

375703

REGISTRACION
C 09
CLASIFICACION b

20



PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

Que por veinte años, para España y sus Provincias de Ultramar, solicita a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY, de nacionalidad estadounidense, nacionalizada en Dayton Ohio (Estados Unidos) por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 349.861 concedida, por "UN METODO DE PREPARACION DE FTALIDAS - CROMOGENAS, FUNDAMENTALMENTE INCOLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS".

Memoria Descriptiva

La presente memoria se refiere como indica su enunciado, a ciertos perfeccionamiento introducido en el objeto de la Patente de Invención 349.861 concedida por "UN METODO DE PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS FUNDAMENTALMENTE INCOLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS. Más es-

375703



10 pecíficamente, se trata de las bases de Schiff dialquil
amino fenil ftalidas indil y fenil sustituidas. Estas
bases son incoloras, bien en estado sólido o bien en
solución. Sin embargo, pueden adoptar diversas tonalida-
des coloreadas tras su reacción con ciertas sustancias
ácidas.

15 En la Patente 349.861 se utilizan estos compuestos
como sustancias cromógenas en un sistema de marcado pie-
zosensible, en el que el color se origina por reacción
entre las sustancias cromógenas incoloras y el sustrato
ácido, como arcilla de atapulgita o polímero fenólico.
Muchos de estos sistemas de material de marcado son bien
conocidos en la técnica, e incluyen a aquellos en los que
la sustancia cromógena y/o el material ácido están com-
20 tenidos en una solución, microcapsulas piezosensibles,
revistiendo a una hoja de papel u otro tipo de material.

25 Los derivados de las Bases de Schiff, a los que es-
te invento se refiere, son especialmente adecuados para
su uso en material de marcado, debido a que cuando tie-
ne lugar la reacción cromógena, tanto la parte de ftalida

como la parte de Base de Schiff componentes de la molé-
cula, contribuyen a la intensidad de coloración final-
mente observada en el compuesto cromógeno. Cualquiera
de estos compuestos, productores de colores adecuados
y claramente distinguibles, pueden ser utilizados en ma-
30 terial de marcado del tipo mencionado, y cierto tipo de
compuestos ha demostrado producir un color gris-negro
en la reacción con ciertas sustancias ácidas, como re-
sinas fénolicas o arcillas de atapulguita. Este color
35 es el más preferido por su gran nitidez y contraste, que
facilitan mucho la lectura.

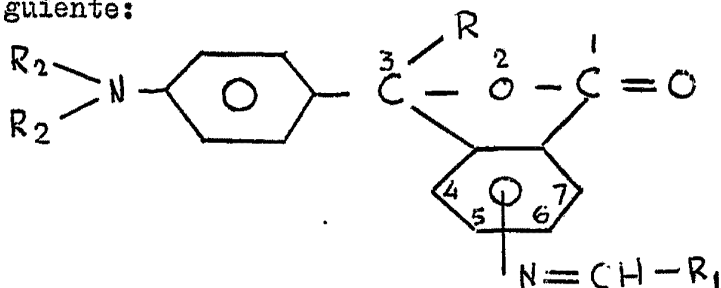
Los productos de la reacción (que llamaremos "reac
ción gris a negro") de estos compuestos preferidos pre-
sentan, además, la ventaja de su gran estabilidad fren-
40 te a la exposición a la luz, y las copias hechas con es-
tos compuestos son más adecuadas para reproducción me-
diante procesos de fotocopia que las copias de color azul
u otros colores obtenidos con otros tipos de compuestos
anteriores a los presentes.

45 Así pues, las mejoras introducidas en el objeto



de la Patente 349.861 tienen de fórmula general la si-

guiente:



50

En donde R representa un grupo 1,2 dimetilindol-
 -3- il o un grupo p-dialquilamino fenil; R, representa
 un grupo aromático o heterocíclico-aromático sustituido
 o no sustituido; y R₂ representa hidrógeno o grupo al-
 quilo con menos de cinco átomos de carbono.

55

Un método mediante el cual se pueden preparar es
 tos compuestos implica la reacción de un aldehído ali-
 fático o aromático con una ftalida sustituida con grupo
 amino en 5 o 6, que puede ser la preparada mediante el
 método de la Patente anteriormente citada, El método es
 idéntico, con la excepción de que el anhídrido 4-nitro-
 ftálico será el que se utilice, en vez del anhídrido fta-
 lico normal, no sustituido, la ftalida resultante, la 5
 o 6 nitroftalida se reduce con cloruro estanooso para
 dar lugar a la 5 o 6 amino ftalida requerida para la reac-

60

65



ción con el aldehído mencionado para dar lugar a la Base de Schiff.

70 Cuando se desea obtener los compuestos en los que R es un indol sustituido, se utilizará en la reacción el indol adecuado para preparar la amino ftalida; y cuando se quiera que R sea un grupo p-dialquilamino-fenil, se utilizará, en lugar del indol la anilina N-sustituída adecuada.

75 Los ejemplos que siguen ilustran la preparación de compuestos específicos incluidos en este invento y correspondiendo a las fórmulas estructurales mostradas en las figuras adjuntas.

Otros compuestos se pueden preparar de forma análoga, utilizando los compuestos de partida adecuados. 80 Debe considerarse que los Ejemplos que se exponen no implican ninguna limitación al campo de aplicación del presente invento.

E J E M P L O I
=====

85 Preparación de la 5-p-dimetilaminofenilmetileno-3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2 dimetilindol-3-il)



ftalida (Figura 1).

En un baño, enfriado con hielo, se añaden 26,6 gr. de cloruro de aluminio, agitando, mezcla de 19,0 gr. de anhídrido 4-nitro-ftalico, 13,3 gr. de dimetila
90 nilina y 40 ml. de benceno, durante unos 5 minutos. Se quita el baño de hielo y se continua agitando durante unas 2 horas. A la mezcla reaccionante se le añaden - despacio, 30 ml. de agua y 200 ml. de ácido clorhidrico 3N. Tras la adición del ácido se separa de la reac-
95 ción una sustancia aceitosa, que se decanta y agita con 300 ml. de hidróxido amónico 5 N. El sistema hidróxido amónico-sustancia aceitosa se filtra para separar algunos sólidos precipitados y se rebaja el PH del filtrado, de forma gradual y controlada, hasta precipitar
100 el producto de la reacción. La sustancia, que precipita entre pH 5 y 2, se aisla con un peso de 5,1 gr. Esta sustancia es la 2 carboxi-4'-dimetilamino-4(y 5)-ná-trobenzofenona.

Esta benzofenona se utiliza para preparar una
105 aminoftalida intermedia paso previo antes de la amino-

20 ENE.

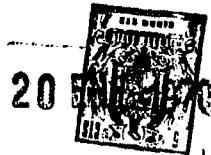


ftalida-base de Schiff de este Ejemplo. Se opera como sigue: durante 1 hora aproximadamente y a 55-60° C, se calienta una mezcla de 0,94 gr. de la anterior - benzofenona, 0,45 gr. de 1,2, dimetilindol y 10 ml. de anhídrido acético, mezclándose posteriormente esto con 100 ml, de agua. El pH de este sistema se eleva hasta por encima de 8 y se extrae con benceno. Se aíslan unos 0,5 gr. de 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2 dimetilindol-3-il)-5(y 6) nitroftalida, La nitroftalida se reduce con solución reductora de cloruro estanooso, dando la correspondiente aminoftalida. Las dos ftalidas, es decir, la 5-amino-3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2 dimetilindol-3-il) ftalida, y la 6-amino-3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2 dimetilindol-3-il) ftalida, muestran distintas solubilidades en benceno, pudiéndose así separar estos dos compuestos, Se lleva a cabo una posterior purificación utilizando alúmina activada en columna de cromatografía.

125

La 5-amino-3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2 dime

375703



130 tilindol-3-il) ftalida, uno de los productos interme-
dios se la hace reaccionar con p- dimetilaminobenzol
deluido, calentando los dos compuestos juntos a unos
90°C, durante unos 30 minutos. La mezcla reaccionante
es enfriada y disuelta en una pequeña cantidad de ben-
ceno, precipitándose el producto de la reacción utiliz
zando éter de petróleo de bajo punto de abullición. U-
na solución bencénica del producto de lugar a color
verde en un papel revestido con mezcla de caolin y re-
135 sina fenólica.

E J E M P L O II
=====

Preparación de la 6-fenilmetilenimino-3-(p-di-
metilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il) ftalida. Fi-
gura 2).

140 Este compuesto se prepara de acuerdo con el proce
dimiento y sustancias del Ejemplo I, salvo que se usa
6-aminoftalida en lugar del 5-aminoderivado y benzal-
dehído en lugar de p-dimetilaminobenzaldehído. Una so-
lución bencénica del producto comunica color azul a un
145 papel revestido de mezcla de caolin y resina fenólica.



E J E M P L O III

Preparación de la 6-indol-3 il-metilenimino-3-p-dimetilaminofenil-3-(1,2-dimetilindol-3-il) ftalida. (Figura 3).

150 Este compuesto se prepara según el procedimiento y sustancias del Ejemplo II, salvo que se usa indol-3 carboxialdehido en lugar del benzaldehido del Ejemplo II. Una solución bencénica del producto da color azul-violáceo a papel revestido de mezcla de caolín y
155 resina fenólica.

E J E M P L O IV

Preparación de la 6-(estirilmetilenimino)-3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2 dimetilindol-3-il) ftalida. (Figura 4).

160 Este compuesto se prepara según el procedimiento y sustancias del Ejemplo II, salvo que se usa aldehido cinámico en lugar del benzaldehido del Ejemplo II. Una solución bencénica del producto comunica color azul a un papel revestido de mezcla de caolín y resina fenólica.

165 E J E M P L O V

375703

20 ENERO 1970

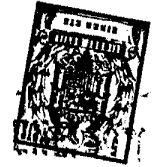
Preparación de la 5-(p-dimetilaminofenilmetil-
lenimino-3,3-bis(p-dimetilaminofenil)ftalida (Figura 5).

170 Este compuesto se prepara según el procedimiento y sustancias del Ejemplo I salvo que se usa dimetilamilina en lugar del 1,2 dimetilindol para la preparación de la aminoftalida intermedia. La 5-amino-3,3-bis(p-dimetilaminofenil) ftalida del Ejemplo I. Una solución bencénica del producto da
175 lugar a color verde-amarillento en papel revestido con mezcla de caolin y resina fenólica.

E J E M P L O VI

Preparación de la 6-[3-(1,33-trimetilindilidino)-metil metilenimino]-3,3-bis (p-dimetilaminofenil) ftalida. (Figura 6).
180

Este compuesto se prepara según el procedimiento y sustancias del Ejemplo I, salvo que se usa 3-trimetil indilideno acetaldehído en vez del p-dimetilaminobenzaldehído del Ejemplo I. Una solución bencénica del producto comunica color verde a un papel
185



revestido con mezcla de caolin y resina fenólica.

Otros compuestos del presente invento que se pueden preparar por métodos análogos, utilizando las sustancias de partida adecuadas, son, entre otros varios, las 6-p-dimetilaminofenilmetilenimino-3-p-dimetilaminofenil-3-(1,2-dimetilindol-3-il) ftalida (Figura 7); la 6-(1-nagtilmetilenimino)-3-p-dimetilaminofenil-3-(1,2-dimetilindol-3-il) ftalida (Figura 8); la 6-p-dimetilamonofenilmetilenimino-3,3-bis(p-dimetilaminofenil) ftalida (Figura 9); y la 6-fenilmetilenimino-3,3-bis(p-dimetilaminofenil) ftalida (Figura 10).

N O T A

En resumen, el primer Certificado de Adición, que por veinte años se solicita para España y sus Provincias de Ultramar, deberá recaer sobre las siguientes:

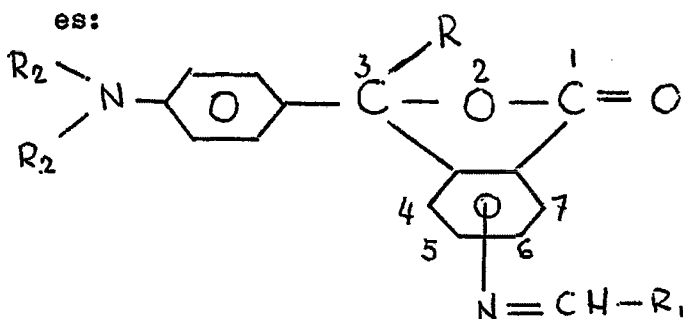
REIVINDICACIONES

1ª.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 349.816, concedida, por "UN METODO DE PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS; FUNDAMENTALMENTE INCOLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS", caracte-



20 EN

rizadas porque la fórmula general de estos compuesto



210

en la que R representa bien un grupo 1,2-dimetilindol-3 il o un grupo p-dialquilaminofenil; R, representa un grupo aromático o neterociclico-aromático, sustituido o no sustituido; y R₂ representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene menos de 5 átomos de carbono.

215

2ª.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 349.816, concedida, por "UN METODO DE PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS, FUNDAMENTALMENTE IN COLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS" de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizadas porque R, representa un grupo fenil, fenil sustituido, estiril, naftil o aromático, conteniendo nitrógeno o heterocíclico-aromático.

220

3ª.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 349.816, concedida, por "UN METODO DE PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS, FUNDAMENTALMENTE IN

225

20 EN  1970

COLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS," según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque R, representa un grupo p-dimetilaminofenil; 1-naftil; 1,2 dialquilindol-3-il, o indilidinometil.

230

42.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 349.816, concedida, por "UN METODO DE PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS, FUNDAMENTALMENTE INCOLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS," caracterizado, porque entre los compuestos cromógenos está la 5-p-dimetilaminofenilmetilanimino-3-p-dimetilaminofenil-3-(1,2-dimetilindol-3-il) ftalida.

235

240

52.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 349.816, concedida, por "UN METODO DE PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS, FUNDAMENTALMENTE INCOLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS," caracterizado, porque entre los compuesto está la 6-fenilmetilanimino-3-p-dimetil-aminofenil-3-(1,2 dimetilindol-3-il) ftalida.

245

62.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 349.816, concedida, por "UN METODO DE

20 FEB 1955



250 PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS, FUNDAMENTALMENTE
INCOLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS; caracterizado,
segun reivindicaciones anteriores, porque está la
3-p-dimetilaminofenil-3-(1,2-dimetilindol-3-il)
ftalida.

255 7º.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA
PATENTE PRINCIPAL 349.816, concedida, por "UN METO
DO DE PREPARACION DE FTALIDAS CROMO ENAS, FUNDAMEN
TALMENTE INCOLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS; según
reivindicaciones anteriores, caracterizado porque
está la 6-estirilmetilenimino-3-p-dimetilaminofenil
-3-(1,2 dimetilindol-3-il)ftalida.

260 8º.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA
PATENTE PRINCIPAL 349.816, concedida, por "UN METO
DO DE PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS, FUNDAMEN
TALMENTE INCOLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS; según,
reivindicaciones anteriores, caracterizado porque
está 5-p-dimetilaminofenilmetilenimino-3,3-bis(p-
dimetilaminofenil) ftalida.

265 9º.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA



270 PATENTE PRINCIPAL 349.816, concedida, por "UN METODO DE PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS, FUNDAMENTALMENTE IN-COLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS," según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque está la 6- [3- (1,3,3 trimetilindilidino)-metil-metilenimino] -3,3-bis(p-dimetilaminofenil), ftalida.

275 10.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 349.816, concedida, por "UN METODO DE PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS, FUNDAMENTALMENTE IN-COLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS," según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque está la 6-p-dimetilaminofenilmetilenimino-3-p-dimetilamino fenil-3-(1,2-dimetilindol-3-il) ftalida.

280 11.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTES PRINCIPAL 349.816, concedida, por "UN METODO DE PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS, FUNDAMENTALMENTE IN-COLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS," según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque está la 6-(1-naftilmetilenimino)-3-p-dimetilaminofenil-3-(1,2 dimetilindol-3-il) ftalida.

285

375703

20 EN



129.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PA-
TENTE PRINCIPAL 349.816, concedida, por "UN METODO DE
PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS, FUNDAMENTALMENTE IN-
COLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS", según reivindicacio-
290 nes anteriores, caracterizado porque está la 6-p-di-
metilaminofenil-metilenimino-3,3-bis(p⁹dimetilamono-
fenil) ftalida.

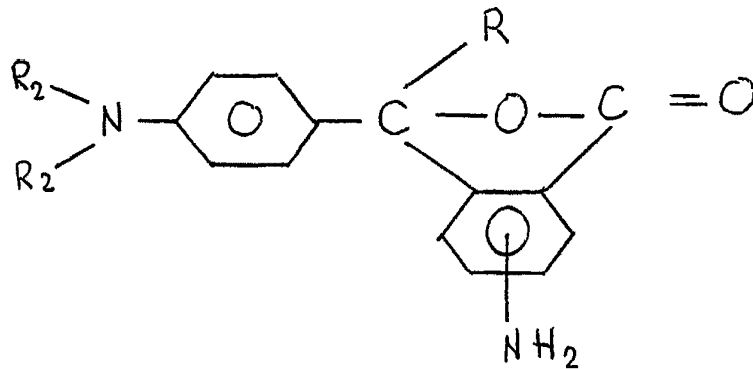
132.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PA-
TENTE PRINCIPAL 349.816, concedida, por "UN METODO DE
295 PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENEAS, FUNDAMENTALMENTE IN-
COLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS", según reivindicacio-
nes anteriores, caracterizado porque está la 6-fenil-
metilenimino-3,3-bis(p-dimetilamonofenil) ftalida.

142.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PA-
300 TENTE PRINCIPAL 349.816, concedida por "UN METODO DE
PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS, FUNDAMENTALMENTE IN-
COLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS", según reivindicacio-
nes anteriores, caracterizado porque una ftalida 5-ami-
no ó 6-amino sustituida, de estructura :

305

375703

20 ENE



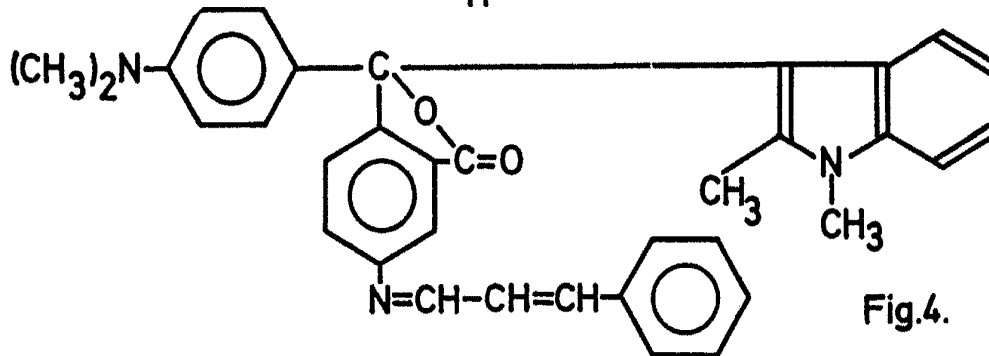
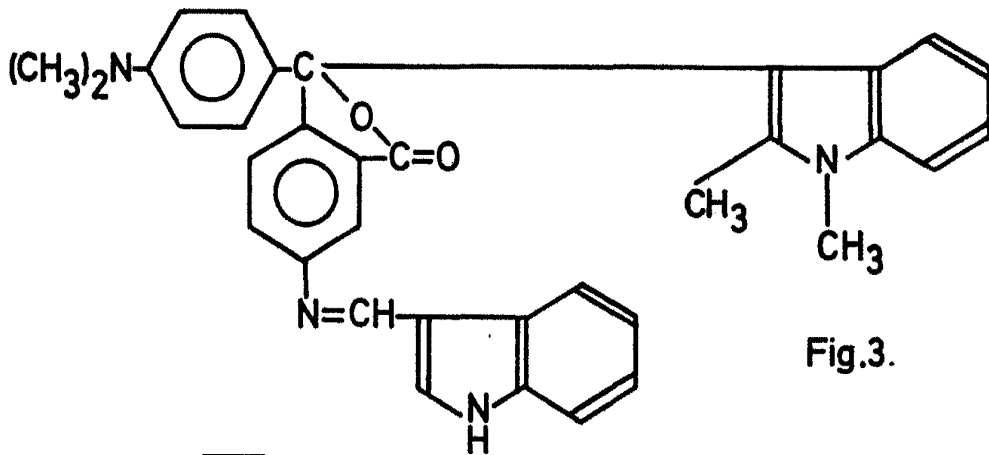
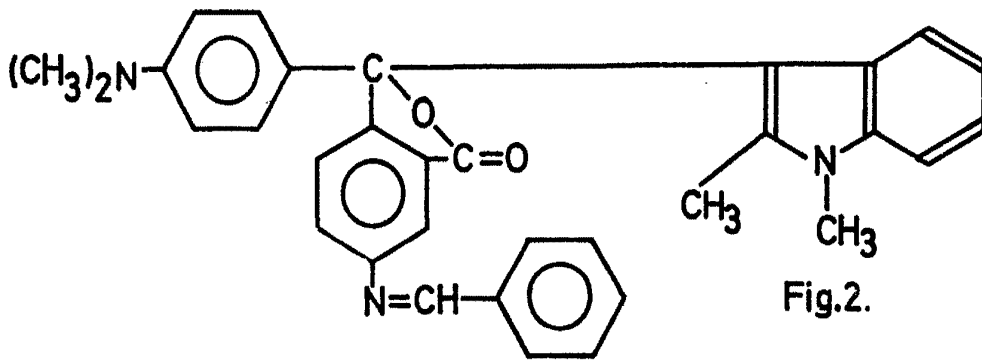
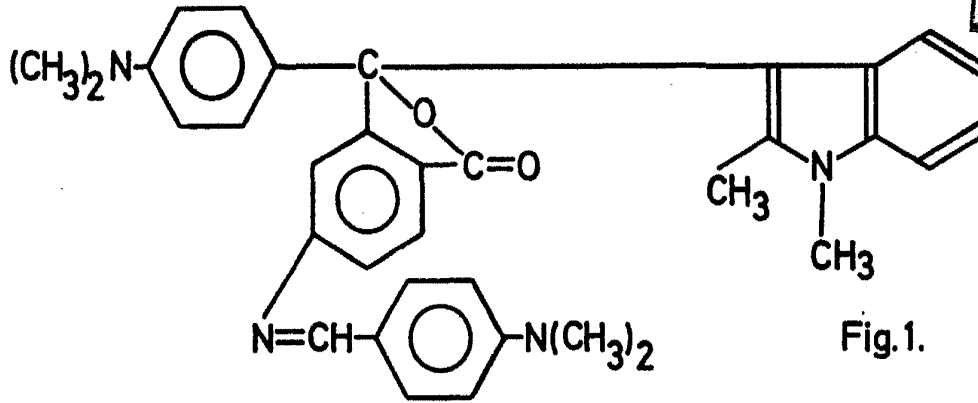
en donde R representa bien un grupo 1,2 dimetilindol 3-il o un grupo p-dialquilaminofenil, reacciona (dicha ftalida) mediante calefacción con un aldehído de estructura R,-CHO, donde R, es un grupo aromático o heterocíclico-aromático, sustituido o no sustituido.

152.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 349.816, concedida por "UN METODO DE PREPARACION DE FTALIDAS CROMOGENAS, FUNDAMENTALMENTE INCOLORAS O LIGERAMENTE COLOREADAS!"

Todo ello según queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y mecanografiadas a la que se acompañan los dibujos que la ilustran.

Madrid a, 20 ENE. 1970

375703



Escala variable

Madrid, 20 ENE 1970

[Handwritten signature]

375703

THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY

3HQJAS-Hoja 2...



20 E

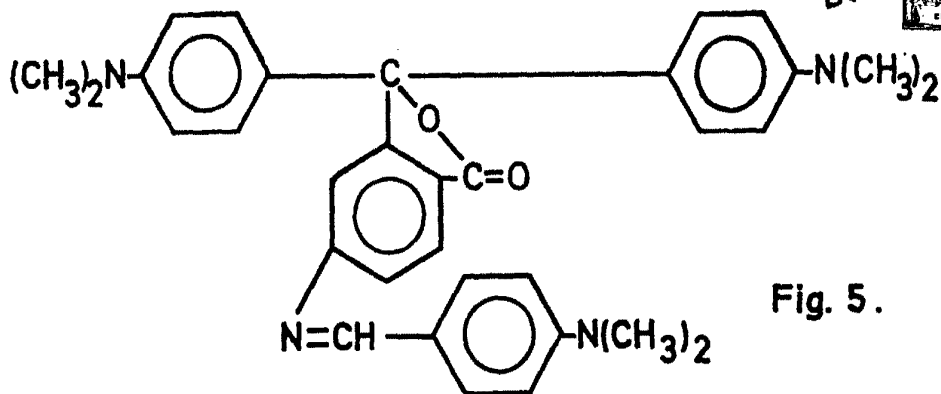


Fig. 5.

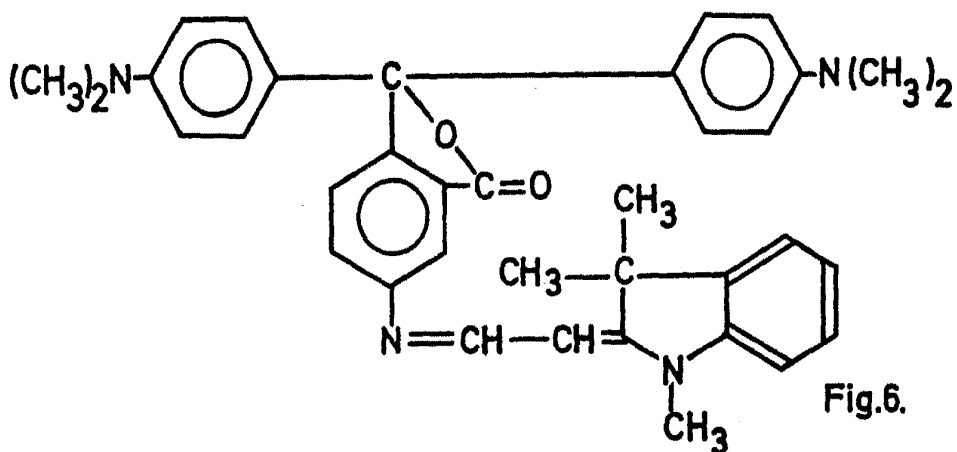


Fig. 6.

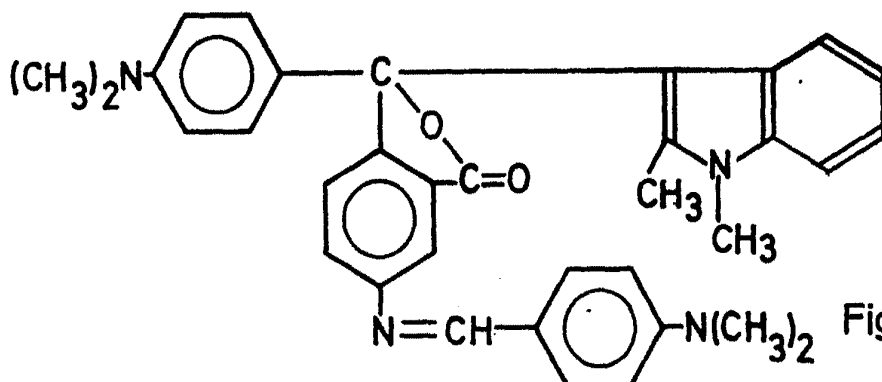


Fig. 7.

Madrid, 20 ENE 1970

Escala variable

20

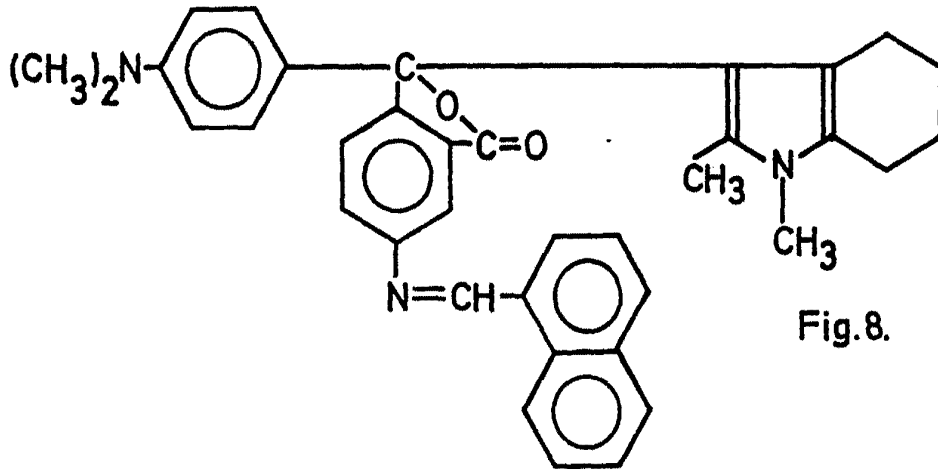


Fig. 8.

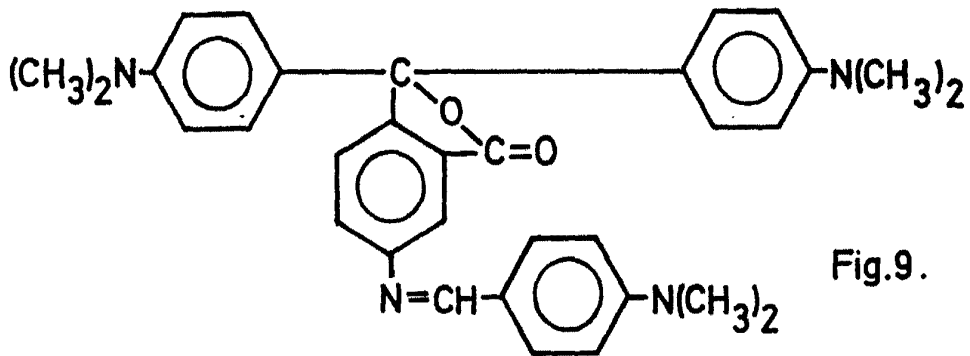


Fig. 9.

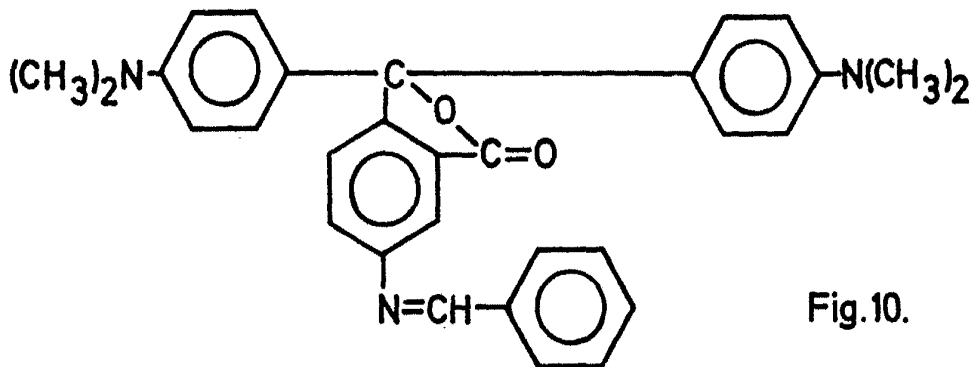


Fig. 10.

Madrid, 20 ENE. 1970

Carlo Ballarín

Escala variable