

439.213

099

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

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Inven-
ción que, por veinte años se solicita para España, a favor de las
firmas HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. y FUJI PHOTO FILM CO., LTD., de
nacionalidad jurídica japonesa, domiciliadas en Tokio (Japón), Nº
2-1, Shiba Kotohira-Cho, Minato-Ku, y Kanagawa (Japón), Nº 210,
Nakanuma, Minami Ashigara-Shi, respectivamente - - - - -

p o r

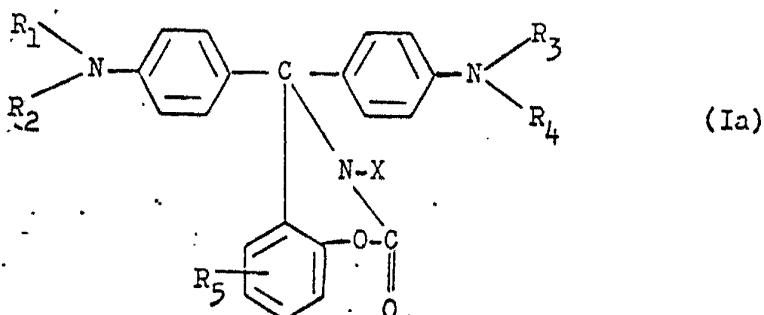
"METODO PARA FABRICAR PAPEL COPIADOR SENSIBLE A LA PRESION"

El presente invento se relaciona con la fabricación de papel
copiador sensible a la presión.

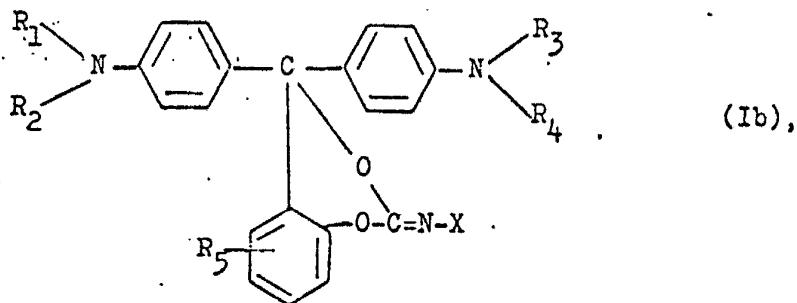
En general, un miembro copiadador sensible a la presión comprende
la combinación de una hoja superior, teniendo revestidas sobre su
5 superficie posterior, pequeñas microcápsulas, que tienen disuelto un
compuesto orgánico sustancialmente incoloro, electrón-donante, capaz
de experimentar una reacción de color, es decir, un formador de co-
lor, y una hoja inferior teniendo revestido sobre su superficie un
material electrón-aceptante, es decir, un revelador de color. Cuando es
10 tas dos superficies revestidas se ponen en contacto mutuo y se ejerce

una presión localizada sobre el conjunto por escritura manual o de máquina, se rompen las microcápsulas situadas en el área de aplicación de la presión, y el formador de color orgánico, contenido en el disolvente orgánico, se pone en contacto con el revelador de color para formar color.

Como resultado de detalladas investigaciones sobre el formador de color para miembros copiadorees sensibles a la presión, ahora se ha encontrado que un material copiadoree sensible a la presión capaz de formar un color desde púrpura a verde, puede ser obtenido usando como un formador de color un nuevo derivado de benzoxacina, representado por la fórmula (Ia)



20 un nuevo derivado de benzodioxano representado por la fórmula (Ib)



30 o una de sus mezclas, en que R₁ y R₃, que pueden ser iguales o diferentes, cada uno representa, un grupo alquilo inferior, teniendo de

1 a 4 átomos de carbono, un grupo bencilo o un grupo fenilo, en que el núcleo aromático de los grupos bencilo y fenilo, puede ser sustituido con un grupo alquilo inferior teniendo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi inferior teniendo de 1 a 4 átomos de carbono
5 o un grupo alquilamino di-inferior teniendo de 1 a 4 átomos de carbono en cada una de sus mitades de alquilo; R_2 y R_4 , que pueden ser iguales o diferentes, cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior, teniendo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo bencilo o un grupo fenilo, en que el núcleo aromático de los grupos
10 bencilo y fenilo puede estar sustituido con un átomo de halógeno o un grupo alquilamino di-inferior teniendo de 1 a 4 átomos de carbono, en cada una de sus mitades de alquilo; R_5 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior teniendo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi inferior, teniendo de 1 a 4 átomos
15 de carbono, un átomo de halógeno, un grupo alquilamino di-inferior, teniendo de 1 a 4 átomos de carbono en cada una de sus mitades de alquilo, un grupo dibencilamino, un grupo alquil-N-bencilamino N-inferior teniendo de 1 a 4 átomos de carbono en su mitad de alquilo inferior o un grupo alquil-N-fenilamino N-inferior, teniendo de 1 a
20 4 átomos de carbono en su mitad de alquilo inferior, en que el núcleo aromático de los grupos bencilamino y fenilamino puede sustituirse con un átomo de halógeno, un grupo alquilo inferior teniendo de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alcoxi inferior, teniendo de 1 a 4 átomos de carbono; y X representa un grupo alquilo inferior
25 teniendo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquenilo inferior teniendo de 2 a 4 átomos de carbono, un grupo ciclohexilo, un grupo aralquilo, teniendo de 1 a 4 átomos de carbono en su mitad de alquilo, o un grupo arilo, en que el núcleo aromático de los grupos aralquilo y arilo, puede sustituirse con un grupo alquilo inferior teniendo
30 niendo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi inferior tenien-

do de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquilamino di-inferior, teniendo de 1 a 4 átomos de carbono en cada una de sus mitades de alquilo, un átomo de halógeno, un grupo nitro y, cuando el grupo aralquilo es un grupo bencilo, su núcleo aromático también puede ser sustituido por un grupo alquil-N-fenil N-inferior teniendo de 1 a 4 átomos de carbono en su mitad de alquilo N-inferior.

También se ha encontrado que un miembro copiadador sensible a la presión, capaz de formar un color opcionalmente deseado, puede obtenerse usando el arriba mencionado nuevo formador de color en combinación con un conocido formador de color o formadores de color.

En las arriba mencionadas fórmulas generales (Ia) y (Ib) ejemplos adecuados de grupos alquilo inferior, teniendo de 1 a 4 átomos de carbono, incluyen grupos metilo, etilo, propilo, iso-propilo, n-butilo, butilo-secundario y butilo-terciario. Los ejemplos adecuados de grupos alcoxi inferiores, teniendo de 1 a 4 átomos de carbono, incluyen metoxi, etoxi, propoxi, iso-propoxi, n-butoxi, butoxi-secundario y butoxi-terciario. Los ejemplos adecuados de grupos alquilamino di-inferiores teniendo de 1 a 4 átomos de carbono en cada una de sus mitades de alquilo, incluyen grupos N,N-dimetilamino, N-metil-N-etilamino, N-etil-N-iso-propilamino, N-metil-N-butilamino, etc. Ejemplos típicos de átomos de halógeno, que pueden emplearse, son átomos de cloro, bromo y yodo. Ejemplos adecuados de grupos alquil-N-bencilo N-inferiores incluyen grupos N-metil-N-bencilo, N-etil-N-bencilo, N-propil-N-bencilo, etc. Ejemplos adecuados de grupos alquil-N-fenilo N-inferiores incluyen grupos N-metil-N-fenil, N-etil-N-fenilo, N-propil-N-fenilo, etc. En adición, los ejemplos adecuados de grupos alquil-N-bencilamino N-inferiores incluyen grupos N-metil-N-bencilamino, N-etil-N-bencilamino, N-propil-N-bencilamino y ejemplos adecuados de grupos alquil-

N-fenilamino, N-inferiores incluyen grupos N-metil-N-fenilamino, N-etil-N-fenilamino, N-n-propil-N-fenilamino, etc. Ejemplos típicos de grupos alquenoilo teniendo de 2 a 4 átomos de carbono, incluyen grupos etenilo, propenilo, 1-butenilo y 2-butenilo. Ejemplos adecuados de grupos aralquilo incluyen grupos bencilo, fenetilo, fenilpropilo, etc. Ejemplos adecuados de grupos arilo incluyen grupos fenilo y naftilo.

El nuevo formador de color, representado por la fórmula (Ia), (Ib) o una de sus mezclas, que pueden usarse en el presente invento, es un polvo sustancialmente incoloro o ligeramente coloreado, que es estable en la atmósfera pero experimenta cambios en el color desde púrpura a verde al calentar. El polvo es soluble o miscible con compuestos naturales o sintéticos de alto peso molecular, tales como ceras animales, vegetales y minerales, etil celulosa, polivinil acetato, resinas alquídicas rosin-modificadas y semejantes y también es soluble en una amplia variedad de líquidos orgánicos, tales como metanol, etanol, etil Cellosolve, cloroformo, benceno; tolueno, clorobencenos, alquilnaftalenos, etileno glicol, dietilftalato, naftilalquil alcohol, benciltolueno, dibenciltolueno, dibencilbenceno, trioctilfosfato y semejantes. Una solución del polvo en un líquido orgánico arriba enumerado, es adsorbido sobre un revelador de color, por ejemplo, una sustancia de arcilla activa, tal como arcilla ácida, atapulgita, ceolita, bentonita y semejantes; un ácido orgánico sólido, tal como ácido succínico, ácido maléico, ácido tánico, ácido benzóico y semejantes; y un polímero ácido, tal como carboxipolietileno, un copolímero de fenol-aldehído, un copolímero de anhídrido estireno maléico, teniendo grupos ácidos libres y semejantes, revelando por ello un color desde púrpura a verde. El color así revelado tiene una alta densidad de color y tiene excelente fijeza a la luz, resistencia al

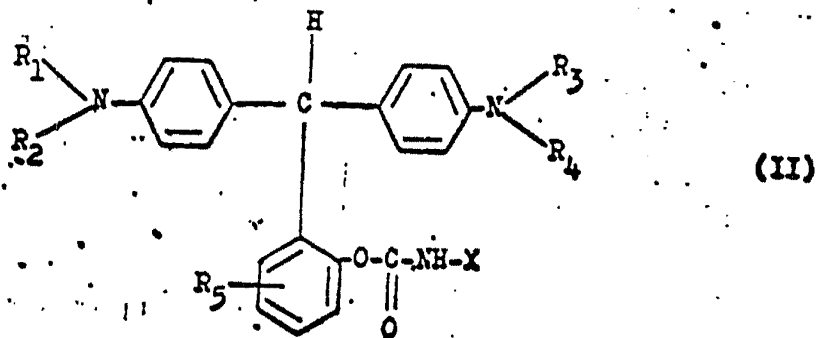
agua y propiedades anti-sUBLIMACIÓN.

Miembros copiadores sensibles a la presión, tales como papeles copiadores sensibles a la presión, usando como formador de color el nuevo derivado de benzoxacina, de la fórmula (Ia), el nuevo derivado de benzodioxano de la fórmula (Ib) o una de sus mezclas, son incoloros o ligeramente coloreados antes de la reacción de color, pero cuando están en contacto con el revelador de color, inmediatamente se forma un color de púrpura a verde con alta densidad de color. El así formado color es excelente en su propiedad de fijez a la luz, resistencia al agua y antisUBLIMACIÓN.

Además, papeles copiadores sensibles a la presión, usando el formador de color del presente invento en combinación con conocidos formador o formadores de color, inmediatamente forman un color opcional cuando se ponen en contacto con el revelador de color. El así formado color experimenta poco cambio en tono con el transcurso del tiempo después de la formación de color.

El derivado de benzoxacina de la fórmula (Ia) y el derivado de benzodioxano de la fórmula (Ib), que puede usarse para papeles copiadores sensibles a la presión, según el presente invento puede prepararse como sigue:

Un derivado de trifenilmetano de la fórmula (II)



en que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y X son como se define arriba, se disper

sa o disuelve en agua o en un disolvente orgánico inerte volátil, tal como metanol, etanol, benceno, tolueno, clorobencenos, y semejantes, preferentemente disuelto en el disolvente orgánico inerte volátil arriba descrito, y la resultante dispersión o solución se
5 oxida usando un agente oxidante inorgánico, tal como peróxido de hidrógeno, bióxido de manganeso, peróxido de plomo, ácido hipocloroso y semejantes o un agente oxidante orgánico, tal como cloroanilo, p-benzoquinona, antraquinona y semejantes, siendo preferible un agente oxidante orgánico. Una cantidad adecuada del agente oxidante,
10 puede alcanzar desde alrededor de 0,7 a 2, preferentemente de 0,9 a 1,5 moles, por mol del derivado de trifenilmetano de la fórmula (II). Subsiguientemente, la mezcla de reacción es tratada con una solución acuosa de un compuesto básico inorgánico tal como hidróxido sódico, carbonato sódico, o bicarbonato sódico y semejantes, o un
15 compuesto básico orgánico, tal como trietilamina, trietanolamina y semejantes, con un compuesto básico inorgánico con preferencia, por ejemplo, volviéndolo simplemente alcalino, para obtener un compuesto de la fórmula (Ia), (Ib) o una de sus mezclas.

Los derivados de trifenilmetano teniendo la fórmula (II) que
20 pueden usarse para la preparación del formador de color del presente invento pueden prepararse usando los procedimientos descritos posteriormente.

(1) 1 mol de un 4-sustituido-amino-4'-sustituido-amino-benzhidrol y 1 a 1,5 moles de un fenol sustituido se hacen reaccionar en
25 un disolvente volátil, tal como metanol, etanol, benceno, o tolueno, o agua y semejantes, en presencia de un agente condensador, tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido bórico, cloruro de zinc cloruro de aluminio y semejantes a una temperatura desde alrededor de 20° a 110° C durante un periodo desde 2 a 10 horas, para obtener
30 un (4-sustituido-aminofenil)-(4-sustituido-aminofenil)-(2-hidrox-

sustituido-fenil) metano cristalino.

1 mol del así obtenido compuesto y 0,9 a 1,2 moles de un compuesto de isocianato, por ejemplo, teniendo la fórmula X-NCO, en que X es como se ha definido aquí, después se hacen reaccionar
5 en un disolvente orgánico inerte, volátil, tal como benceno, tolueno, clorobencenos y semejantes y, si se desea, en presencia de una pequeña cantidad de una amina terciaria volátil, por ejemplo, una amina terciaria teniendo de 1 a 4 átomos de carbono, en cada una de las mitades de alquilo, tal como trietilamino, como un catalizador a una temperatura de 20° a 110° durante 1 a 5 horas para obtener un (4-sustituido-aminofenil)-(4-sustituido-aminofenil)-(2'-N-sustituido-carbamoiloxi-sustituido-fenil)-metano cristalino.

(2) 1 mol de un 4-sustituido-amino-4'-sustituido-amino-benzhidrol y 1 a 1,5 moles de un N-sustituido-carbamoiloxi-sustituido-benceno se hacen reaccionar en el mismo disolvente según se ha descrito en (1) más arriba en presencia del mismo agente condensador que se ha descrito en (1) de arriba, a 20° C hasta 100° C durante
15 2 a 10 horas para obtener un (4-sustituido-aminofenil)-(4-sustituido-aminofenil)-(2-N-sustituido-carbamoiloxi-sustituido-fenil)-metano cristalino. Si se desea, el producto puede ser recristalizado.

(3) 2 moles de una anilina N-sustituida y 0,9 a 1,1 moles de un salicil aldehído sustituido se hacen reaccionar en presencia de urea y 1 a 1,5 moles de cloruro de zinc a una temperatura de 50° a 120° durante 5 a 15 horas para obtener un (4-sustituido-aminofenil)-(4-sustituido-amino-fenil)-(2-hidroxi-sustituido-fenil)-
20 metano cristalino. Si se desea, el producto puede ser recristalizado.

1 mol del así obtenido producto y 0,9 a 1,2 moles de un compuesto de isocianato (por ejemplo, como se describe en (1) más arriba) entonces se hacen reaccionar de la misma manera que se ha descrito en (1) arriba para obtener un (4-sustituido-aminofenil)-
30

(2-N-sustituido-carbamoiloxi-sustituido-fenil)-metano cristalino. Si se desea, el producto puede ser recristalizado.

5 (4) 2 moles de una anilina sustituida y 0,9 a 1,1 moles de un 2-N-sustituido-carbamoiloxi y un sustituido-benzaldehido se hacen reaccionar de la misma manera descrita en (3) arriba para obtener un (4-sustituido-aminofenil)-(4-sustituido-aminofenil)-(2-N-sustituido-carbamoiloxi-sustituido-fenil)-metano cristalino. Si se desea, el producto puede ser recristalizado.

10

(5) 1 mol de una 4-sustituida-amino-4'-sustituida-amino-sustituida-benzofenona y 0,9 a 1,3 moles de un fenil sustituido se hacen reaccionar en oxiclорuro de fósforo a una temperatura de 30^o a 90^oC durante 1 a 5 horas para obtener un (4-sustituido-aminofenil)-(4-sustituido-aminofenil)-(2-hidroxi-sustituido-fenil)-metano.

15

1 mol del así obtenido compuesto y 0,9 a 1,2 moles de un compuesto de isocianato (por ejemplo, como se describe en (1) arriba) entonces se hacen reaccionar de la misma manera que se ha descrito en (1) arriba para obtener un (4-sustituido-aminofenil)-(4-sustituido-aminofenil)-(2-N-sustituido-carbamoiloxi-sustituido-fenil)-metano cristalino. Si se desea, el producto puede ser recristalizado.

20

(6) 1 mol de una 4-sustituida-amino-4'-sustituida-amino-benzofenona y 0,9 a 1,1 moles de un 2-N-sustituido-carbamoiloxi-sustituido-benzaldehido se hacen reaccionar de la misma manera que se ha descrito en (5) para obtener un cristalino (4-sustituido-aminofenil)-(4-sustituido-aminofenil)-(2-N-sustituido-carbamoiloxi-sustituido-fenil)-metano. Si se desea, el producto puede ser recristalizado.

25

30

(7) Un mol de una 4'-sustituida-amino-2-hidroxi-sustituida-benzofenona y 0,9 a 1,5 moles de una anilina sustituida se hacen reaccionar en presencia de oxiclорuro de fósforo a una temperatura de 20° C a 100° C durante 2 a 8 horas para obtener un (4-sustituido-aminofenil)-(4-sustituido-aminofenil)-(2-hidroxi-sustituido-fenil)-metano cristalino. Si se desea, el producto puede ser recristalizado.

1 mol del así obtenido producto y 0,9 a 1 moles de un compuesto de isocianato (por ejemplo, como se describe en (1) arriba se hacen reaccionar entonces de la misma manera que se ha descrito en (1), según se ha citado arriba para obtener un (4-sustituido-aminofenil)-(4-sustituido-aminofenil)-(2-N-sustituido-carbamiloxi-sustituido-fenil)-metano cristalino. Si se desea, el producto puede ser recristalizado.

(8) Un mol de una 4'-sustituida-amino-2-N-sustituida-carbamiloxi-sustituida-benzofenona y 0,9 a 1,5 moles de una anilina sustituida, se hacen reaccionar en presencia de oxiclорuro de fósforo de la misma manera que se ha descrito en (7) arriba, para obtener un (4-sustituido-aminofenil)-(4-sustituido-aminofenil)-(2-N-sustituido-carbamiloxi-sustituido-fenil)-metano. Si se desea, el producto puede ser recristalizado.

De estos procedimientos para preparar los derivados de trifenilmetano se prefiere el procedimiento descrito en (1) arriba citado. Por ejemplo, puede prepararse bis(4-dimetilaminofenil)-(2-(N-fenil)carbamiloxi-4-dietilaminofenil)-metano, como sigue:

A una solución acuosa de 20 ml de ácido clorhídrico concentrado, 100 ml de agua y 17 ml de metano, se añadieron 20 g de 4,4'-bis(dimetilamino)-benzohidrol seguido de 13,5 g de 3-dimetilaminofenil. Se dejó reaccionar la solución resultante a 70° hasta 80° C durante 5 horas mientras se agitaba. Después de completar la reacción, la

mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente (alrededor de 20-30°C) y se ajustó a un pH de 10 a 11 con una solución acuosa diluida de hidróxido sódico. El precipitado así formado, fué filtrado, lavado con agua y secado para obtener 30,6 g de un sólido azul. El sólido fue recristalizado desde una solución de bence-
5 no-etanol(2:1 por volumen) para obtener 24,7 g de bis(4-dimetilamino-fenil)-(2-hidroxi-4-dietilaminofenil)-metano, como cristales azul pálido teniendo un punto de fusión de 94 a 95° C.

12 g del arriba obtenido bis(4-dimetilaminofenil)-(2-hidroxi-
10 4-dietilaminofenil)-metano, se añadieron a 50 ml de tolueno y después se añadieron a ello 10 gotas de trietilamina. 3,8 g de fenil isocianato se añadieron a la solución y se dejó reaccionar la mezcla a una temperatura de 40 a 45° C. durante una hora. Después de completar la reacción, la mezcla fue enfriada a 5 hasta 10° C. El
15 precipitado formado fue filtrado y recristalizado desde tolueno para obtener 18,7 g de bis(4-dimetilaminofenil- [2-(N-fenil)carbamiloxi-4-dietilaminofenil] metano, como cristales sustancialmente incoloros, teniendo un punto de fusión de 145 a 146° C.

Una ejecución preferida para la preparación del nuevo deriva-
20 do de benzoxacina de la fórmula (Ia) y/o el nuevo derivado de benzodioxano de la fórmula (Ib) se indica más abajo:

1 mol de un derivado de trifenilmetano, teniendo la fórmula (II) se disuelve en 0,5 a 2,5 litros de benceno, tolueno o cloro-
bencenos. 0,4 a 0,7 moles de cloranil o p-benzoquinona, se añaden
25 a la solución resultante y la mezcla es agitada a una temperatura de 15° a 90° C durante 0,5 a 7 horas. Después, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente, se añade a ello una solución diluida acuosa de hidróxido sódico para ajustar el pH de la mezcla de 10 a 12. El benceno, tolueno o clorobenceno en capa se
30 separa y lava con agua, seguido de destilación para eliminar ben-

ceno, tolueno o clorobenceno, por lo que puede obtenerse un formador de color sustancialmente incoloro o ligeramente coloreado representado por la fórmula (Ia), (Ib) o una de sus mezclas, como cristales.

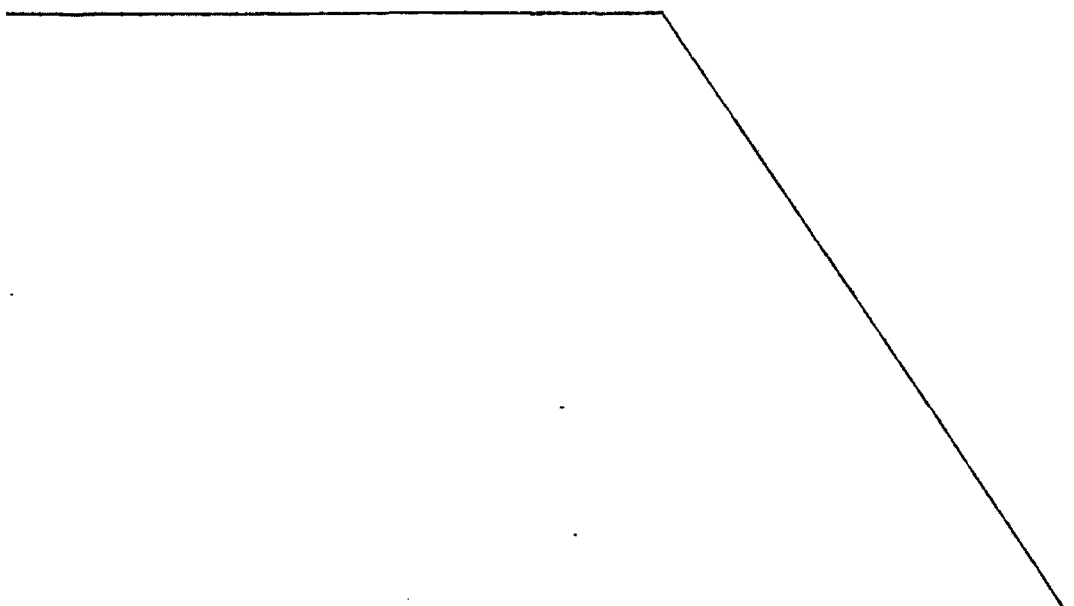
5 La proporción del formador de color de la fórmula (Ia) al formador de color de la fórmula (Ib) varía dependiendo de la estructura química del formador de color obtenido, del procedimiento empleado para su preparación y análogos, pero haciendo caso omiso de la proporción, puede usarse para el presente invento cualquier
10 formador de color.

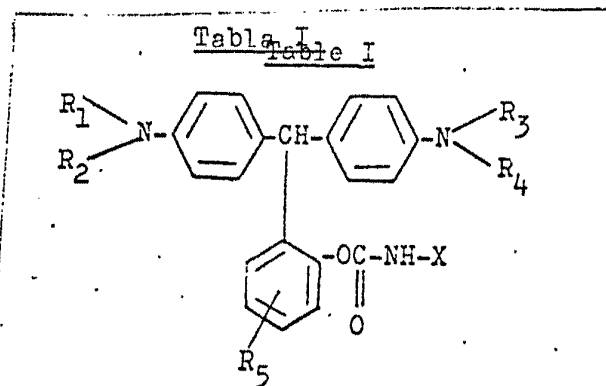
 Si se desea, el formador de color así obtenido puede ser repetidamente recristalizado usando un disolvente, tal como metanol, etanol, benceno, tolueno o una de sus mezclas, para obtener el compuesto deseado teniendo, bien sea la fórmula (Ia) o bien (Ib)
15 en elevada pureza.





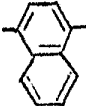




 Son compuestos representativos teniendo las fórmulas (Ia), (Ib) o una de sus mezclas, que pueden usarse para papeles copiatorios sensibles a la presión del presente invento, aquellos preparados a partir de los siguientes derivados de trifenilmetano teniendo la fórmula (II) según se muestra en la tabla I de más abajo.
20

25

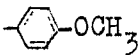
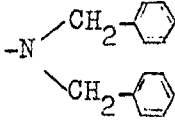
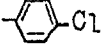
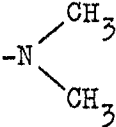

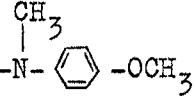
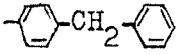
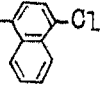
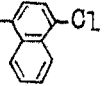

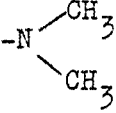








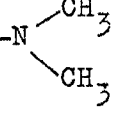



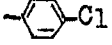
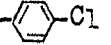
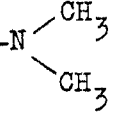
30

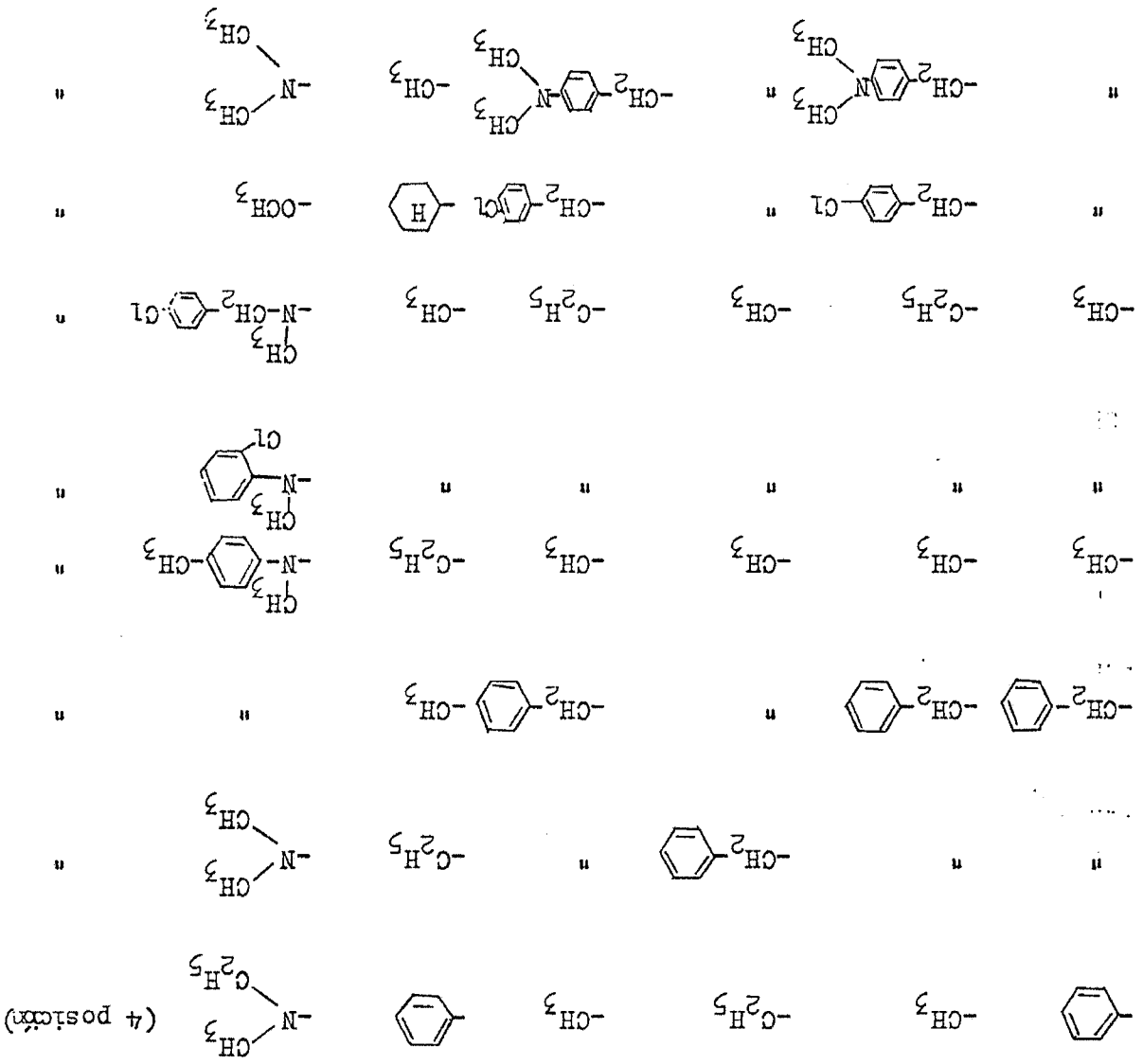
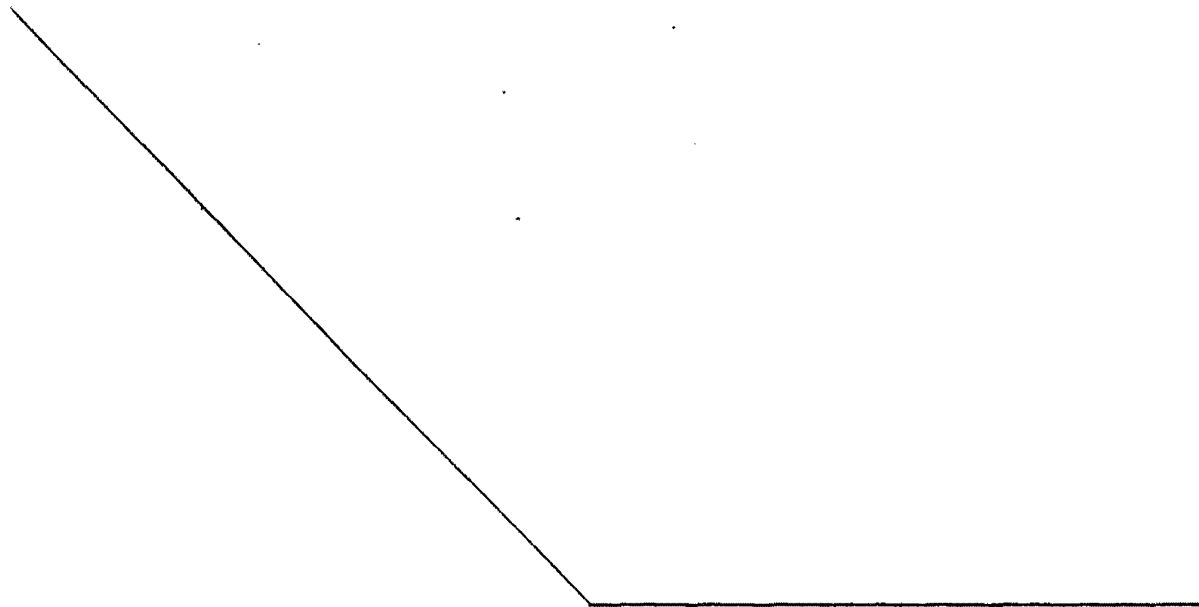




R_1	R_2	R_3	R_4	X	R_5	Susbtituyente	Substituente posición
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H		
"	"	"	"	-CH ₂ -CHCH ₂	H		
"	"	"	"	-CH ₂ - 	H		
"	"	"	"	-CH ₂ - 	H		
"	"	"	"	-CH ₂ - 	H		
"	"	"	"	-  -Cl	H		
"	"	"	"	-  -CH ₃	H		
"	"	"	"	-C ₄ H ₉ -(n)	H		
"	"	"	"	-C ₄ H ₉ -(i)	H		
"	"	"	"	-  -H	H		
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ - 	H		
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ -  -Cl	H		
"	"	"	"	-CH ₂ - 	H		

	-CH ₃	-CH ₂ -	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H
	-CH ₃		-CH ₃	-CH ₃	H
	"		"	-C ₂ H ₅	H
	"		"		H
-CH ₃	"	-CH ₃	"	-CH ₃	
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	
"	"	"	"		" "
"	"	"	"		" "
"	"	"	"		" "
"	"	"	"		" "
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		-CH ₃ (4-posición) -CH ₃ (5-posición)
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃		
"	"	"	"		
"	"	"	"		" "
"	"	"	"	-CH ₃	

-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃			(5 posición)
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅			"
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅		"
-C ₄ H ₉ (n)	"	-C ₄ H ₉ (n)	"	"		"
-CH ₃	"	-CH ₃	"	"	-OCH ₃	"
"	"	"	"		Cl	(4-posición)
"	"	"	"		Cl	(5-posición)
"	"	"	"		-OC ₂ H ₅	(4-posición)
"	-H	"	-H			"
-CH ₂ - 		-CH ₂ - 		"	"	"
-CH ₂ - 		-CH ₂ - 		-CH ₃		(4 posición)
	-CH ₃		-CH ₃		-OCH ₃	"
-CH ₃		-CH ₃		-CH ₃		"



(4 positions)

El procedimiento para preparar el formador de color usado en el presente invento, es decir, derivados de benzoxacina, y/o derivados de benzodioxano, ahora se ilustrará por los siguientes ejemplos de preparación. En estos Ejemplos de preparación y Ejemplos, dados a continuación, todas las partes, tantos por ciento, proporciones y semejantes, son de peso a no ser que se indique de otro modo.

Ejemplo de Preparación 1

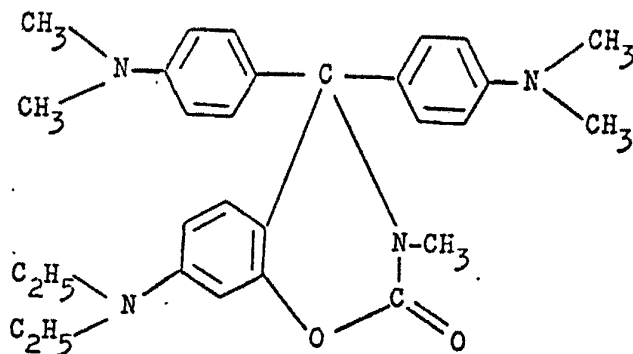
Preparación de 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-metil-7-dietilamino-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y/o 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-metilimino-7-dietilamino-1,3-benzodioxano.

10 4,0 g de bis(4-dimetilaminofenil)- [2-(N-metil)-carbamoiloxi-4-dietilaminofenil] -metano se disolvieron en 80 ml de benceno, y 2,0 g de cloranilo se añadieron a la solución. La mezcla resultante se dejó reaccionar a una temperatura de 40° a 45° C durante 7 horas. Después de completar la reacción, la mezcla de reacción fué en-
15 friada a temperatura ambiente. La capa de benceno fue separada y lavada sucesivamente con una solución acuosa diluida de hidróxido sódico y agua, seguido de tratamiento con carbono activo. El benceno fué separado por destilación para obtener 3,0 g de una mezcla de
20 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-metil-7-dietilamino-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-metilimino-7-dietilami-
no-1,3-benzodioxano, como cristales sustancialmente incoloros, teniendo un punto de fusión de 220 a 223° C (formador de color nº 1). Cuando se dejaron reposar los así obtenidos cristales, en la atmós-
25 fera, durante un prolongado periodo de tiempo o cuando una solución de los cristales en dibenciltolueno se expuso a luz solar directa durante un largo periodo de tiempo, los cristales no se descomposie-
ron ni revelaron un color y no se observó ninguna disminución en la habilidad reveladora de color. Una solución de tolueno de los cris-
tales, fué adsorbida sobre arcilla ácida o resina de fenol y se re-
30 veló un color azul pálido algunos minutos más tarde. El así revelado

color cambió a un color azul intenso alrededor de 24 horas después de la formación de color. Este intenso color azul presentó una extremadamente excelente resistencia al agua, fijeza a la luz y propiedades anti-sublimación.

5 El espectro IR de los cristales mostró una fuerte absorción a 1.720 cm^{-1} (>C=O), a 1.640 cm^{-1} (>C=N-) y a 1.100 cm^{-1} (una lactona >C-O-C-).

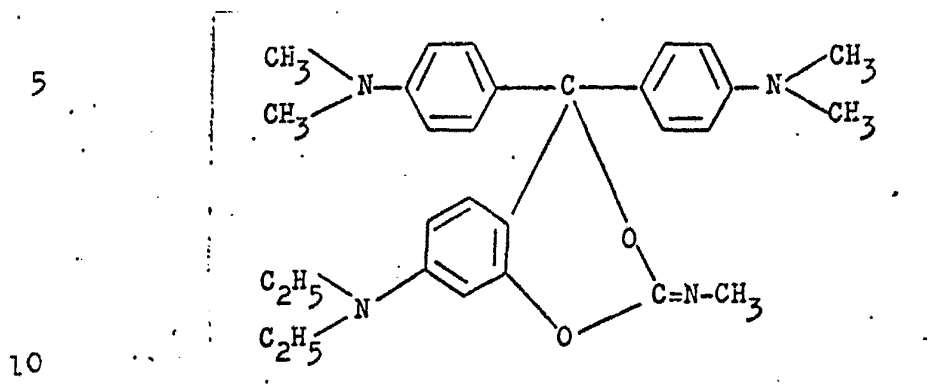
2,0 g de los cristales arriba obtenidos fueron repetidamente recristalizados desde benceno-éter de petróleo (3:1 de volúmen) para obtener 0,3 g de 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-metil-7-dietilamino-3H-1,3-benzoxacina-2-ona representada por la fórmula



15 en alta pureza como cristales sustancialmente incoloros teniendo un punto de fusión de 215 a 217° C (Formador de color nº 2). El espectro IR de estos cristales mostró una fuerte absorción a 1.720 cm^{-1} pero ninguna absorción a 1.640 cm^{-1} y 1.100 cm^{-1} . Una solución de benceno de los así obtenidos cristales, reveló un color azul pálido inmediatamente después de la adsorción sobre arcilla ácida, cuyo color cambió a azul intenso varias horas después.

25 El licor madre, que se había puesto a un lado después de haber aislado el compuesto arriba descrito, fue repetidamente recristalizado desde benceno-metano-eter de petróleo (5:2:1 de volúmen)

para obtener 1,1 g de 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-metilimino-7-dietilamino-1,3-benzodioxano, representado por la fórmula



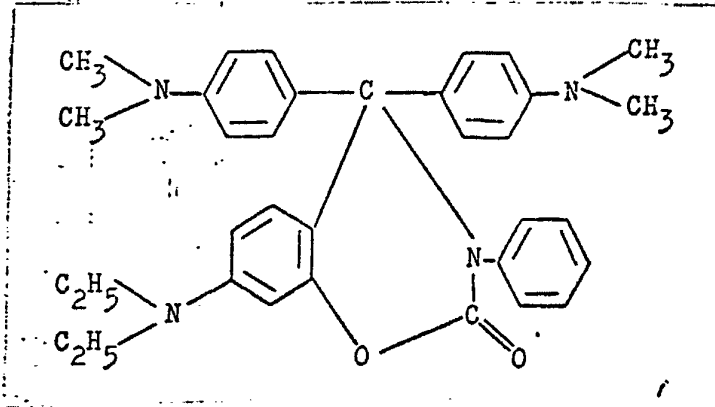
en alta pureza como cristales sustancialmente incoloros teniendo un punto de fusión de 222 a 224° C (formador de color nº 3). El espectro IR de los cristales mostró una fuerte absorción a 1.640 cm^{-1} y 1.100 cm^{-1} y una débil absorción a 1.720 cm^{-1} . Una solución de benceno de los cristales fue adsorbida sobre arcilla ácida. Varias horas más tarde se observó color azul pálido y 24 horas más tarde el color cambió a un azul intenso.

Preparación del Ejemplo 2

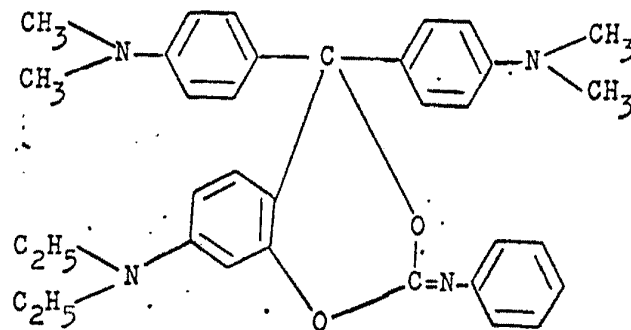
20 Preparación de 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-fenil-7-dietilamino-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y/o 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-fenilimino-7-dietilamino-1,3-benzodioxano.

25 4,0 g de bis(4-dimetilaminofenil)-[2-(N-fenil)-carbamoiloxi-4-dietilaminofenil]-metano se disolvieron en 80 ml de benceno y se añadieron a la solución 1,8 g de cloranilo. Se dejó reaccionar la mezcla resultante a una temperatura de 40° a 50° C durante 7 horas y el producto de reacción se elaboró de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 para obtener 1,7 g de una mezcla de 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-fenil-7-dietilamino-3H-1,3-benzoxacina-2-ona, representada por la fórmula

30



10 y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-fenilimino-7-dietilamino-1,3-benzodioxano representado por la fórmula



20 como polvo sustancialmente incoloro teniendo un punto de fusión de 204 a 206° C (formador de color nº 4). Una solución de benceno del así obtenido polvo, reveló un intenso color azul varias horas después de la adsorción sobre arcilla ácida. El color así revelado tuvo una extremadamente excelente resistencia al agua, fijeza a la luz y propiedades de antisublimación.

25 1,0 g del arriba obtenido polvo, se recrystalizó repetidas veces a partir de benceno-éter de petróleo (3:1 de volúmen) de la misma manera que se describió en el Ejemplo 1, para obtener 0,9 g de
30 4,4-bis(4'-diethylaminofenil)-fenil-7-dietilamino-3H-1,3-benzoxaci

na-2-ona en alta pureza como cristales sustancialmente incoloros teniendo un punto de fusión de 206 a 207° C (formador de color nº 5). El espectro IR de este producto, mostró, una fuerte absorción a 1.720 cm^{-1} , pero no se desarrolló casi ninguna absorción a 1.640 cm^{-1} y 1.100 cm^{-1} . Una solución de tolueno de los cristales arriba mencionados, reveló un profundo color azul alrededor de 2 horas después de adsorción sobre arcilla ácida.

Preparación de los Ejemplos 3 a 5.

El derivado de trifenilmetano de la fórmula (II) indicado en la Tabla II, siguiente, se hizo reaccionar de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 de preparación para obtener el formador de color, de la Fórmula (Ia) ó (Ib) según se ilustra en la Tabla II más abajo. Las propiedades físicas del así obtenido formador de color, y el color revelado con el formador de color, también se muestran en la Tabla II de más abajo.

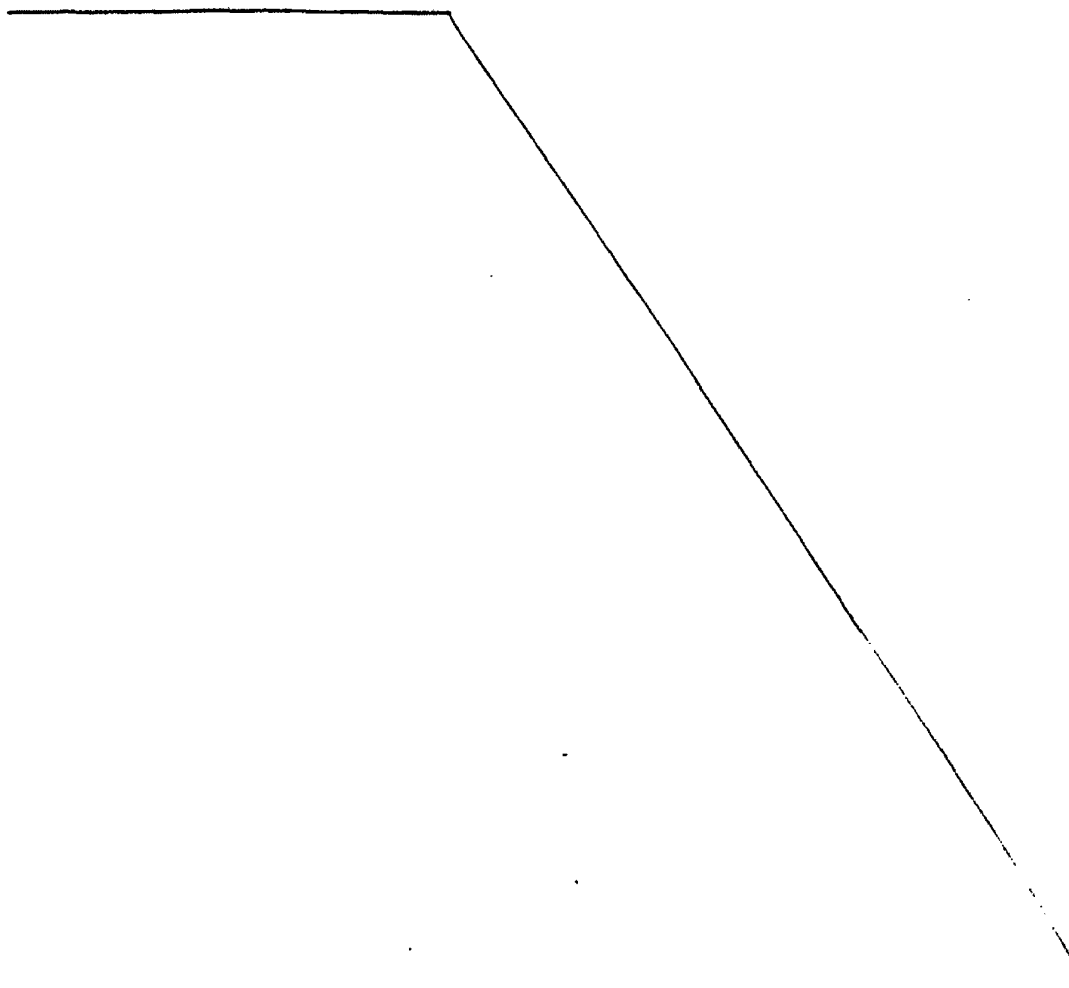


TABLA II

Formador de color Nº	Derivado de trifenilmetano representado por la fórmula (II) (cantidad usada)	Formador de color representado por la fórmula (Ia) ó (Ib)			
		Rendimiento (g)	Punto de fusión Grados C	Aspecto del cristal	
5	6	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-metil)carbamoiloxifenil] - metano (3,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-metil-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-metil-imino-1,3-benzodioxano	2,1 187-191	Blanco verdoso pálido
10	7	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-bencil)carbamoiloxifenil] - metano (1,0g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-bencil-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-bencilimino-1,3-benzodioxano	0,3 230-234	Blanco verdoso pálido
15	8	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-4'-clorofenil)-carbamoiloxi-4-dietilaminofenil] - metano (2,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-(4'-cloro)-fenil-7-dietilamino-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-(4'-cloro)-fenilimino-7-dietilamino-1,3-benzodioxano	1,6 219-223	Blanco azulado pálido
20	9	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-4'-metilfenil)-carbamoiloxi-4-dietilaminofenil] - metano (2,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-(4'-metil)-fenil-7-dietilamino-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-(4'-metil)fenilimino-7-dietilamino-1,3-benzodioxano	1,8 184-188	Blanco azulado pálido
25	10	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-1'-naftil)carbamoiloxi-4-dietilaminofenil] - metano (2,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-(1'-naftil)-7-dietilamino-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-(1'-naftil)imino-7-dietilamino-1,3-benzodioxano	1,6 195-201	Blanco azulado pálido
	11	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-4'-metoxifenil)-carbamoiloxi-4-dibencilaminofenil] - metano (1,0g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-(4'-metoxi)-fenil-7-dibencilamino-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-(4'-metoxi)fenilimino-7-dibencilamino-1,3-benzodioxano	0,4 171-176	Blanco azulado pálido
30	12	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-etil)carbamoiloxi-4-metoxifenil] - metano (2,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-etil-7-metoxi-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-etilimino-7-metoxi-1,3-benzodioxano	1,2 169-173	Blanco azulado pálido

TABLA II (continuación)

13	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-n-butyl)carbamoilo xi-4-dietilaminofenil] - metano (2,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-n- butil-7-dietilamino-3H-1,3-benzoxa cina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilami nofenil)-2-butylimino-7-dietilamino- 1,3-benzodioxano	1,3	197-199	Blanco azul do pálido
5	14 bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-ciclohexil)carbamoilo loxi-4-dietilaminofenil] - metano (2,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-ci clohexil-7-dietilamino-3H-1,3-benzo xacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetila minofenil)-2-ciclohexilimino-7-dieti lamino-1,3-benzodioxano	1,4	173-178	Blanco azul do pálido
10	15 bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-bencil)carbamoilo xi-4-dietilaminofenil] - metano (2,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-ben cil-7-dietilamino-3H-1,3-benzoxacina -2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilamino fe nil)-2-bencilimino-7-dietilamino-1,3 -benzodioxano	1,5	201-205	Blanco azul do pálido
15	16 bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-alil)carbamoilo loxi-4-dietilaminofenil] - metano (3,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-alil -3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis (4'-dimetilaminofenil)-2-alilimino- 1,3-benzodioxano	1,2		Blanco verde so pálido
17	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-i-butyl)carbamoilo xifenil] - metano (3,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-i-bu til-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4- bis(4'-dimetilaminofenil)-2-i-butili mino-1,3-benzodioxano	1,8		Blanco azul do pálido
20	18 bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-ciclohexil)carbamoilo loxifenil] - metano (2,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-ci clohexil-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-ci clohexilimino-1,3-benzodioxano	0,9		Blanco
19	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-fenetil)carbamoilo xifenil] - metano (2,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-fene til-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4- bis(4'-dimetilaminofenil)-2-fenetili mino-1,3-benzodioxano	1,0		Blanco verde so pálido
25	20 bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-4'-(N'-metil-N'-fe nil)aminobencil)carbamoilo xifenil] - metano (3,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3- [4' -(N'-metil-N-bencil)aminofenil]-3H-1,3 -benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dime tilaminofenil)-2- [4'-(N'-metil-N-ben cil)aminofenilimino] -1,3-benzodiox ano	1,1		Blanco verde so azulado pálido
30					

TABLA II (continuación)

5	21	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-1'-naftilmetil)-carbamoiloxifenil]-metano (2,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-(1'-naftilmetil)-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-(1'-naftilmetil)imino-1,3-benzodioxano 0,5	Blanco verdoso pálido
	22	bis[4-(N-metil-N-bencil)aminofenil] - [2-(N-etil)-carbamoiloxifenil]-metano (2,0 g)	4,4-bis[4'-(N-metil-N-bencil)aminofenil]-3-etil-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis[4'-(N-metil-N-bencil)aminofenil]-2-etilimino-1,3-benzodioxano 0,4	Púrpura pálido
10	23	bis(4-metilaminofenil) - [2-(N-fenil)carbamoiloxi-4-dimetilaminofenil]-metano (2,0 g)	4,4-bis(4'-metilaminofenil)-3-fenil-7-dimetilamino-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-metilaminofenil)-2-fenilimino-7-dimetilamino-1,3-benzodioxano 0,5	Bianco púrpura pálido
15	24	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-3'-dimetilaminofenil)-carbamoiloxi-4-dimetilaminofenil]-metano (2,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-(3'-dimetilaminofenil)-7-dimetilamino-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-(3'-dimetilamino)fenilimino-7-dimetilamino-1,3-benzodioxano 0,3	Bianco azulado pálido
20	25	bis(4-dietilaminofenil) - [2-(N-3'-nitrofenil)carbamoiloxi-4,5-dimetilfenil]-metano (2,0 g)	4,4-bis(4'-dietilaminofenil)-3-(3'-nitrofenil)-7,8-dimetil-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dietilaminofenil)-2-(3'-nitrofenil)imino-7,8-dimetil-1,3-benzodioxano 1,5	Bianco azulado pálido
25	26	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-metil)carbamoiloxi-4-(N-metil-N-bencil)aminofenil]-metano (3,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-metil-7-(N-metil-N-bencil)amino-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-metilimino-7-(N-metil-N-bencil)-amino-1,3-benzodioxano 1,2	Bianco azulado pálido
30	27	bis(4-dimetilaminofenil) - [2-(N-4'-bencilfenil)-carbamoiloxi-4,5-diclorofenil]-metano (3,0g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-(4'-bencilfenil)-6,7-dicloro-3H-1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-2-(4'-bencilfenil)imino-6,7-dicloro-1,3-benzodioxano 1,5	Bianco verdoso pálido

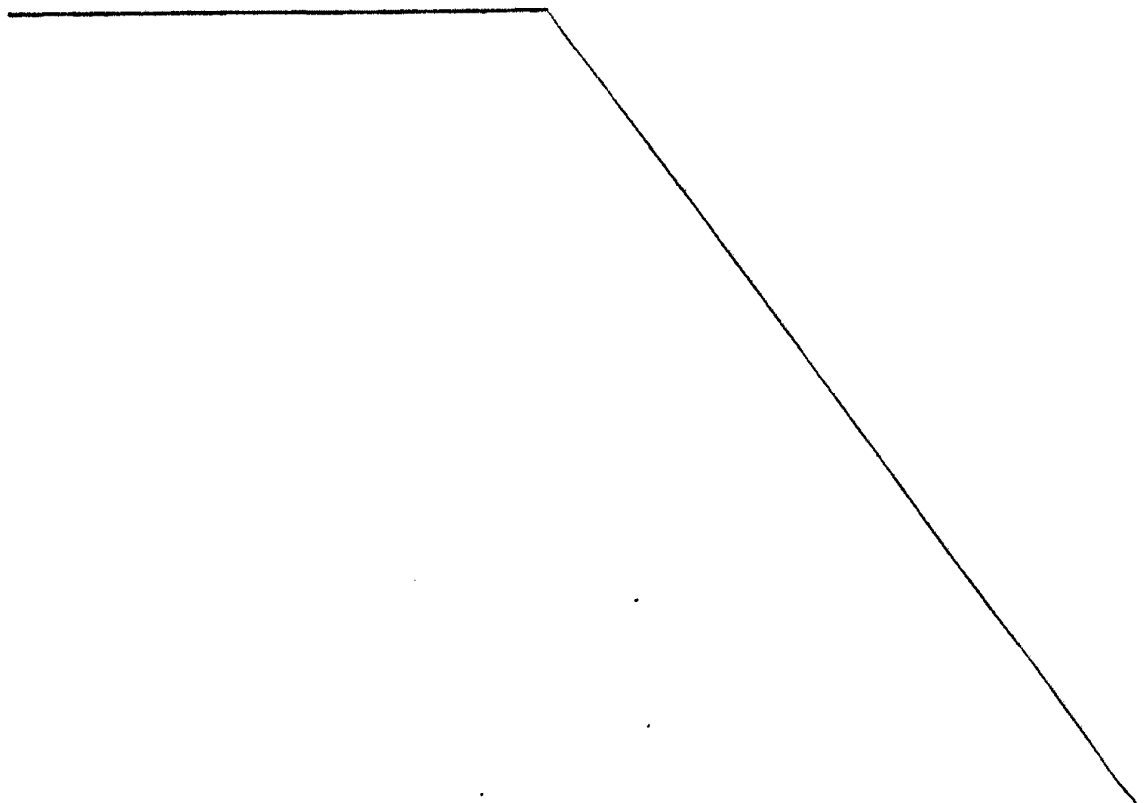
TABLA II (continuación)

28	bis(4-dimetilaminofenil)- [2-(N-4'-cloro-1'-naftil)- carbamoiloxi-4-etoxifenil]- metano (3,0 g)	4,4-bis(4'-dimetilaminofenil)-3-(4'- cloro-1'-naftil)-7-etoxi-3H-1,3-benzo xacina-2-ona y 4,4-bis(4'-dimetilami nofenil)-2-(4'-cloro-1'-naftil)imino- 7-etoxi-1,3-benzodioxano	0,8	Blanco
5				
29	bis(4-dibencilaminofenil)- [2-(N-metil)carbamoiloxi- 4-dimetilaminofenil]-metano (3,0 g)	4,4-bis(4'-dibencilaminofenil)-3-me til-7-dimetilamino-3H-1,3-benzoxaci na-2-ona y 4,4-bis(4'-dibencilaminofe nil)-2-metilimino-7-dimetilamino-1,3- benzodioxano	0,7	Blanco azulad do pálido
10	30 bis [4-(N-bencil-N-fenil)- aminofenil] - [2-(N-fenil)- carbamoiloxi-4-dimetilami nofenil] - metano (2,0 g)	4,4-bis [4'-(N-bencil-N-fenil)amino fenil] -3-fenil-7-dimetilamino-3H- 1,3-benzoxacina-2-ona y 4,4-bis [4'- (N-bencil-N-fenil)aminofenil] -2-fe nilimino-7-dimetilamino-1,3-benzodio xano	0,4	Verde azula do pálido
15	31 bis [4-(N-4'-metilfenil-N- metil)aminofenil] - [2-(N- metil)carbamoiloxi-4-fenil]- metano (3,0 g)	4,4-bis [4'-(N-4"-metilfenil-N-metil) aminofenil] -3-metil-3H-1,3-benzoxa cina-2-ona y 4,4-bis [4'-(N-4"-metil fenil-N-metil)aminofenil] -2-metili mino-1,3-benzodioxano	2,1	Verde azulad pálido

20

25

30



Son bien conocidos en la técnica procedimientos para producir miembros copiadore sensibles a la presión, usando el derivado de benzoxacina de la Fórmula (Ia), el derivado de benzodioxano de la fórmula (Ib) o una de sus mezclas, como un formador de color, y se incluye el método, en que se utiliza coacervación compleja para producir microcápsulas según se expone en la patente de EE.UU. 2.800457 y 2.800.458. El formador de color se usa generalmente en una cantidad desde alrededor de 0,5 a 5% de peso, basado en el peso del disolvente orgánico. Son disolventes orgánicos, aquellos disolventes, tales como etileno glicol, clorobencenos, dibencilbenceno, dibenciltolueno, dietilftalato, trioctilfosfato, alquilnaftaleno y naftilalquil alcoholes, etc. Se describen en detalle ejemplos adecuados de miembros copiadore sensibles a la presión, aplicables a este invento, en la patente de EE.UU. 3.427.180.

Miembros copiadore sensibles a la presión usando como formador de color por lo menos uno de los derivados de benzoxacina de la fórmula (Ia), el derivado de benzodioxano de la fórmula (Ib) y una de sus mezclas generalmente comprenden una combinación de una hoja teniendo revestida encima la capa de formador de color microencapsulado y teniendo revestido un revelador de color sobre una hoja o puede comprender una hoja teniendo revestidos sobre la misma superficie, tanto las microcápsulas conteniendo el formador de color, como el revelador de color revestido sobre su misma superficie.

Un papel copiadore sensible a la presión usando el formador de color de la fórmula (Ia) y/o (Ib) ahora se ilustrará con mayor detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos: El invento no debe considerarse limitado a estos ejemplos.

EJEMPLO 1

2,0 g del formador de color nº 1 fue disuelto en 100 g de 4-naftil-n-butil alcohol y 20 g de goma arábica y 160 g de agua se

añadieron a ello a una temperatura de 50° C para emulsionar. 20 g de gelatina tratada al ácido y 160 g de agua se añadieron a la emulsión resultante y con agitación se añadió a ello ácido acético, para ajustar el pH a 5. 500 g de agua se añadieron entonces a ello para permitir que se efectuase la coacervación, formando por ello una gruesa película líquida de goma arábica alrededor de las gotitas de aceite del 4-naftil-n-butil alcohol teniendo disuelto el formador de color. Después de ajustar el pH a 4,4, se añadieron a ello 4 g de una solución acuosa al 37% de formaldehido para endurecer la arriba descrita película líquida. Después, el sistema fue enfriado a 10° C y, después de ajustar el pH a 9, con hidróxido sódico acuoso diluido, se dejó reposar durante un periodo de 5 a 6 horas para completar la encapsulación.

El resultante líquido conteniendo microcápsulas, se aplicó a una hoja de papel por un método de revestimiento, tal como el revestimiento de rodillo y revestimiento de cuchilla de aire, etc. y se secó para obtener un papel revestido incoloro (papel de hoja superior). Cuando se dejó reposar en la atmósfera el papel revestido resultante durante un largo periodo de tiempo o se expuso a luz solar directa durante un prolongado periodo de tiempo, no se observó ninguna descomposición ni revelado de color. Por lo tanto, el papel revestido resultante tuvo excelente estabilidad, fijeza a la luz y propiedades anti-sublimación y no se observó ninguna disminución en la capacidad de revelado de color.

El así obtenido papel de hoja superior, se superpuso íntimamente sobre un papel de hoja inferior teniendo revestida encima una sustancia de arcilla activa y/o un polímero orgánico ácido como un revelador de color y se aplicó presión localizada al conjunto por escritura manual. Inmediatamente después de la aplicación de la presión, no se observó casi ninguna formación de color, sobre el papel

de hoja inferior en la zona presionada, pero algunos minutos después de la aplicación de la presión se reveló un color azul pálido, cuyo color cambió a un intenso color azul 24 horas después de la formación de color. No se observó casi ninguna decoloración o empalidecimiento del color azul intenso así revelado, aún cuando el papel se expusiera directamente a la luz solar durante un largo periodo de tiempo y también se mostraron por el papel excelentes propiedades de resistencia al agua y de anti-sUBLIMACIÓN.

EJEMPLO 2

Los mismos procedimientos descritos en el ejemplo 1, se repitieron, excepto que se emplearon 2,0 g del formador de color 2 para obtener un papel de hoja superior incoloro. Cuando este papel de hoja superior se dejó reposar en la atmósfera durante un largo periodo de tiempo o se expuso directamente a luz solar durante un largo periodo de tiempo, no se observó ninguna descomposición o formación de color, y el papel de hoja superior mostró estabilidad y firmeza a la luz sin disminución alguna en la capacidad reveladora de color.

Quando este papel de hoja superior fue íntimamente superpuesto a un papel de hoja inferior, teniendo revestida sobre el mismo sustancia de arcilla activa y/o un polímero orgánico ácido, como revelador de color, y se aplicó presión localizada por escritura manual, se reveló un color azul pálido sobre el papel de hoja inferior en el área presionada, cuyo color varió a un azul intenso varias horas más tarde. No se observó casi ninguna decoloración o empalidecimiento del así revelado color azul intenso aún cuando el papel se expusiera directamente a luz solar durante un prolongado periodo de tiempo. El color revelado también tuvo excelentes propiedades de resistencia al agua y anti-sUBLIMACIÓN.

EJEMPLO 3

Los mismos procedimientos descritos en el Ejemplo 1, fueron re-

petidos, excepto que se usó 2,0 g de formador de color nº 3 para obtener un papel de hoja superior incoloro. El papel resultante fué íntimamente superpuesto a un papel de hoja inferior teniendo revestida sobre el mismo una sustancia de arcilla activa y/o un polímero orgánico ácido, como revelador de color. Cuando se aplicó una presión localizada al conjunto por escritura manual, se formó un color azul pálido sobre el papel de hoja inferior, en el área presionada varias horas después de la aplicación de la presión, cuyo color cambió a un azul intenso alrededor de 24 horas más tarde. El así formado color tuvo excelentes propiedades de resistencia al agua y anti-sublimación y no se observó casi ninguna decoloración o empalidecimiento, aún cuando se expusiera el papel directamente a la luz solar durante un prolongado periodo de tiempo.

EJEMPLO 4

Se repitieron los procedimientos descritos en el Ejemplo 1, excepto que se emplearon 2,0 g de cada uno de los formadores de color núms. 4 y 5, para obtener un papel de hoja superior incoloro. El resultante papel de hoja superior fué íntimamente superpuesto a un papel de hoja inferior teniendo revestida sobre el mismo una sustancia de arcilla activa y/o un polímero orgánico ácido como un revelador de color. Cuando se aplicó presión localizada, al conjunto, por escritura manual, se desarrolló un intenso color azul sobre el papel de hoja inferior en el área presionada. El así revelado intenso color azul, mostró una suficientemente estable fijeza a la luz con el transcurso del tiempo para uso práctico y también tuvo excelente resistencia al agua y propiedades anti-sublimación.

EJEMPLO 5

Fueron repetidos los procedimientos descritos en el Ejemplo 1, usando 2,0 g de cada uno de los formadores de color núms. 6 a 30. Cuando cada uno de los papeles resultantes fué íntimamente superpues-

to sobre un papel de hoja inferior, teniendo revestida sobre el mismo una sustancia de arcilla ácida y/o un polímero orgánico ácido, como revelador de color, y se aplicó una presión localizada al conjunto por escritura manual, se reveló una intensa imagen de color sobre el papel
 5 de hoja inferior en el área presionada. Los tonos revelados sobre las hojas inferiores se ilustran en la Tabla III a continuación.

TABLA III

	<u>Formador de color</u>	<u>Tono</u>	<u>Formador de color</u>	<u>Tono</u>
10	Nº 6	Verde azulado intenso	Nº 7	Verde azulado in- tenso
	Nº 8	Azul intenso	Nº 9	Azul intenso
	Nº 10	Azul intenso	Nº 11	Azul púrpura in- tenso
	Nº 12	Azul verdoso intenso	Nº 13	Azul intenso
	Nº 14	Azul intenso	Nº 15	Azul intenso
15	Nº 16	Verde azulado intenso	Nº 17	Verde azulado in- tenso
	Nº 18	Verde azulado intenso	Nº 19	Verde azulado in- tenso
	Nº 20	Verde azulado intenso	Nº 21	Verde azulado in- tenso
20	Nº 22	Azul púrpura intenso	Nº 23	Púrpura azulado intenso
	Nº 24	Azul intenso	Nº 25	Azul verdoso inten- so
	Nº 26	Azul púrpura intenso	Nº 27	Azul verdoso in- tenso
	Nº 28	Púrpura intenso	Nº 29	Púrpura intenso
25	Nº 30	Azul verdoso intenso		

EJEMPLO 6

Los procedimientos descritos en el Ejemplo 1, fueron repetidos, excepto que se usó 1,0 g del formador de color nº 1, 0,5 g de lactona violeta cristal, 0,3 g de 3,6-dimetoxifluorano y 1,5 g de 2,7-bis-dieti
 30 laminofluorano como formador de color, para preparar un papel de hoja

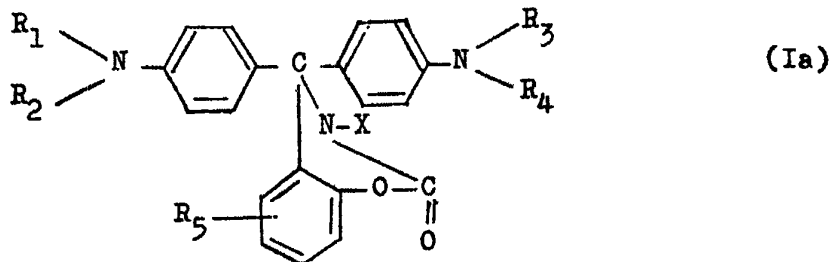
superior. Cuando el resultante papel de hoja superior fue super-
puesto a un papel de hoja inferior teniendo revestida sobre el mis-
mo una sustancia de arcilla activa, como revelador de color y se -
aplicó presión localizada al conjunto por escritura manual, inmedia-
5 tamente se reveló el color negro sobre el papel de hoja inferior.
Sustancialmente no se observó ninguna variación en el tono o empa-
ldecimiento del color negro revelado.

Mientras que el presente invento ha sido descrito en detalle
y con referencia a sus ejecuciones específicas, resultará eviden-
10 te para alguien experto en la materia que pueden introducirse en
el mismo varios cambios y modificaciones sin apartarse de su idea
y alcance.

N O T A

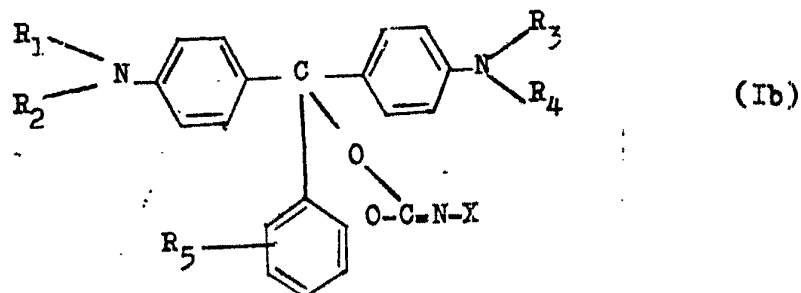
EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte
15 años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes
reivindicaciones:

1ª.- Método para fabricar papel copiator sensible a la pre-
sión, caracterizado porque comprende la operación de disolver en
un disolvente orgánico, un compuesto representado por la fórmu-
20 la general



25

y/o



30

en una cantidad de 0,5 a 5,0% de peso, formando una dispersión de microcápsulas de la solución resultante, aprovechando la ventaja del fenómeno de coacervación compleja, aplicando sobre un soporte una capa de dicha dispersión y aplicando sobre el mismo o sobre un soporte diferente, una capa de un sólido electrón aceptante.

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

10 " METODO PARA FABRICAR PAPEL COPIADOR SENSIBLE A LA PRESION "

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

Madrid, 7 de Julio de 1.975.

F.A.,

SENZA F. A. S. T.
P. A.

