



263070

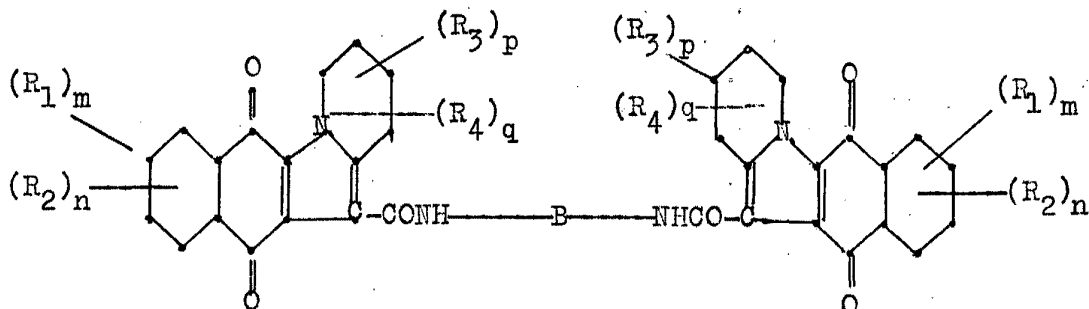
PATENTE
DE
INVENCIÓN

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORAN-
TES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, do-
miciliada en BASILEA (Suiza).

-----:oOo:-----

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a colorantes de la fórmu-
la general (1)





263070

en la que

R_1, R_2, R_3 y R_4 significan átomos de hidrógeno o substituyentes no acuosolubilizantes, de los que cada dos substituyentes situados recíprocamente en posición orto pueden formar un anillo junto con los átomos de carbono contiguos de la armazón fundamental,

5.

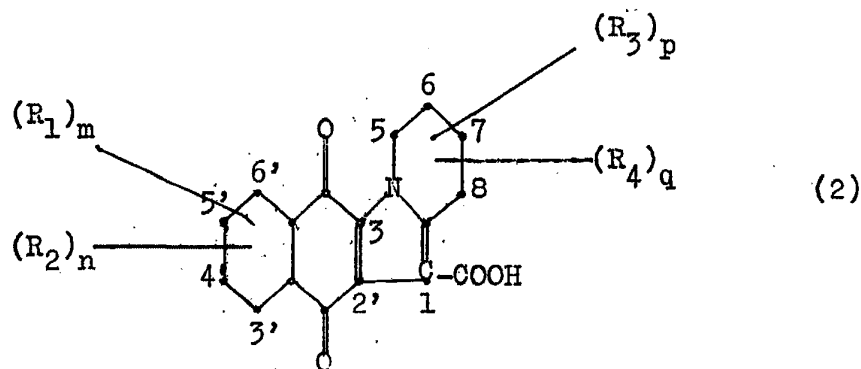
m, n, p, q significan números enteros por valor de 2 a lo sumo y

10.

B significa un radical aromático, libre de grupos acuosolubilizantes y compuesto de 2, por lo menos, anillos carbocíclicos condensados entre sí.

15.

A estos nuevos colorantes se llega si se condensan 2 moles de un haluro de un ácido 2,3-ftaloilpirrocolin-1-carboxílico de la fórmula



(Nomenclatura del anillo pirrocolínico según el índice cíclico de Patterson)

20.

en la que



R_1, R_2, R_3 y R_4 significan átomos de hidrógeno o substituyentes no acuosolubilizantes, de los que cada 2 substituyentes situados recíprocamente en posición orto pueden formar un anillo junto con los átomos de carbono contiguos de la armazón fundamental, y m, n, p y q significan números enteros por valor de 2 a lo sumo;

5.

10.

con 1 mol de una diamina aromática libre de grupos acuosolubilizantes y compuesta de 2, por lo menos, anillos carbocíclicos condensados entre sí.

15.

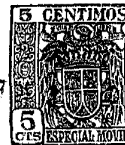
En los ácidos ftaloilpirrocolincarboxílicos de la fórmula (2), R_3 y R_4 significan de preferencia átomos de hidrógeno o substituyentes simples, como átomos de halógeno o grupos de alquilo bajo, y R_3 y R_4 pueden también significar, junto con los átomos de carbono contiguos del anillo piridínico, un anillo alicíclico, heterocíclico o aromático. R_1 y R_2 significan asimismo, de preferencia, átomos de hidrógeno y además átomos de halógeno, por ejemplo átomos de cloro o de bromo.

20.

25.

Los ácidos 2,3-ftaloilpirrocolincarboxílicos de la fórmula (2) pueden prepararse, por ejemplo, según el procedimiento de la patente americana 2.877.230, por condensación de una 2,3-dihalogenaftoquinona con un éster alquílico del ácido acetoacético y piridina o sus productos de substitución, por ejemplo picolina beta o gamma, y saponificación del éster alquílico así obtenido convirtiéndolo en ácido carboxílico. Como naftoquinonas apropiadas cabe mencionar en primer lugar, a causa de su fácil accesibilidad, la 2,3-

30.



dicloronaftoquinona. Entran luego también en consideración la 2,3,5- o 2,3,6-tricloronaftoquinona, la 2,3-dibromonaftoquinona o la 2,3,6,7-tetrabromonaftoquinona.

5. Para mayor conveniencia se emplean los cloruros de los ácidos 2,3-ftaloilpirrocolincarboxílicos. Estos pueden obtenerse a base de los ácidos carboxílicos, de manera conocida, por tratamiento con agentes ácidoclorurantes, por ejemplo con tricloruro, pentacloruro u oxiclорuro fosfórico, y en particular el cloruro de tionilo.
10. El tratamiento con estos agentes acidohalogenantes se efectúa convenientemente en disolventes orgánicos indiferentes, como la dimetilformamida, los clorobencenos, por ejemplo el mono- o diclorobenceno, el tolueno, el xileno o el nitrobenzeno. Cuando se emplean los disolventes últimamente mencionados, puede acelerarse la reacción mediante la adición de pequeñas cantidades de dimetilformamida.
15. En la preparación de los haluros de ácido carboxílico es conveniente secar primeramente los ácidos carboxílicos preparados en medio acuoso o eximirlos azeotrópicamente de agua en un disolvente orgánico. Este secado azeotrópico puede llevarse a cabo, si se desea, inmediatamente antes del tratamiento con los agentes acidohalogenantes.
20. En calidad de diaminas aromáticas que se componen de 2, por lo menos, anillos carboxílicos condensados entre sí cabe mencionar, por ejemplo, las diaminonaftalinas, como verbigracia la 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,8-, 2,6- o 2,7-diaminonaftalina, o los diaminocrisenos, como por ejemplo el 2,8-diaminocriseno, el 2,7-diaminofluoreno, la 2,7-
25. diaminofluorenona, la 1,4-, 1,5-, 2,6-, 2,7-diaminoantra-
- 30.

26307



5. quinona, la 1,5-dicloro-2,6-diaminoantraquinona, la 4,8-dicloro-1,5-diaminoantraquinona, la 2,6-dibromo-1,5-diaminoantraquinona, la 3,7-dibromo-2,6-diaminoantraquinona, la 1,5-dibromo-2,6-diaminoantraquinona, la 3,6-dibromo-2,7-diaminoantraquinona, la 1,5-dinitro-2,6-diaminoantraquinona, la 1,5-diamino-4,8-dioxiantraquinona, la 1,5-diamino-4-oxiantraquinona, la 1,8-diamino-3,6-dicloroantraquinona, la 1,8-diamino-4,5-dioxiantraquinona, la 5-metil-1,4-diaminoantraquinona, la 2,3-dicloro-1,4-diaminoantraquinona, la 2,4,6,8-tetracloro-1,5-diaminoantraquinona, la 2,4,6,8-tetrabromo-1,5-diaminoantraquinona, la 1,3,5,7-tetracloro-1,5-diaminoantraquinona, la 1,3,5,7-tetrabromo-2,6-diaminoantraquinona, la 1,4,5,8-tetraaminoantraquinona, la 1,2,5,6-tetraaminoantraquinona, la 2,6-dimetilantraquinona, la 2,7-dimetilantraquinona, la 2,5/2,7-diaminofenantraquinona, la diaminoantraquinona, la 3,6-diaminofenantrenquinona, la 5,10-diaminopiren-3,8-quinona, la diaminoacediantrona (obtenible, por ejemplo, mediante nitración y reducción de acediantrona), la di-(3-aminofenilimida) del ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, la di-(4-aminofenilimida) del ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, la di-p-amino-difenilimida del ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y la di-(aminofenilimida) del ácido 6,7-dimetoxi-perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico.
- 10.
- 15.
- 20.
25. La condensación entre los haluros de ácido ftalilpirrocolincarboxílico y las diaminas se efectúa convenientemente en medio anhidro. En estas condiciones se desarrolla por lo general con sorprendente facilidad, incluso a temperaturas que se hallan en la gama de ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno
- 30.



263073

5. el monoclorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobenceno y similares. Para acelerar la reacción se puede emplear un agente fijador de ácido, como el acetato sódico anhidro, la piridina o el amoníaco anhidro. Los colorantes resultantes se obtienen la mayoría de las veces con rendimiento muy bueno y en estado puro. Puede ser conveniente, para la preparación de colorantes sumamente puros, precipitar previamente los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos y eventualmente recristalizarlos.
10. En la mayoría de los casos, especialmente cuando se emplea cloruro de tionilo como agente ácido halogenante, es posible, sin embargo, renunciar sin perjuicio, e incluso en parte con mejor resultado, a la precipitación de los cloruros de ácido y efectuar la condensación a continuación inmediata de la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.
- 15.

20. Los colorantes a que se refiere este invento pueden hallar empleo para la tinción de los más diversos materiales, por ejemplo como colorantes a la tina para teñir fibras de celulosa o fibras animales, como la lana o la seda, o bien fibras artificiales, como las poliamidas o los poliésteres. Los colorantes de este invento pueden también sulfonarse, y en este estado se emplean para teñir las mencionadas fibras. Además, se prestan para todas las aplicaciones pigmentarias corrientes, como por ejemplo para la llamada impresión pigmentaria, o sea para los procedimientos de impresión o estampado que se basan en fijar pigmentos, por medio de adhesivos adecuados como la caseína, materias sintéticas endurecibles, en particular productos de condensación de urea o melamina con formaldehído,
- 25.
- 30.



- soluciones o emulsiones de cloruro de polivinilo o de acetato de polivinilo u otras emulsiones (por ejemplo, emulsiones de aceite-en-agua o de agua-en-aceite), sobre un substrato, y en particular sobre una fibra textil,
5. así como también sobre otros productos de forma plana, como el papel (por ejemplo, papeles pintados para empapelar) o tejidos a base de fibras de vidrio. Los pigmentos pueden también prestar buenos servicios para otros fines, por ejemplo, en forma finamente distribuida, para
10. teñir seda artificial a base de viscosa o éteres y ésteres de celulosa o a base de superpoliamidas o superpoliuretanos en la masa de hilar, así como para la preparación de barnices coloreados o formadores de barnices, soluciones y productos a base de acetilcelulosa, nitrocelulosa, materias naturales de peso molecular elevado, como la goma o la caseína, o resinas artificiales, como las resinas de
15. polimerización, por ejemplo el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno o el poliestireno, o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos y fenoplastos,
20. además de silicona y resinas de silicona. Además se pueden emplear ventajosamente en la preparación de lápices de colores, preparados cosméticos o placas laminadas.

- A causa de su indiferencia química y buena estabilidad a la temperatura, los pigmentos obtenidos conforme al
25. procedimiento que aquí se expone pueden normalmente distribuirse en masas o preparados de la clase mencionada y esto, para mayor conveniencia, en un momento en que estas masas o preparados no poseen todavía su forma definitiva. Los pigmentos pueden, por medio de los conocidos métodos de acondicionamiento, transformarse a una forma finamente distri-
- 30.



253 870

buída. Las medidas necesarias para la formación, como hilatura, prensado, endurecimiento, colado, encolado, etc., pueden efectuarse entonces también en presencia de estos pigmentos.

5. Los pigmentos a que se refiere este invento se distinguen por una extraordinaria resistencia a la luz y a la migración.

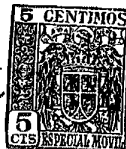
10. En los ejemplos que siguen, se entiende por partes, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso; los porcentajes significan porcentajes en peso, y las temperaturas están registradas en grados Celsius.

EJEMPLO 1

15. 30,9 partes de cloruro del ácido 2,3-ftaloilpirrocolin-1-carboxílico, preparado según las indicaciones de la patente norteamericana 2.877.230 por calentamiento de 2,3-dicloro-naftoquinona, éster acetoacético y piridina, saponificación del éster etílico de ácido 2,3-ftaloilpirrocolin-1-carboxílico así obtenido, convirtiéndolo en ácido carboxílico, y reacción de este último con cloruro de tionilo, se suspenden en 700 partes de odiclorobenceno anhidro a 115°; al cabo de unos 20 minutos se obtiene una solución límpida. A ésta se vierte en el curso de unos 5 minutos una solución, calentada a 120°, de 7,9 partes de 20. 1,5-diaminonaftalina en 100 partes de o-diclorobenceno anhidro y 2,5 partes de piridina anhidra. Se calienta a 140-145° y se mantiene esta temperatura durante 10 horas. A 25. continuación se deja enfriar hasta 100°, se filtra y se lava el pigmento obtenido con o-diclorobenceno calentado a 30. 100°, hasta que el disolvente que se escurre sale prácti-

263070

71



camente incoloro. A continuación se lava con un poco de metanol frío y luego con agua caliente. El pigmento, de color violado, se seca en vacío a temperatura de 90-100°. Incorporado a láminas de cloruro de polivinilo dá una coloración violada, de buena solidez respecto a la migración.

5.

Si en lugar de la 1,5-diaminonaftalina se emplean cantidades equivalentes de 2,8-diaminocriseno, se obtiene en láminas de cloruro de polivinilo un tono pardo.

10.

Si se emplea diaminofluoranteno de la fórmula



15.

se obtiene un color pardo.

Si se emplea 3,8-diaminopireno, se obtiene un pardo que tira a violado, y con 1,5-diamino-2,6-dimetoxinaftalina, un pardo neutro.

20.

EJEMPLO 2

34,4 partes de cloruro del ácido 4'- ó 5'-cloroftaloilpirrocolincarboxílico, disueltas en 750 partes de o-diclorobenceno anhidro, se tratan con una solución de 7,9 partes de 1,5-diaminonaftalina en 100 partes de o-diclorobenceno anhidro y 2,5 partes de piridina anhidra, a 120°. El pigmento obtenido tiñe las láminas de cloruro de polivinilo con tonalidades violadas, de buena solidez a la migración.

25.

30.

Si en lugar de 1,5-diaminonaftalina se emplean

263070



cantidades equivalentes de diaminofluoranteno, se obtiene un color pardo, y con 3,8-diaminopireno, un pardo que tira a amarillo.

EJEMPLO 3

- 5. 2,4 partes de 1,5-diamino-antraquinona y 6,2 partes de cloruro del ácido 2,3-ftaloilpirrocolin-carboxílico se añaden a 100 partes de nitrobencono. Con agitación, se calienta a 190-200°C y se mantiene esta temperatura durante una hora aproximadamente. Después del enfriamiento,
- 10. se aspira el producto de condensación, se le lava con alcohol y se le seca. Se obtienen 7,5 partes de un colorante anaranjado, que tiñe el algodón, en tina pardorrojiza, con tonalidades anaranjadas muy puras de buenas propiedades de solidez.
- 15. Si en lugar de la 1,5-diaminoantraquinona se emplean otras diaminas tinables, se obtienen colorantes análogos, de los que pueden verse los colores de tina y las tonalidades de las tinturas sobre algodón en la tabla que sigue.

20.

Nº	Compuesto diamino tinable	Color de la tina	Tonalidad de tintura sobre algodón
1	1,4-diamino-antraquinona	pardo rojizo	anaranjado parduzco
2	1,6 " "	" "	anaranjado
3	1,8 " "	" "	anaranjado amarillento
4	2,6 " "	pardo	anaranjado rojizo
5	2,7 " "	pardo	anaranjado rojizo
6	1,8-diamino-3,6-dicloro-antraquinona	pardo rojizo	anaranjado amarillento

25.

30.



Nº	Compuesto diamino tinable	Color de la tina	Tonalidad de tintura sobre algodón
7	1,3,5,7-tetracloro-2,6-diamino-antraquinona	pardo rojizo	anaranjado
8	1,5-diamino-4,8-dioxi-antraquinona	" "	violado
9	4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonilimido-carbazol	anaranjado pardusco	corinto
10	5,5'-diamino-1,1'-diantraquinonilimido-carbazol	anaranjado pardusco	almacigado
11	diamino-acediantrona	azul marino	pardo

Si en lugar de cloruro del ácido 2,3-ftaloilpirrocó-lincarboxílico se emplea el cloruro de su derivado 4'-clora-do, se obtienen colorantes de las mismas propiedades

EJEMPLO 4

5,7 partes de N,N'-di-m-amino-fenilimida del ácido penilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, finamente distribuída, se calientan a 180° y con agitación en 210 partes de nitroben-ceno. Después de añadir 6,2 partes de cloruro del ácido 2,3-ftaloil-pirrocólin-carboxílico, se prosigue el calentamiento durante tres horas más a 190-200°. Después del enfriamien-to, se aspira el producto de condensación originado, se le lava con alcohol y se le seca. Se obtienen 9 partes de un colorante rojo, que tiñe el algodón, en tina de color rubí, con tonos rubí vigorosos, de buenas propiedades de solidez.

Si en lugar del producto de condensación a base de dianhídrido del ácido perilentetracarboxílico con 1,3-diami-nobenceno, se emplea el producto de condensación con 1,4-diaminobenceno o bencidina, se obtienen colorantes de las



mismas propiedades.

263073

EJEMPLO 5

5. 65 partes de cloruro de polivinilo, 35 partes de ftalato de dioctilo y 0,2 partes del pigmento obtenido según el ejemplo 1, párrafo 1, se agitan juntas y luego se laminan de un lado para otro a 145°, durante 7 minutos, en una calandria de dos rodillos. Se obtienen una lámina coloreada de rojo, dotada de buena solidez a la luz y a la migración. Si además de la cantidad indicada de pigmento
10. colorante se emplean 5 partes de bióxido de titanio, se obtiene un tono pastel violado.

EJEMPLO 6

15. 0,25 partes del colorante a que se refiere el ejemplo 1 se muelen en un molino de extrusión con 40 partes de barniz al fuego, a base de alquido y melamina, que contiene 50% de materias sólidas, y 4,75 partes de dióxido de titanio, durante 24 horas. El barniz obtenido se extiende en capa delgada sobre una lámina de aluminio y se cuece durante una hora a 120°. Se obtiene un barniz violado de buena solidez
20. a la luz.

EJEMPLO 7

Para la fabricación de un laminado se preparan las siguientes capas individuales:

25. a) Papel grueso de celulosa sulfática sin blanquear (el llamado papel Kraft) se imbebe con una solución acuosa de resina de fenolformaldehído, se prensa y se seca.
- b) Papel de celulosa pura, blanqueada químicamente, y que

7 D

263070



lleva como carga sulfuro de zinc o dióxido de titanio, se imbebe con una solución acuosa al 50% de dimetilolmelamina, se prensa y se seca a 100°.

- 5. c) 400 partes de un papel de empapelar, a base de celulosa blanqueada, que lleva como carga sulfuro de zinc o dióxido de titanio, se desmenuzan en una máquina holandesa con 10.000 partes de agua. A la pasta de papel así obtenida se añaden 30 partes del pigmento obtenido según el ejemplo 1. La fijación del pigmento se realiza por adición de 16 partes de sulfato de aluminio. El
- 10. papel de empapelar teñido se imbebe en una solución acuosa al 50% de dimetilolmelamina, se prensa y se seca a 100°.

- 15. Según la calidad del laminado, el papel de empapelar se protegé con un papel de seda a base de celulosa especial blanqueada que pesa 40 g. por m². El papel de seda se imbebe igualmente con una solución acuosa al 50% de dimetilolmelamina, se prensa y se seca a 100°.

- 20. A continuación se colocan uno sobre otro trozos igualmente grandes del material así preparado, por ejemplo 2,75 m por 1,25 m, y precisamente colocando primero 3 a 5 capas del papel a, una capa del papel b, una capa del papel c y, eventualmente, una capa del papel d; el todo se comprime entre placas cromadas y esmaltadas, durante 12 minutos a temperatura de 140-150° y con una presión de 100 kg/cm². Seguidamente se enfría hasta 30° y se retira de la
- 25. prensa el cuerpo compuesto de capas que así se ha formado. Este presenta en uno de los lados una coloración violada, dotada de buena solidez frente a la acción de la luz.

- 30. EJEMPLO 8

263070



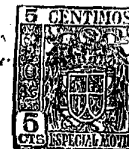
5. Una parte del colorante obtenido según el ejemplo 3 se tina en 100 partes de agua con adición de 4 volúmenes de solución al 30% de hidróxido sódico con dos partes de bisulfito sódico, a 45°. La tina madre así obtenida se añade a una solución de 4 volúmenes de solución al 30% de hidróxido sódico y 2 partes de bisulfito sódico en 2000 partes de agua. En el baño tintóreo así obtenido se tifican 100 partes de algodón durante una hora, a temperatura de 40 a 50°, con adición de 10 partes de cloruro sódico. Seguidamente se exprime el algodón, se le oxida al aire, se le enjuaga, se le acidifica, se le vuelve a enjuagar y se le enjabona en ebullición. Se obtiene una tintura anaranjada de buenas propiedades de solidez.

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.
15. 20.

-----: N O T A :-----

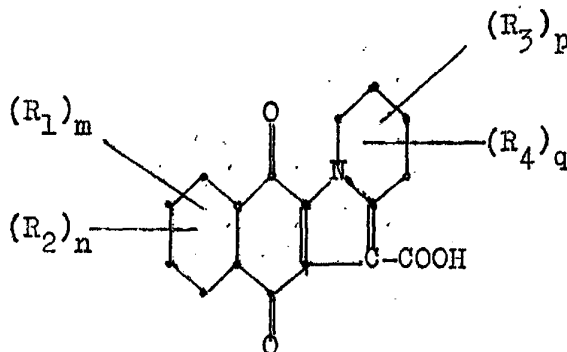
25. Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades de las patentes suizas nº. 81.565 de 8 Diciembre 1959 y Nº. 12635/60 del 11 de Noviembre 1960, existiendo en ambas unidad de invención.

30. 1 Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes, caracterizado por condensar dos moles de un haluro de



263070

un ácido 2,3-ftaloilpirrocolin-1-carboxílico de la fórmula



en la que

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 significan átomos de hidrógeno o sustituyentes no acuosolubilizantes,

5.

de los cuales dos substituyentes situados recíprocamente en posición orto pueden formar un anillo junto con los átomos de carbono contiguos de la armazón fundamental, y

10.

m , n , p y q significan números enteros por valor de dos a lo sumo, con un mol de una diamina aromática libre de grupos acuosolubilizantes y compuesta de dos, por lo menos, anillos carbocíclicos, condensados.

15.

2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por significar R_3 y R_4 átomos de hidrógeno o grupos alquilo.

3. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por significar R_1 un átomo de hidrógeno o halógeno, R_2 un átomo de hidrógeno y m y n números enteros por valor de 1 a 2.

20.

263070

7 DIC.



4. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez y seis páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

MADRID, a 7 de Diciembre de 1960

CIBA SOCIETE ANONYME

p.a.

AL TENDENTE ALSE

R.F.