



-6 JUN 1961

268016

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE QUINACRIDONAS LINEALES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se conocen ya varios procedimientos para la ciclización de ácidos 2,5-di-(arilamino)-tereftálicos para transponerlos a quinacridonas. Así se han empleado como agentes ciclizantes el cloruro de cinc, el pentacloruro fosfórico, el pentóxido fosfórico, el cloruro aluminico o el ácido bórico. Pero todos estos agentes de condensación tienen tales desventajas, que no pueden tenerse en cuenta para la preparación de las quinacridonas en escala técnica. Por otra parte, se ha empleado también
5. como agente de ciclización el ácido polifosfórico. Este
  - 10.

268016



- procedimiento da ciertamente buenos resultados, pero exige vastas instalaciones para la regeneración del caro ácido polifosfórico. El calentamiento de los ácidos 2,5-dinaftilamino-tereftálicos con ácidos sulfúricos constituye desde luego un buen método para la preparación de las dibenzoquinacridonas; pero para la preparación de las quinacridonas ordinarias a base de los ácidos 2,5-difenilamino-tereftálicos la temperatura necesaria para la ciclización es tan elevada, que se produce al mismo tiempo sulfonación. La disociación ulterior de los grupos sulfo exige un tratamiento con ácidos diluídos a temperaturas elevadas, lo cual implica grandes dificultades de equipo. En la publicación fundamental de Liebermann sobre la formación de quinacridonas a base de ácidos 2,5-diarilamino-tereftálicos ("Liebigs Annalen" 518, pág. 245, 1935) se menciona también el empleo del cloruro de benzoilo como agente de ciclización en la preparación de dibenzoquinacridonas a base de los ácidos 2,5-dinaftilamino-tereftálicos. En la página 247 de esta publicación se dice expresivamente, sin embargo, que los ácidos 2,5-difenilamino-tereftálicos únicamente pueden benzoilarse, pero no ciclizarse, por medio del cloruro de benzoilo.

Es por lo tanto sorprendente que ahora se haya descubierto el hecho de que los ácidos 2,5-diarilamino-tereftálicos pueden, por calentamiento con un cloruro de ácido arilcarboxílico en presencia de un disolvente indifereente de punto de ebullición elevado, ciclizarse con buen rendimiento transponiendo a las correspondientes quinacridonas.

En calidad de materiales de partida se emplean de preferencia los ácidos 2,5-difenilamino-tereftálicos.

268016<sup>6</sup>



Estos pueden presentar además substituyentes en el núcleo bencénico, con excepción de por lo menos una posición orto respecto al grupo NH; por ejemplo, átomos de halógeno, grupos alkilo, alcoxi o nitro. Como ejemplos cabe mencionar:

5. - el ácido 2,5-difenilamino-tereftálico,  
- el éster del ácido 2,5-difenilamino-tereftálico,  
y sobre todo los ácidos 2,5-difenilamino-tereftálicos substituídos como:
  10. - los ácidos 2,5-di-(metilfenilamino)-tereftálicos,  
- los ácidos 2,5-di-(metoxifenilamino)-tereftálicos,  
- los ácidos 2,5-di-(halogenfenilamino)-tereftálicos,  
- el ácido 2,5-di-(nitrofenilamino)-tereftálico,  
- el ácido 2,5-di-(2',4'-dimetilfenilamino)-tereftálico,
15. - el ácido 2,5-bis-(4'-difenilamino)-tereftálico,  
- el ácido 2,5-dianilido-2',4',2'',4''-tetracloro-tereftálico,  
- el ácido 2,5-di-(alfa- o beta-naftilamino)-tereftálico.

El procedimiento aquí expuesto puede emplearse también para la ciclización de ácidos di-(arilamino)- y en particular di-(fenilamino)-tereftálicos substituídos asimétricamente, por ejemplo para los productos en los que únicamente un núcleo de fenilo contiene substituyentes o en los que los substituyentes de ambos núcleos de fenilo son distintos entre sí por su posición o por su naturaleza.

- 20.
25. De la misma manera pueden ciclizarse también mezclas de dos o más ácidos diarilamino-tereftálicos diferentes, substituídos simétricamente, o mezclas de ácidos diarilaminotereftálicos substituídos simétricamente y no substituídos, para formar mezclas homogéneas de quinacridonas diversamente substituídas, en cuyo caso puede aconte-
- 30.



268016

cer, en circunstancias favorables, una formación más o menos completa de cristales mixtos.

Los ácidos tereftálicos o derivados de ácidos tereftálicos que se han mencionado pueden obtenerse según métodos de preparación conocidos, por ejemplo por condensación de éster succinil-succínico con anilina, o bien aminobencenos substituídos, oxidación consecutiva y saponificación.

En calidad de haluros de ácido arilcarboxílico que cabe emplear conforme a este procedimiento, merecen mencionarse en primer lugar los cloruros de ácido arilcarboxílico, por ejemplo los cloruros de ácido naftoico, de preferencia los cloruros de ácido bencencarboxílico, por ejemplo el cloruro de ácido clorobenzoico, y en particular el cloruro de benzoilo. Se emplean convenientemente dos moles por lo menos, por ejemplo dos a tres moles, del haluro de ácido arilcarboxílico por 1 mol del ácido 2,5-difenilaminotereftálico.

Como diluyente indiferente de alto punto de ebullición cabe mencionar por vía de ejemplo el nitrobenzeno, el o-diclorobenceno o el triclorobenceno. Para evitar pérdidas de haluros de ácido arilcarboxílico, es conveniente emplear el diluyente en forma prácticamente anhidra. Se emplea con ventaja 1 parte, por lo menos, del diluyente por 1 parte del ácido difenilaminotereftálico. La temperatura de la reacción es convenientemente de 100° por lo menos, por ejemplo 130° o más, y es ventajoso que se halle entre 170 y 250°. A estas temperaturas elevadas, la ciclización está ya terminada, por lo general, al cabo de pocas horas, mientras que a temperaturas más bajas pueden ser indicados tiempos de reacción de 15 a 30 horas o más. Como las quinacridonas formadas son insolubles en el diluyente, se las puede aislar filtrándolas



268016

- de la mezcla reaccional. Mediante lavado con disolventes calientes pueden eliminarse además las impurezas todavía presentes. Por reprecipitación del producto bruto en ácido sulfúrico concentrado, con lo que se presenta la mayoría de las veces un cambio de la modificación cristalina, se obtiene un pigmento sumamente puro, que por los métodos conocidos es transponible a una forma finamente distribuida, en cuyo caso cabe que se presente otra vez un cambio de la modificación, y que puede emplearse para pigmentar los más diversos materiales.
- 5.
- 10.

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

15. EJEMPLO 1.

- 7,52 partes de ácido 2,5-di-(p-toluidino)-tereftálico se calientan a temperatura de 170 a 180°, agitando y durante 15 horas, en 150 volúmenes de o-diclorobenceno con 13 volúmenes de cloruro de benzoilo, con lo que se produce al principio un fuerte desarrollo de ácido clorhídrico acompañado de coloración amarilla. Al cabo de pocas horas empieza ya a separarse en forma cristalina la dimetilquinacridona correspondiente a la p-toluidina. Al final se succiona en caliente, se lava el residuo violeta del filtro con o-diclorobenceno caliente y con alcohol caliente y luego se seca en vacío a temperatura de 50 a 60°. Rendimiento, 5,1 partes = 75% de la teoría.
- 20.
- 25.

- Si se reduce a 5 horas el tiempo de la reacción, se obtiene ya más del 50% de la teoría en dimetil-quinacridona pura, cristalizada.
- 30.



# 268016

4

5. Por reprecipitación en ácido clorhídrico (o sea por disolución en ácido sulfúrico concentrado, precipitación por dilución con agua hasta una concentración de ácido de 80% aproximadamente, filtración y lavado con agua para eliminar el ácido) pueden eliminarse todavía vestigios muy pequeños de impurezas que en algunos casos quedan aún después del lavado con disolventes calientes.

10. Si el pigmento cristalizado se transpone a distribución fina mediante métodos conocidos, se pueden producir tonalidades rojoviolas muy puras, de excelentes propiedades de solidez a la luz y a los disolventes, por ejemplo en láminas de cloruro de polivinilo o en lacas. Ni en la recrystalización con ácido sulfúrico ni en el acondicionamiento ordinario en presencia de diluentes orgánicos o inorgánicos, se produce cambio de la modificación cristalina.

15. EJEMPLO 2.

7,52 partes de ácido 2,5-di-(p-toluidino)-tereftálico se calientan a 140°, agitando, en 150 volúmenes de o-diclorobenceno con 13 volúmenes de cloruro de benzoilo.

20. En el curso de unos 30 a 60 minutos se origina así, con desprendimiento de gas clorhídrico, una solución amarilla límpida. Si se examina al microscopio, por ejemplo al cabo de unas 3 a 4 horas, una pequeña muestra de la mezcla reaccional, se comprueban ya cristalitas rojas, agrupados en forma de estrella, de la dimetilquinacridona correspondiente a la p-toluidina, incluidos en el producto intermedio, cristalizado de modo vago y precipitado por enfriamiento brusco sobre el porta frío. Mediante ulterior calentamiento de varias horas a unos 170 a 180° se completa la formación de la dimetilquinacridona; el punto final de la reacción

25.

30.



2030

de cierre de anillo se reconoce porque en el microscopio no aparecen ya en el porta frío partículas amarillas, sino cristales uniformemente rojoazulados, unidos a formaciones erizadas de unas 20 a 50 micras de diámetro. Terminando la elaboración según el ejemplo 1, pueden aislarse, por ejemplo después de un tiempo de reacción de 20 horas a  $180^{\circ}$ , 5,34 partes, o sea 78,5% de la teoría, de dimetilquinacridona.

5.

EJEMPLO 3.

Si se calientan a  $140^{\circ}$  7,52 partes de ácido 2,5-di-(p-toluidino)-tereftálico en 150 volúmenes de nitrobenzono con 6 volúmenes de cloruro de benzoilo, se origina, al cabo de media hora aproximadamente, con intenso desprendimiento de gas clorhídrico, una solución amarilla límpida. Si se agita esta solución durante unas 15 a 20 horas más a temperatura de  $190$  a  $200^{\circ}$ , se produce una suspensión de color burdeos violado. Con el microscopio se pueden reconocer cristales rojos homogéneos, parcialmente estructurados en erizo o en forma de cristales individuales hasta unas 15 micras de longitud. Terminando la elaboración según el ejemplo 1, se obtienen 6,59 partes de dimetilquinacridona. Este producto bruto contiene todavía un 10% de impurezas, que pueden eliminarse por extracción en caliente con solución alcalina acuoso-alcohólica. Si se disuelve el producto bruto en ácido sulfúrico concentrado y el producto cristalizado en agujas de color gris azulado, después de dilución con agua hasta una concentración de ácido del 80% aproximadamente, se lava con agua hasta eximirlo de ácido, se obtiene la dimetilquinacridona pura en agujas rojas de 20 a 30 micras de longitud, con rendimiento superior al 80%.

10.

15.

20.

25.



268016

EJEMPLO 4.

5. 6,96 partes de ácido 2,5-dianilino-tereftálico se calientan a  $140^{\circ}$ , durante una hora, con 13 cc de cloruro de benzoilo en 150 cc de nitrobenceno, con lo que se origina una solución límpida, de color amarillo profundo, y se desprende gas clorhídrico. Esta solución se agita luego a  $190-200^{\circ}$  hasta que una pequeña muestra de la mezcla reaccional, puesta sobre un porta frío, no revela ya partículas amarillas, cosa que ocurre aproximadamente al cabo de 10 a 15 horas. Terminando la elaboración como en el ejemplo 1, se obtienen 5,75 partes de quinacridona lineal, de la que, por extracción con hidróxido alcalino acuoso-alcohólico, puede eliminarse todavía un 13% de impurezas. Por recristalización en ácido sulfúrico (o sea disolviendo en ácido sulfúrico concentrado, precipitando por dilución con agua hasta una concentración de ácido del 80% aproximadamente, filtrando y lavando a fondo con agua), se obtiene del pigmento bruto, con un rendimiento de 4,78 partes, la modificación alfa pura.
- 10.
- 15.
20. De manera análoga y con rendimientos comparables transcurre también la reacción si, en lugar de nitrobenceno, se emplea como disolvente el mismo volumen de triclorobenceno.

EJEMPLO 5.

25. 6,96 partes de ácido 2,5-dianilino-tereftálico se agitan a  $130^{\circ}$ , durante 2 horas, en 150 volúmenes de nitrobenceno con 6 volúmenes de cloruro de benzoilo. La solución amarilla que así se origina con intenso desprendimiento de gas clorhídrico, se agita luego durante otras 15 a 20 horas todavía a temperatura de  $190$  a  $200^{\circ}$ . La cristalización de la quinacridona lineal empieza ya durante el inicio del
- 30.



- calentamiento. Terminando la elaboración como en el ejemplo 1, pueden aislarse al final 5,5 partes, o sea el 88,2% de la teoría, de quinacridona bruta. Después de la purificación y la reprecipitación mencionadas en el ejemplo 4, pueden obtenerse de ello 5,07 partes, o sea el 81,3% de la teoría,
5. de quinacridona pura de la modificación alfa.

E J E M P L O 6.

- 139,2 partes de ácido 2,5-dianilino-tereftálico se calientan a 140-150°, durante 6 horas y agitando, en
10. 500 volúmenes de nitrobenceno con 182 partes de cloruro de p-cloro-benzoilo, luego a 155-165° durante otras 4 horas y, por último, durante 5 horas todavía a temperatura de 170 a 180°. Después de enfriar hasta 100° se añaden 150 volúmenes de lejía sódica al 30% y se separa el nitrobenceno por destilación con vapor de agua, al mismo tiempo que se cuida,
15. mediante la regulación correspondiente de la temperatura, de que resulte al final una suspensión acuosa con un contenido de pigmento de 5% aproximadamente. Filtrando por succión, lavando la torta del filtro con agua caliente y secando en
20. vacío a temperatura de 90 a 100°, se obtienen 124,35 partes de quinacridona bruta, o sea el 99,6% de la teoría. Del filtrado acuoso-alcalino puede obtenerse, mediante acidificación al 95% de la teoría en ácido p-clorobenzoico.

- Mediante recristalización en ácido sulfúrico, de
25. modo semejante a como se ha mencionado en el ejemplo 4, se obtiene alfa-quinacridona pura con un rendimiento de 104 partes, o sea con un rendimiento total de 83,4% de la teoría.

- En lugar del cloruro de p-clorobenzoilo mencionado antes, puede emplearse con el mismo buen resultado una mezcla técnica de cloruros de clorobenzoilo isómeros con un
30. contenido conocido de cloruro de ácido.



208016

EJEMPLO 7.

5. Si se agitan durante 64 horas a temperatura de 100 a 110° 34,8 partes de ácido 2,5-dianilino-tereftálico en 150 volúmenes de nitrobenzenceno con 30 volúmenes de cloruro de benzoilo, se obtienen, después de filtrar por succión, lavar con nitrobenzenceno caliente y con alcohol caliente y secar en vacío, 15,83 partes de quinacridona muy impurificada. De ella puede obtenerse, después de extracción acuoso-alcohólica-alcalina y después de recristalización en ácido sulfúrico, alfa-quinacridona pura.
- 10.

EJEMPLO 8.

15. 139,2 partes de ácido 2,5-dianilino-tereftálico se calientan en 250 volúmenes de nitrobenzenceno con 100 volúmenes de cloruro de benzoilo, durante 6 horas, agitando, a temperatura de 140 a 150°; durante otras 3 horas a temperatura de 150 a 160°, y durante 5 horas más a temperatura de 170 a 180°. Después de enfriar hasta 100°, se añaden lentamente 50 volúmenes de lejía sódica al 30%. La pasta espesa que así se origina se lava con agua caliente en un recipiente apropiado para destilar con vapor y agitando.
20. Tras la adición de otros 100 volúmenes de lejía sódica al 30% se separa el nitrobenzenceno por destilación con vapor de agua, se filtra el residuo por succión, se le lava con agua caliente y se le seca en vacío a temperatura de 90 a 100°.
25. La quinacridona bruta, obtenida en rendimiento cuantitativo, se recristaliza a continuación en ácido sulfúrico disolviéndola en 1250 partes de ácido sulfúrico concentrado, en frío, instilando agua hasta una concentración de ácido del 75 al 80%, mientras se refrigera con hielo, filtrando por succión y haciendo reaccionar con agua. Después de la
- 30.



filtración y el secado del residuo en vacío a temperatura de 90 a 100°, se obtienen 111 partes, o sea el 89% de la teoría, de alfa-quinacridona pura.

5. Si en lugar de los 100 volúmenes de cloruro de benzoilo, se emplean del mismo únicamente 92,5 volúmenes, el rendimiento en alfa-quinacridona desciende al 79% de la teoría.

EJEMPLO 9.

10. 34,8 partes de ácido 2,5-dianilino-tereftálico se calientan hasta ebullición, agitando, en 200 volúmenes de nitrobenzono y luego se separan por destilación aproximadamente 30 a 50 volúmenes de nitrobenzono. Luego de enfriar hasta 140°, se instilan en el curso de media hora 24 volúmenes de cloruro de benzoilo y a continuación se
15. agita la mezcla reaccional durante 20 horas todavía a temperatura de 140 a 150°. La elaboración final, efectuada como en el ejemplo 7, proporciona 22,6 partes, o sea el 72,5% de la teoría, de alfa-quinacridona.

EJEMPLO 10.

20. Si se calientan durante 2 horas y agitando, a temperatura de 245 a 255°, 34,8 partes de ácido 2,5-dianilino-tereftálico con 30 volúmenes de cloruro de benzoilo en 200 volúmenes de 1-cloronaftalina, se obtiene, una vez terminada la elaboración como en el ejemplo 7, un rendimiento
25. de 19,2 partes, o sea el 61,5% de la teoría, de alfa-quinacridona.

30. Se obtienen también rendimientos iguales, en las mismas condiciones, si en lugar de 1-cloronaftalina se emplea el mismo volumen de "Dowtherm A", una mezcla de 23,5% aproximadamente de difenilo y 76,5% aproximadamente de óxido de difenilo.



268016

EJEMPLO 11.

5. 34,8 partes de ácido 2,5-dianilino-tereftálico se agitan durante 14 horas a temperatura de 190 a 200° en 150 volúmenes de triclorobenceno técnico, anhidro, con 30 volúmenes de cloruro de benzoilo. El final de la elaboración, efectuada según el ejemplo 7, da un rendimiento del 78,9% de la teoría en alfa-quinacridona.

10. La misma preparación proporciona, al cabo de 5 horas de agitación a temperatura de 220 a 230° y de la correspondiente elaboración final, 75,3% de la teoría en alfa-quinacridona cristalizada.

EJEMPLO 12.

15. 75,2 partes de ácido 2,5-di-(p-toluidino)-tereftálico se calientan a temperatura de 140 a 150°, durante media hora, en 500 volúmenes de nitrobenceno con 55 volúmenes de cloruro de benzoilo, con lo que se origina una solución amarilla, límpida. Se prosigue la agitación de ésta durante 14 horas todavía, a temperatura de 190 a 200°, y luego se filtra por succión la suspensión de color burdeos,

20. se lava con nitrobenceno caliente y, después de agregar a la torta del filtro 20 volúmenes de lejía sódica al 30%, se la exime de nitrobenceno por destilación con vapor de agua. Después de filtrar por succión y secar la torta de filtro en vacío, se obtiene la dimetilquinacridona en rendimiento casi cuantitativo. Por recristalización en ácido sulfúrico,

25. para lo cual es conveniente diluir hasta un contenido de ácido del 85%, se obtiene la dimetilquinacridona pura en forma finamente cristalizada, con un rendimiento del 83% de la teoría.



EJEMPLO 13.

268016

5. 41,7 partes de ácido 2,5-di-(p-cloranilino)-tereftálico, 150 volúmenes de nitrobenzeno y 30 volúmenes de cloruro de benzoilo se calientan conjuntamente, agitando y durante una hora, a temperatura de 140 a 150°, con lo que se origina una solución amarilla límpida. La suspensión de pigmento que se forma después de proseguir el calentamiento durante 15 horas a temperatura de 190 a 200° se filtra luego por succión, se lava con nitrobenzeno caliente y con alcohol caliente y la torta del filtro se seca en vacío a temperatura de 90 a 100°. La dicloroquinacridona se obtiene completamente pura por cristalización en ácido sulfúrico al 100%, para lo cual es conveniente diluir hasta una concentración de ácido del 88% aproximadamente; 10. se produce entonces un cambio de la modificación, pero 15. éste puede retrotraerse otra vez por acondicionamiento consecutivo, por ejemplo mediante molturación en el molino de bolas con acetona y evaporación consecutiva del disolvente. La dicloroquinacridona acondicionada produce, al 20. laminarla en cloruro de polivinilo, tinturas violadas muy puras y vivaces, de gran solidez frente a la acción de la luz. Rendimiento, 81,5% de la teoría.

25. Si en este ejemplo en lugar de 41,7 partes de ácido 2,5-di-(p-cloranilino)-tereftálico se emplean 40,8 partes de ácido 2,5-di-(p-anisidino)-tereftálico y se procede en lo demás en igualdad de circunstancias, se obtiene con rendimiento semejante la correspondiente dimetoxiquinacridona. También en este caso se produce, al 30. recrystalizar el pigmento bruto en ácido sulfúrico al 100%, un cambio de la modificación, que puede volverse a retrotraer por



268016

medio del acondicionamiento. El pigmento puro molido tiene las láminas de cloruro de polivinilo con tonalidades azul violadas muy sólidas.

En la tabla que sigue se reseña una selección de otras quinacridonas substituídas que pueden obtenerse por los métodos mencionados en los ejemplos anteriores. Aunque la mayoría de estos productos de substitución existen en más de una modificación cristalina, en la tabla figuran únicamente los matices de las quinacridonas todavía no recristalizadas en ácido sulfúrico, pero extractadas alcalinamente y acondicionadas.

Quinacridonas a base de ácidos 2,5-diarilamino-tereftálicos simétricos:

5.

10.

15.

20.

25.

Ejemplo	Arilamina	Matiz
1	2-cloranilina	rojo anaranjado
2	2,4-dicloranilina	" "
3	2,5-dicloranilina	" "
4	2,4-dimetilanilina	rojo tirando al azul
5	3,5-dimetilanilina	rojo anaranjado
6	4-fenilanilina	azul
7	2-metil-4-cloranilina	rojo tirando al azul
8	1-naftilamina	anaranjado
9	2-naftilamina	"
10	4-etoxianilina	azul
11	4-fenoxianilina	violeta
12	4-ciclohexianilina	rojo tirando al azul
13	1-aminoantraceno	anaranjado

268016



ejemplo	Arlamina	Matiz
14	2-aminoantraceno	amarillo anaranjado
15	4-amino-dietilanilina	azul grisáceo
16	3-metoxianilina	anaranjado
17	2-isopropilanilina	rojo tirando al azul
18	2,5-dimetoxi-4-benzoi- laminoanilina	violeta
19	2-etoxi-4-metilanilina	rojo
20	2-metilanilina	"
21	3-cloranilina	rojo tirando al azul
22	2-metil-3-cloranilina	rojo anaranjado
23	2-fenoxianilina	rojo violeta
24	2-fluoroanilina	anaranjado

EJEMPLO 14.

Si se calientan 13,9 partes de ácido 2,5-di-  
(o-cloranilino)-tereftálico y 23,2 partes de ácido 2,5-  
dianilino-tereftálico en 500 volúmenes de nitrobenzono  
con 30 volúmenes de cloruro de benzoilo durante 6 horas  
a temperatura de 140 a 150°, luego durante 3 horas todavía  
a temperatura de 150 a 160° y durante 5 horas más a tempe-  
ratura de 170 a 180° y por último se enfría la mezcla reac-  
cional hasta 120°, al examen con el microscopio se recono-  
cen únicamente agregados cristalinos homogéneos de color  
rojo anaranjado. Después de filtrar por succión, lavar  
el residuo con nitrobenzono caliente y con alcohol caliente  
y secar en vacío a temperatura de 90 a 100°, se obtienen  
26 partes de un pigmento de quinacridona que, puesto en

268016

-6 JUL



distribución fina por los métodos usuales de acondicionamiento, tiñe las láminas de cloruro de polivinilo con tonalidades rojas amarillentas muy sólidas.

= . =

N O T A

5. Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades de las patentes suizas Nº 6460/60 del 7 de junio de 1.960 y Nº 5829/61 del 18 de mayo de 1.961, existiendo en ambas unidad de invención.
10. 1. Procedimiento para la preparación de quinacridonas lineales, caracterizado por el hecho de que se calienta un ácido 2,5-di-(arilamino)-tereftálico, en presencia de un diluyente indiferente de punto de ebullición elevado, con un haluro de ácido arilcarboxílico.
15. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en calidad de ácidos diarilaminotereftálicos se emplean ácidos difenilaminotereftálicos.
20. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que en calidad de haluros de ácido arilcarboxílico se emplean cloruros de ácido bencencarboxílico.
25. 4. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que se emplea cloruro de benzoilo.
5. Procedimiento en conformidad con lo definido

268010



en una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que por 1 mol de ácido di-(arilamino)-tereftálico se emplean por lo menos 2 moles de haluro de ácido aril-carboxílico.

5. 6. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que por 1 mol de ácido di-(arilamino)-tereftálico se emplean 2 a 3 moles de cloruro de benzoilo.

10. 7. Procedimiento en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que se trabaja a temperaturas de 100° por lo menos.

15. 8. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se trabaja a temperaturas de 130 a 250°.

9. Procedimiento para la preparación de quinacridonas lineales.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecisiete páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 de Junio de 1.961.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES  
P.P.