

424473



FC. 30-12-75

Int. Cl. D21H, C07D

MEMORIA DESCRIPTIVA

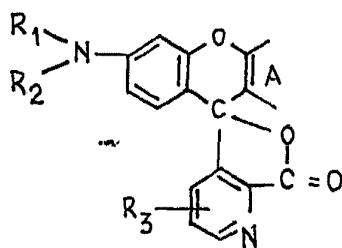
Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Inven-
ción que, por veinte años se solicita para España, a favor de las fir-
mas HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. y FUJI PHOTO FILM CO., LTD., de na-
cionalidad jurídicas japonesas, residentes en TOKIO (Japón), Nº 2-1,
Shihakotohira-Cho, Minato-Ku y KANAGAWA (Japón), Nº 210, Nakamura,
Minami Ashigara-Shi, respectivamente - - - - -

p o r

"MEJORAS EN LA FABRICACION DE PAPEL COPIADOR SENSIBLE A LA PRESION
CONTENIENDO COMPUESTOS DE LACTONA DERIVADOS DE ACIDO PIRIDINA-
CARBOXILICO"

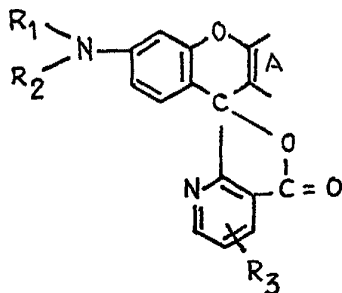
En presente invento se refiere a mejoras en la fabricación de un
papel copiator sensible a la presión, que usa como un formador de co-
lor una lactona de ácido piridina-carboxílico representada por la fór-
mula

5



(I)


10

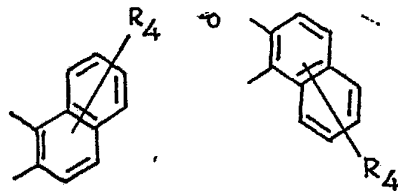


424473



o una de sus mezclas, en que R_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo inferior o un grupo bencilo; R_2 representa un grupo de alquilo inferior, un grupo bencilo o un grupo fenilo sustituido o insustituido, en que el sustituyente es un grupo alquilo inferior o un átomo de halógeno; R_3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior, un átomo de halógeno o un grupo fenilo;

y  A representa



10

en que R_4 representa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo inferior, un grupo alcoxi inferior, un átomo de halógeno, un grupo amino, un grupo mono-alquilamino inferior, di-alquilamino inferior, monobencilamino, dibencilamino, alquil-N-bencilamino N-inferior, anilino, alquilanilino N-inferior o un grupo-NHCO-X, en que X representa un alquilo inferior, alquenilo inferior o un grupo estirilo sustituido o insustituido, un grupo fenilo o naftilo, siendo el sustituyente un grupo alquilo inferior, alcoxi inferior, alquilamino di-inferior, hidróxi o nitro o un átomo de halógeno, en que los grupos alquilo inferior, alcoxi y alquenilo tienen de 1 a 5 átomos de carbono.

En general, un papel copiator sensible a la presión comprende la combinación de un papel de hoja superior (u hoja de transferencia) teniendo revestidas sobre su superficie dorsal diminutas microcápsulas conteniendo disuelto en las mismas un compuesto orgánico sustancialmente incoloro, electrón-donante, capaz de experimentar reacción de color, es decir, formador de color, y un papel de hoja inferior (u hoja receptora) teniendo revestida sobre su superficie una capa de revelador de color. Cuando estas dos superficies reves-

30



73

5 tidas se ponen en contacto mutuo y se aplica una presión localiza-
da al conjunto, por escritura manual o de máquina, se rompen las
microcápsulas, situadas en el área de aplicación de presión y el
formador de color orgánico contenido en el disolvente orgánico, se
pone en contacto con el revelador de color para formar color.

10 Sistemas de papel copiador sensible a la presión, comprendien-
do las mencionadas hojas de transferencia y receptoras, y una hoja
intermedia, también son conocidos. En estos sistemas la hoja media
na está usualmente revestida en superficies opuestas, con una capa
de microcápsulas conteniendo una solución de formador de color y
con una capa de un ácido sólido como un aglutinante respectivamen-
te. Otro tipo de sistema copiador sensible a la presión es una ho-
ja registradora que puede ser preparada aplicando las arribas des-
critas microcápsulas y el ácido sólido adsorbente sobre la misma
15 superficie de un soporte.

20 Como revelador de color, pueden citarse sustancias de arcilla
activa, tales como arcilla ácida, atapulgita, ceolita, bentonita;
ácidos orgánicos sólidos, tales como ácido succínico, ácido táni-
co, ácido benzóico y polímeros ácidos, tales como polímero de fe-
nol-formalina, polímero de fenol-acetileno, polímero de grupo áci-
do residual conteniendo estireno-anhídrido maléico, polímero de
ácido salicílico-formalina.

25 Como disolvente orgánico para disolver el formador de color,
pueden citarse, etileno glicol, clorobencenos, difenil cloruro,
dietil ftalato, trioctil fosfato, dibencil benceno, dibencil to-
lueno, alquilnaftalenos y naftilalquil alcoholes.

30 Como resultado de detalladas investigaciones sobre el forma-
dor de color para papel copiador sensible a la presión, los inven-
tores de la presente solicitud han descubierto que puede obtenerse
un papel copiador sensible a la presión, capaz de formar un color

420473



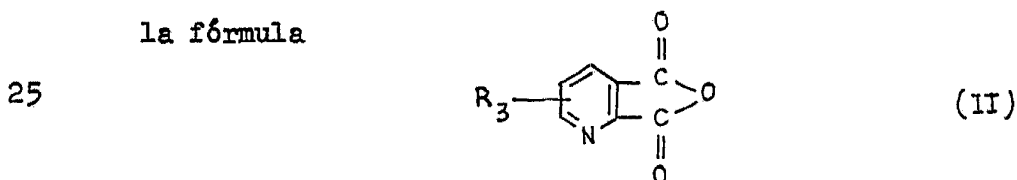
5 naranaja, rojo, púrpura, azul, verde o semejante usando como forma-
 dor de color una nueva lactona de ácido piridina-carboxílico, repre-
 sentada por la arriba ilustrada fórmula (I) y que puede obtenerse
 un papel copiadador sensible a la presión, capaz de formar el color
 deseado opcional usando el nuevo formador de color en combinación
 con uno o varios formadores de color conocidos.

10 Los compuestos, representados por la fórmula (I), que pueden
 usarse en el presente invento, son generalmente excelentes en re-
 sistencia a la luz después de la formación del color, cuyo anillo
 de lactona es algo probable que se desprenda y sea capaz de formar
 un profundo color cuando se ponga en contacto incluso con ácido or-
 gánico conteniendo un grupo carboxilo o un grupo hidroxilo fenóli-
 co, que son relativamente pobres en su capacidad de revelar color,
 así como sustancias de arcilla activa en comparación con compues-
 15 tos conteniendo fluorano según se describe en la publicación japo-
 nesa de patente expuesta número 462/1972 y publicación de patente
 japonesa 3.695/1973.

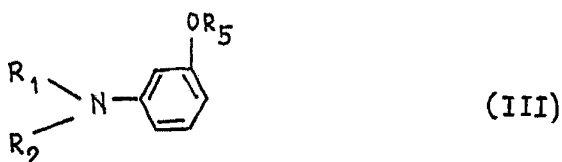
20 Los formadores de color de lactona de ácido piridina-carboxí-
 lico usados para papeles copiadadores sensibles a la presión del
 presente invento y el material de partida, ácido piridina-carboxí-
 licos, pueden prepararse como sigue.

1). Preparación de ácido piridina-carboxílico.

Alrededor de 1 mol de anhídrido quinolínico representado por
 la fórmula



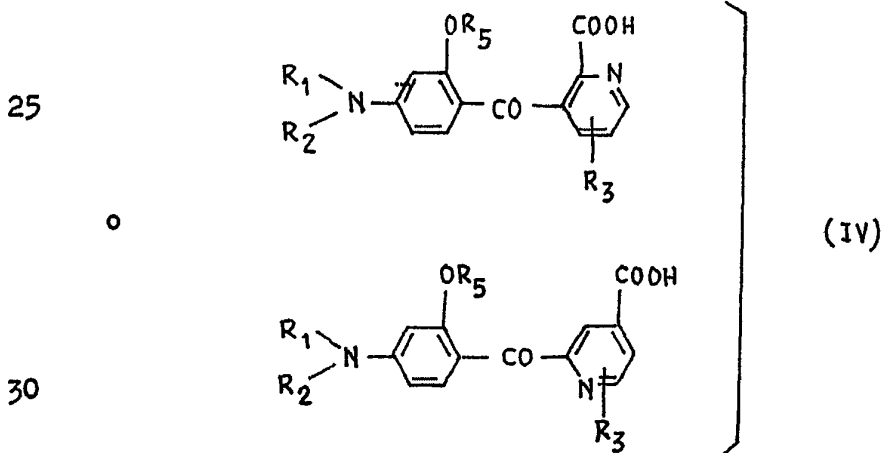
en que R₃ es como se define en la fórmula (I) se hace reaccionar
 con alrededor de 0,9 a 2 moles de anilina representada por la fór-
 30 mula



424473



en que R_1 y R_2 son como se define en la fórmula (I) y R_5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, en alrededor de 0,5 a 2,5 litros de un disolvente inerte orgánico volátil, tal como disulfuro de carbono, tetracloroetano, benceno, un clorobenceno, un nitrobenzono y semejantes, usando alrededor de 1 a 3 moles de un catalizador de Friedel-Crafts tal como cloruro de zinc, cloruro de aluminio y semejantes a una temperatura de 10 a 110^o C por un periodo de 1 a 9 horas. La mezcla de reacción es enfriada a temperatura ambiente y el disolvente orgánico inerte es eliminado por decantación. El producto de reacción resultante es vertido en agua de hielo o ácido clorhídrico acuoso diluido frio para hidrolizar el catalizador. El sólido precipitado es filtrado, lavado sucesivamente con agua y benceno y secado. Alternativamente, después de enfriar la mezcla de reacción como arriba, la mezcla de reacción es vertida aproximadamente en 2 a 6 litros de agua de hielo para hidrolizar el catalizador. El mismo disolvente orgánico inerte, que se ha usado arriba, entonces se añade a la solución acuosa resultante para transferir el producto de reacción a la capa disolvente. La capa disolvente es recuperada por separación y el disolvente se elimina por destilación. Se obtiene una mezcla de isómero comprendiendo ácido-(3) 3-benzoil-piridina-carboxílico y ácido-(2) 3-benzoil-piridina-carboxílico representados por la fórmula



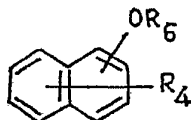
42473



en que R_1 , R_2 y R_3 son como se ha definido en la fórmula (I) y R_5 es como se define en la fórmula (III), respectivamente como cristales. Si fuera necesario, la arriba obtenida mezcla de isómeros puede separarse en cada isómero en alta pureza, es decir, ácido-(3) 2-benzoil-piridina-carboxílico y ácido-(2) 3-benzoil-piridina-carboxílico o ácidos benzoil-piridina-carboxílicos, en que están presentes los dos isómeros en varias proporciones, pueden obtenerse por (1) disolviendo la mezcla de isómeros como se ha obtenido arriba en hidróxido sódico acuoso diluido, añadiendo cuidadosamente ácido clorhídrico acuoso diluido a la solución resultante, en pequeñas porciones, y recuperando después cada uno de los sólidos, que se precipita debido a la diferencia en pH de la solución ó (2) recristalizando repetidamente el producto de reacción usando una mezcla de un disolvente menos polar, tal como benceno, tolueno y semejantes y un disolvente polar tal como metanol, butanol y semejantes, o una combinación de 1) y 2) arriba señalados.

2) Preparación de formador de color de lactona de ácido piridina-carboxílico, representado por la fórmula (I).

1) Alrededor de un mol de los arriba obtenidos, ácido-(3) 2-benzoil-piridina-carboxílico, ácido-(2) 3-benzoil-piridina-carboxílico o una de sus mezclas se hace reaccionar con alrededor de 1 a 1,5 moles de un compuesto de naftaleno, representado por la fórmula



(V)

25

en que R_4 es como se define en la fórmula (I), en que R_4 no puede ponerse en la posición 1 ó 2, y R_6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, estando colocado dicho grupo $-OR_6$ en las posiciones 1 ó 2, en alrededor de 3 a 30 moles de ácido sulfú-

30



473

rico concentrado o ácido polifosfórico, a una temperatura desde alrededor de 30 hasta 130° C durante alrededor de 2 a 10 horas. La mezcla de reacción es enfriada a temperatura ambiente, y el producto de reacción es vertido en agua de hielo. La solución resultante entonces se hace débilmente ácida con hidróxido sódico acuoso diluido. Se añade a la solución, benceno o tolueno, seguido de agitación para transferir cualquier compuesto de naftaleno, no reaccionado, a la capa de benceno o tolueno, que entonces se aleja por separación. La capa acuosa residual es ajustada a un pH de 11 a 12 con hidróxido sódico acuoso diluido. El sólido precipitado es recogido por filtración, lavado sucesivamente con agua y una pequeña cantidad de éter de petróleo o un alcohol y es secado para dar un formador de color de lactona sustancialmente incoloro o ligeramente coloreado de ácido piridina-carboxílico, representado por la fórmula (I) en alto rendimiento. Alternativamente, la capa acuosa residual arriba mencionada, es ajustada a un pH de 11 a 12 con hidróxido sódico acuoso diluido y se añade a ello benceno o tolueno seguido de agitación, para transferir un formador de color de lactona de ácido piridina-carboxílico a la capa de benceno o de tolueno que después se recupera por separación. Benceno o tolueno entonces es eliminado por destilación de la capa de benceno o tolueno. El residuo es lavado sucesivamente con agua y una pequeña cantidad de un alcohol, éter de petróleo o ligroina y se seca para dar un formador de color sustancialmente incoloro o ligeramente coloreado de lactona de ácido piridina-carboxílico, representado por la fórmula (I) en alto rendimiento. O bien, el producto de reacción obtenido en la reacción arriba indicada se vierte en agua de hielo y la solución acuosa resultante es ajustada a un pH de 11 a 12 con hidróxido sódico acuoso diluido. Se añade a ello benceno o tolueno, seguido de agitación para transferir el formador de color de lactona de ácido piridina-carboxílico a la capa de benceno o tolueno. La capa de ben-

421473



ceno o tolueno es recuperada por separación y se elimina de ello benceno o tolueno por destilación. El residuo es entonces lavado sucesivamente con agua y una pequeña cantidad de un alcohol, éter de petróleo o ligroina y se seca para dar un formador de color sustancialmente incoloro o ligeramente coloreado de lactona de ácido piridina-carboxílico, representado por la fórmula (I) en alto rendimiento.

(2) Lactonas de ácido piridina-carboxílico, representadas por la fórmula (I) en que R_4 es un grupo $-NH-CO-X$ pueden prepararse de aquellas lactonas, en que R_4 es un grupo amino, como sigue.

Alrededor de 1 mol de la arriba obtenida lactona de ácido piridina-carboxílico de la fórmula (I) en que R_4 es un grupo amino, se hace reaccionar con alrededor de 1 a 1,5 moles de un haluro ácido representado por la fórmula



en que X es como se define en la fórmula (I) e Y representa un átomo de halógeno, en alrededor de 0,3 a 1 litro de un disolvente orgánico inerte volátil, tal como cloroformo, benceno, tolueno, un cloro benceno y semejantes en presencia de alrededor de 1 a 1,5 moles de un aceptor ácido, tal como trietilamina, piridina, hidrógeno-carbonato de sodio y semejantes, a una temperatura de alrededor de 40 a 110° C durante alrededor de 2 a 8 horas. El producto de reacción es enfriado a temperatura ambiente y lavado con agua, seguido de destilación de salida del disolvente orgánico inerte volátil. El residuo resultante es lavado sucesivamente con agua y una pequeña cantidad de un alcohol, éter de petróleo o ligroina y se seca para dar una lactona de ácido piridina-carboxílico sustancialmente incolora o ligeramente colorada, representada por la fórmula (I) en que R_4 es un grupo $-NH-CO-X$, en alto rendimiento.

30 Ahora, el procedimiento para preparar el formador de color del



42473

presente invento, es decir, formadores de color de lactona de ácido piridina-carboxílico, se ilustrará por medio de los siguientes Ejemplos de Preparación.

EJEMPLO DE PREPARACION 1

- 5 10 g de anhídrido quinolínico y 26 g de N,N-dietil-m-fenetidina se añadieron a 100 ml de benceno y se añadieron 27 g de cloruro de aluminio anhidro a la mezcla en pequeñas porciones durante alrededor de 20 minutos, mientras se agitaba y mantenía la temperatura de 30 a 35° C.
- 10 Después de completar la adición se dejó reaccionar la mezcla durante 4 horas a una temperatura en el alcance de 35 a 38° C y después se enfrió a temperatura ambiente. El benceno fue alejado por decantación y el producto de reacción resultante fue añadido a 300 ml de agua de hielo seguido de agitación. El sólido precipitado fue
- 15 filtrado, lavado con agua y secado para dar 15,5 g de una mezcla de isómero comprendiendo ácido-(2) 3- [2'-etoxi-4'-dietilamino-benzoil]-piridina-carboxílico y ácido-(3) 2- [2'-etoxi-4'-dietilamino-benzoil]-piridina-carboxílico como cristales de color castaño pálido, teniendo un punto de fusión de 245 a 253° C. 15,5 g de los cristales
- 20 resultantes entonces se disolvieron en hidróxido sódico acuoso. Se añadió a la solución ácido clorhídrico acuoso diluido para ajustar el pH a 6, y el sólido precipitado fue filtrado (el filtrado fue puesto a un lado), lavado y secado para dar 10 g de una mezcla de isómero, comprendiendo predominantemente ácido-(2) 3- [2'-etoxi-4'-dietilamino-benzoil]-piridina-carboxílico y una pequeña cantidad de ácido-(3) 2- [2'-etoxi-4'-dietilamino-benzoil]-piridina-carboxílico, como cristales de color castaño amarillento ligero teniendo un punto de fusión de 293 a 297° C. 10 g de los cristales resultantes entonces se recrystalizaron varias veces desde un disolvente
- 25 mixto de metanol-benceno (1:1 por volumen) para dar 6,5 g de un al-
- 30

424413



tamente purificado ácido-(2) 3-[2'-etoxi-4'-dietilamino-benzoil] - piridina-carboxílico, como cristales de color amarillo pálido teniendo un punto de fusión de 297 a 298° C.

5 El filtrado, teniendo un pH de 6, obtenido de la filtración del producto arriba citado, entonces fué ajustado a un pH de alrededor de 2, con ácido clorhídrico acuoso diluido, y el sólido precipitado fue filtrado, lavado con agua y secado para dar 4 g de una mezcla de isómero comprendiendo predominantemente ácido-(3) 2-[2'-etoxi-4'-dietilamino-benzoil] -piridina-carboxílico y una pequeña cantidad de ácido-(2) 3-[2'-etoxi-4'-dietilamino-benzoil] -piridina-carboxílico como cristales de color castaño pálido teniendo un punto de fusión de 176 a 181° C.

15 4 g de la mezcla de isómeros así obtenida, entonces se recristalizaron varias veces desde un disolvente mixto de metanol-tolueno (1:1 por volumen) para dar 2,3 g de un ácido-(3) 2-[2'-epoxi-4'-dietilamino-benzoil] -piridina-carboxílico altamente purificado, como cristales sustancialmente incoloros teniendo un punto de fusión de 179 a 180° C.

20 2 g del arriba obtenido ácido-(2) 3-[2'-etoxi-4'-dietilamino-benzoil] -piridina-carboxílico (punto de fusión 297-298° C) y 1,2 g de 5-dimetilamino-2-naftol se añadieron a 18,4 g de ácido sulfúrico al 95% y se dejó reaccionar la mezcla a una temperatura de 95 a 100° C durante 4 horas seguido de refrigeración de la mezcla a temperatura ambiente. El producto de reacción entonces fue vertido en 100 ml de agua de hielo y la mezcla fue ajustada a un pH de alrededor de 11
25 con hidróxido sódico acuoso diluido. 50 ml de benceno se añadieron entonces a la solución acuosa resultante para transferir la resultante lactona de ácido piridina-carboxílico a la capa de benceno que entonces fue recuperada por separación. El benceno fue eliminado por
30 destilación desde la capa de benceno, y el residuo así obtenido fué

424473



5 lavado sucesivamente con agua y una pequeña cantidad de éter de petróleo y secado para dar 2,3 g de un formador de color de lactona de ácido-(2) 3- [3'-dietilamino-7'-dimetilamino-benz(c)-11'-oxi-xantenil] -piridina-carboxílico (formador de color nº 1), como cristales de color castaño pálido, teniendo un punto de fusión de 217 a 219º C.

10 2,0 g de ácido-(3) 2- [2'-etoxi-4'-dietilamino-benzoil] -piridina-carboxílico (punto de fusión 189-180º C) arriba obtenido y 1,2 g de 5-dimetilamino-2-naftol, fueron añadidos a 18,4 g de ácido sulfúrico de 95%, y la mezcla se dejó reaccionar a una temperatura de 95 a 100º C durante 4 horas seguido de refrigeración a temperatura ambiente. El producto de reacción fue vertido en 100 ml de agua de hielo y la mezcla fue ajustada a un pH de alrededor de 11 con hidróxido sódico acuoso mientras se agitaba, y se añadieron 50 ml de benceno a la mezcla para transferir la resultante lactona de ácido piridina-carboxílico a la capa de benceno, que entonces fue recuperada por separación. El benceno fue eliminado por destilación desde la capa de benceno y el residuo así obtenido fue lavado sucesivamente con agua y una pequeña cantidad de éter de petróleo y se secó para dar 2,2 g de lactona de ácido-(3) 2- [3'-dietilamino-7'-dimetilamino-benz(c)-11'-oxi-xantenil] -piridina-carboxílico (formador de color nº 2), como cristales de color castaño pálido, teniendo un punto de fusión de 174 a 176 º C.

EJEMPLO DE PREPARACION 2

25 4,0 g de la mezcla de isómero de ácido benzoil-piridina-carboxílico, teniendo un punto de fusión de 245 a 253º C como se ha descrito en el ejemplo de preparación 1, y 2,0^g de 2-naftol se añadieron a 40 g de ácido sulfúrico de 98% y se dejó reaccionar la mezcla a una temperatura de 95 a 100º C durante 4 horas seguido de refrigeración a temperatura ambiente. El producto de reacción fue vertido en

30

424473



200 ml de agua de hielo y la mezcla fue ajustada a un pH de alrededor de 11 con hidróxido sódico acuoso diluido. La mezcla fue añadida a 100 ml de tolueno para transferir la resultante lactona de ácido piridina-carboxílico a la capa de tolueno y la capa de tolueno fue recuperada por separación. El tolueno fue eliminado por destilación desde la capa de tolueno, y el residuo así obtenido fue lavado sucesivamente con agua y una pequeña cantidad de éter de petróleo y se secó para dar 2,8 g de una mezcla comprendiendo lactona de ácido-

5 (2) 3- [3'-dietilamino-benz(c)-11'-oxi-xantenil] -piridina-carboxílico y lactona de ácido-

10 (3) 2- [3'-dietil-amino-benz(c)-11'-oxi-xantenil] -piridina-carboxílico (formador de color nº 3), como cristales de color castaño púrpura pálido teniendo un punto de fusión de 155 a 159º C.

EJEMPLO DE PREPARACION 3

15 3,1 g de la mezcla de isómeros de ácido benzoil-piridina-carboxílico, teniendo un punto de fusión de 245 a 253º C como se ha descrito en el ejemplo de preparación 1, y 1,6 g de 5-propionamida-2-naftol se añadieron a 30 g de ácido sulfúrico de 95% y se dejó reaccionar la mezcla a una temperatura de 95 a 100º C durante 5 horas

20 seguido de refrigeración a temperatura ambiente. Después de enfriar el producto de reacción fue elaborado de la misma manera que se ha descrito en el ejemplo de preparación 2, para dar 3,7 g de una mezcla de isómero comprendiendo lactona de ácido-

(2) 3- [3'-dietilamino-7'-propionamilo-benz(c)-11'-oxi-xantenil] -piridina-carboxílico

25 y lactona de ácido-

(3) 2- [3'-dietilamino-7'-propionamilo-benz(c)-11'-oxi-xantenil] -piridina-carboxílico (formador de color nº 4), como cristales de color castaño pálido, teniendo un punto de fusión de 231 a 236º C.

EJEMPLO DE PREPARACION 4

30 3,1 g de la mezcla de isómero de ácido benzoil-piridina-carboxílico



425473

xílico, teniendo un punto de fusión de 245 a 253° C, como se ha descrito en el ejemplo de preparación 1 y 2,6 g de 5-amino-2-naftol se añadieron a 30 g de ácido sulfúrico de 95% y se dejó reaccionar la mezcla a una temperatura de 90 a 95° C durante 5 horas seguido de refrigeración a temperatura ambiente. Después de enfriar, el producto de reacción fue elaborado de la misma manera que se ha descrito en el ejemplo de preparación -2- para dar 3,7 g de una mezcla de isómero comprendiendo lactona de ácido-(2) 3-[3'-dietilamino-7'-amino-benz(c)-11'-oxi-xantenil]-piridina-carboxílico y lactona de ácido-(3) 2-[3'-dietilamino-7'-amino-benz(c)-11'-oxixantenil]-piridina-carboxílico (formador de color nº 5), como cristales de color verde pálido, teniendo un punto de fusión de 239 a 242° C.

2,5 g de la mezcla de isómero de lactonas arriba obtenida se disolvió en una mezcla de 50 ml de benceno y 0,7 g de trietilamina. 1,2 g de cloruro de 4-toluido se añadieron a la mezcla resultante y se dejó reaccionar la mezcla a una temperatura de 65 a 70° C durante 5 horas, seguido de refrigeración a temperatura ambiente. El producto de reacción fue lavado con 50 ml de agua de hielo y se eliminó por destilación el benceno. El residuo fue lavado con una pequeña cantidad de éter de petróleo y se secó para obtener 3,2 g de una mezcla de isómero comprendiendo lactona de ácido-(2) 3-[3'-dietilamino-7'-(4ⁿ-metil)-benzamida-benz(c)-11'-oxi-xantenil]-piridina-carboxílico y lactona de ácido-(3) 2-[3'-dietilamino-7'-(4ⁿ-metil)-benzamida-benz(c)-11'-oxi-xantenil]-piridina-carboxílico (formador de color nº 6) como cristales de color púrpura rojizo pálido.

EJEMPLO DE PREPARACION 5

(1) Cada uno de los anhídridos quinolínicos (II) y cada una de las anilinas (III) que corresponden a los formadores de colores, se hicieron reaccionar de la misma manera que se ha descrito en el ejemplo de preparación 1 para preparar una mezcla de isómero de

424473



ácido benzoil-piridina-carboxílico (IV). La mezcla de isómeros re-
sultante se hizo reaccionar con el correspondiente compuesto de naftaleno (V) y el producto de reacción se elaboró de la misma manera
que se ha descrito en el ejemplo de preparación 2, para obtener una
5 mezcla de isómeros de lactonas de ácido piridina-carboxílico (forma-
dores de colores núms. 7-58) como cristales sustancialmente incolo-
ros o ligeramente coloreados, respectivamente.

(2) Cada una de las mezclas de isómeros de lactonas de ácido-
piridina carboxílico (I) (en que R_4 es un grupo amino) se hizo reac-
10 cionar con un haluro ácido (VI) y el producto de reacción fue elabo-
rado de la misma manera que se ha descrito en el ejemplo de prepara-
ción 4, para obtener una mezcla de isómero de lactonas de ácido piri-
dina-carboxílico (formadores de color núms. 59-75) como cristales
sustancialmente incoloros o ligeramente coloreados, respectivamen-
15 te.

Los puntos de fusión y aspecto de cristal de los así obtenidos
formadores de color y ácidos piridina-carboxílicos, compuestos de
naftaleno y haluros ácidos, que fueron usados en este ejemplo, se
ilustran en la tabla 1 siguiente.

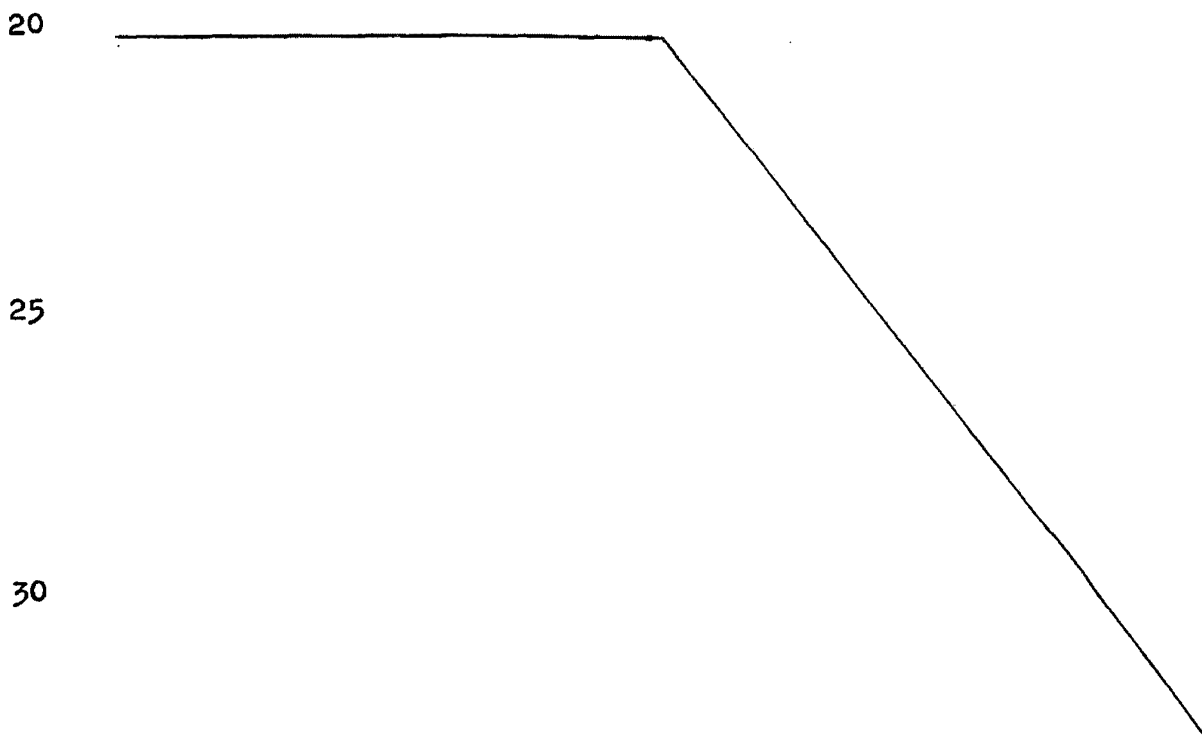


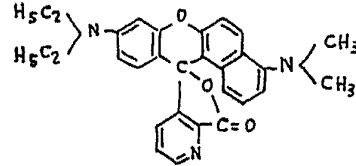
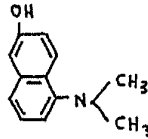
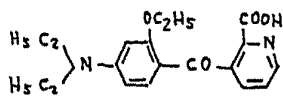


Tabla 1

42473

Forma dor de co lor	Acido benzoi-piri dina carboxilico representado por la fórmula (IV)	Compues to de naftale no re- presen- tado por la fór- mula (V)	Formador de color de lactona representado por la fórmula (I)	Punto de fu sión (°C)	Aspec to del cris tal
---------------------------	--	---	--	--------------------------------	-----------------------------------

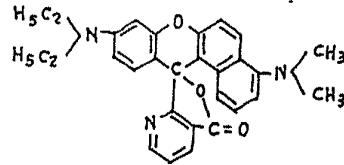
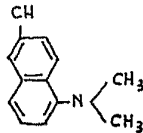
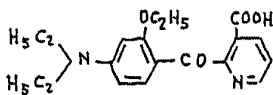
Nº 1



217-219

cas-
taño
páli-
do

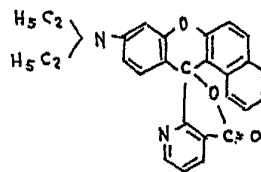
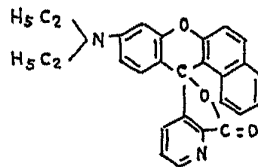
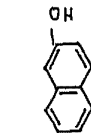
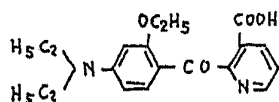
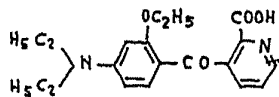
Nº 2



174-176

cas-
taño
páli-
do

Nº 3



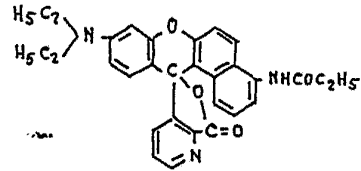
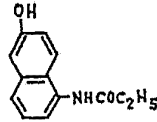
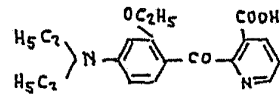
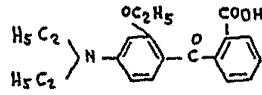
155-159

cas-
taño
púr-
pura
páli-
do

22073

15 JUN 1953

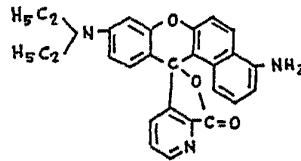
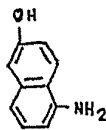
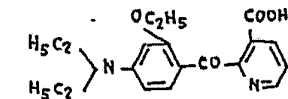
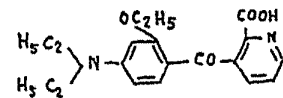
Nº 4 y



231-236

castaño pálido

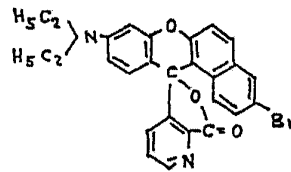
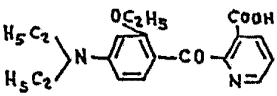
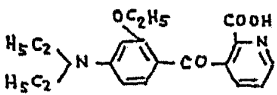
Nº 5 y



239-242

verde pálido

Nº 7 y



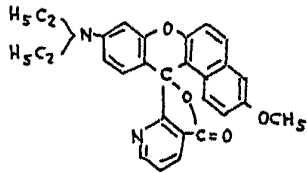
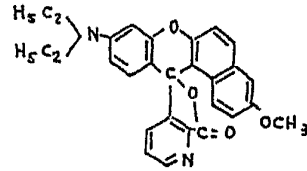
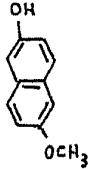
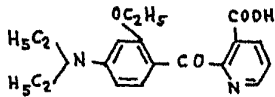
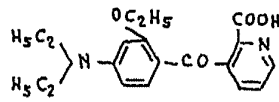
139-143

rosa pálido



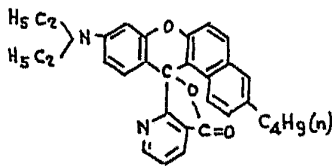
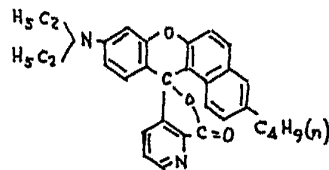
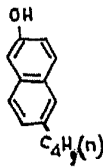
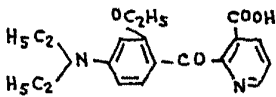
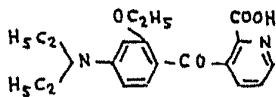
424473

№ 8 y



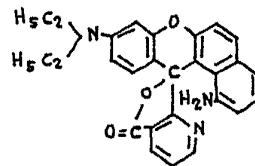
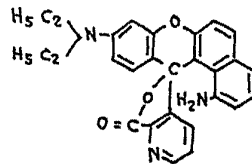
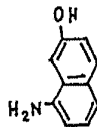
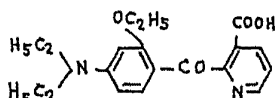
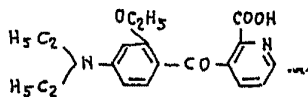
172-175 rosa pálido

№ 9 y



181-188 rosa pálido

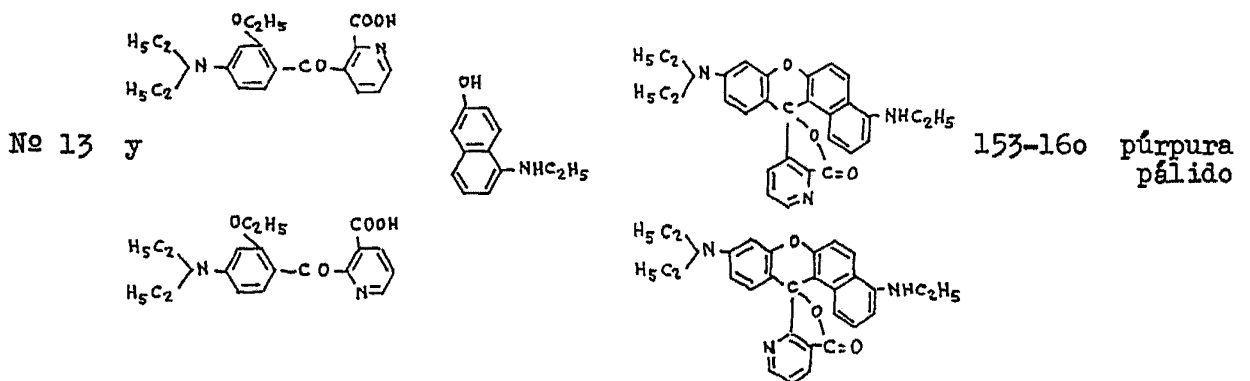
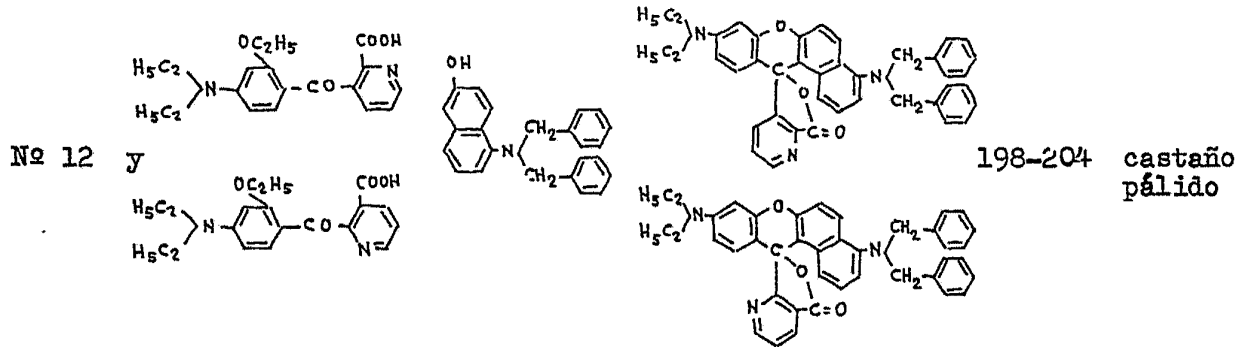
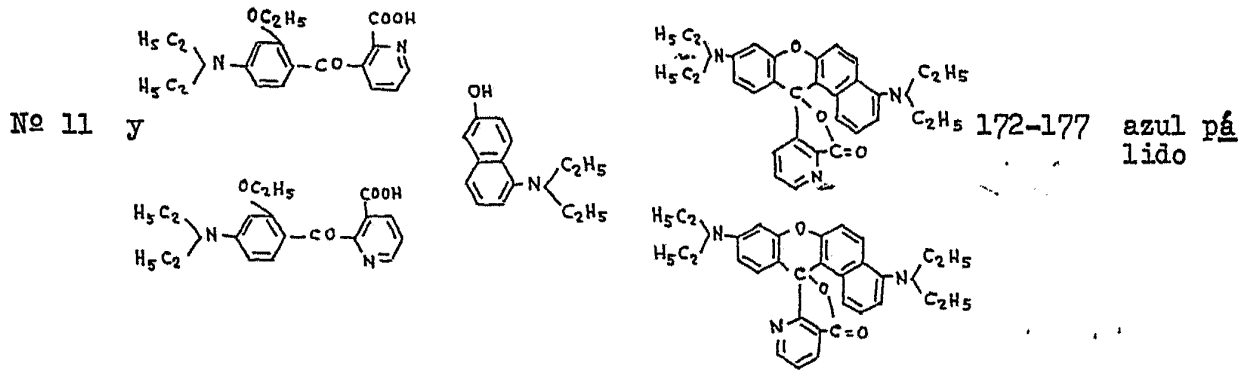
№ 10 y



195-203 púrpura pálido

424473

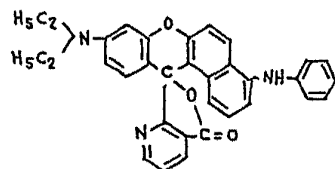
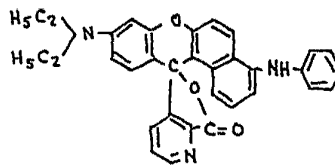
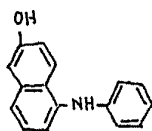
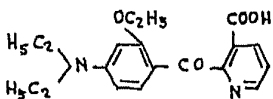
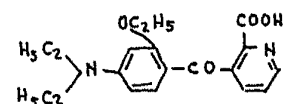
15 JUN 1957





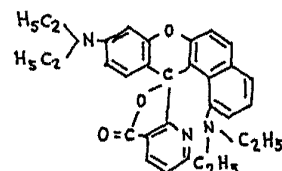
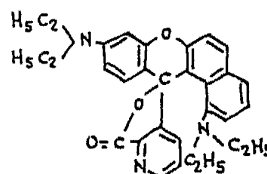
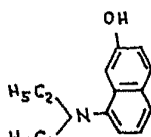
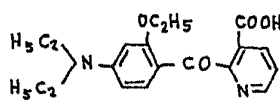
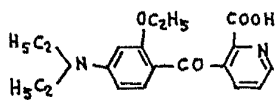
206473

Nº 14 y



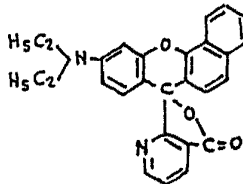
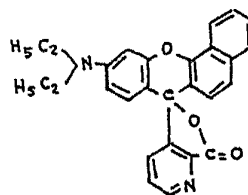
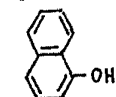
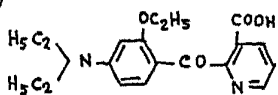
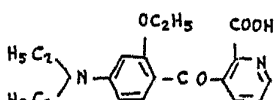
- púrpura pálido

Nº 15 y



184-191 castaño pálido

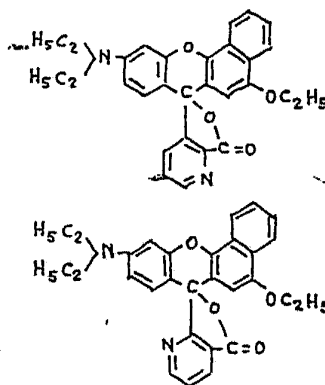
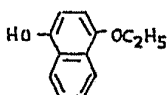
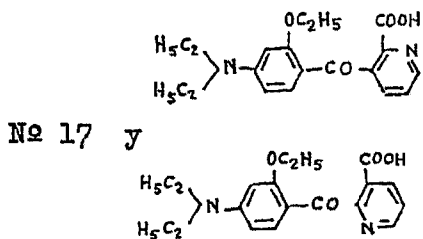
Nº 16 y



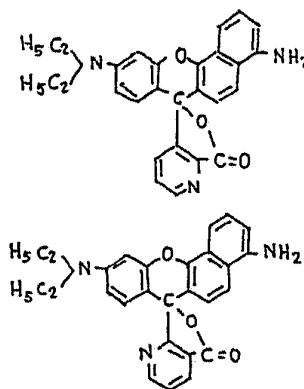
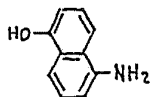
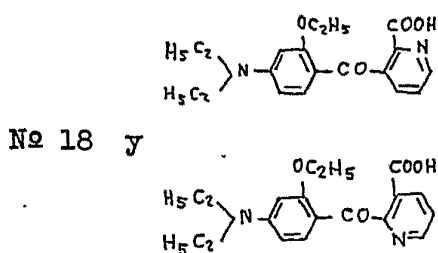
226-230 rosa pálido



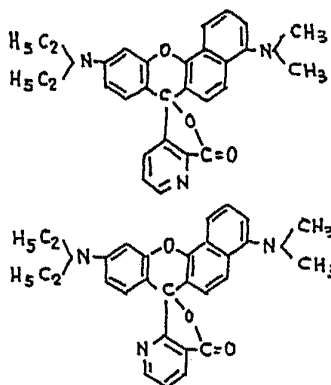
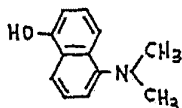
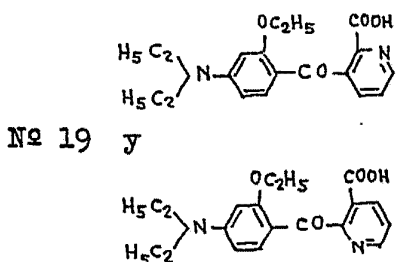
424473



214-219 castaño pálido



237-243 amarillo pálido

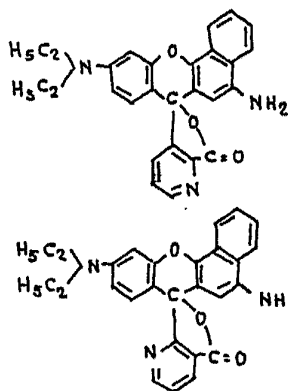
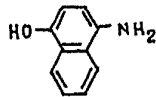
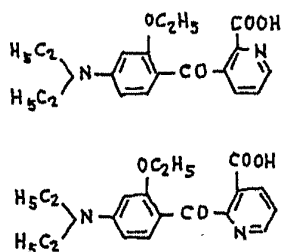


186-192 castaño pálido



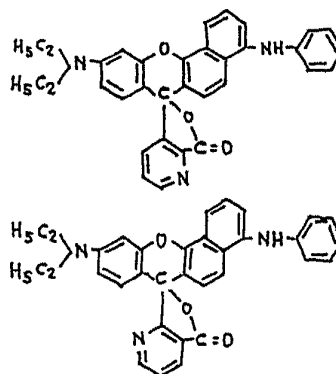
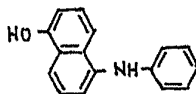
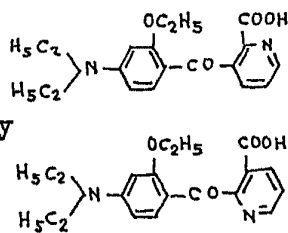
42473

Nº 20 y



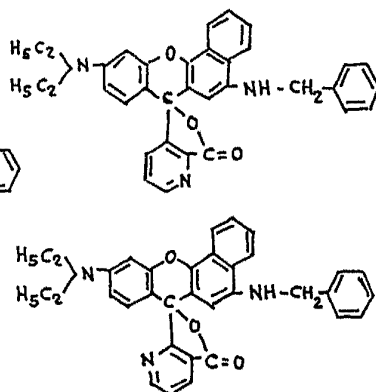
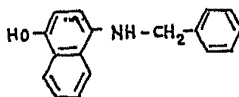
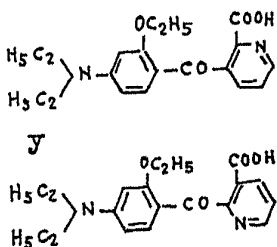
224-231 castaño amarillento pálido

Nº 21 y



175-178 castaño pálido

Nº 22 y

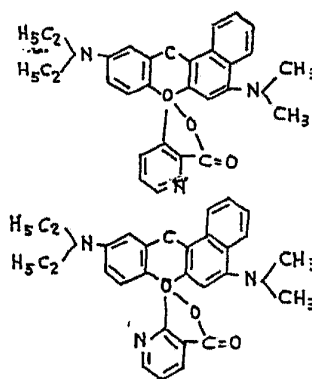
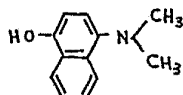
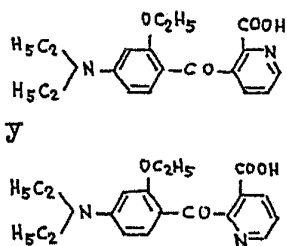


verde amarillento pálido



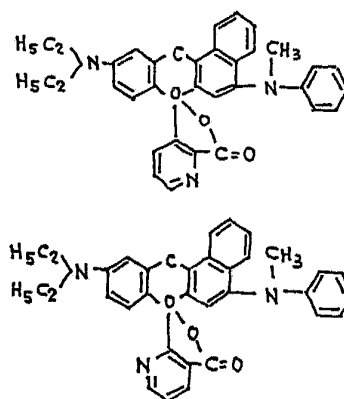
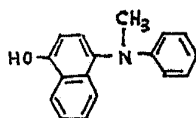
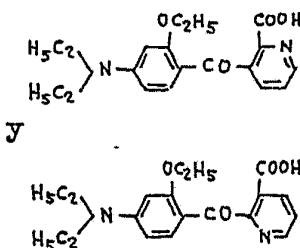
424473

Nº 23



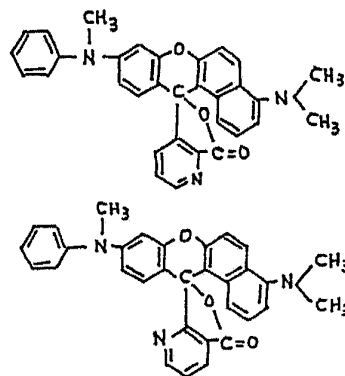
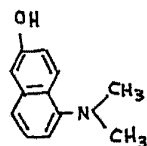
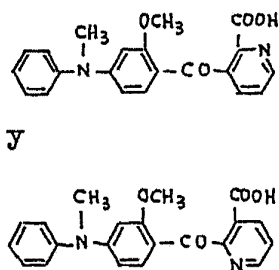
162-169 rosa pálido

Nº 24



154-161 verde pálido

Nº 25

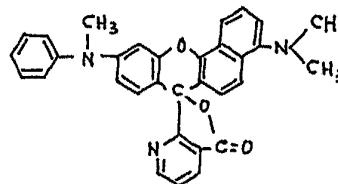
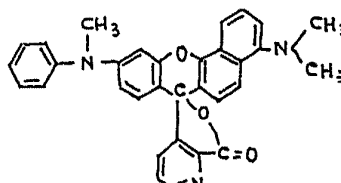
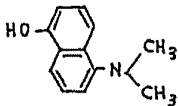
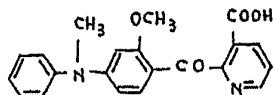
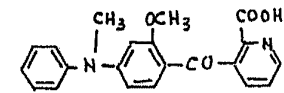


183-190 púrpura pálido



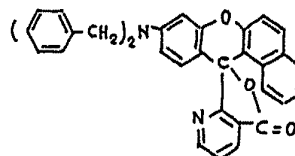
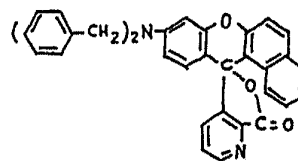
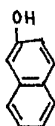
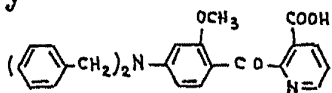
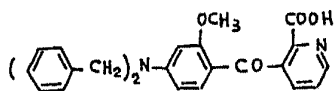
424473

Nº 26 y



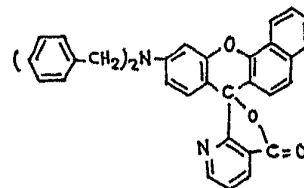
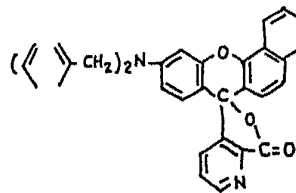
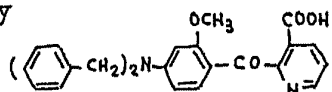
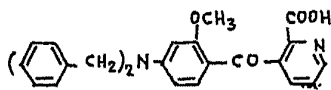
194-199 castaño pálido

Nº 27 y



162-172 rosa pálido

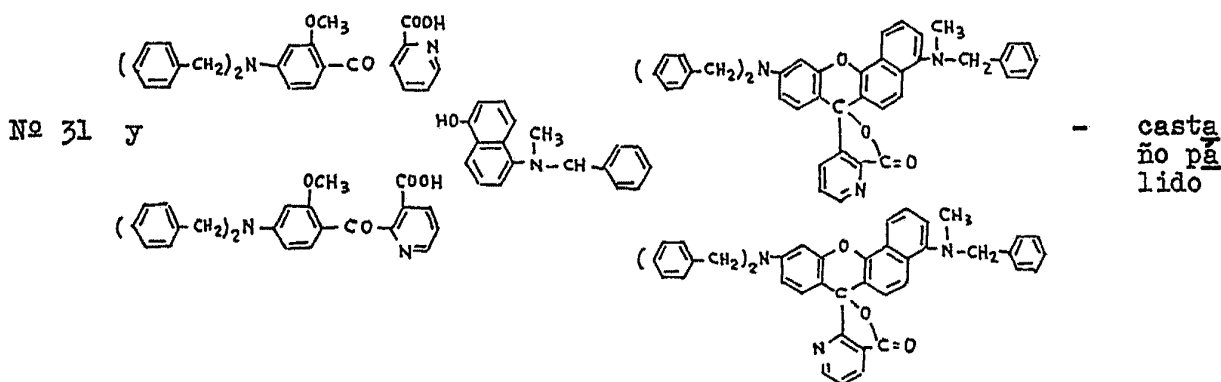
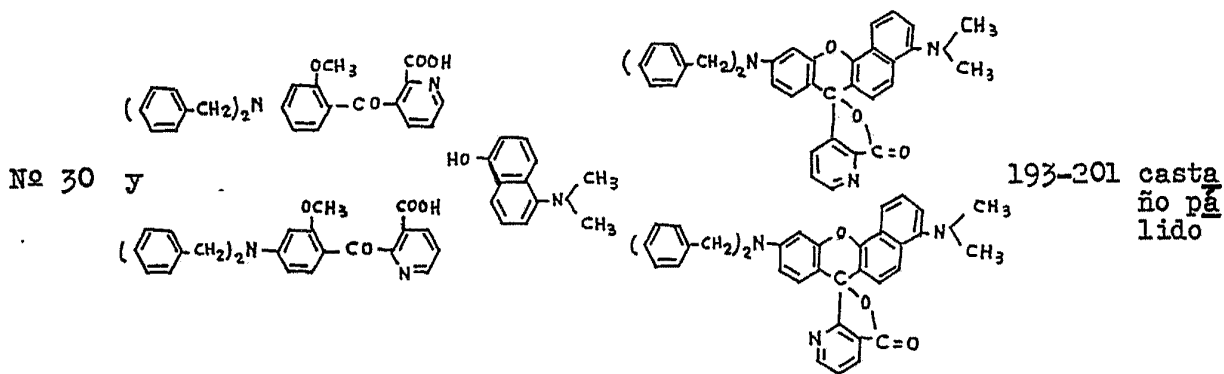
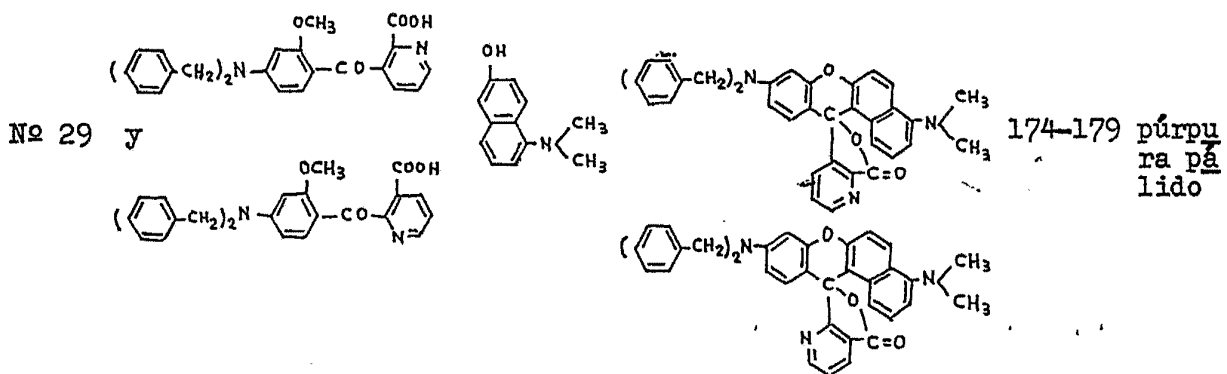
Nº 28 y



230-238 rosa pálido



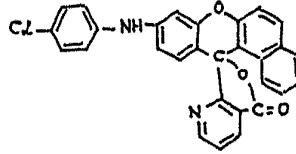
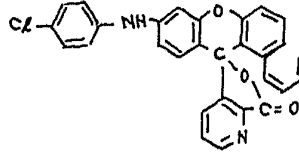
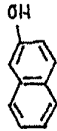
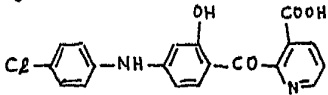
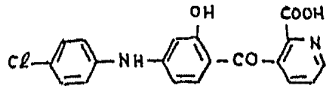
424473





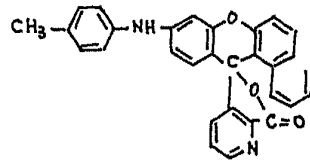
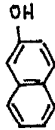
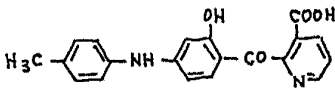
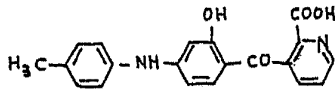
424473

Nº 32 y



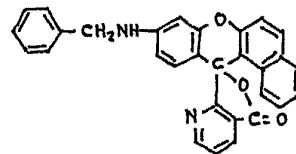
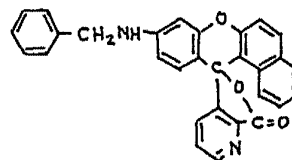
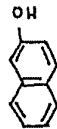
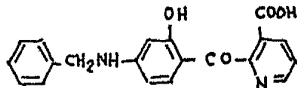
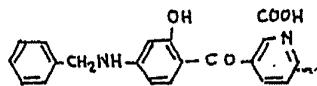
- rosa pálido

Nº 33 y



- rosa pálido

Nº 34 y

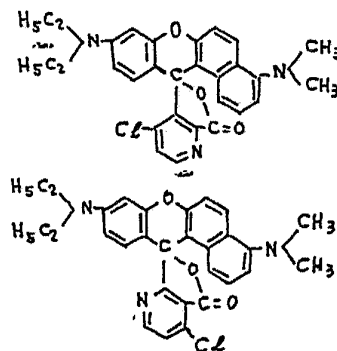
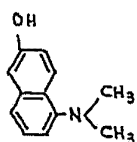
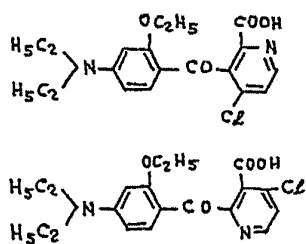


- castaño pálido



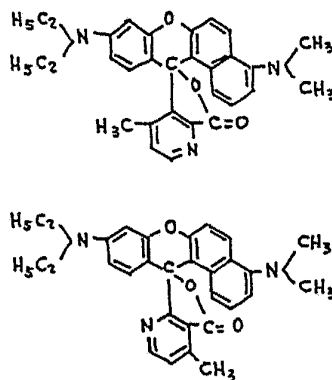
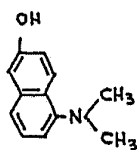
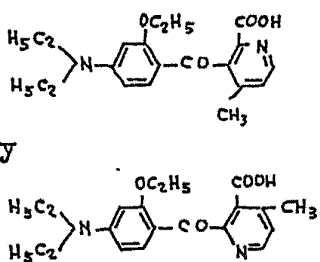
424473

№ 35 y



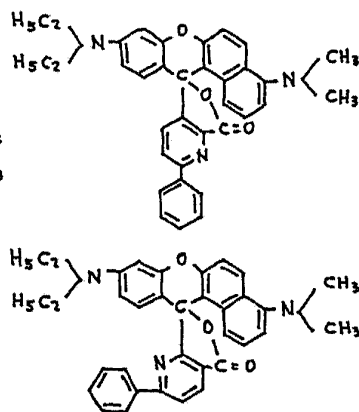
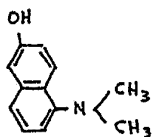
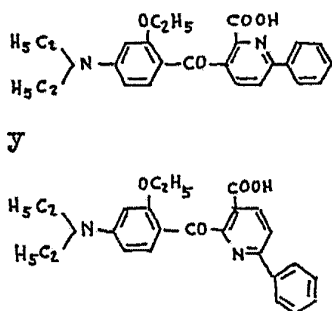
- púrpura pálido

№ 36 y



- púrpura pálido

№ 37 y

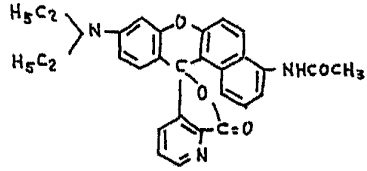
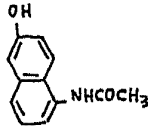
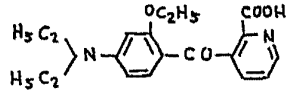


- -

424473

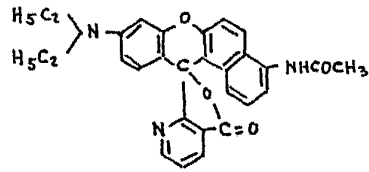
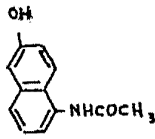
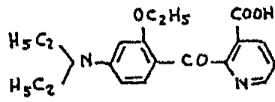


Nº 38



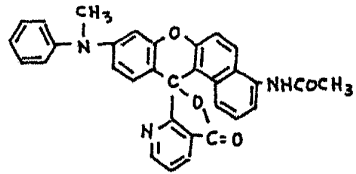
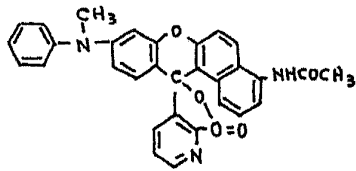
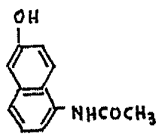
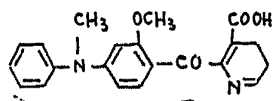
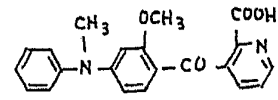
253-256 verde pálido

Nº 39



218-221 verde pálido

Nº 40

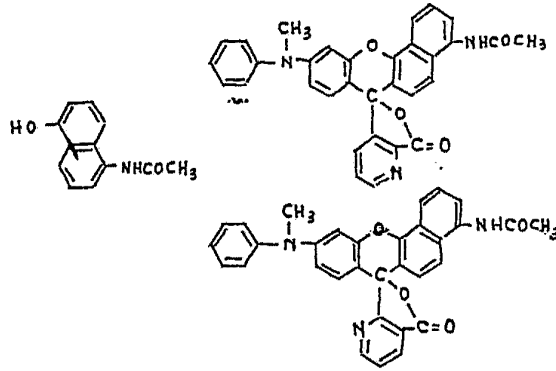
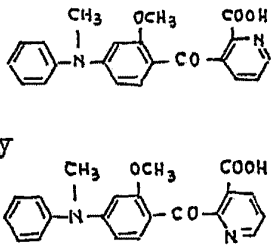


231-236 verde pálido

424473

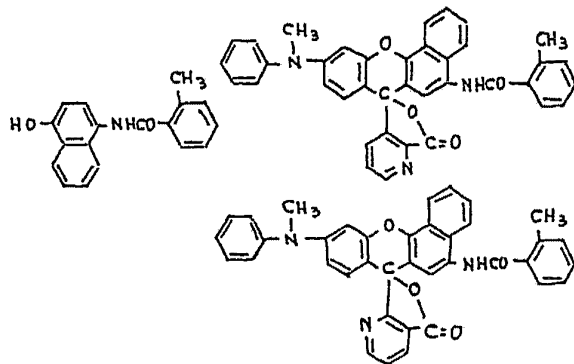
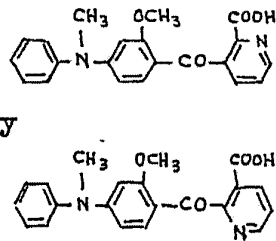


№ 41 y



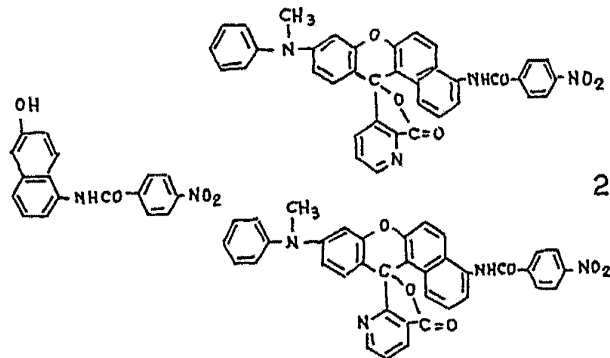
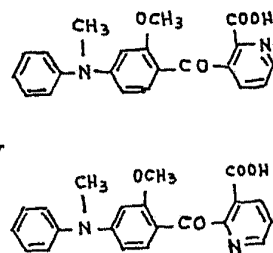
233-238 rosa pálido

№ 42 y



175-179 rosa pálido

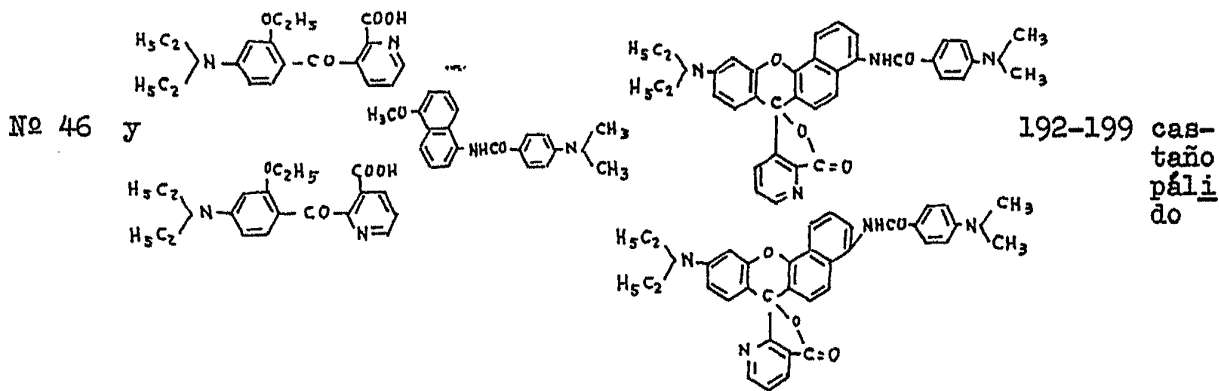
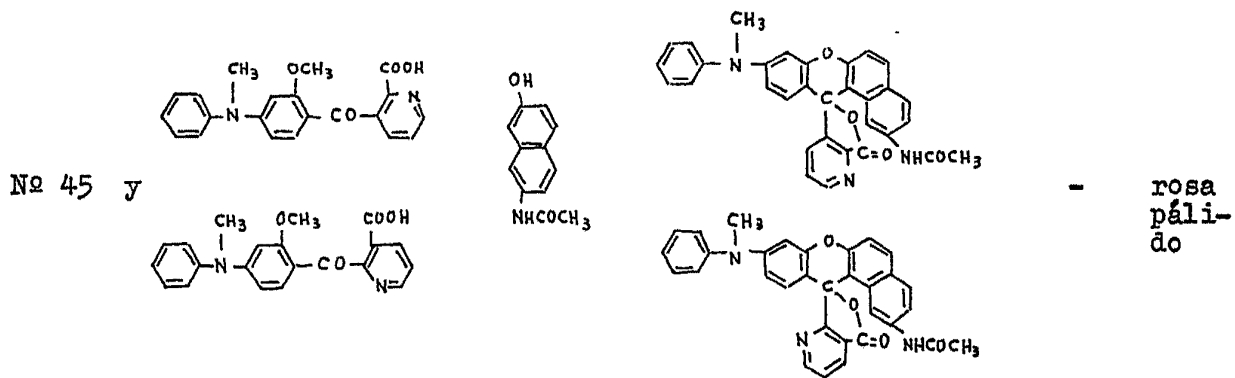
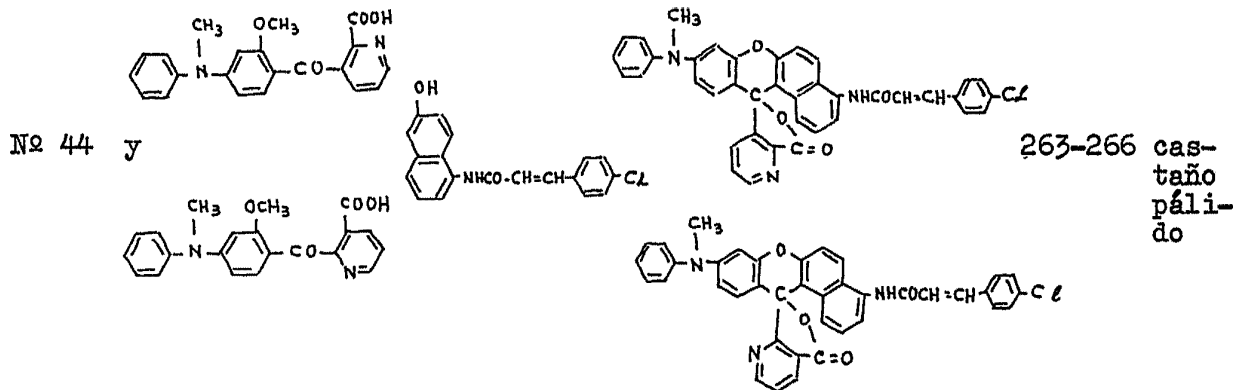
№ 43 y



211-215 ocre pálido

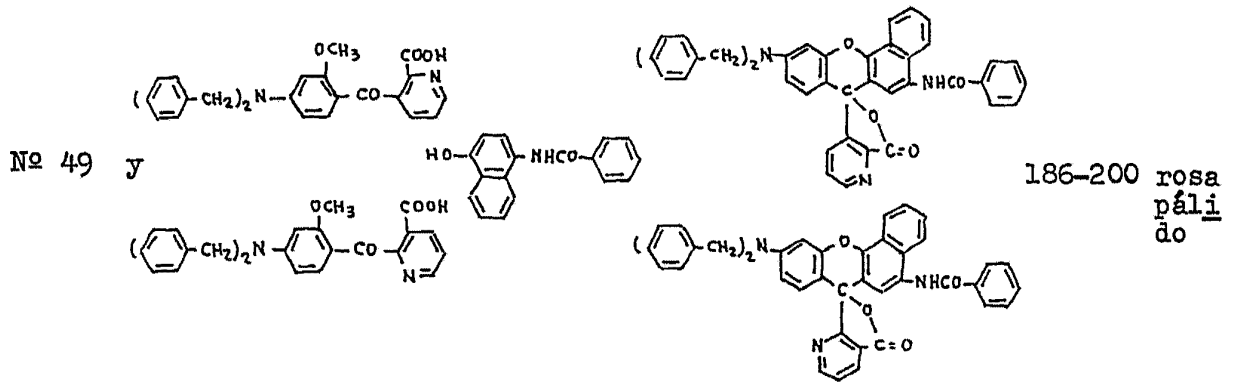
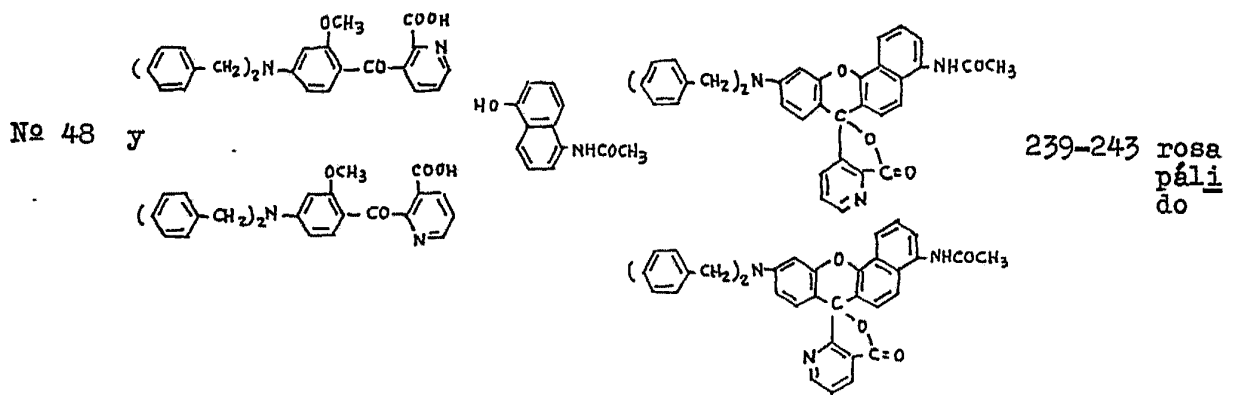
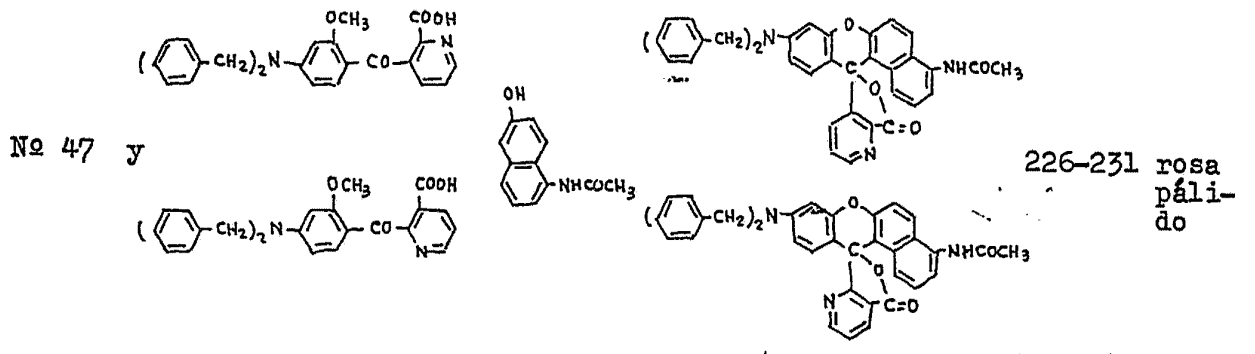


42473





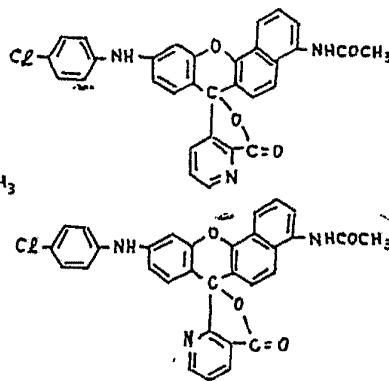
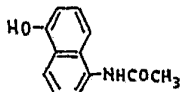
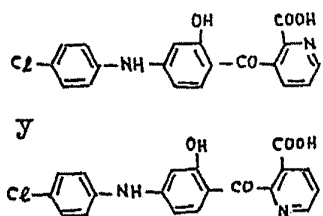
424473





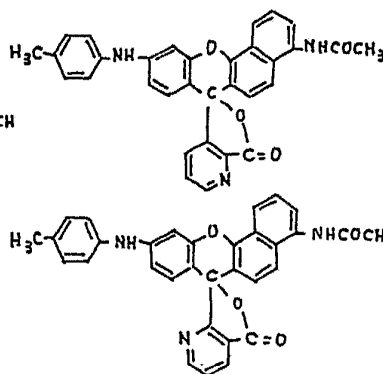
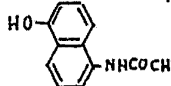
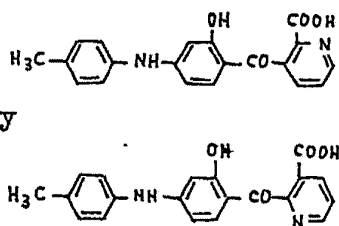
42473

Nº 53 y



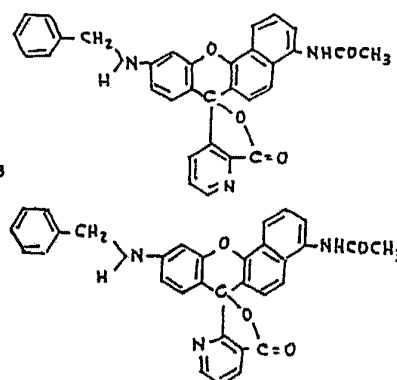
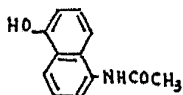
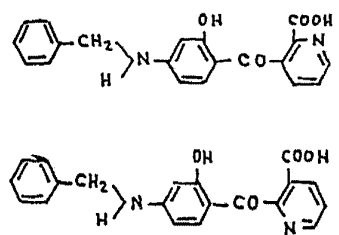
- rosa pálido

Nº 54 y



- rosa pálido

Nº 55 y

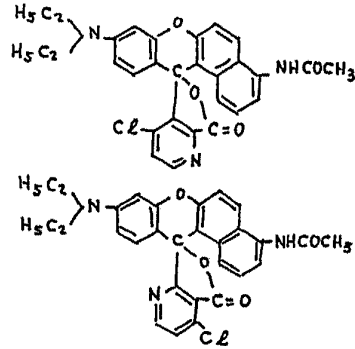
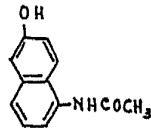
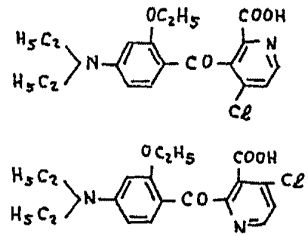


- castaño pálido



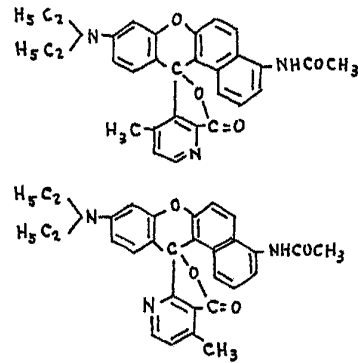
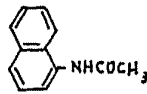
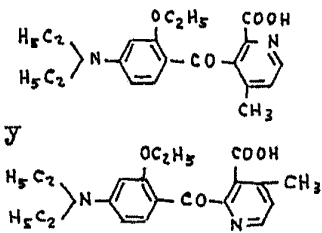
424473

Nº 56 y



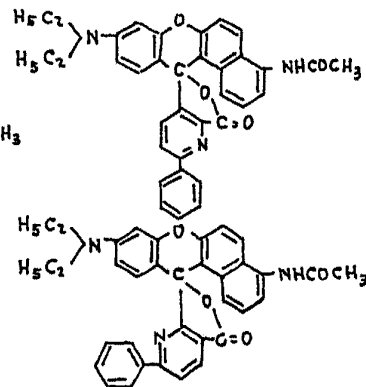
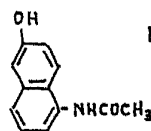
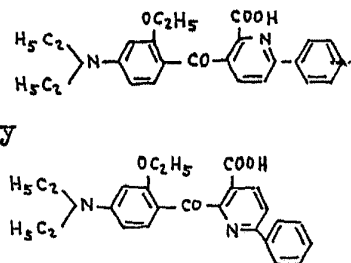
- ro-sa pálido

Nº 57 y



- ro-sa pálido

Nº 58 y

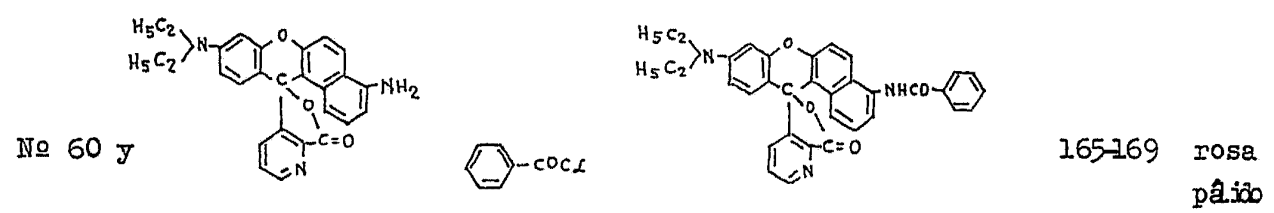
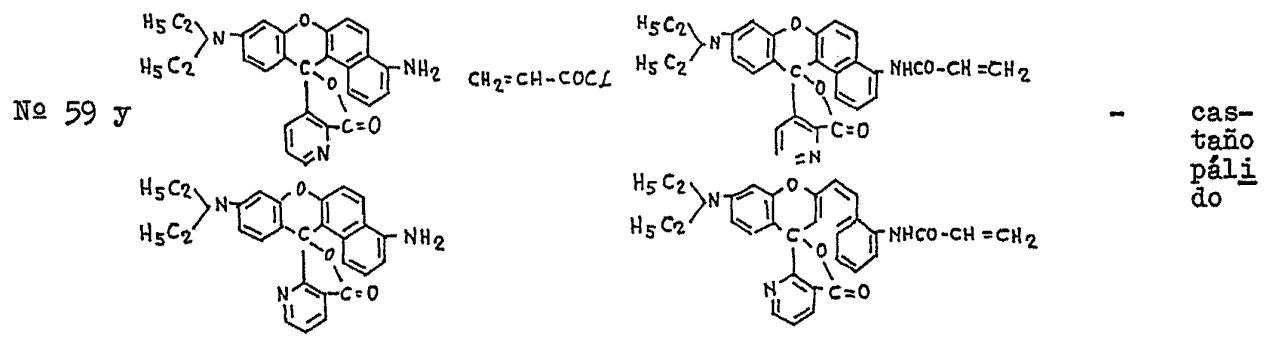
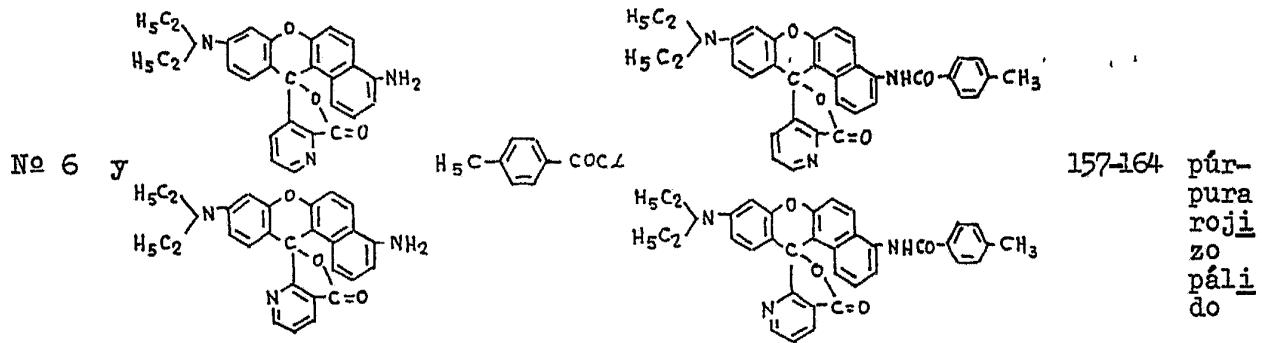


- cas-taño pálido

424413



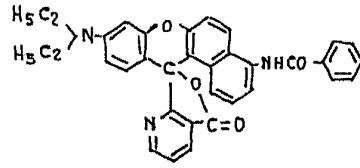
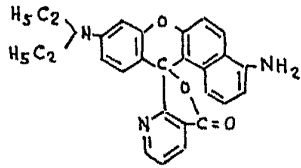
Forma de color	Formador de color de lactona representado por la fórmula (I) $R_4 = NH_2$	Haluro ácido representado por la fórmula (VI)	Formador de color de lactona representado por la fórmula (I)	Punto de fusión (°C)	Aspecto de cristal
-------------------	--	---	--	----------------------	--------------------



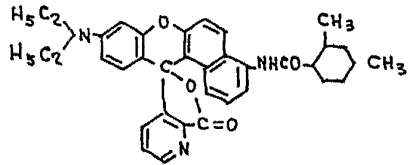
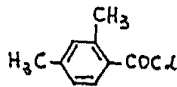
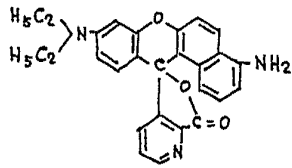
75 JUN.



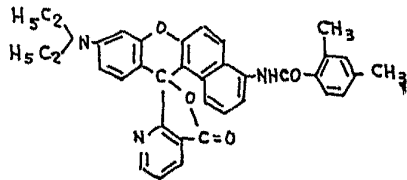
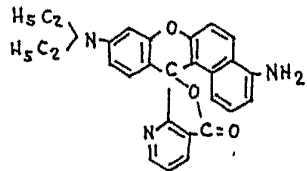
426673



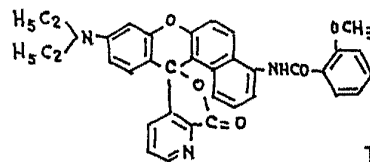
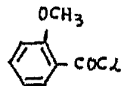
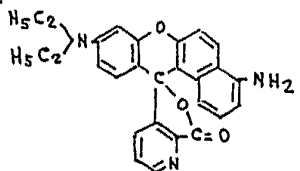
№ 61 y



- rosa páli do



№ 62 y



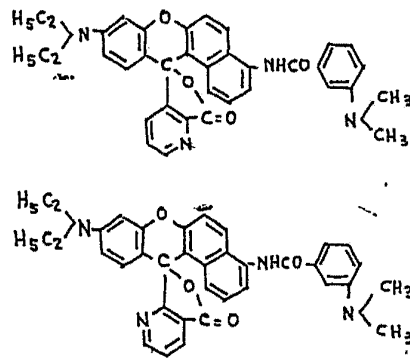
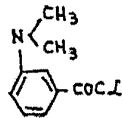
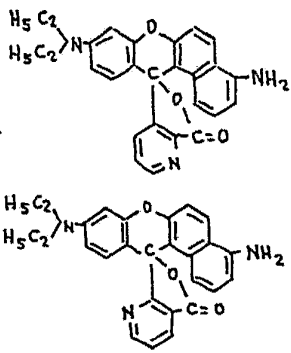
152-155

rosa páli do



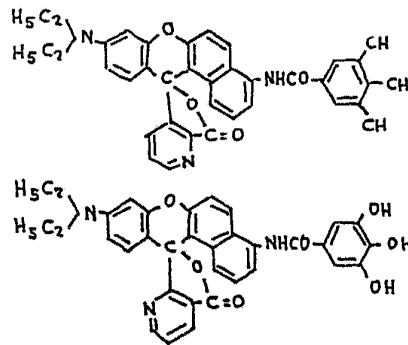
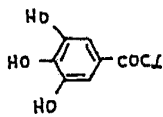
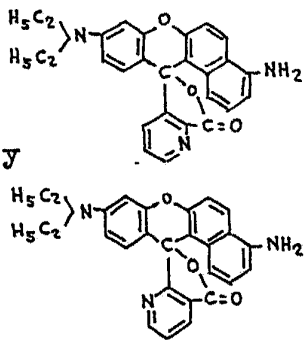
424473

Nº 63 y



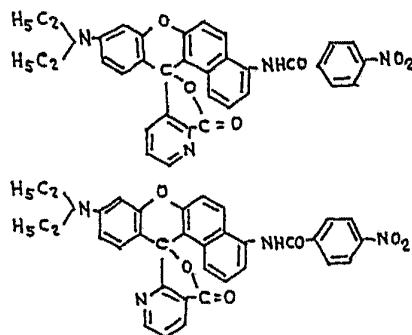
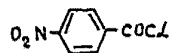
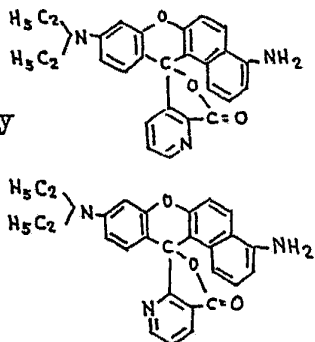
136-159 rosa p*á*li do

Nº 64 y



- p*ú*r-pura roji zo p*á*li do

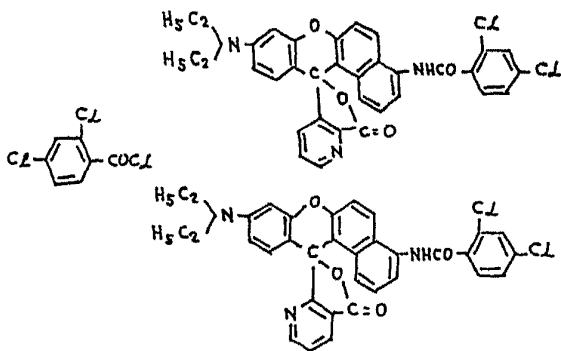
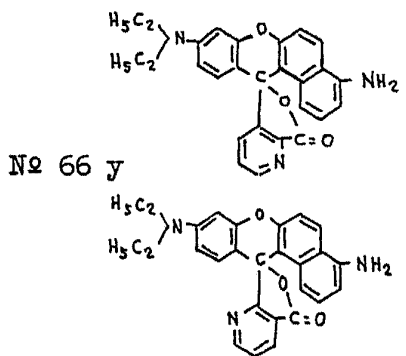
Nº 65 y



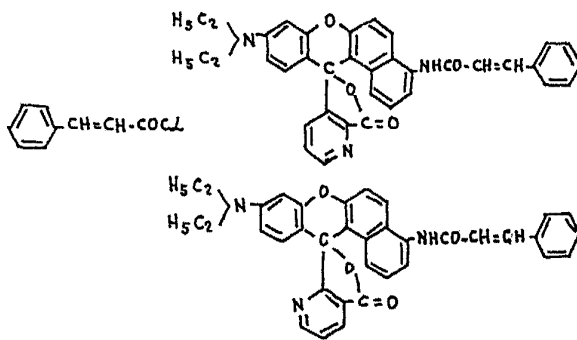
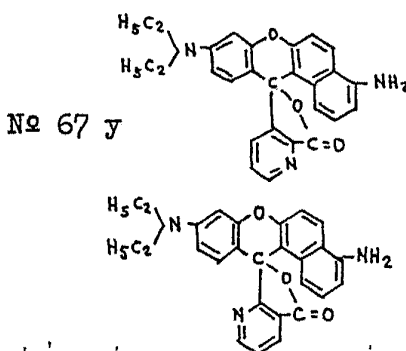
171-174 ama-rillo p*á*li do



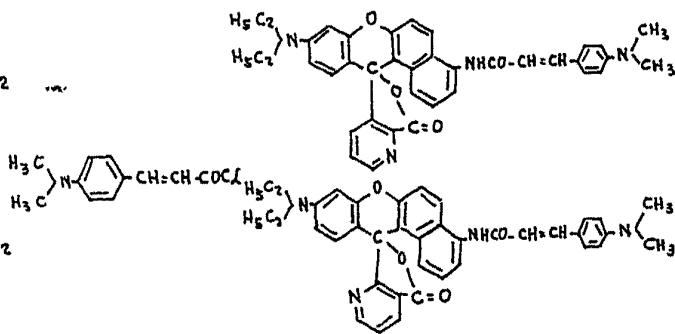
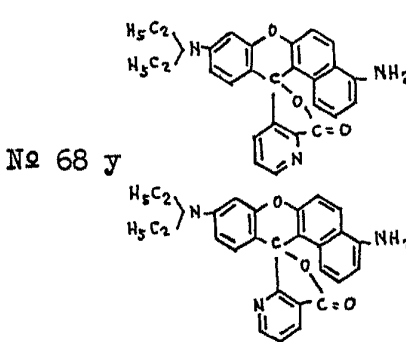
42473



163-167 rosa pálido



218-225 castaño pálido

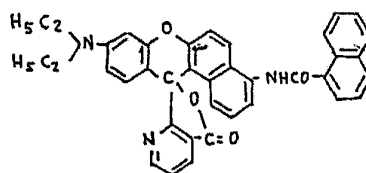
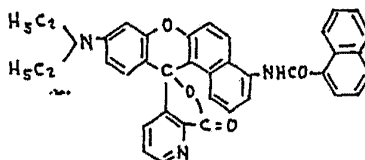
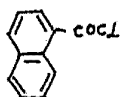
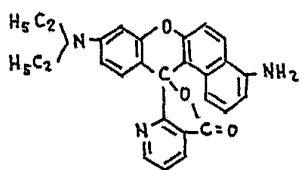
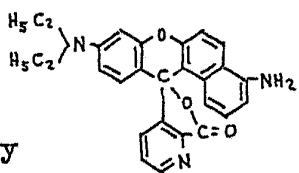


castaño pálido



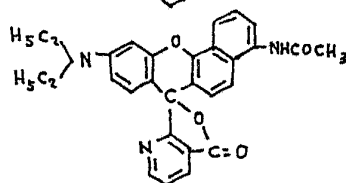
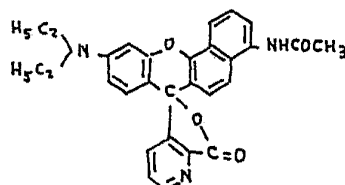
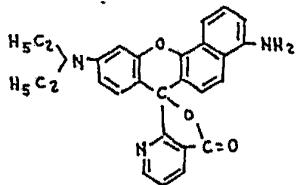
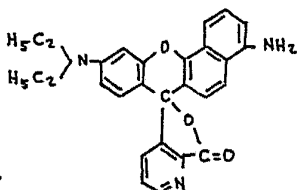
20473

№ 69 y



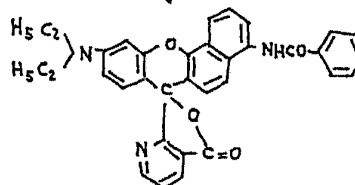
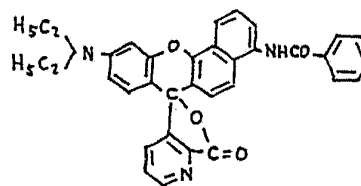
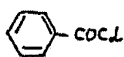
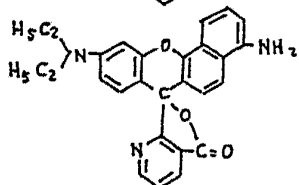
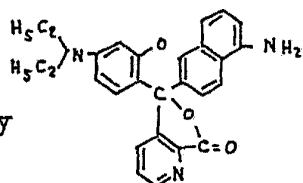
- rosa p*á*li do

№ 70 y

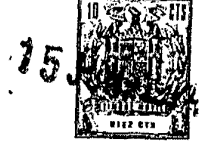


248-254 p*ú*r-pura p*á*li do

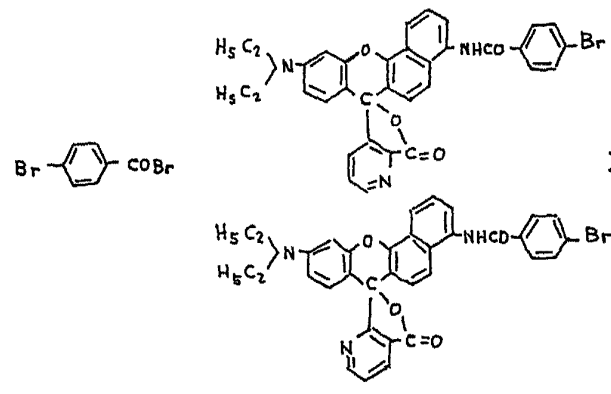
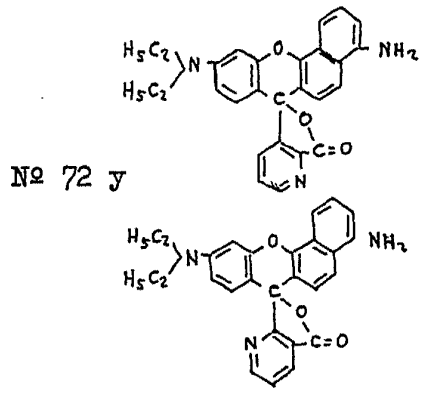
№ 71 y



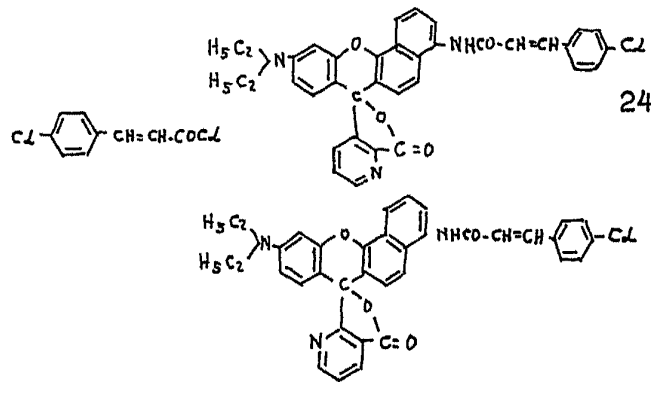
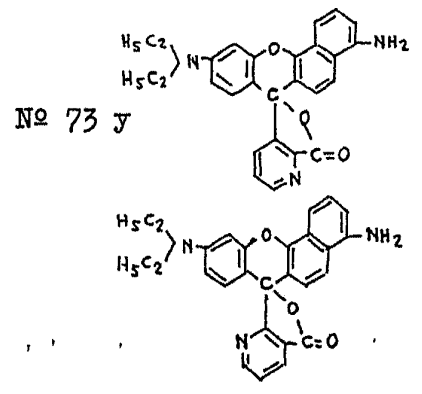
158-161 rosa p*á*li do



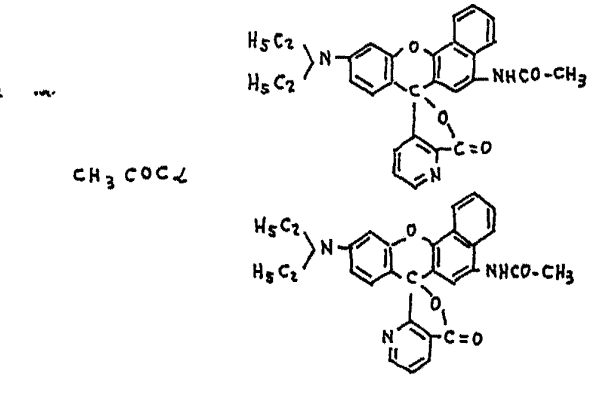
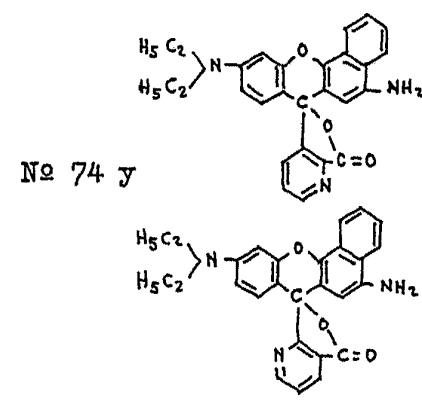
42473



163-166 rosa pálido



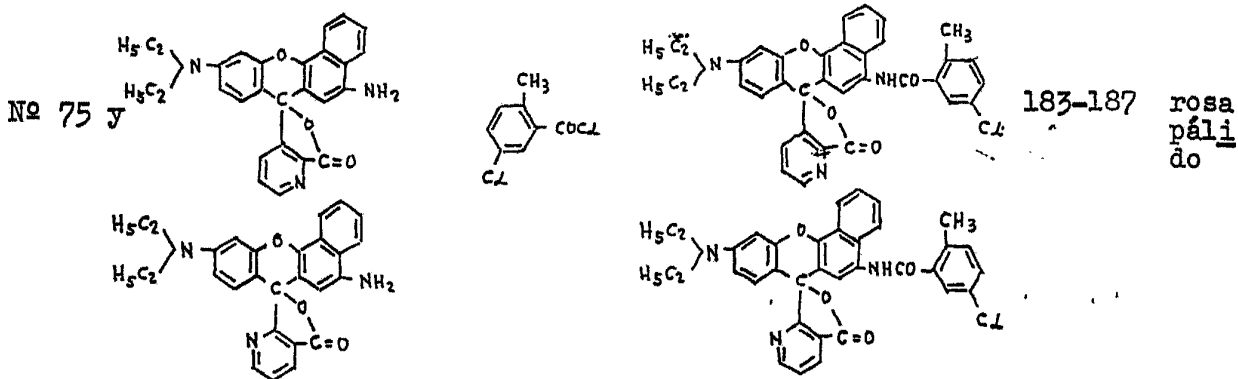
241-249 castaño pálido



246-253 verde blanquizco



42473



Los procedimientos para producir papeles copiadores sensibles a la presión, usando lactonas de ácido piridina-carboxílico, representadas por la fórmula (I), como ^{un} formador de color, son bien conocidos en la técnica e incluyen el método, en que se utiliza el fenómeno de la coacervación compleja, para producir microcápsulas, como se describe en las patentes de EE.UU. núms. 2.800.457 y 2.800.458, el método de polimerización interfacial según se describe en las publicaciones de patentes japonesas núms. 446/1967 y 771/1967 y el método de polimerización interna, como se describe en la solicitud de patente japonesa pendiente de los mismos solicitantes núms. 38.087/1968 y 69.448/1969. El formador de color se usa generalmente en una cantidad desde alrededor de 0,5 a 5% de peso basado en el disolvente orgánico previamente descrito, tal como etileno glicol, clorobencenos, cloruro de difenilo, dibencilbenceno, dibenciltolueno, dietilftalato, trioctil fosfato, un alquilnafteno, naftilalquil alcoholes, etc.

El papel copiador sensible a la presión, que usa lactonas de ácido piridina-carboxílico representadas por la fórmula (I) ahora se ilustrará con mayor detalle por los siguientes ejemplos, pero no deben considerarse como limitando el alcance de este invento. En estos ejemplos, todos los tan

426473



tos por ciento, partes y semejantes son de peso, a no ser que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1

2,0 g de los formadores de color núms. 1 y 2, fueron recogidos
5 y tratados como sigue. Cada formador de color fue disuelto en 100 g
de dibencil tolueno y 20 g de goma arábiga, y 160 g de agua se añadi-
dieron a ello a una temperatura de 50^o C para emulsionar. A esta
emulsión se añadieron 20 g de gelatina tratada al ácido y 160 g de
10 agua y, mediante agitación, se añadió a ello ácido acético para ajus-
tar el pH a 5. Entonces, 500 g de agua se añadieron a ello para per-
mitir que prosiguiera la coacervación. Así se formó una película lí-
quida gruesa de gelatina-goma arábiga alrededor de las gotitas de
aceite de dibencil tolueno, conteniendo disuelto en las mismas el
formador de color. Después de ajustar el pH a 4,4 se añadieron a
15 ello 4 g de solución acuosa al 37% de formalina para endurecer la pe-
lícula líquida arriba descrita. Entonces, el sistema fue enfriado a
10^o C y después de añadir a ello hidróxido sódico acuoso diluido pa-
ra ajustar el pH a 9, se dejó reposar durante 5 a 6 horas para com-
pletar por ello la encapsulación.

20 El resultante líquido conteniendo microcápsulas fue aplicado a
un papel por un método de revestimiento tal como el revestimiento de
rodillo, revestimiento de cuchilla de aire, etc. Después de secar,
se obtuvo un papel revestido incoloro (papel de hoja inferior). Cuan-
do este papel de hoja superior fue superpuesto íntimamente sobre un
25 papel de hoja inferior, teniendo revestida encima una sustancia de
arcilla ácida como un revelador de color, y se aplicó una presión
localizada al conjunto por escritura manual, se formó inmediatamen-
te un color azul púrpura sobre el papel de hoja inferior en el área
presionada.

30 No se observó casi ninguna decoloración ni empalidecimiento del



color azul púrpura revelado, aún cuando fue expuesto directamente a luz solar durante un prolongado periodo de tiempo.

Alternativamente, cuando el papel de hoja superior fue íntimamente superpuesto a un papel de hoja inferior, teniendo revestido encima un polímero orgánico ácido y se aplicó a ello una presión localizada por escritura manual, se formó inmediatamente un color azul púrpura formado sobre el papel de hoja inferior en el área de aplicación de presión.

EJEMPLO 2

2,0 g del formador de color nº 3 fueron recogidos y tratados de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. Después de revestir y secar se obtuvo una hoja de papel superior incolora.

Cuando esta hoja de papel superior se superpuso íntimamente sobre un papel de hoja inferior, teniendo revestida encima una sustancia de arcilla activa, como un revelador de color, y se aplicó una presión localizada a la misma por escritura manual, se reveló inmediatamente un color púrpura rojizo sobre el papel de hoja inferior en el área de presión. No se observó casi ninguna decoloración ni empaldecimiento del color púrpura rojizo así revelado, aún cuando se expuso directamente a luz solar durante un prolongado periodo de tiempo. Alternativamente, cuando la hoja de papel superior fue superpuesta íntimamente sobre un papel de hoja inferior, teniendo revestido encima un polímero orgánico ácido, como el revelador de color, y cuando se aplicó presión localizada al conjunto por escritura manual, se reveló inmediatamente un color púrpura rojizo sobre el papel de hoja inferior en el área presionada.

EJEMPLO 3

2,0 g del formador de color nº 4 fueron recogidos y tratados de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.

Después de revestir y secar se obtuvo una hoja de papel supe-

124473



rior incolora. El papel resultante fue íntimamente superpuesto a un papel de hoja inferior, teniendo revestido encima un polímero orgánico ácido, sustancias de arcilla ácida o una combinación de los mismos, como un revelador de color. Cuando se aplicó una presión localizada al conjunto, inmediatamente se formó un color rojo sobre el papel de hoja inferior en la zona presionada. El color rojo así formado, presentó una suficiente estabilidad al transcurso del tiempo para uso práctico.

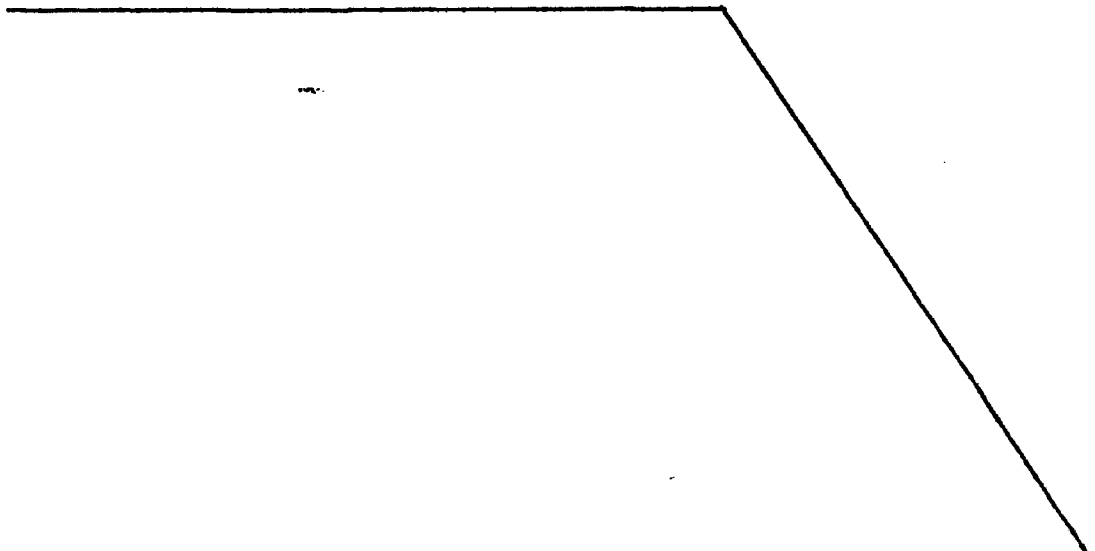
EJEMPLO 4

10 2,0 g de los formadores de color 5-75 fueron recogidos y cada uno de ellos fue tratado de la misma manera que se ha descrito en el ejemplo 1.

Después de revestir y secar, se obtuvieron papeles de hojas superiores incoloros. Cuando cada uno de los papeles resultantes fue íntimamente superpuesto a un papel de hoja inferior, teniendo revestida una sustancia de arcilla ácida como revelador de color y se aplicó una presión localizada al conjunto, por escritura manual, se reveló inmediatamente una profunda imagen de color sobre el papel de hoja inferior en el área presionada. Las así reveladas imágenes de color presentaron suficiente estabilidad para uso práctico, los tonos de color revelados sobre las hojas inferiores, se ilustran en la tabla 2 que sigue.

25

30





424473

Tabla 2

	<u>Formador de color</u>	<u>Tono de color</u>	<u>Formador de color</u>	<u>Tono de color</u>
	No. 5	Azul púrpura	No. 6	Rojo
	No. 7	Rojo	No. 8	Rojo
5	No. 9	Rojo	No. 10	Púrpura rojizo
	No. 11	Azulado púrpura	No. 12	Azulado púrpura
	No. 13	Azulado púrpura	No. 14	Azulado púrpura
	No. 15	Rojizo púrpura	No. 16	Rojizo púrpura
	No. 17	Rojo	No. 18	Gastaño rojizo oscuro
10	No. 19	Gastaño rojizo oscuro	No. 20	Verde oscuro
	No. 21	Gastaño rojizo oscuro	No. 22	Verde oscuro
	No. 23	Verde	No. 24	Verde oscuro
	No. 25	Rojizo púrpura	No. 26	Gastaño rojizo
15	No. 27	Rojo	No. 28	Rojo
	No. 29	Azul púrpura	No. 30	Gastaño rojizo oscuro
	No. 31	Gastaño rojizo oscuro	No. 32	Rojo
	No. 33	Rojo	No. 34	Rojo
	No. 35	Púrpura azulado	No. 36	Púrpura azulado
20	No. 37	Púrpura azulado	No. 38	Rojizo púrpura
	No. 39	Rojizo púrpura	No. 40	Rojo
	No. 41	Rojo	No. 42	Rojo
	No. 43	Rojizo púrpura	No. 44	Rojizo púrpura
	No. 45	Rojo	No. 46	Rojo
25	No. 47	Rojo	No. 48	Rojo
	No. 49	Rojo	No. 50	Rojo
	No. 51	Rojizo púrpura	No. 52	Rojo
	No. 53	Rojo	No. 54	Rojo
	No. 55	Rojo	No. 56	Rojizo púrpura

424473

75



	<u>Formador de color</u>	<u>Tono de color</u>	<u>Formador de color</u>	<u>Tono de color</u>
	No. 57	Rojizo púrpura	No. 58	Rojizo púrpura
	No. 59	Rojizo púrpura	No. 60	Rojizo púrpura
	No. 61	Rojizo púrpura	No. 62	Rojizo púrpura
5	No. 63	Rojizo púrpura	No. 64	Rojizo púrpura
	No. 65	Rojizo púrpura	No. 66	Rojizo púrpura
	No. 67	Rojizo púrpura	No. 68	Rojizo púrpura
	No. 69	Rojizo púrpura	No. 70	Rojo
	No. 71	Rojo	No. 72	Rojo
10	No. 73	Rojo	No. 74	Castaño rojizo
	No. 75	Castaño rojizo		

EJEMPLO 5

2,4 g del formador de color nº 24, 0,3 g de o-hidroxi-benzalacetofenona, 0,1 g de rodamina B-anilinolactamo, 0,1 g de lactona verde malaquita y 0,1 g de leucometileno azul de benzoilo se trataron y revistieron de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 para preparar una hoja superior. Cuando esta hoja superior fue superpuesta a un papel de hoja inferior, teniendo revestida encima una sustancia de arcilla activa, como un revelador de color, y se aplicó una presión localizada al conjunto por escritura manual, se reveló inmediatamente un color negro sobre el papel de hoja inferior. El color negro así revelado apenas experimentó cambio en el tono ni empalidecimiento.

EJEMPLO 6

2,0 g del formador de color nº 1 se disolvió en 50 g de diisopropil bifenil y una solución comprendiendo 10 g de toluileno diisocianato, 6 g de bisfenol A, 0,5 g de octilato de zinc y 20 g de cloruro de metileno se añadieron a ello para preparar una primera solución.

10 g de goma arábica se disolvieron en 50 g de agua a 30º C y se añadió a ello la arriba citada primera solución seguido de emulgación

424473



usando un homogeneizador para preparar una emulsión de aceite en agua, teniendo un tamaño de partícula de 10 a 15 μ .

La así obtenida emulsión fue vertida en 200 g de agua caliente a 50° C, y la temperatura fue elevada a 80° C mientras se agitaba. El sistema de reacción fue mantenido a aquella temperatura durante 30 minutos para polimerizar toluileno diisocianato y bisfenol-A alrededor de la superficie de las gotitas de aceite para formar una pared de cápsula. Después de completar la encapsulación el resultante líquido conteniendo microcápsulas fue aplicado sobre un papel con una cuchilla de aire, seguido de desecación. Además se revistió encima una sustancia de arcilla activa seguido de desecación, obteniendo por ello un simple papel registrador. Cuando se aplicó una presión localizada directamente a la capa de revestimiento por escritura mecanográfica o manual, se formó en la zona presionada una clara imagen coloreada de púrpura azulado.

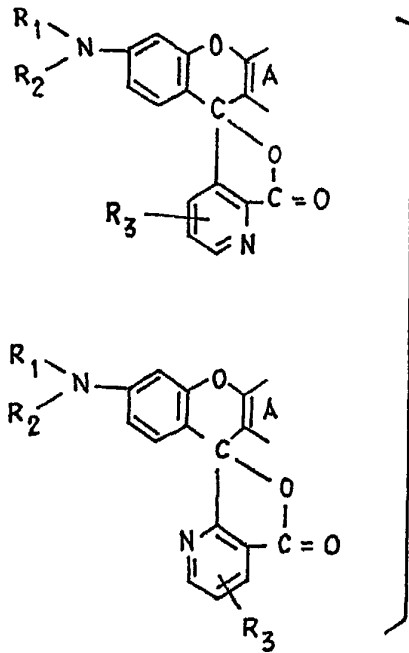
Aunque el invento ha sido descrito en detalle y con referencia a sus ejecuciones específicas, resultará evidente para alguien experto en la técnica que pueden hacerse varios cambios y modificaciones sin apartarse de la idea y de su alcance.

N O T A

EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

25 1.ª.- Mejoras en la fabricación de papel copiator sensible a la presión conteniendo compuestos de lactona derivados de ácido piridina-carboxílico, caracterizadas porque se aplica al papel un formador de color, que es un compuesto de lactona derivado de ácido piridina-carboxílico, representado por la fórmula:


30



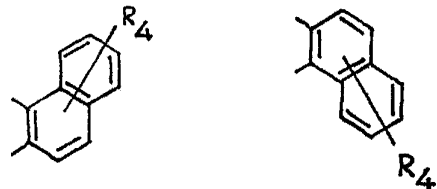
(I)

5 o

10

o su mezcla, en que R_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un grupo bencilo; R_2 representa un grupo alquilo inferior, un grupo bencilo o un grupo fenilo sustituido o insustituido, en que el sustituyente es un grupo alquilo inferior o un átomo de halógeno; R_3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior, un átomo de halógeno o un grupo fenilo; y la estructura parcial  representa

15



20

en que R_4 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxi inferior, un átomo de halógeno, un grupo amino, un grupo mono-alquilamino inferior, un grupo di-alquilamino inferior, un grupo monobencilamino, un grupo dibencilamino, un grupo N-inferior alquil-N-bencil-amino, un grupo anilino, un grupo N-inferior alquilanilino, o un grupo $-NHCO-X$, en que X representa un grupo alquilo inferior, alqueno inferior o un grupo sustituido o insustituido de estirilo, fenilo o naftilo, siendo el sustituyente un grupo alquilo inferior, alcoxi inferior, di-alquilamino infe-

25

30



424473

rior, hidroxí o nítro o un átomo de halógeno, en que los grupos alquilo inferior, alcoxi y alquénilo tienen de 1 a 5 átomos de carbono.

2a.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, - - - - -

p o r

" MEJORAS EN LA FABRICACION DE PAPEL COPIADOR SENSIBLE A LA PRESION CONTENIENDO COMPUESTOS DE LACTONA DERIVADOS DE ACIDO FERTEDINA-CARBOXILICO "

10

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de cuarenta y ocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUN. 1974

P.A.,

FEDERICO FELIX GARCIA

P. P.

[Handwritten signature]

[Handwritten mark]