

410108



F. 2 16-9-75

Int. Cl.: C07D // B41L

NUMERO 410.108

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: WIGGINS TEAPE LIMITED

RESIDENCIA: GATEWAY HOUSE, 1 WATLING Street, -

LONDRES EC4. - INGLATERRA.

ENUNCIADO: UN METODO DE PREPARACION DE UN FORMA

DOR DE COLOR INCOLORO.

Prioridad: Patente britanica nº 60730/71 del 30-12-71  
l.a.

410108



1

Esta invención se refiere a formadores de color y más especialmente a formadores de color incoloros, adecuados para uso en los sistemas de copia a presión.

5

En los sistemas de copia a presión ya es conocido el uso de una hoja de transferencia sobre una de cuyas superficies se encuentra un recubrimiento que es transferible a una hoja de copia mediante el acto de presionar la hoja de transferencia contra la hoja de copia, por ejemplo escribiendo o mecanografiando sobre la otra superficie de la hoja de transferencia y cuyo recubrimiento contiene un formador de color incoloro que es capaz de desarrollar el color

10

prácticamente de forma inmediata cuando se pone en contacto con una sustancia activante proporcionada como recubrimiento sobre la hoja de copia. Los formadores de color que han sido propuestos son precursores o derivados de colorantes que contienen un sistema cromofórico potencial capaz de ser activado cuando el formador de color se pone en contacto con la sustancia activante.

15

20

Como ejemplo de este formador de color citaremos la lactona del violeta Cristal que contiene los elementos de un sistema cromofórico de trifenilmetano. Cuando la lactona del violeta Cristal se pone en contacto con una sustancia ácida, se forma un colorante azul de la serie del trifenilmetano. Además de la lactona de violeta Cristal, se conocen otros formadores de color que dan una imagen azul cuando se utilizan en un proceso de copia. Cuando se desea producir una imagen más oscura, especialmente negra o azul-negra, es necesario utilizar una mezcla de formadores de color y esto no siempre es conveniente.

25

30

Esta invención proporciona un formador de color in-



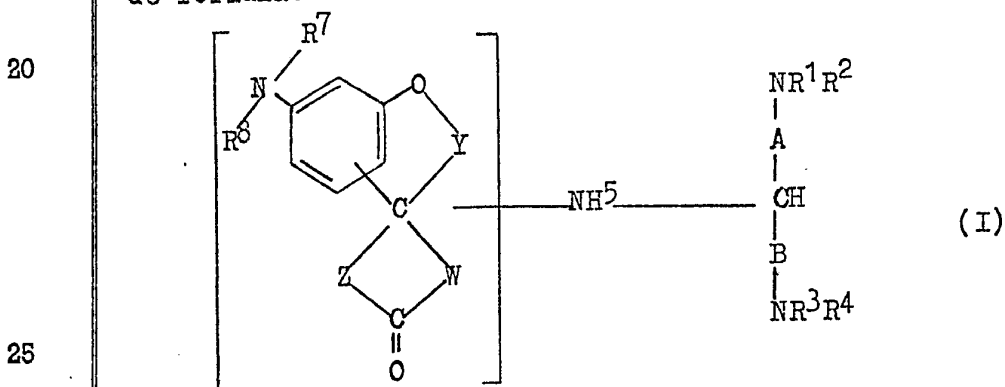
410108

1 coloro que comprende un compuesto orgánico que contiene dos  
 o más sistemas cromofóricos potenciales, cada uno de los cua  
 les es capaz de ser activado prácticamente de forma inmedia  
 ta cuando el compuesto se pone en contacto con una o más  
 5 sustancias activantes.

Los formadores de color especialmente útiles de es  
 ta invención son aquéllos en los que dos o más sistemas  
 cromofóricos potenciales, cuando son activados, proporcionan  
 efectos de color mutuamente diferentes, haciendo así posi  
 ble la producción de imágenes oscuras a partir de algunas  
 10 combinaciones.

Pueden utilizarse muchas combinaciones de sistemas  
 cromofóricos potenciales. En algunos compuestos, los siste  
 mas cromofóricos se encuentran en la forma leuco. Son com  
 puestos especialmente útiles aquellos que, cuando son acti  
 vados, producen un cromóforo de diarilmetano y un cromóforo  
 15 de xanteno.

Los formadores de color adecuados son compuestos  
 de fórmula:



donde Y representa un radical arileno opcionalmente susti  
 tuído y Z representa un radical 1,2-fenileno opcionalmente  
 sustituido; W representa oxígeno o un grupo de fórmula  
 -NR<sup>6</sup>- donde R<sup>6</sup> significa hidrógeno o un radical alquilo o  
 30

410108

- 4 -



1 arilo opcionalmente sustituido; A y B representan cada uno  
independientemente un resto 1,4-fenileno; cada uno de los  
símbolos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa independientemente un  
5 radical alquilo, aralquilo o cicloalquilo opcionalmente sus-  
tituido o forma parte de una cadena orgánica divalente que  
junto con el átomo de nitrógeno unido constituye un anillo  
heterocíclico; cada uno de los símbolos R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representa  
independientemente un radical alquilo opcionalmente susti-  
tuido y el grupo -NH- está unido a uno de los radicales Y,  
10 Z o W.

Los radicales arilo que pueden ser representados  
por Y incluyen fenilo y naftilo.

Como ejemplos de los radicales alquilo opcionalmen-  
te sustituidos que pueden ser representados por R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>,  
15 R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>, podemos mencionar los radicales alquilo  
inferior, opcionalmente sustituidos, por ejemplo etilo,  
propilo, butilo, β-hidroxietilo, β-cloroetilo y especialmen-  
te metilo.

Como ejemplos de los radicales aralquilo opcional-  
mente sustituidos que pueden ser representados por R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>,  
20 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, podemos mencionar 4-metoxibencilo, 2-metilbencilo  
y especialmente bencilo.

Como ejemplos de los radicales cicloalquilo opcional-  
mente sustituidos que pueden ser representados por R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>,  
25 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, podemos mencionar 2-metilciclohexilo, 4-metilciclo-  
hexilo, ciclopentilo y especialmente ciclohexilo.

Como ejemplos de los radicales arilo opcionalmente  
sustituidos que pueden ser representados por R<sup>6</sup>, podemos  
mencionar 2-metilfenilo, 4-metilfenilo, 4-nitrofenilo,  
30 3-clorofenilo, naft-2-ilo y especialmente fenilo.

410108



1

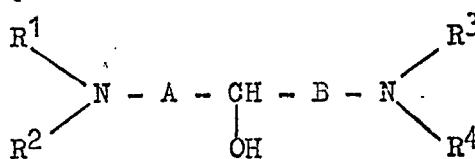
Como ejemplos de los anillos heterocíclicos que pueden ser formados por R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> ó R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> cuando están unidos, podemos mencionar los anillos de 5 ó 6 miembros como piperidina, N-metilpiperazina y anillos de hidrolidina.

5

Preferiblemente, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son radicales alquilo opcionalmente sustituidos, especialmente radicales alquilo no sustituidos como metilo o etilo o, en parejas apropiadas, por ejemplo R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> unidos, forman cadenas orgánicas divalentes, preferiblemente cadenas hidrocarbonadas.

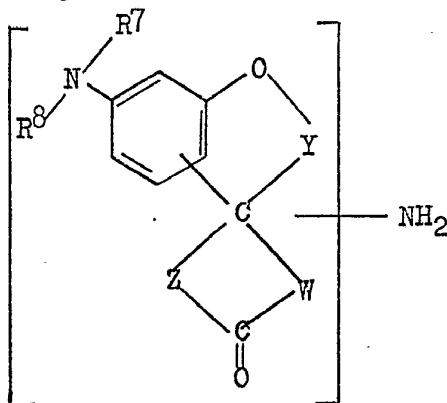
10

Los formadores de color de Fórmula I pueden ser preparados haciendo reaccionar un compuesto de fórmula general:



15

donde A, B, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> tienen el significado ya indicado, con un compuesto de fórmula:



20

25

donde Y, Z, W, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> tienen el significado ya indicado, estando unido el grupo -NH<sub>2</sub> a Y, Z o W.

Los formadores de color de la invención son útiles en la producción de hojas de transferencia para uso en los sistemas de copia a presión del tipo antes descrito.

30

Las hojas de transferencia pueden ser preparadas



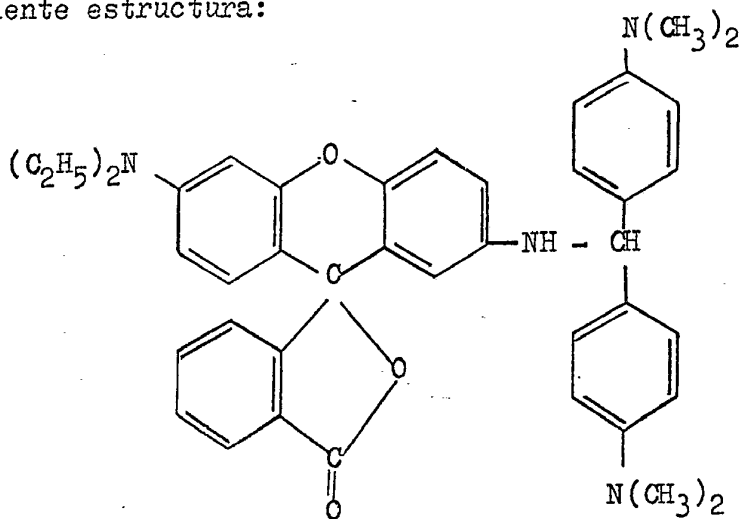


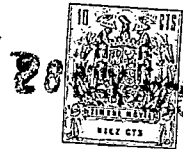
1 filita, talco, bentonita, haloisita, sulfato cálcico, citra-  
to cálcico, trisilicato magnésico, fosfato cálcico o sulfato  
bárico o una resina ácida como las resinas fenólicas. Alter-  
nativamente, puede utilizarse un recubrimiento de una sus-  
5 tancia tratada con ácido como la obtenida con las composi-  
ciones de recubrimiento que contienen ácidos como los ácidos  
tánico, oleico, gálico, láurico, fosfowolfrámico y fosfo-  
molibdico.

La invención es ilustrada pero no limitada por los  
siguientes ejemplos, en los que las partes se dan en peso.

EJEMPLO 1

Se calienta a reflujo agitando durante 3 horas una  
solución de 2,7 partes de 4,4'-bis(dimetilamino)benzohidrol  
(hidrol de Michler) y 3,86 partes de 3-dietilamino-7-amino-  
15 fluorano en 25 partes de alcohol etílico. Después la solu-  
ción se enfría, con lo que se separa un sólido cristalino in-  
coloro. El sólido se recoge por filtración, se lava con al-  
cohol etílico y después con éter dietílico y se seca. De es-  
ta forma se obtienen 5,5 partes de un producto con la si-  
guiente estructura:

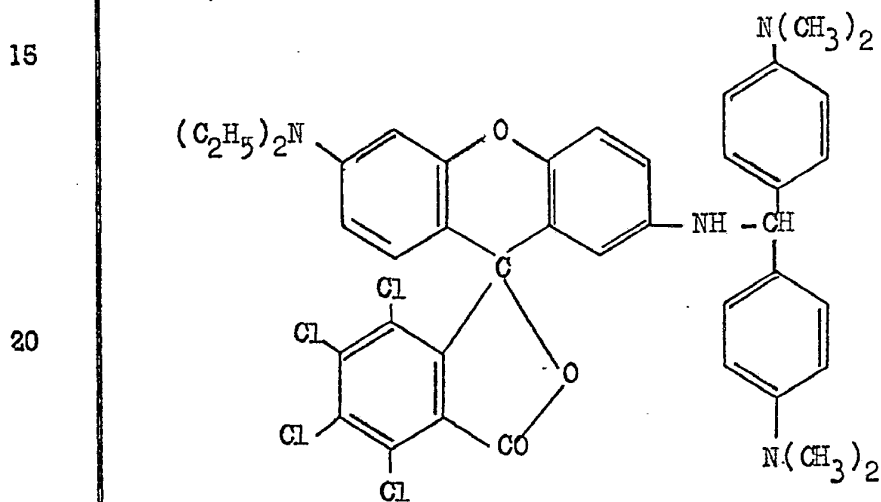




1 Cuando una solución del formador de color anterior,  
 disuelto en un disolvente orgánico adecuado, se pone en con-  
 tacto con una "superficie ácida" como las utilizadas como  
 superficies receptoras de las hojas de copia en los sistemas  
 5 de copia a presión antes descritos, se forma una imagen azul-  
 negra que combina el efecto del cromóforo de fluorano (rojo)  
 con el del cromóforo de difenilmetano (azul).

### EJEMPLO 2

10 Se calienta a reflujo agitando durante 2 horas una  
 suspensión de 2,7 partes de hidrol de Michler y 5,24 partes  
 de 3-dietilamino-7-amino-3',4',5',6'-tetraclorofluorano en  
 50 partes de tolueno. Se enfría la solución y el sólido que  
 se separa se aísla por filtración y se seca. Así se obtie-  
 nen 7,2 partes de un producto con la siguiente estructura:



25 Cuando se disuelve en un disolvente orgánico ade-  
 cuado y se pone en contacto con una superficie aceptora de  
 electrones, se forma una imagen azul-negra.

### EJEMPLO 3

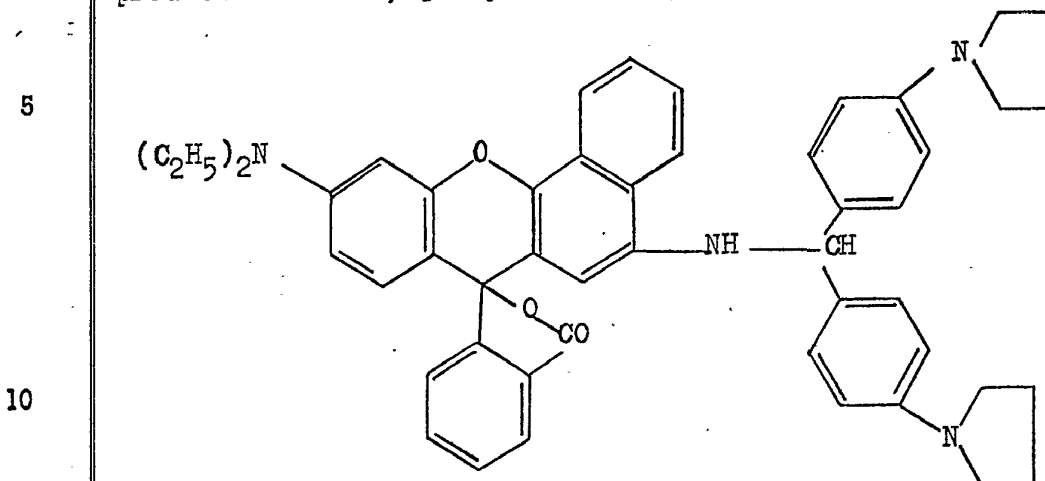
30 A 100 partes de acetona se añaden 3,22 partes de  
 4,4'-bis-pirrolidinilbenzohidrol y 4,44 partes de 3-dietil-  
 amino-5,6-benzo-7-aminofluorano. La suspensión se calienta

410108

- 9 -



1 a reflujo durante 4 horas y después se enfría. El sólido que  
se separa se recoge y seca al aire para dar 4,8 partes del  
producto deseado, que posee la siguiente estructura:



Por contacto con una superficie aceptora de electro-  
nes, se obtiene una imagen casi negra.

#### 13 EJEMPLO 4

A 100 partes de tolueno se añaden 3,28 partes de  
4,4'-bis(dietilamino)benzohidrol y 5,46 partes de 3-(di-β-  
cloroetilamino)-7-anilino-4'-aminofluorano y la mezcla se  
calienta a reflujo durante 2 horas. El disolvente se reduce  
a la mitad de su volumen por destilación y al enfriar se  
separa el producto de la solución. Aislado y secando se  
obtienen 5,4 partes de un sólido gris.

Por contacto con una superficie aceptora de electro-  
nes se obtiene una imagen azul-negra.

#### 25 EJEMPLO 5

Se calientan a reflujo durante 5 horas 39,9 partes  
de 3-dietilamino-6,8-dimetilfluorano, 13,8 partes de p-ni-  
troanilina, 1000 partes de dioxano y 20 partes de oxiclору-  
ro de fósforo. La mezcla se enfría, se añaden 1000 partes  
de hidróxido sódico N y el sólido que resulta se aísla por

30

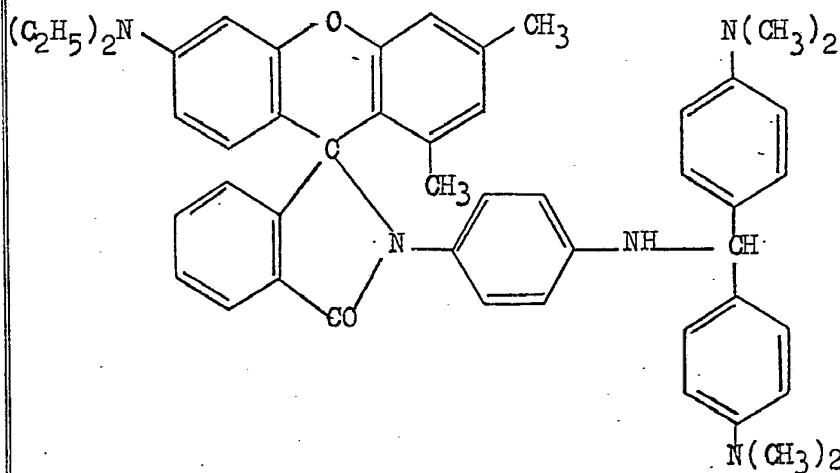
410108



1 filtración y se lava bien con agua.

5 El sólido se suspende en etanol y se hidrogena a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica sobre carbón paladizado para dar 21,2 partes de la aminolactama deseada.

10 Se calientan a reflujo durante 2 horas 5,2 partes de la aminolactama anterior, 2,7 partes del hidrol de Michler y 50 partes de etanol y después se enfría. El sólido que se separa se recoge y seca para dar 3,1 partes del producto deseado, con la siguiente estructura:



15

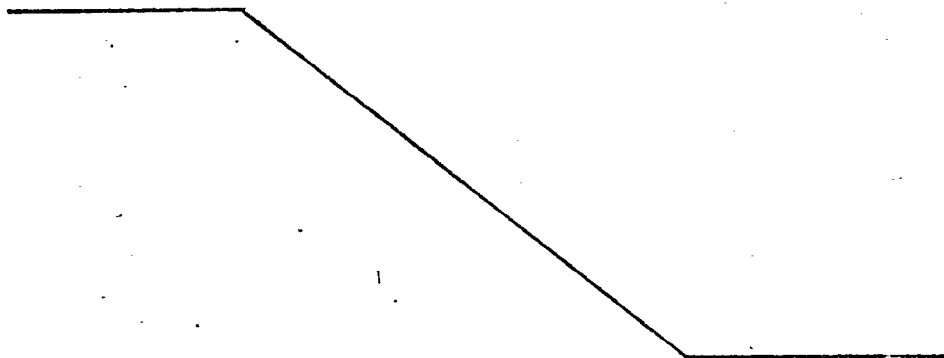
20

Por contacto con superficiesceptoras de electrones se obtiene una imagen negra.

Los siguientes ejemplos de la invención se realizaron de forma análoga a los descritos anteriormente.

25

30



410103

410108

410108



Nº	R <sub>1</sub> y R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> y R <sub>4</sub>	Y	Z-subst.	W	R <sub>7</sub> y R <sub>8</sub>
6	metilo	metilo	4-amino-6-carboxietilfen-1,2-ileno	-	oxígeno	etilo
7	"	"	1,2-naftileno	-	p-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N=	"
8	bencilo	"	4-aminofen-1,2-ileno	-	oxígeno	"
9	ciclohexilo	"	"	-	"	"
10	metilo	"	"	4'-cloro	"	"
11	metilo	"	4-cloronaft-1,2-ileno	-	p-NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N=	"
12	"	"	4-aminofen-1,2-ileno	-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=	"
13	"	"	"	-	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N=	"
14	"	"	"	-	HN=	"
15	"	"	4-amino-5-metilfen-1,2-ileno	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N=	"

10

15

20

25

410108



1

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

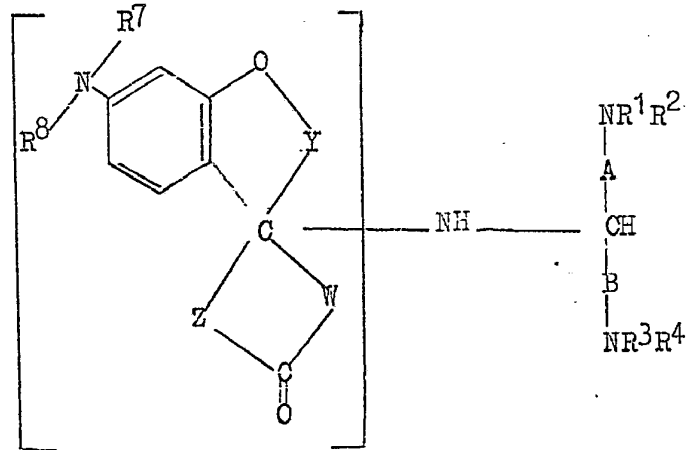
REIVINDICACIONES

5

1. Un método de preparación de un formador de color incoloro, que es un compuesto orgánico que contiene dos o mas sistemas cromofóricos potenciales, cada uno de los cuales capaz de ser activado sustancialmente de forma inmediata cuando el compuesto se pone en contacto con una o mas sustancias activantes, en el que el compuesto orgánico responde a la

10

fórmula:



15

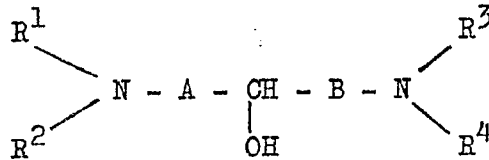
donde Y representa un radical arileno opcionalmente sustituido y Z representa un radical 1,2-fenileno opcionalmente sustituido; W representa oxígeno o un grupo de fórmula -NR<sup>6</sup>- donde R<sup>6</sup> significa hidrógeno o un radical alquilo o arilo opcionalmente sustituido; A y B son cada uno independientemente un resto 1,4-fenileno; cada uno de los símbolos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa independientemente un radical alquilo, aralquilo o cicloalquilo opcionalmente sustituido o forma parte de una cadena orgánica divalente que junto con el átomo de nitrógeno unido constituye un anillo heterocíclico; cada uno de los simbolos R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representa independientemente un radical alquilo opcionalmente sustituido y el grupo -NH- esta unido a uno de los radicales Y, Z o W, caracteriza-

30

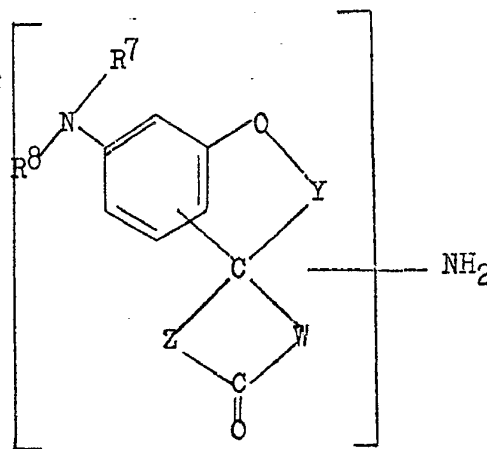




do porque consiste en hacer reaccionar un compuesto de fórmula general:



donde A, B,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen los significados indicados, con un compuesto de fórmula:



donde Y, Z, W,  $R^7$  y  $R^8$  tienen los significados ya indicados estando unido el grupo  $-NH_2$  a Y, Z o W.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que Y representa fenilo o naftilo.

3. Un método según las reivindicaciones 1 ó 2 en el que cada uno de los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  representa etilo, propilo, butilo,  $\beta$ -hidroxietilo o  $\beta$ -cloroetilo.

4. Un método según las reivindicaciones 1 ó 2 en el que cada uno de los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  representa metilo.

5. Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que cada uno de los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  representa 4-metoxibencilo o 2-metilbencilo.

6. Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que cada uno de los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  representa bencilo.



410108



1

7. Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que cada uno de los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  representa 2-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo o ciclopentilo.

5

8. Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que cada uno de los símbolos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  representa ciclohexilo.

9. Un método según las reivindicaciones 1,2,5,6,7, ó 8 en el que  $R^6$  representa 2-metilfenilo, 4-metilfenilo, 4-nitrofenilo, 3-clorofenilo o naft-2-ilo.

10

10. Un método según las reivindicaciones 1,2,5,6, 7 ó 8 en el que  $R^6$  representa fenilo.

11. Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que  $R^1$  y  $R^2$  o  $R^3$  y  $R^4$  están unidos entre sí para formar un anillo heterociclístico de piperidina, N-metilpiperazina o hidrolidina.

15

12. Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , unidos en parejas apropiadas, forman cadenas hidrocarbonadas.

20

13. Un método según la reivindicación 1, en el que los dos o mas sistemas cromofóricos potenciales, cuando son activados, proporcionan efectos de color mutuamente diferentes.

25

14. Un método según las reivindicaciones 1 ó 13 en el que los sistemas cromofóricos se encuentran en forma leuco.

30

15. Un método según las reivindicaciones 1, 13 ó 14 en el que el compuesto orgánico, cuando es activado, produce un cromóforo de diarilmetano y un cromóforo de xanteno.

16. Un método según la reivindicación 1, en el que la sustancia activante es una sustancia aceptora de electrones.



410108

1

17. Un método según la reivindicación 1, en el que la sustancia activante es una sustancia tratada con ácido.

5

18. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es el N-(N,N-dietilamino)-7-[N-bis(4-N,N-dimetilaminofenil)metilamino] fluorano.

19. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es el 3',4',5',6'-Tetracloro-3-(N,N-dietilamino)-7-[N-bis(4-N,N-dimetilaminofenil)metilamino] fluorano.

10

20. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es el 3-(N,N-Dietilamino)-5,6-benzo-7-[N-bis(4-pirrolidin-1-ilfenil)metilamino] fluorano.

15

21. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es el 4'-amino-3-(N,N-di-2-cloroetilamino)-7-[N-bis(4-N,N-dimetilaminofenil)metilamino] fluorano.

20

22. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es el 3-(N,N-Dietilamino)-6,8-dimetilxanten-9-espiro-3'-{2'-[4-(N-bis[4-N,N-dimetilaminofenilmetilamino)fenil]} ftalimidina.

25

23. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es el 5-Carboxietil-3-(N,N-dietilamino)-7-[N-bis(4-N,N-dimetilaminofenil)metilamino] fluorano.

24. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es el 3-(N,N-Dietilamino)benzo[f]xanten-9-espiro-3'-{2'[4-(N-bis{4-N,N-dimetilaminofenil}metilamino)fenil]} ftalimidina.

30

25. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es el 3-(N,N-Dietilamino)-7-[N-bis(4-N-bencil-N-metilaminofenil)metilamino] fluorano.

26. Un método según la reivindicación 1, en el cual



410108

- 16 -



1 el compuesto obtenido es 3-(N,N-Dietilamino)-7-[N-bis(4-N-; ciclohexil)-N-metilaminofenil)metilamino]fluorano.

5 27. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es 4'-Cloro-3-(N,N-dietilamino)-7-[N-bis(4-N,N-dimetilaminofenil)metilamino]fluorano.

28. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es 7-Cloro-3-(N,N-dietilamino)benzo[f]xanten-9-espiro-3'-{2'-[4-(N-bis{4-N,N-dimetilaminofenil}metilamino)-fenil]}ftalimidina.

10 29. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es 3-(N,N-Dietilamino)-7-[N-bis(4-N,N-dimetilaminofenil)metilamino]xanten-9-espiro-3'-(2'-fenil)ftalimidina.

15 30. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es 3-(N,N-Dietilamino)-7-[N-bis(4-N,N-dimetilaminofenil)metilamino]xanten-9-espiro-3'-[2'-(4-metilfenil)]ftalimidina.

20 31. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es 3-(N,N-Dietilamino)-7-[N-bis(4-N,N-dimetilaminofenil)metilamino]xanten-9-espiro-3'-ftalimidina.

25 32. Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto obtenido es 3-(N,N-Dietilamino)-6-metil-7-[N-bis(4-N,N-dimetilaminofenil)metilamino]xanten-9-espiro-3'-(2'-etil)-ftalimidina.

33. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por:  
UN METODO DE PREPARACION DE UN FORMADOR DE COLOR INCOLORO.

30

410108

- 17 -

28 MAY 1972



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diecisiete páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 28 de diciembre de 1.972

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30