



408978

CASE 1-7867/1+2

Int. Cl.<sup>2</sup> C09B

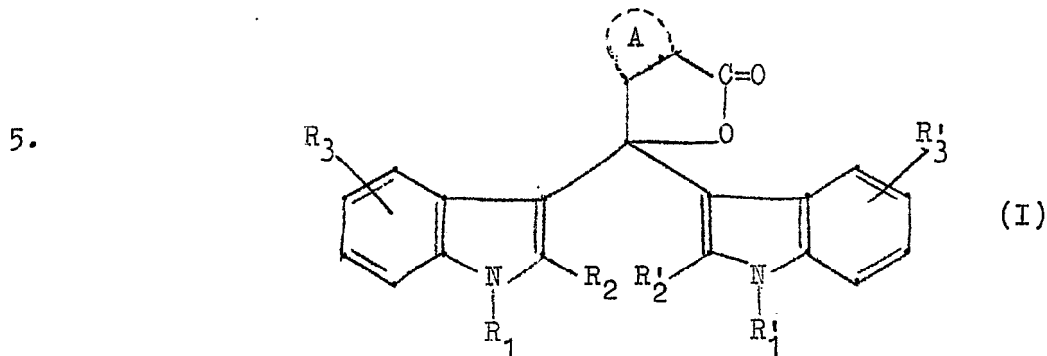
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FORMADORES DE CO-  
LORANTE" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente  
en BASILEA (Suiza).

- o -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un nuevo proce-  
dimiento para la preparación de compuestos de la fórmula



10. en la que



- el anillo A es un radical de la serie bencénica o naftalínica o un radical heterocíclico, en especial un radical de piridina o de quinolina,
5.  $R_2$  y  $R'_2$  significan, cada uno, hidrógeno, radicales de alquilo o radicales de arilo de peso molecular inferior, de preferencia radicales de la serie bencénica,
- $R_3$  y  $R'_3$  significan hidrógeno, grupos de alquilo o de alcoxilo de peso molecular inferior y
10.  $R_1$  y  $R'_1$  significan, cada uno, hidrógeno o de preferencia aralquilo o radicales de alquilo o de alquenoilo eventualmente substituídos con 1 respectivamente 3 a 18 átomos de carbono,
15. a nuevos compuestos de esta clase de sustancias y a su utilización.

- Según la patente suiza nº 484.251 tales compuestos se preparaban en un procedimiento de dos etapas. Allí en un primer paso se hacía reaccionar un mol de un indol con un mol de un anhídrido de ácido ftálico en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts como  $AlCl_3$  en un disolvente, como por ejemplo benceno. El producto intermedio originado se aislaba, se purificaba mediante recristalización o métodos cromatográficos y luego se hacía reaccionar en presencia de un agente de condensación como por ejemplo anhídrido acético, con otro mol de indol.
- 20.
- 25.

Ahora se ha encontrado frente a esta forma de preparación un procedimiento esencialmente de una fase. Este se caracteriza porque deja de realizarse el aislado y la purificación del producto intermedio. Además no es neces



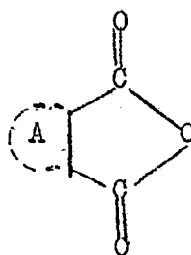
408978

rio ningún disolvente ni ningún catalizador de Friedel-Crafts. La síntesis de dos etapas puede substituirse por consiguiente mediante un procedimiento único de una etapa, en el que 2 moles de un indol se hacen reaccionar con aproximadamente 1 mol, de preferencia con de 1 a 1,2 moles de un anhídrido de un ácido dicarboxílico vecino, aromático o heteroaromático, por ejemplo un anhídrido de ácido ftálico en presencia de un agente de condensación, de preferencia anhídrido acético.

5. Según este procedimiento se preparó también una serie de nuevos compuestos apropiados para la utilización como formadores de colorante. Estos contienen componentes de anhídrido de nuevo tipo, que se derivan de anhídridos de ácido ftálico substituído o de anhídridos heterocíclicos, por lo que se obtienen nuevos matices deseados. Otro grupo de nuevos compuestos son también aquellos, que llevan en el nitrógeno del indol un grupo de alquilo con por lo menos 6 átomos de carbono, un grupo de bencilo, alquenilo o un grupo de alquilo substituído, por ejemplo un grupo de cloroalquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, carboalcoxialquilo, alcoxi alquilo o carboxialquilo.

10. La invención se refiere por consiguiente a un procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula (I), caracterizado, porque se hace reaccionar en presencia de un agente de condensación 2 moles de un indol con aproximadamente 1 mol, de preferencia de 1,0 a 1,2 moles de un anhídrido de la fórmula

15. 20. 25.



(II)

5.

De preferencia el anillo A en el componente de anhídrido es un anillo bencénico, eventualmente substituído con halógeno o nitro, un anillo naftalínico, piridínico o quinolínico.

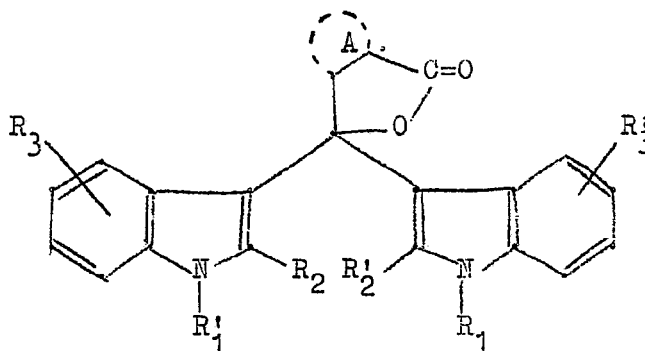
10.

El anhídrido de ácido ftálico y los anhídridos de ácido ftálico halogenados, en especial el anhídrido de ácido tetracloroftálico son ventajosos especialmente a causa de su fácil accesibilidad.

15.

El objeto de la invención son asimismo los nuevos formadores de colorante de la fórmula

20.



en la que

25.

el anillo A es un anillo bencénico substituído, un anillo de naftalina, o un anillo heterocíclico,

$R_2$  y  $R'_2$  son hidrógeno, radicales de alquilo o radicales de arilo de peso molecular inferior, de preferencia radicales de la serie bencénica,



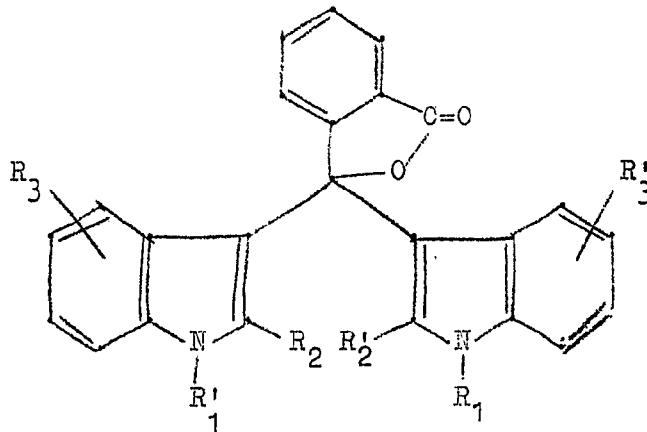
$R_3$  y  $R'_3$  son hidrógeno, grupos de alquilo o de alcoxilo de peso molecular inferior y

$R_1$  y  $R'_1$  significa, cada uno, hidrógeno o radicales de aralquilo o radicales de alquilo eventualmente

5. substituídos con 1 a 18 átomos de carbono o radicales de alqueno con de 3 a 18 átomos de carbono,

así como especialmente también las nuevas 3,3-bis(indol-3-)ftalidas de la fórmula

10.



15.

en la que

$R_2$  y  $R'_2$  significan, cada uno, hidrógeno, radicales de alquilo o radicales de arilo de peso molecular inferior, de preferencia radicales de la serie ben

20.

cénica,

$R_3$  y  $R'_3$  son grupos de alquilo o de alcoxilo de peso molecular inferior y

25.

$R_1$  y  $R'_1$  significan, cada uno, hidrógeno o radicales de aralquilo o de alquilo con de 6 a 18 átomos de carbono o radicales de alqueno con de 3 a 18 átomos de carbono o grupos de alquilo o de alqueno substituídos con 1, respectivamente 3 a 18



átomos de carbono.

5. Como componentes de anhídrido pueden entrar en consideración en los nuevos compuestos que corresponden a la fórmula (I), anhídridos de ácido ftálico, anhídridos de ácido naftalin-1,2- ó 2,3-dicarboxílico substituídos con nitro o halógeno, en especial cloro, así como los anhídridos de ácidos piridin-dicarboxílicos o quinolindicarboxílicos vecinos.

10. Como substituyentes en la posición 1 de los indoles son de citar sobre todo los radicales de alquilo, alquenilo y aralquilo, y en especial de bencilo, Los radicales de alquilo y de alquenilo pueden contener hasta 18 átomos de carbono y están eventualmente substituídos, por ejemplo con cloro, grupos ciano, de hidroxilo, carboxilo, de ésteres de peso molecular inferior o de alcoxilo. Otros substituyentes de los indoles se encuentran de preferencia en posición 2 ó 5. En posición 2 están sobre todo los radicales de alquilo de peso molecular inferior así como de arilo, en posición 5 los radicales de alquilo o de alcoxilo de peso molecular inferior. Como arilo se propone en especial radicales de la serie bencénica, como tolilo, fenilo, clorofenilo o metoxifenilo.

En calidad de ejemplos de anhídridos de ácido ftálico substituído se citan:

25. Anhídrido de ácido mononitroftálico,  
anhídrido de ácido 3-cloroftálico,  
anhídrido de ácido 4-cloroftálico,  
anhídrido de ácido 3,4-tricloroftálico,  
anhídrido de ácido 3,5-dicloroftálico,

408978



- anhídrido de ácido 3,6-dicloroftálico,
- anhídrido de ácido 4,5-dicloroftálico,
- anhídrido de ácido tricloroftálico,
- anhídrido de ácido tetracloroftálico,
- 5. anhídrido de ácido 3-bromoftálico,
- anhídrido de ácido 4-bromoftálico,
- anhídrido de ácido tribromoftálico,
- anhídrido de ácido tetrabromoftálico,
- anhídrido de ácido trifluoroftálico,
- 10. anhídrido de ácido tetrafluoroftálico.

En calidad de ejemplos para componentes de indoles apropiados se citan:

- 1-alil-2-metil-indol,
- 1-etil-2-metil-indol,
- 15. 1-etil-2-etil-indol,
- 1-etil-2-metil-5-metoxi-indol,
- 1-propil-2-metil-5-etoxi-indol,
- 1-butil-2-metil-indol,
- 1-(beta-cianoetil)-2-metil-indol,
- 20. 1-(beta-cloroetil)-2-metil-indol,
- 1-(beta-carboxetil)-2-metil-indol,
- 1-(beta-hidroxi-propil)-2-metil-indol,
- 1-(beta-hidroxi-butil)-2-metil-indol,
- 1-pentil-2-metil-indol,
- 25. 1-hexil-2-metil-indol,
- 1-bencil-2-metil-indol,
- 1-heptil-2-metil-indol,
- 1-octil-2-metil-indol,
- 1-nonil-2-metil-indol,



- 1-decil-2-metil-indol,
- 1-dodecil-2-metil-indol,
- 1-estearil-2-metil-indol,
- 1-(2'-carboetoxi)-etil-2-metil-indol,
- 5. 1-(2'-carbopropoxi)-etil-2-metil-indol,

Para la preparación según la invención de los formadores de colorante se trabaja a temperaturas entre 20°C y la temperatura de reflujo de la mezcla reaccional. Aquí se puede calentar aproximadamente 1 mol, de preferencia de 1,0 a 1,2 moles del anhídrido de la fórmula (II) con 2 moles de un indol substituído, de forma que el indol todavía no hierva hasta de preferencia de 80 a 120°C. En esta fase de reacción reacciona primero el anhídrido con 1 mol de indol. Luego se adiciona a la mezcla de reacción un agente de condensación, de preferencia anhídrido acético. Se trabaja en esta segunda fase de la reacción entre 20°C y la temperatura de reflujo.

Sin embargo se deja realizar la reacción de forma que el anhídrido acético del inicio se adiciona a la mezcla de indol y de anhídrido aromático o heteroaromático. Las temperaturas de reacción se encuentran también en esta variante entre 20°C y la temperatura de reflujo. Esta forma de trabajo es en especial útil, cuando se utilizan anhídridos de ácido tetrahalogenoftálico.

Tras finalizar la reacción se adiciona agua y a continuación soluciones acuosas alcalinas a la mezcla enfriada, obtenida. El producto bruto se separa mediante filtración.

Los productos obtenidos según la invención son

4089781 JUN 1973



apropiados para la utilización como formadores de colorante, por ejemplo en material de registro sensible a la presión. Son en especial valiosos los nuevos productos substituídos en los componentes de anhídrido, en especial la 3,3-bis(indolil)-ftalidas halogenadas, ya que su absorción está desplazada según mayores longitudes de onda en comparación con los productos no substituídos. Los nuevos compuestos enriquecen la escala de los tonos de color disponibles.

Asimismo de interés especial son aquellos formadores de colorante según la invención, cuyos radicales  $R_1$  y  $R_2$  contienen, cada uno, por lo menos 6 átomos de carbono.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente, que para el objeto perseguido, en especial la utilización como formadores de colorante en material de registro sensible a la presión, son en especial apropiadas aquellas 3,3-bis(indolil)ftalidas, que llevan en los átomos de nitrógeno del anillo de indol substituyentes con 6 a 18 átomos de carbono, con lo que muestran propiedades de solubilidad favorables.

En la preparación de material de registro sensible a la presión se abarca en especial una solución concentrada del formador de colorante en microcápsulas y éstas se utilizan en calidad de suspensión acuosa para recubrir el material de registro. Para la preparación de microcápsulas son utilizables disolventes por ejemplo difenilos o terfenilos hidratados o clorados. Las 3,3-bis(indolil)-ftalidas, arriba citadas son mejor solubles en tales disolventes que los compuestos citados en la patente suiza nº 484.251. En calidad de componentes de anhídrido se utilizan de preferencia asimismo en este grupo anhídridos de ácido ftálico substituídos



indicados o el mismo anhídrido de ácido ftálico. Otra ventaja de los nuevos formadores de colorante según la invención reside en que son apropiados para obtener dibujos coloreados, en todos los procedimientos usuales de copia.

5. El nuevo material de copia o de registro sensible a la presión, obtenido con los nuevos formadores de colorante según la invención es asimismo objeto de la invención. Tal material de copia o de registro consta de por lo menos dos láminas y contiene por lo menos uno de los nuevos formadores de colorante disuelto en un disolvente orgánico y en forma de microcápsulas destruibles por presión así como un cuerpo sólido, que actúa como aceptor de electrones, que está dispuesto para transformar el formador de colorante en una sustancia tintórea. En general tal material de registro consta de una lámina recubierta con el colorante microencapsulado y una lámina recubierta con el aceptor de electrones, que llevan una contra otra las caras recubiertas. Mediante presión, por ejemplo la presión de la punta de un lapicero se rompen las cápsulas y fluye el formador de colorante sobre la lámina recubierta con el aceptor de electrones, de modo que se origina una imagen teñida. En calidad de aceptor de electrones se utiliza de preferencia ácidos Lewis, como por ejemplo arcilla de aluminio, como atapulgita o preparados de resina fenólica.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Los formadores de colorante según la invención pueden utilizarse solos o en mezcla con otros productos, ya conocidos, como lactona de violeta cristal. Son apropiados para la preparación de los tipos conocidos más diferentes de material de registro sensible a la presión, como por



- ejemplo para los llamados papeles de "transferencia química", "alto contenido químico" y "monoformo". Los diferentes sistemas se distinguen principalmente por la disposición de las cápsulas, el material de soporte y el reactivo utilizado para la formación de color. Por ejemplo, las microcápsulas que contienen el formador de colorante y el aceptor de electrones utilizado como reactivo pueden llevarse sobre dos láminas diferentes o sobre la misma lámina como recubrimientos, Sin embargo también pueden estar contenidos en la masa de papel. Tales papeles sensibles a la presión se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses nº 3.516.846, 2.730.457, 2.932.582, 3.427.180, 3.418.250 y 3.418.656 así como las patentes británicas nº 1.042.597, 1.042.598, 1.042.596, 1.042.599, 1.517.650 y 1.053.930.
- 5.
- 10.
15. La técnica de la microcapsulación es conocida desde hace tiempo y se describe por ejemplo en las siguientes patentes estadounidenses: 2.180.050, 2.800.457, 2.800.458, 3.265.630, 2.964.331, 3.418.250, 3.016.308, 3.424.827, 3.427.250, 3.405.071, 3.171.878 y 2.797.201. Otros métodos en especial apropiados para los formadores de colorante según la invención se encuentran en las patentes británicas: nº 989.264 y sobre todo 1.156.725.
- 20.
25. Para la preparación de las soluciones apropiadas para la encapsulación de los formadores de colorante se utiliza de preferencia disolventes orgánicos no volátiles, como difenilos polihalogenados, por ejemplo triclorodifenilo y sus mezclas con parafina fluida, di-n-butilftalato, dioctilftalato, triclorobenceno, nitrobenceno, éter de petróleo, tricloroetilfosfato, etc.



En calidad de material de encapsulación se utiliza principalmente gelatinas, como se describe en el ejemplo en la patente estadounidense nº 2.800.457. La formación de las paredes de la cápsula para la solución formadora de colorante que está presente en forma de finas gotitas se efectúa mediante un procedimiento de coacervación. Sin embargo, las cápsulas pueden prepararse también mediante una policondensación de un aminoplasto o aminoplasto modificado, como se describe en las patentes británicas núms. 989,264 o 1.156.725.

Las cápsulas se fijan de preferencia sobre el material de soporte mediante un aglutinante apropiado. Para ello pueden entrar en consideración sobre todo los agentes de recubrimiento usuales utilizados para el papel, como por ejemplo goma arábiga, alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa, caseína, metilcelulosa o dextrina.

El material de soporte consta sobre todo de papel, en donde se incluyen no sólo el papel normal de fibras de celulosa, sino también papel, en donde las fibras de celulosa están substituídas total o parcialmente mediante fibras sintéticas.

En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso, mientras no se indique lo contrario y las temperaturas se indican en grados celsius. La relación entre partes en peso y partes en volumen es la misma que entre el gramo y el centímetro cúbico.

EJEMPLO 1

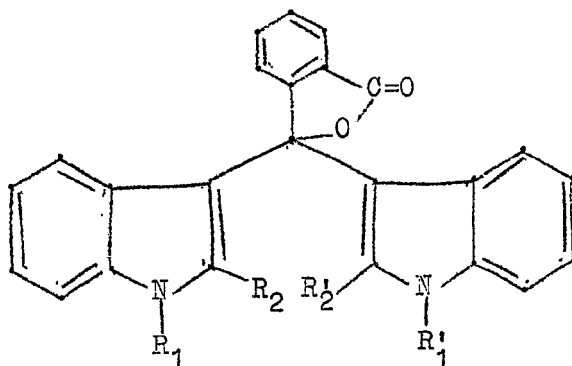
63,7 partes de 1-etil-2-metilindol y 32,6 partes de anhídrido de ácido ftálico se agitan conjuntamente du-

408978<sup>11</sup>



rante 2 horas a 100°. La mezcla se deja enfriar a 50°, a esta temperatura se adicionan 94 partes en volúmen de anhídrido acético y la totalidad se agita durante 6 horas. Luego se adicionan 300 partes de agua y la mezcla se agita durante por lo menos 1 hora más. La suspensión se neutraliza con amoniaco y el producto se filtra. La 3,3-bis(1'-etil-2'-metilindol-3'-il)ftalida obtenida se lava con agua y se seca. Se obtiene 87 partes del compuesto citado (punto de fusión 231-232°), que corresponde a un rendimiento del 97% de la teoria. El compuesto tiene en ácido acético al 95% un máximo de absorción a 531 nm. En forma análoga se obtienen los compuestos relacionados en la tabla siguiente, que corresponden a la fórmula

15.



20.

TABLA I

	R	R <sub>1</sub>	R' <sub>1</sub>	Punto de fusión	Lamda máxima en ácido acético al 95% en nm
25.	-CH <sub>3</sub>	H	H	170°	517
"	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	168.5-69,5°	536
"	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	135-136°	535
"	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	149-150°	533
"	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>		-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	129-131°	535

408978 JUN 1978



TABLA I (cont.)

R	R <sub>1</sub>	R <sub>1</sub> '	Punto de fusión	Lamda máxima en ácido acético al 95% en nm	
5.	CH <sub>3</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	89-90 <sup>o</sup>	535
	"	-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Masa viscosa	536
	"	-C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	" "	534
	"	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	" "	537
	"	-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	" "	533
10.	"	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	F. 144-145 <sup>o</sup>	534
	"	-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>3</sub> OH	-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>3</sub> OH	F. 138-139 <sup>o</sup>	527
	"	-CH <sub>2</sub> -CH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-CH <sub>2</sub> -CH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	F. 203-204 <sup>o</sup>	527
15.	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Masa viscosa	535
	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F 258-259 <sup>o</sup>	517
	"	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	F 156-157 <sup>o</sup>	519
	"	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	F 110-111 <sup>o</sup>	518
	"	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Masa viscosa	518
20.	Fenil	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F 217-218 <sup>o</sup>	549
	"	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	F 188-189 <sup>o</sup>	549
	"	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	F 156-157 <sup>o</sup>	550
	"	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	F 145-146 <sup>o</sup>	550
	"	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	F 140-141 <sup>o</sup>	551
25.	"	-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	F 108-109 <sup>o</sup>	549
	"	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	F 89-90 <sup>o</sup>	551

408978

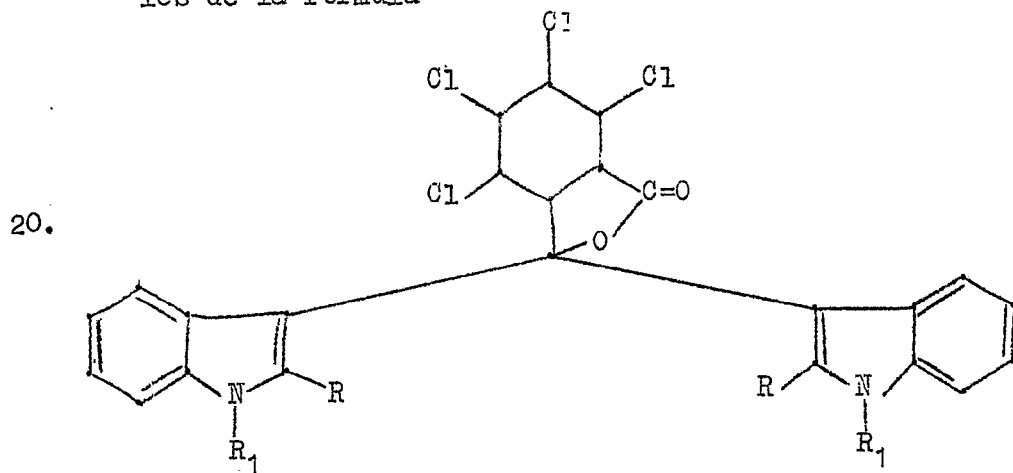


EJEMPLO 2

5. a) 15,9 partes de 1-etil-2-metilindol, 15,7 partes de anhídrido de ácido tetracloroftálico y 30 partes en volumen de anhídrido acético se agitan conjuntamente durante 6 horas a 100°. La mezcla de reacción se elabora como se ha descrito en el ejemplo 1 y el producto se lava adicionalmente después del secado todavía con metanol. Se obtienen 26,7 partes de 3,3-bis(1'-etil-2'-metilindol-3'-il)-4,5,6,7-tetracloroftalida (punto de fusión 216-217°). Esto corresponde a un rendimiento de 91% de la teoría.

10. b) Si se substituye el 1-etil-2-metilindol por una dosis correspondiente de 1-decil-2-metilindol, se obtiene en igual forma 3,3-bis(1'-decil-2'-metilindol-3'-il)-4,5,6,7-tetracloroftalida (punto de fusión 153-154°).

15. En forma análoga se obtienen los tetracloroindoles de la fórmula



25. en la que  $R_1$  y R tienen las significaciones indicadas en la tabla siguiente :

408978 JUN 11 1978

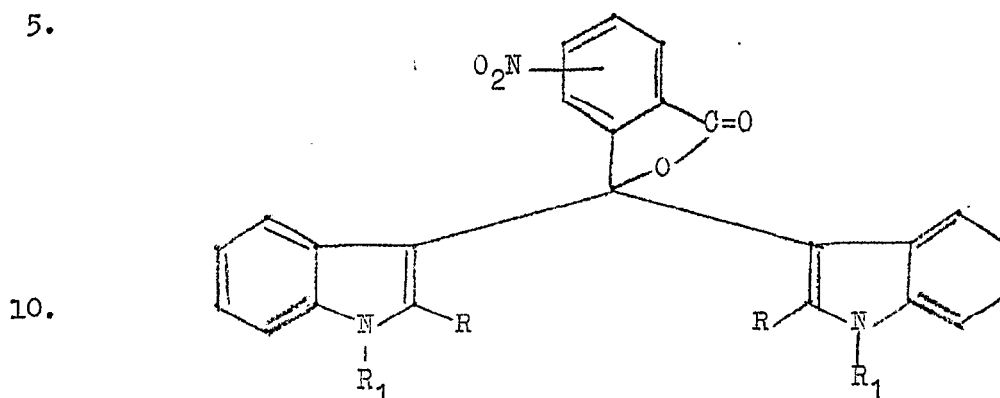


R	R <sub>1</sub>	Punto de fusión	λ <sub>máx</sub> en ácido acético al 95 % en nm
	H -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	209-210°	524
	H -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	148-149°	520
5.	-CH <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	231-232°	554
	-CH <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	196-197°	559
	" -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	236-237°	560
	" -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	183-184°	560
	" -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	183-184°	560
10.	" -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	185-186°	559
	" -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	193-194°	560
	" -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	172-173°	551
	" -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	138-140°	563
	" -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	152-153°	558
15.	" -C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	Masa viscosa	558
	" -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	225-226°	560
	" -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	196-197°	559
	" H	292-293°	538
	" -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	118-119°	560
20.	" H	309-310° descomp.	570
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	277-278° "	563
	-CH <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	250° "	565
	" -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	230-231° "	566
	" -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	206-207° "	563
25.	" -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	208-209° "	565
	" -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	199-200°	565
	" -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	170-171°	565
	" -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	141-142°	565
	" -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	98 - 99°	566

408978 JUN 11 1952



Si se utiliza en lugar del anhídrido de ácido tetracloroftálico un anhídrido de ácido mononitroftálico se obtiene según el procedimiento descrito en el ejemplo 2, los colorantes siguientes de la fórmula



15.

20.

R	R <sub>1</sub>	Punto de fusión	Lamda máxima en ácido acético al 95% en nm
-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	238-239°	546
-CH <sub>3</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	118-119°	544
-CH <sub>3</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	107-108°	545
fenilo	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	260-261°	550
"	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	181-182°	555
"	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	247-248°	554

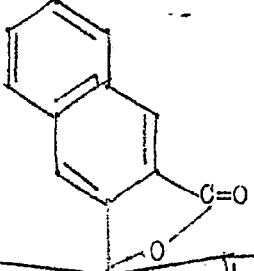
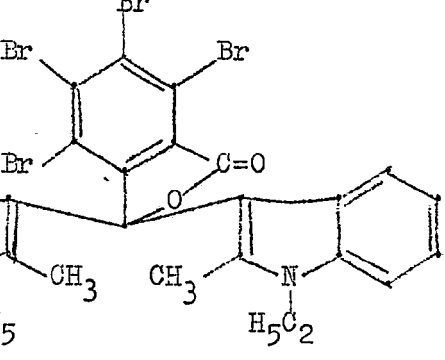
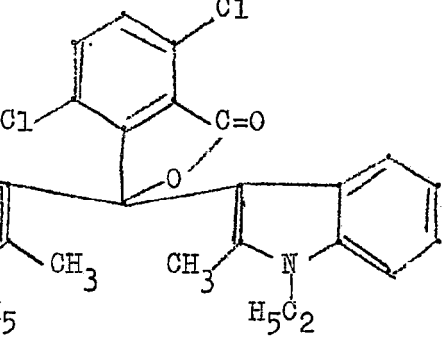
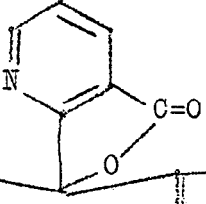
Si se substituye en el ejemplo 2 el anhídrido de ácido tetracloroftálico por una dosis equivalente del anhídrido indicado en la columna I de la siguiente tabla, se obtiene los compuestos dibujados en la columna II.

25.

408978

11 JUN 1973



I	II	Punto fusión	Landa máxima en ácido acético al 95% en nm
5. Anhidrido de ácido naftalín-3,4-dicarboxílico		146- -147°	533
15. Anhidrido de ácido tetra bromoftálico		234- -235°	562
20. Anhidrido de ácido 1,4-dicloroftálico		270- -272°	557
30. Anhidrido de ácido piridin-2,3-dicarboxílico		204- -205°	552



408978

EJEMPLO 3

5. 12 partes de gelatina se disuelven en 88 partes de agua y se adiciona a 50° y se emulge una solución de 3 partes del formador de colorante descrito en el ejemplo 2 a) en 100 partes de triclorodifenilo. Bajo agitación se adiciona una solución de 12 partes de goma arábiga en 88 partes de agua. La emulsión se deslie a 50° con 200 partes de agua y luego se vierte bajo agitación a la misma temperatura en 700 partes de agua. La conservación se realiza hasta el final mediante enfriamiento de la mezcla a 10° y agitación durante 3 horas a esta temperatura. La suspensión acuosa obtenida de microcápsulas, que contienen la solución del formador de colorante, se utilizan para recubrir una lámina de papel. Una segunda lámina se recubre con atapulgita o un preparado de resina fenólica.

10. Cuando las dos láminas se disponen con las dos caras recubiertas una contra otra y las caras de las láminas no recubiertas, que llevan el formador de colorante, son escritas con presión, se rompen las microcápsulas y la solución del formador de colorante alcanza la segunda lámina de modo que se origina una copia clara y viva, rojo violeta del escrito.

REIVINDICACIONES

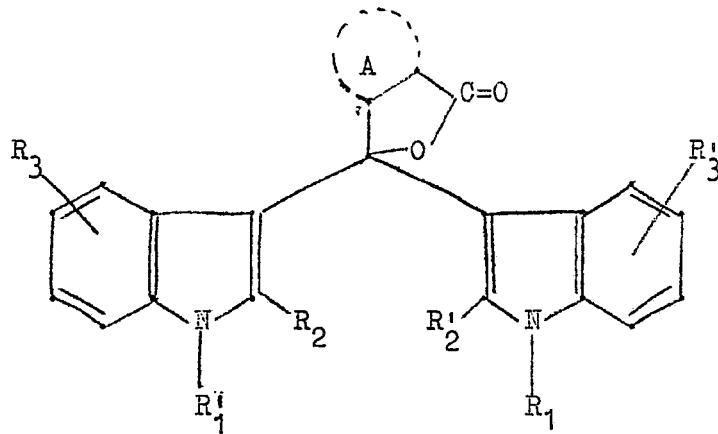
25. Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas numeros 17239/71 del 26.11.71 y 14961/72 del 12.10.72.

1. Procedimiento para la preparación de formadores de colorante, de la fórmula

408978



5.



(I)

en la que

10.

el anillo A es un anillo de la serie bencénica o naftalínica o un anillo heterocíclico,  $R_2$  y  $R_2'$  son, cada uno, hidrógeno, radicales de alquilo de peso molecular inferior o radicales de arilo, de preferencia radicales de la serie bencénica,

15.

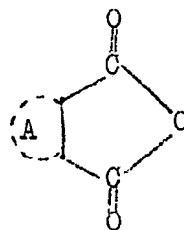
$R_3$  y  $R_3'$  son hidrógeno, grupos de alquilo o de alcoxilo de peso molecular inferior y  $R_1$  y  $R_1'$  son, cada uno, hidrógeno o radicales de aralquilo o radicales de alquilo

20.

eventualmente substituidos con de 1 a 18 radicales de alquilenos y con de 3 a 18 átomos de carbono,

25.

caracterizado porque se hace reaccionar en presencia de un agente de condensación, 2 moles de un indol con aproximadamente un mol, de preferencia de 1,0 a 1,2 moles de un anhídrido de la fórmula



(II)

11 JUN



408978

- 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de un anhídrido de la fórmula indicada, en donde el anillo A es un anillo bencénico eventualmente substituido con nitro o halógeno, un anillo naptalínico, piridínico o quinolínico.
5. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se parte de anhídrido de ácido ftálico o de anhídrido de ácido ftálico halogenado.
10. 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se parte de anhídrido de ácido tetracloroftálico.
15. 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se parte de indoles, en los que  $R_1$  y  $R_1'$  son, cada uno, radicales de alquilo substituidos con halógeno, hidroxilo, ciano, carbalcoxilo, alcoxilo o carboxilo.
20. 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se parte de indoles, en los que  $R_1$  y  $R_1'$  son, cada uno, un grupo de alquilo con de 6 a 18 átomos de carbono.
25. 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se parte de indoles, en los que  $R_2$  y  $R_2'$  son, cada uno, radicales de alquilo de peso molecular inferior, de preferencia radicales de metilo, y  $R_3$  y  $R_3'$  son hidrógeno o radicales de alcoxilo de



408978

peso molecular inferior, de preferencia grupos de metoxilo.

5. 8.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se utiliza anhídrido acético en calidad de agente de condensación.

9.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se trabaja a temperaturas entre 20º y la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción.

10. 10.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se calienta anhídrido de indol conjuntamente de preferencia de 80 a 120ºC y la mezcla de reacción se trata a continuación con anhídrido acético entre de preferencia 50º y 100ºC.

15. 11. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el anhídrido acético se encuentra en la mezcla de reacción en el inicio de la reacción.

20. 12.- Procedimiento para la preparación de formadores de colorantes:

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 de Noviembre de 1972

p.a.

J. L. MORAN

p. 5.

Firmado: JOSE L. MORAN