorofenilo, naft-2-ilo y, particularmente, fenilo.

15. particularmente, fenilo.

Como ejemplos de grupos amino opcionalmente sustituidos, que pueden estar representados por  $R$  y  $R'$ , se puede mencionar grupos dialquilamino tales como dimetilamino y dietilamino.

20. Cuando cualquiera de  $R^1$  y  $R^2$  forma parte de una cadena orgánica bivalente, que juntamente con el átomo de nitrógeno anexo, constituye un anillo heterocíclico, esto se puede deber a que  $R^1$  y  $R^2$  están unidas entre sí o debido a que por lo menos una de  $R^1$  y  $R^2$  está fijada al residuo arileno A. Los radicales  $R^3$  y  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  y  $R^7$  y  $R^8$  pueden formar parte, en la misma manera, de anillos heterocíclicos.

30. Como ejemplos de anillos heterocíclicos que pueden estar formados por estar unidos entre sí  $R^1$  y  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  ó  $R^7$  y  $R^8$ , se pueden mencionar anillos

de 5 ó 6 miembros tales como anillos de piperidina, N-metilpiperazina, y morfolina. Como ejemplos de anillos heterocíclicos que pueden estar formados por estar fijadas  $R^1$  y/o  $R^2$  a un residuo arileno A, o por estar fijadas  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  ó  $R^8$  a residuos arileno adyacentes, se puede mencionar julolidin-8-ilo, N-metiltetrahidroquinolin-6-ilo, y 1,2-dimetilindolin-5-ilo.

De preferencia, R y R' son átomos de hidrógeno o radicales alquilo o, juntamente con X y X' y los átomos de nitrógeno fijados, forman anillos heterocíclicos. Como ejemplos de anillos heterocíclicos que pueden estar representados por R y Z o R' y X', juntamente con los átomos de nitrógeno, se puede mencionar anillos de 5 ó 6 miembros tales como pirrolidina, piperidina y morfolina.

De preferencia  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  son radicales alquilo opcionalmente sustituidos, particularmente radicales alquilo no sustituidos tales como metilo o etilo o, en pares apropiados, por ejemplo  $R^1$  y  $R^2$  conjuntamente, forman cadenas orgánicas bivalentes, de preferencia cadenas de hidrocarburo.

Y, puede ser cualquier grupo capaz de llevar una carga negativa. Ejemplos de estos grupos incluyen grupos formadores de aniones formados por la desprotonación de un radical sulfo, sulfato o carboxilo.

Se prefiere que Y" represente  $-SO_3^-$  ó  $-CO_2^-$ .

Cada uno de los sustituyentes representados por Y<sup>-</sup> puede estar fijado al residuo A ó B o a cualquiera de los radicales representados por R,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , pero de preferencia está fijado a un radical hidrocarburo op-

- cionalmente sustituido que está representado por x. Cuando está presente más de un sustituyente  $Y^-$ , dichos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, en un compuesto que contiene dos sustituyentes  $Y^-$ , pueden ser derivados ambos de radicales sulfo o uno puede estar derivado de un radical sulfo y el otro de un radical carboxilo.

Se prefiere que  $n$  tenga un valor de 1.

- Z puede ser cualquier grupo capaz de llevar una carga positiva. Ejemplos de sustituyentes que pueden estar representados por  $Z^+$  incluyen grupos de las fórmulas  $-NR^9R^{10}R^{11}$ ,  $=NR^9R^{10}$  y  $\equiv NR^9$  en que cada una de  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  representa independientemente hidrógeno o un radical alquilo, aralquilo o cicloalquilo opcionalmente sustituido o forma parte de un anillo heterocíclico que contiene el átomo de nitrógeno fijado.

- Como ejemplos de radicales alquilo opcionalmente sustituidos, que pueden estar representados por  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$ , se puede mencionar radicales alquilo inferior opcionalmente sustituidos, por ejemplo propilo, butilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -cloretilo, etilo y, particularmente, metilo.

- Como ejemplos de radicales cicloalquilo opcionalmente sustituido, que pueden estar representados por  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$ , se puede mencionar 2-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo, ciclopentilo y, particularmente, ciclohexilo.

- Como ejemplos de radicales aralquilo opcionalmente sustituido, que pueden estar representados por  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$ , se puede mencionar 4-metoxibencilo, 2-metilben

cilo y, particularmente, bencilo.

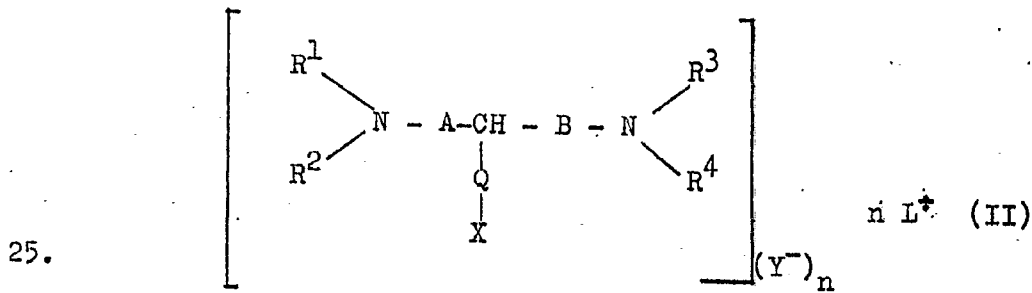
- Como cualquiera de  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  forma parte de un anillo heterocíclico que contiene el átomo de nitrógeno fijado, esto puede deberse a que por lo menos dos de  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  están unidas o fusionadas entre sí de modo de formar, con el átomo de nitrógeno, uno o más anillos heterocíclicos, en que el átomo de nitrógeno está ligado a átomos de carbono que están presentes en dicho anillo o anillos heterocíclicos a través de ya sea
5. enlaces simples o a través de un enlace simple y un enlace doble, o debido a que el átomo de nitrógeno está fijado a un residuo hidrocarburo al cual están también fijados uno o dos de los sustituyentes  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$ .
- 10.

- Como ejemplos de los anillos heterocíclicos que se forman por la unión entre sí de por lo menos dos de los grupos representados por  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  y el átomo de nitrógeno, de manera que el átomo de nitrógeno queda unido a átomos de carbono de los anillos heterocíclicos a través de enlaces simples, se puede mencionar
15. anillos de pirrolidina, pirrolina, piperidina, morfolina, piperacina, y pirrol, y también anillos en los cuales  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  están unidas entre sí de modo de formar, con el átomo de nitrógeno, una estructura de anillo heterocíclico policíclico en que el átomo de nitrógeno es común a por lo menos dos de los anillos que están presentes en la estructura de anillo heterocíclico. Como ejemplos de estas estructuras de anillos heterocíclicos policíclico, se puede mencionar pirrolidina, 1-azabicyclo-(2:2:1)-heptano, quinuclidina, 1-azabicyclo-(3:2:1)-octano, 1-azabicyclo-(3:2:2)-nonano, 1-iso-
- 20.
- 25.
- 30.

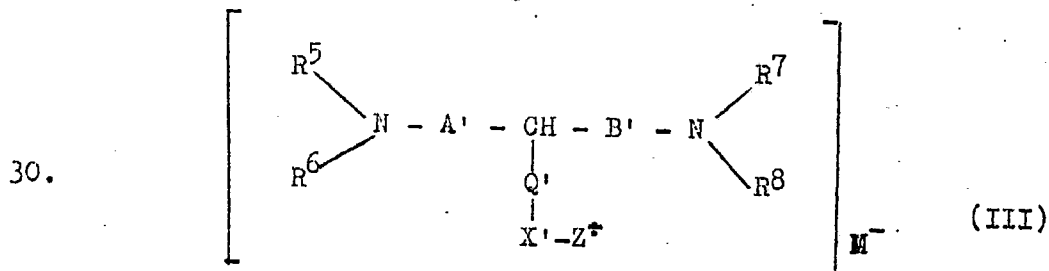
granatanina, conidina, 1,5-diazabicyclo-(3:3:1)-nonano, 3,7-diazabicyclo-(3:3:1)-nonano, julolidina, hexahidro-julolidina, lilolidina y la estructura de anillo 1,4-diazabicyclo(2:2:2)-octano.

5. Como ejemplos de los anillos heterocíclicos formados mediante la unión fusión entre sí de por lo menos dos de R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup>, de modo que el átomo de nitrógeno está unido a átomos de carbono de los anillos heterocíclicos a través de un enlace simple y un doble enlace, se puede mencionar anillos heterocíclicos de 6 miembros no saturados que pueden contener sustituyentes o formar parte de un sistema de anillo condensado. Como ejemplos de estos anillos heterocíclicos, se puede mencionar anillos de isoquinolina y de preferencia de piridina, que pueden estar sustituidos por ejemplos por radicales alquilo, en particular en radical metilo, o átomos de halógeno.

El procedimiento para preparar las sales de la fórmula I comprende una doble descomposición entre una sal de la fórmula general:

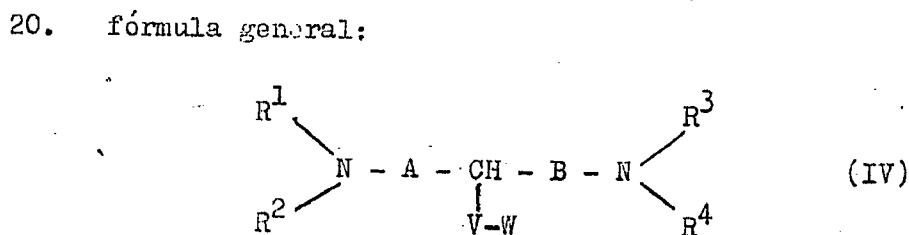


y una sal de la fórmula general:

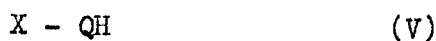


- en que A, B, A', B', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, Q, Q', X, X', Y, Z y n tienen los mismos significados ya mencionados, L<sup>+</sup> representa un catión y M<sup>-</sup> representa un anión, de manera que LM es una sal soluble en agua.
5. consiguiente la sal de la fórmula II puede ser por ejemplo una sal de metal alcalino, metal alcalino térreo o de base nitrogenada, y la sal de la fórmula III puede ser por ejemplo un cloruro, bromuro, ioduro, acetato o metosulfato. Al preparar la sal de la fórmula I es por
10. lo general conveniente mezcla una sal de la fórmula II con una sal de la fórmula III en un medio acuoso y separar entonces la sal de la fórmula I por filtración. Se puede usar la sal de la fórmula II y la sal de la fórmula III en proporciones químicamente equivalentes o se
15. puede utilizar una en exceso, de modo que el producto sea una mezcla de la sal de la fórmula I con la sal de las fórmulas II ó III.

Se puede preparar las sales mismas de la fórmula II, haciendo reaccionar un compuesto que tiene la fórmula general:



25. donde A, B, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> tienen los mismos significados ya mencionados, V representa azufre o, de preferencia, oxígeno y W representa alquilo o de preferencia hidrógeno, con un compuesto de la fórmula:



30. donde Z y Q tiene los mismos significados ya mencionados,

conteniendo conjuntamente los dos compuestos n radicales de la fórmula -YH, en que n e Y tienen los mismos significados ya mencionados.

- A los productos así preparados se los puede
5. convertir a sales de la fórmula II por tratamiento con el agente apropiado, por ejemplo un hidróxido, alcóxido, carbonato o bicarbonato de metal del Grupo IA, un hidróxido del Grupo IIA, o una base nitrogenada apropiada. Se puede también preparar las sales de la fórmula
  10. II directamente partiendo de un compuesto de la fórmula IV y/o un compuesto de la fórmula V que ya se encuentra en la forma de sal.

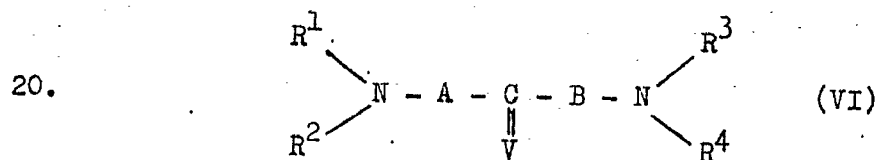
- Ejemplos de compuestos de la fórmula V incluyen
15. ácido metanílico, ácido sulfanílico, ácido ortanílico, ácido o-aminofenol-p-sulfónico, ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-2,4-disulfónico, ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico, ácido antranílico, ácido p-aminobenzoico, ácido m-aminobenzoico, ácido 3-aminoftálico, ácido 4-aminoftálico, ácido 3-aminonicotínico, ácido 3-amino-1,2,4-triazol-5-carboxílico,
  20. ácido 3-hidroximetilbenzoico, glicina, ácido 4-hidroximetilbenzoico, ácido 2-naftilamina-7-sulfónico, ácido metil anilina-o-sulfónico, ácido 1-naftilamina-3,8-disulfónico, ácido 2-naftilamina-3,6-disulfónico, ácido 2-naftilamina-4,8-disulfónico,
  25. ácido 1-naftilamina-4,8-disulfónico, ácido 2-naftilamina-6,8-disulfónico, ácido 1-naftilamina-4-sulfónico, ácido 1-naftilamina-6-sulfónico, ácido 1-naftilamina-7-sulfónico, ácido 1-naftilamina-5-sulfónico, ácido 1-naftilamina-8-sulfónico, ácido 2-naftilamina-1-sulfónico,
  30. ácido 2-naftilamina-6-sulfónico, ácido 1-naftilamina-3,

6,8-trisulfónico, ácido 1-naftilamina-4,6,8-trisulfónico, ácido 2-naftilamina-3,6,8-trisulfónico, ácido 2-aminotoluen-4-sulfónico, ácido 4-aminotoluen-2-sulfónico, ácido 2-aminoetansulfónico y sus sales.

5. Ejemplos de compuestos de la fórmula IV incluyen Hydrol Michler, bis-(4-dietilaminofenil)-metanol, bis-(2-metoxi-4-dimetilaminofenil)-metanol, bis-(4-piperidinofenil)-metanol, bis-(2-metil-4-dimetilaminofenil)-metanol, bis-(N-metil-6-tetrahydroquinolinil)-metanol y
10. bis-(4-metilsodio- $\beta$ -etil sulfato aminofenil)-metanol.

Se lleva convenientemente a cabo la reacción entre los compuestos de las fórmulas IV y V en un disolvente tal como agua, alcoholes o tolueno. Temperaturas apropiadas para el procedimiento son 0 a 150°C, de preferencia 20 a 100°C.

15. Se puede preparar también las sales de la fórmula II reduciendo un compuesto de la fórmula:

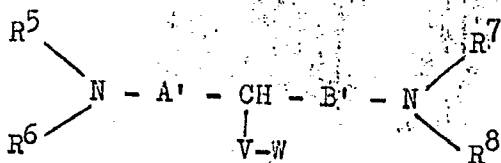


25. donde A, B, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y V tienen los mismos significados ya mencionados, empleando condiciones neutras o alcalinas y haciendo reaccionar el producto, sin aislación, con un compuesto de la fórmula V, conteniendo ambos compuestos conjuntamente n radicales de la fórmula -YH en que n e Y tienen los mismos significados ya mencionados.

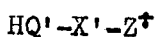
30. Compuestos apropiados de la fórmula VI incluyen Ketone Michler y derivados de la misma.

Se puede preparar las sales de la fórmula III mediante métodos análogos a los descritos para producir sales de la fórmula II. Por ejemplo, se las puede preparar haciendo reaccionar un compuesto que tiene la fórmula general:

5.



10. donde A', B', R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, V y W tienen los mismos significados ya mencionados, con un compuesto de la fórmula:



15. donde X', Z y Q' tienen los mismos significados ya mencionados.

Se puede preparar también en una manera similar las sales de la fórmula III a partir de compuestos que tienen un grupo que es convertible, por métodos conocidos, a un grupo de la fórmula -Z<sup>+</sup>. Por ejemplo, se

20. puede obtener una sal de la fórmula III, que contiene un grupo de la fórmula  $\overset{+}{N}R^9R^{10}R^{11}$ , en que R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> tienen los mismos significados ya mencionados, preparando primeramente un intermediario que contiene el grupo -NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup> y tratando entonces el intermediario con un compuesto de la fórmula R<sup>11</sup>M, en que M tiene los mismos significados ya mencionados, para producir la cuaternización.

30. Las sales de la fórmula I, ya sea individualmente o como mezclas, son particularmente apropiadas para el uso en la producción de papeles carbón hectográfico

cos del tipo de "manipulación limpia".

- Ya han sido preparados papeles carbón hecto-  
gráficos del tipo de manipulación limpia, para el uso  
en el procedimiento copiator de reproducción con alcohol,
5. que consisten en tejido u otra película o material en hoja apropiada sobre el cual se encuentra un recubrimiento que contiene un derivado incoloro de un material colorante básico. En el procedimiento copiator, se coloca el papel carbón, con su superficie recubierta, contra
  10. una de las superficies de un papel maestro sobre el cual se escribe entonces a máquina, a mano o se marca, produciendo la transferencia del recubrimiento, como una imágen inversa substancialmente incolora, hacia la superficie mencionada en primer término del papel maestro en
  15. los puntos en los cuales los papeles carbón y maestro han sido presionados entre sí. Se lleva entonces el papel maestro en contacto con una sucesión de hijas de papel humedecidas con un fluido apropiado para reproducción con alcoholes tal como etanol. El fluido disuelve
  20. una parte del derivado de material colorante básico y lo transfiere a cada hoja de papel donde se combina con una sustancia activadora de modo de proporcionar un color visible que reproducirá la escritura a máquina o a mano original sobre el papel maestro.
  25. Los formadores de color de la presente inven-ción pueden estar incluidos en composiciones de recubrimiento que se pueden aplicar, mediante medios convencionales, a un material de soporte para producir dichos papeles carbón hectográficos. Los papeles carbón así ob-
  30. tenidos proporcionan copias que tienen alta fiজেজ a la

luz.

Se ilustra la presente invención, aunque sin limitarla mediante los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso.

5.

EJEMPLO 1

En un baño de agua en ebullición, y con agitación, se calienta 24,2 partes en bromuro de bis(4-dimetilaminofenil)-metano- $\alpha$ -anilina-m-trimetilamonio, 22,4 partes de p-sulfofenil-leucauramina de sodio, 250 partes de etanol y 50 partes de agua, hasta que se obtienen una solución clara. Se deja enfriar la solución durante varios días y durante este tiempo se forma un precipitado de la sal de leucauramina deseada. Se aísla por filtración el producto, que es un sólido gris, y se le seca con aire.

15.

Se prepara una mezcla de recubrimiento, mezclando 4 partes de la sal de leucauramina, preparada en la manera descrita más arriba, 4 partes de aceite mineral de viscosidad mediana y 6 partes de metil etil cetona en un acondicionador de pinturas 'Red-Devil' con perlas de viario de 3 mm durante 15 minutos, agregando 3 partes de tolueno y 0,5 partes de un copolímero PVA/PVC agitando con un agitador eléctrico durante 5 minutos y diluyendo con 4 partes de metil etil cetona.

20.

Se recubre entonces la dispersión sobre una película de poliéster "Melinex" de 12 micrones de modo de obtener un peso de recubrimiento de 18,0 g/m<sup>2</sup>.

25.

Se dispone la película, así recubierta, con la cara recubierta contra la hoja maestra, y se aplica escritura a máquina el papel maestro. Se obtiene una im

30.

presión inversa sobre el papel maestro, con un recorte neto y una completa transferencia del recubrimiento desde el "Melinex" al papel maestro en los puntos en los cuales han sido aplicados los tipos.

5. Se emplea el papel maestro en una máquina duplicadora con alcohol de modo de obtener imágenes del texto escrito a máquina sobre una sucesión de hojas de papel de copia. Se impregna el papel de copia con una mezcla de 86 partes de etanol al 94%, 10 partes de alcohol bencílico y 4 partes de ácido malicílico. Se obtiene copias azules fuertes desde la primera copia en adelante, desarrollándose por completo el color después de aproximadamente 10 minutos.
10. En la siguiente manera se prepara el bromuro de bis-(4-dimetilaminofenil)-metano- $\alpha$ -anilino-m-trimetilammonio utilizado en la preparación de la sal de leucaramina.

Se disuelve 106 partes de Hydrol Michler y 53,5 partes de clorhidrato de bromuro de trimetil (m-aminofenil)-ammonio en 500 partes de etanol acuoso al 96% y se agrega 27,6 partes de carbonato de potasio. Se calienta la mezcla al punto de ebullición durante 4 horas, se la enfría y se la filtra. Al filtrado se agrega 1500 partes de agua y 900 partes de éter, y se separa la capa acuosa resultante con respecto al éter y se la evapora hasta la mitad de su volumen bajo presión reducida y se la enfría. Se deposita el bromuro de bis-(4-dimetilaminofenil)-metano- $\alpha$ -anilino-m-trimetilammonio, y se le obtiene por filtración bajo la forma de un sólido gris que tiene un punto de fusión de 146°C.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

En la siguiente manera se prepara la p-sulfofenil leucauramina de sodio utilizada en la preparación de la sal de leucauramina.

- Durante 4 horas se calienta bajo reflujo y con
5. agitación 54 partes de Hydrol Michler, 39 partes de sulfanilato de sodio y 250 partes de etanol. Se enfría la solución resultante hasta la temperatura ambiente y se aísla por filtración el sólido que se separa. El secado en horno proporciona 55 partes de p-sulfofenil leucauramina de sodio que no funde por debajo de 300°C.
- 10.

#### EJEMPLO 2

- Hasta completar la disolución, se agita y se calienta 23,9 partes de metosulfato de N-bis-(4-dimetilaminofenil)-metil-N',N'-dimetilpiperacinio preparado
15. de acuerdo con lo descrito en la patente británica Nº 1.082.918, 49,0 g de carboxilato de bis-(4-dimetilaminofenil)-metano- $\alpha$ -anilina-o-trietilamonio, 150 partes de etanol y 25 partes de agua. El enfriamiento en hielo proporciona la sal de leucauramina deseada a la cual
20. se aísla por filtración bajo la forma de un sólido gris y se seca con aire.

- Se prepara una mezcla de recubrimiento con 4,4 partes de aceite mineral de viscosidad mediana, 0,8 parte de lanolina y 6 partes de tolueno, y 4,8 partes de
25. la sal de leucauramina preparada de acuerdo con lo descrito más arriba; en un acondicionador de pintura Red-Devil con perlas de vidrio de 3 mm durante 15 minutos. Se incorpora entonces 1,25 partes de etil celulosa N10 y 8 partes de tolueno, con ayuda de un agitador de alta
30. velocidad. En la manera descrita en el ejemplo 1 se

aplica el recubrimiento preparado en la manera descrita más arriba, y se utiliza entonces el recubrimiento de acuerdo con lo descrito en dicho ejemplo 1 de modo de obtener una impresión inversa sobre papel maestro.

5. Se obtiene una impresión de corte neta, con transferencia completa del recubrimiento.

En la manera descrita en el ejemplo 1 se utiliza el papel maestro de modo de obtener copias sobre papel de copias tratado con trejilla de atapulguita, em-

10. pleando una mezcla de 90 partes de etanol al 94% y 10 partes de alcohol bencílico como fluido de copiado. Se obtiene copias claras de color púrpura desde la primera copia en adelante, desarrollándose completamente el color después de aproximadamente 10 minutos a partir del copiado.
15. do.

El carboxilato de bis-(4-dimetilaminofenil)-metano--anilino-o-trietilamonio, utilizado para preparar la sal de leucauramina, es utilizado por reacción entre trietilamina y ácido bis-(4-dimetilaminofenil)-metano--anilino-o-carboxílico.

20. -anilino-o-carboxílico.

### EJEMPLO 3

Se agrega 5,9 partes de bromuro de bis-(p-dietilaminofenil)-metano-p-toluidino-N-metilpiperazinio y 4,3 partes de p-carboxifenil leucauramina de potasio a

25. 100 partes de agua y se agita la solución durante 5 horas. Se filtra el sólido que se separa y se le seca al aire de modo de obtener 3,5 partes de la leucauramina deseada. Se prepara una mezcla de recubrimiento utilizando el método descrito en el ejemplo 1. A un tejido se le aplica

30. un recubrimiento de barrera de una composición de alcohol

polivinílico/etil celulosa y se aplica la mezcla de recubrimiento al tejido recubierto con la barrera de modo de obtener un peso de recubrimiento de 3,71 g/cm<sup>2</sup>.

Se utiliza entonces el tejido, así recubierto, en la ma

5. nera descrita en el ejemplo 1 de modo de obtener una impresión inversa sobre un papel maestro. Se emplea el papel maestro en una máquina duplicadora con esencia de acuerdo con lo descrito en el ejemplo 2.

#### EJEMPLO 4

10. Se agrega 10,3 partes de cloruro de bis-(p-di metilaminofenil)-metano- $\alpha$ -m-anilino-bencil-dimetilamnio y 8,9 partes de m-sulfofenil leucauramina de calcio a 200 partes de agua y 20 partes de etanol y se agita la suspensión durante 10 horas. Al precipitado resultan
15. te se le aísla por filtración y se le seca al aire de modo de obtener 12 partes del producto deseado.

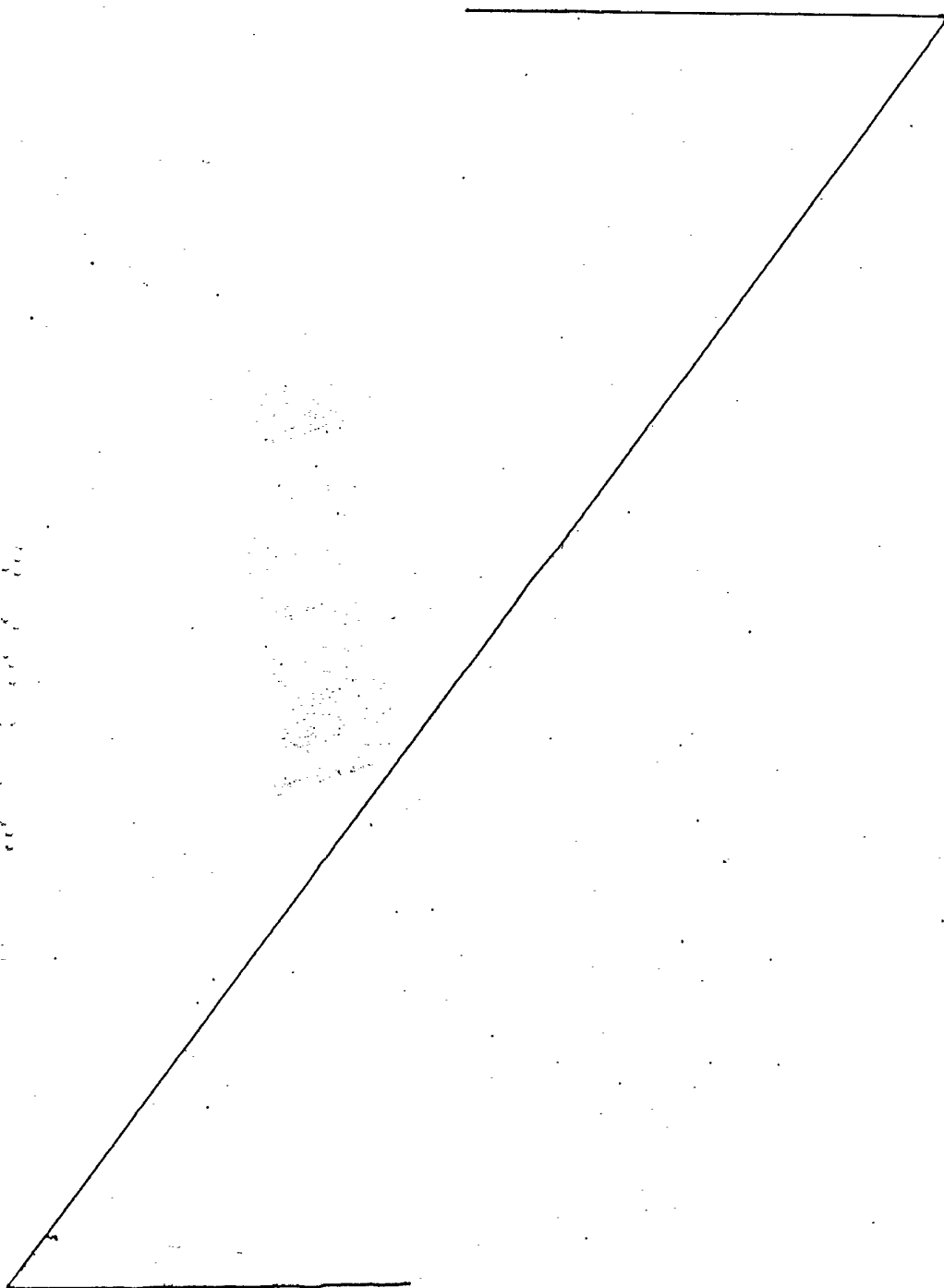
Se emplea el producto en la manera descrita en el ejemplo 1.

- Las siguientes tablas dan otros ejemplos de
20. formadores de color de la fórmula I a los cuales se prepara de acuerdo con los métodos generales delineados más arriba, haciendo reaccionar la sal indicada de la fórmula II con la sal indicada de la fórmula III.

25. Cuando se los aplica a película de "Melinex", en la manera descrita en el ejemplo 1, los compuestos proporcionan recubrimientos que son transferibles a una hoja maestra que se emplea a su vez de acuerdo con lo descrito en el ejemplo 1 de modo de obtener copias sobre papel de copia.

30. Por razones de conveniencia, los radicales A,

B,  $R^1$ ,  $R^3$  y X están indicados en las tablas con los sus  
tituyentes  $Y^-$  fijados a los mismos de acuerdo con lo  
apropiado en cada caso, y los radicales  $X'$  están indi-  
cados con los sustituyentes  $Z^+$  fijados a los mismos.



POOR  
QUALITY



N <sup>o</sup>	R <sub>1</sub> y R <sub>3</sub>		R <sub>2</sub> y R <sub>4</sub>		Sal de la Fórmula II	
	A y B	Q	A y B	Q		
5	bencilo	bencilo	2-metilfenileno	-NH-		
6	metilo	otilo	sodio-2-sulfofenileno	-NH-		
7	fenilo	metilo	fenileno	-NH-		
8		julolidin-8-ilo		-NH-		
9	metilo	metilo	fenileno	-NH-		
10	metilo	metilo	potasio-2-carboxifenileno			morfolino
11	metilo	metilo	potasio-2-carboxifenileno	-NCH <sub>3</sub> -		
12	metilo	metilo	potasio-2-carboxifenileno	-NH-		
13	metilo	metilo	fenileno	-NH-		
14	metilo	metilo	fenileno	-NH-		
15	metilo	metilo	fenileno	-NH-		
16	metilo	metilo	fenileno	-NH-		
17	sodio-β-sulfato-etilo	metilo	fenileno	-NH-		

I

X

fenil-2,5-dicarboxilato  
de amonio

n-butilo

sodio-4-sulfonaftilo

sodio-p-sulfofenilo

sodio-3,6,8-trisulfo-1-  
naftilo

olino

fenilo

bencilo

tetrametil amonio-p-  
sulfofenilo

magnesio-2-carboxi-4-  
sulfofenilo

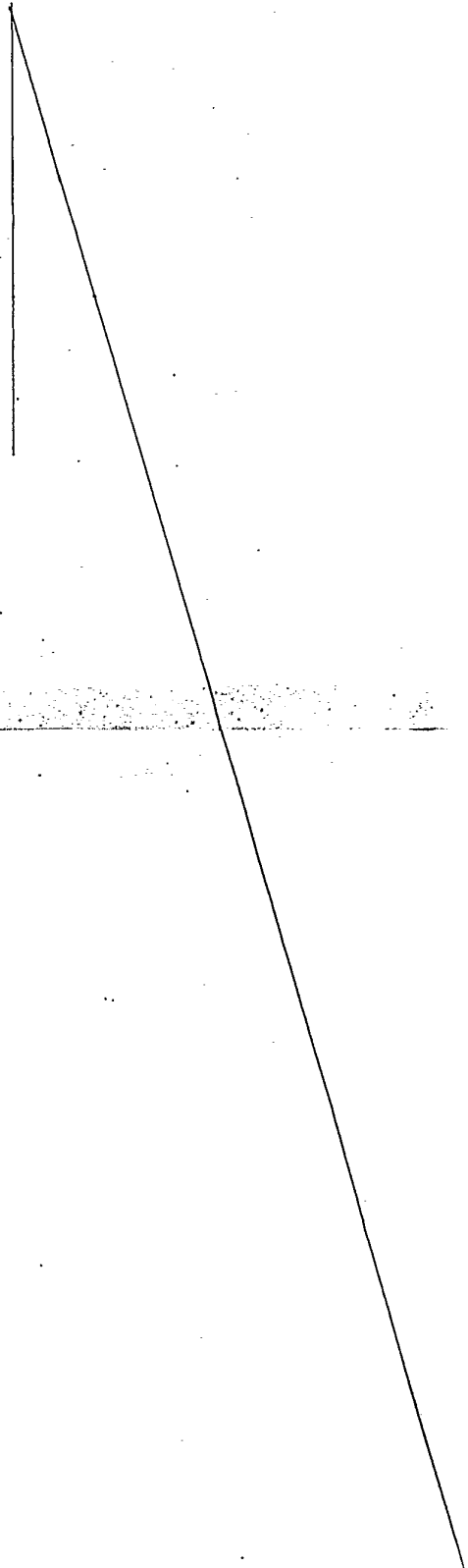
sodio-p-carboxifenilo

sodio-o-sulfofenilo

sodio-o-carboxifenilo

Tabla de nomenclatura

<u>Nº</u>	<u>R<sub>5</sub> y R<sub>7</sub></u>	<u>R<sub>6</sub> y R<sub>8</sub></u>	<u>A' y B'</u>	<u>Q'</u>	<u>X'</u>
5	metilo	metilo	fenileno	-NH-	o de fenil-p-(tri- amónico)-metilo
6	ciclo-hexilo	metilo	fenileno	-NH-	o de benoil-p-tri- amónico
7		morfolino	fenileno	-NH-	o de fenil-m-tri- amónico
8	metilo	metilo	fenileno	-NH-	"
9	metilo	metilo	2-metoxi fenileno	-NH-	o de fenil-m-N-me- rfolino
10	"	"	fenileno	-NH-	o de fenil-p-(tri- amónico)-metilo
11	"	"	"	"	"
12	"	"	"	"	o de fenil-m-trime- amónico
13	"	"	"	"	o de 1-naftil-3-tri- amónico
14	"	"	"	"	"
15	"	"	"	"	"
16	"	"	"	"	o de 5-N-dimetil- hidroquinolínio
17	"	"	"	"	"



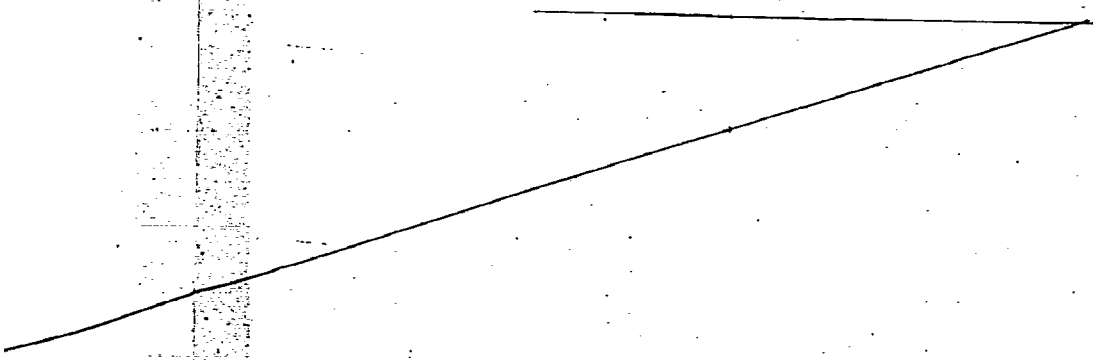
Salvo la formula 17

<u>Nº</u>	<u>R<sub>5</sub> y R<sub>7</sub></u>	<u>R<sub>6</sub> y R<sub>8</sub></u>	<u>A' y B'</u>	<u>Q'</u>	
5	metilo	metilo	fenileno	-NH-	iodo metil
6	ciclo-hexilo	metilo	fenileno	-NH-	bromo metil
7		morfolino	fenileno	-NH-	bromo metil
8	metilo	metilo	fenileno	-NH-	
9	metilo	metilo	2-metoxi feni leno	-NH-	cloro tilmetil
10	"	"	fenileno	-NH-	bromo etil-
11	"	"	"	"	
12	"	"	"	"	bromo til-
13	"	"	"	"	bromo metil
14	"	"	"	"	
15	"	"	"	"	
16	"	"	"	"	bromo tetra
17	"	"	"	"	

FORMULA

X'

iodu metil	o de fenil-p-(tri- amonio)-metilo
bromu metil	ro de bencil-p-tri- amonio
bromu metil	ro de fenil-m-tri- amonio
	"
cloru tilma	ro de fenil-m-N-me- rfolino
bromu etil-	ro de fenil-p-(tri- amonio)-metilo
	"
bromu til-a	ro de fenil-m-trime- monio
bromu metil	ro de 1-naftil-3-tri- amonio
	"
	"
bromu tetra	ro de 5- $\left[ \begin{array}{l} \text{N-dimetil-} \\ \text{hidroquinolinio} \end{array} \right]$
	"

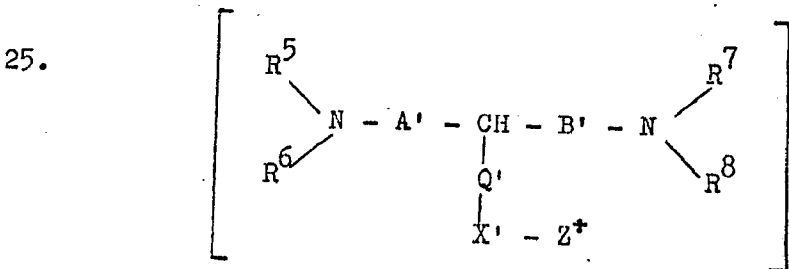
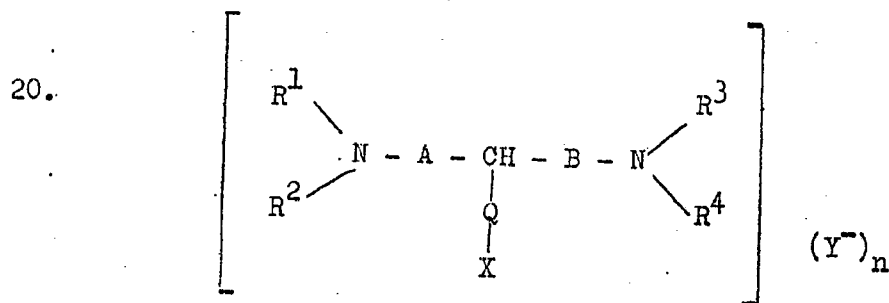


N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

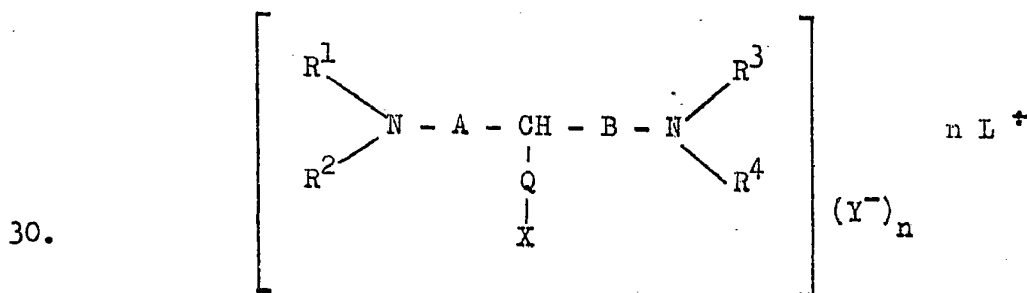
5. te indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. Tam**bién** se hace constar que el invento, corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 14 de junio de 1.971, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN FORMADOR DE COLOR INCOLORO; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de un formador de color incoloro, consistente en una sal de fórmula general:

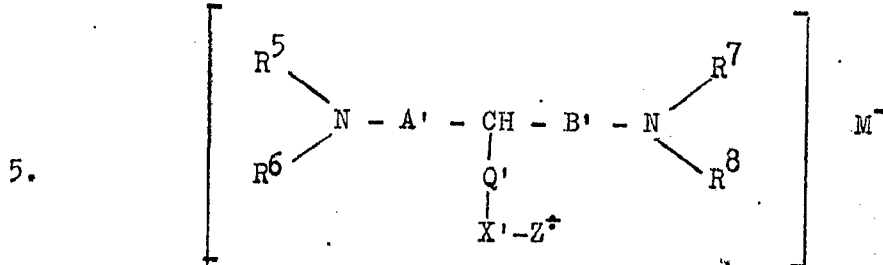


30.

- donde A, B, A' y B' representan cada una independientemente un residuo 1,4-arileno opcionalmente sustituido; Q representa -O- ó -NR- y Q' representa -NR'- en que R y R' representan cada una independientemente hidrógeno, hidroxilo o un radical amino, alquilo, aralquilo o cicloalquilo opcionalmente sustituido; X y X' representan cada una independientemente hidrógeno o un radical hidrocarburo opcionalmente sustituido que puede contener uno o más heteroátomos, o R y X, juntamente con el átomo de nitrógeno anexo, pueden formar opcionalmente anillos heterocíclicos sustituidos; cada una de R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>7</sup> representan independientemente hidrógeno o un radical alquilo, aralquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituido o forma parte de una cadena orgánica bivalente que, junto con el átomo de nitrógeno anexo, constituye un anillo heterocíclico; cada una de R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>8</sup> representa independientemente un radical alquilo, aralquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituido o forma parte de una cadena orgánica bivalente que, juntamente con el átomo de nitrógeno anexo, constituye un anillo heterocíclico; Y representa un grupo capaz de llevar una carga negativa, Z representa un grupo capaz de llevar una carga positiva, y n tiene un valor de 1, 2 ó 3; caracterizado porque comprende hacer reaccionar una sal de la fórmula general:



con una sal de la fórmula general:



10. donde A, B, A', B', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, Q, Q', X, X', Y, Z y n tienen los mismos significados arriba definidos, L<sup>+</sup> representa un catión y M<sup>-</sup> representa un anión de tal manera que LM es una sal soluble en agua.

2ª.- Procedimiento para la obtención de un formador de color incoloro; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria, consta de veinticuatro hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 9 SET. 1972  
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES  
LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEX  
Ingeniero de Gran Capacidad  
*J. Gomez Acebo y Modex*