



278521

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES
ORGÁNICOS", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIÉTÉ ANONYME.
Residente en BASILEA (Suiza).

=.=

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención se refiere a nuevos colorantes orgánicos valiosos, en los que se encuentran ligados en forma de amida los dos grupos carbonilo de un radical de ácido tiofendicarboxílico con el grupo amino de una
5. amina aromática, que se encuentra directamente sobre el radical aromático, con lo cual el radical de por lo menos una amina contiene un cromóforo, y en donde eventualmente uno o los dos radicales de amina llevan sustituyentes
10. agrupación de amida carboxílica forman eventualmente un



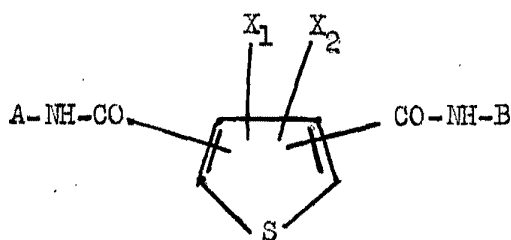
278521 20 J

anillo heterocíclico.

Los colorantes en conformidad con la invención corresponden a la fórmula general

5;

(1)



en la que

10.

A y B significan los radicales de una amina aromática, de los que por lo menos uno, contiene un cromóforo, y

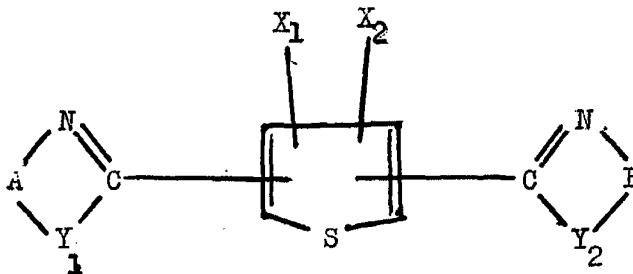
X₁ y X₂ significan por ejemplo átomos de hidrógeno, grupos alquilo, arilo, hidroxilo o alcoxi inferiores, así como átomos de halógeno.

15.

Los colorantes de acuerdo con la invención corresponden a la fórmula general

20.

(2)



en la que

A y B significan los radicales de una amina aro-

278521 20



mática, de los que por lo menos uno contiene un cromóforo,

5. X_1 y X_2 significan por ejemplo átomos de hidrógeno, grupos alquilo, arilo, hidroxilo o alcoxi inferiores, así como átomos de halógeno y

Y_1 e Y_2 pueden ser iguales o diferentes y representar o átomos de oxígeno o de azufre o el grupo >N-R , en donde R, puede ser igual o diferente en cada uno de los dos anillos y significa un átomo de hidrógeno o un sustituyente orgánico.

10.

En los colorantes, de acuerdo con la invención, uno de los dos o los dos radicales A y B de la fórmula general (1), que juntos pueden ser también idénticos, presentan un radical que contiene cromóforo, por ejemplo un radical que se puede tinar, en particular un radical de antraquinona, no-sustituído o sustituido, o un radical con más de 3 anillos condensados uno junto a otro.

15.

Los nuevos colorantes, de acuerdo con la invención, se preparan mediante calentamiento de derivados de ácidos tiofendicarboxílicos o ácidos tetrahidrodiclorotiofendicarboxílicos capaces de reaccionar, en una proporción molar de aproximadamente 1:2, con aminas aromásticas primarias o secundarias, en las que el átomo de nitrógeno del grupo amino se encuentra directamente sobre un átomo de carbono enlazado aromáticamente, y de los que por lo menos un mol contiene un radical teñido, preferentemente un radical tñable, a cuyo efecto la condensación se realiza de tal modo, que esté presente en la molécula del producto de condensación, por lo menos un radical amino que

20.

25.

30.

contiene un cromóforo.

278521



20 J

La condensación, de acuerdo con la invención se efectúa convenientemente en un medio exento de agua. Bajo estas condiciones se realiza a temperaturas, que se encuentran en el punto de ebullición de disolventes orgánicos normales, como por ejemplo toluol, mono-, di- y triclorobenceno, nitrobenceno y similares.

Asimismo pueden emplearse eventualmente para la aceleración de la reacción, medios que fijan ácido, como acetato sódico exento de agua o piridina.

Como derivados de ácidos tiofendicarboxílicos capaces de reaccionar, como se utilizan para la preparación de los colorantes en conformidad con la invención, merecen mencionarse por ejemplo sus anhídridos, en particular sus haluros, especialmente sus cloruros. Estos últimos pueden obtenerse a una temperatura más elevada de una manera sencilla, mediante reacción del ácido dicarboxílico con un agente de halogenación de ácido, preferentemente cloruro tionilo, en un disolvente orgánico inerte, preferentemente con un catalizador, como por ejemplo piridina o dimetilformamida.

Los haluros obtenidos de los ácidos tiofendicarboxílicos en la mayoría de los casos no ^{se} tienen que aislar, sino que eventualmente se pueden transformar directamente con las aminas, después de haber eliminado fácilmente el agente de halogenación de ácido excedente, del modo que se describe más abajo. Sin embargo en la obtención de los colorantes, de acuerdo con la invención, también puede partirse de cloruro ácido, de una fase previa de los ácidos tiofendicarboxílicos a saber de los ácidos tetrahidro-diclorotiofendicarboxílicos. Bajo las condiciones de

278521



reacción se desdoblán 4 moles de clorhídrico por mol de cloruro de ácido, y los productos obtenidos son idénticos a los que se obtienen, si se parte de cloruro de ácido tiofendicarboxílico.

5. Como materiales de partida para la preparación de colorantes, en conformidad con la invención, se utilizan ácidos tiofendicarboxílico por ejemplo ácidos tiofendicarboxílicos sustituidos, como:

- ácido 3,4-diclorotiofen-2,5-dicarboxílico,
- 10. ácido 3-feniltiofen-2,5-dicarboxílico,
- ácido 3-p-toliltiofen-2,5-dicarboxílico,
- ácido 3-alfa-naftiltiofen-2,5-dicarboxílico,
- ácido 3-metiltiofen-2,5-dicarboxílico,
- ácido 5-metiltiofen-2,3-dicarboxílico,
- 15. ácido 3,4-dihidroxitiofen-2,5-dicarboxílico,
- ácido 3,4-dimetoxitiofen-2,5-dicarboxílico, y
- ácido 3,4-difeniltiofen-2,5-dicarboxílico,
- o ácidos tiofendicarboxílicos no-sustituidos, como
- ácido tiofen-2,3-dicarboxílico,
- 20. ácido tiofen-2,4-dicarboxílico,
- ácido tiofen-3,4-dicarboxílico, especialmente
- ácido tiofen-2,5-dicarboxílico

Pueden prepararse ácidos tiofendicarboxílicos de acuerdo con los procedimientos conocidos de la literatura, por ejemplo según Griffing y Salisbury, Journal American Chemical Society 70, 3416, (1948).

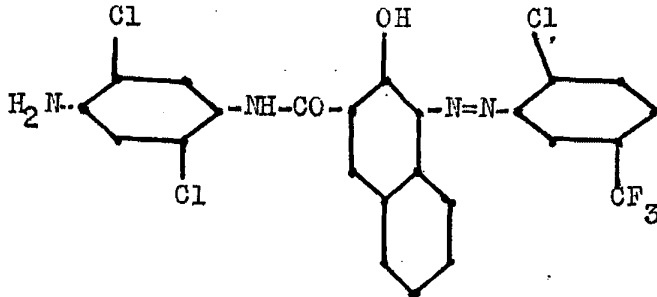
25. Como sustancias de partida para la preparación de los colorantes de acuerdo con la invención, mediante reacción con un derivado de un ácido tiofendicarboxílico capaz de reaccionar entran en consideración aminas aromáticas,

30.

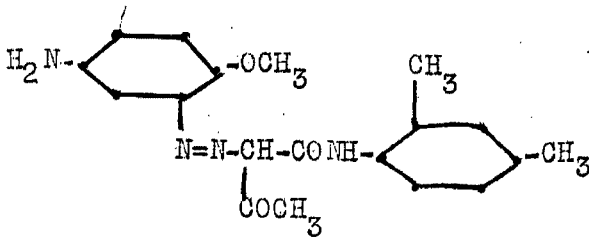


como por ejemplo anilina, 3-aminopireno o diaminas, que pueden transformarse después de la condensación con un derivado del ácido tiofendicarboxílico capaz de reaccionar mediante diazotación y copulación, en derivados de amina teñidos, por ejemplo p-fenilenodiamina, 2,5-dicloro-p-fenilenodiamina c aminas teñidas, como por ejemplo colorantes aminoazoicos de la fórmula

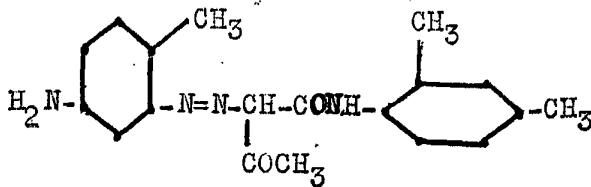
10.



15.



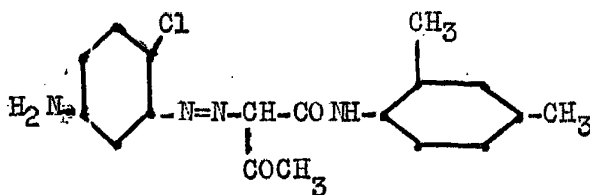
20.





078521

20



5. pero en particular aminas tinables, por ejemplo aminoantraquinos, como
- 1-aminoantraquinona y
- aminoantraquinona sustituidas, especialmente,
- 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona,
10. 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona,
- 1-amino-4-metoxiantraquinona,
- 1-amino-8-cloroantraquinona,
- 1-amino-6(7)cloroantraquinona,
- 1-amino-7-metilmercaptoantraquinona,
15. 1-amino-5-cloroantraquinona,
- 1-amino-6,7-dicloroantraquinona,
- 1-amino-2-cloroantraquinona,
- 1-amino-6-metilsulfonilntraquinona,
- 1-cloro-2-aminoantraquinona,
20. 2-amino-3-cloroantraquinona,
- 2-amino-3-bromoantraquinona,
- 1-amino-6,7-dicloroantraquinona,
- isobutiléster del ácido 1,4-diaminoantraquinon-2-carboxílico,
- así como aminoantraquinona con anillos 1,9-heterocíclicos,
25. como por ejemplo
- 4-aminoantrapirimidina,
- 5-aminoantrapirimidina,
- 5-amino-isotiazolantrona, o los que contienen más de 3 ani-



20 J

27252

llos isocíclicos condensados uno junto a otro, como por ejemplo,

aminodiantrimidoarbazoles,

aminodibenzantrona,

5. aminoacediantrona,

aminoisodibenzantrona,

aminobenzantrona,

4-aminoantraquinón-1,2,2',1'-benzacridona,

4-aminoantraquinón-1,2,2',1'-clorobenzacridonas,

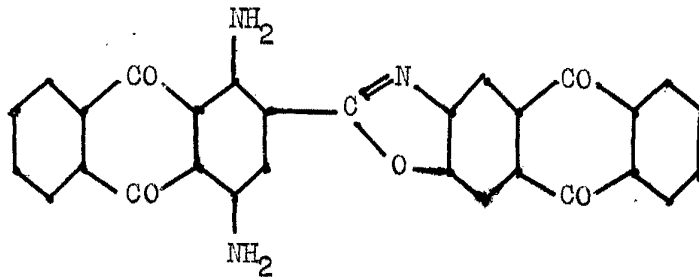
10. aminodibenzopirenquinona,

amirpirantrona,

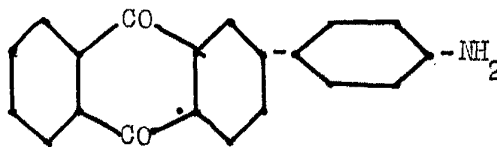
amiroantantrona,

compuestos de la fórmula

15.



20.



Los colorantes se obtienen en la mayoría de los casos con muy buen rendimiento y en forma pura



278522 20 J

Si en la preparación de los nuevos colorantes, de acuerdo con la invención, se tiene la intención de una condensación asimétrica, puede esto realizarse también en dos fases, por ejemplo de la forma siguiente:

5. Un mol de una amina se cede a la solución de un mol de un derivado del ácido tiofendicarboxílico en un disolvente orgánico e inerte, llegando a la temperatura entre 80 y 100° para la condensación, y luego se adiciona un mol de una segunda amina y seguidamente se efectúa la condensación a temperaturas más elevadas, por ejemplo a temperatura de ebullición de los disolventes empleados.
10. Existen compuestos que contienen en posición orto a la agrupación de amida carboxílica por lo menos un sustituyente, que puede ser motivo de la formación de un anillo heterocíclico de 5 miembros, entonces puede realizarse el final del anillo azol, según las condiciones del ensayo, ya sea inmediatamente después de la condensación del derivado de ácido tiofendicarboxílico capaz de reaccionar con las correspondientes aminas aromáticas, ya sea eventualmente en otro proceso de trabajo, según métodos de por sí conocidos.
15. Sin embargo, puede partirse también del ácido tiofen-2,5-dicarboxílico libre, y hacer reaccionar directamente este ácido en triclorobenceno bajo la acción de anhídrido fosfórico, con la amina aromática correspondiente, con lo cual se formara intermediariamente y con probabilidad un anhídrido, como derivado del ácido tiofendicarboxílico, capaz de reaccionar.
20. Los colorantes de acuerdo con la invención, pueden ser colorantes de tina, si para la condensación se ha utilizado por lo menos 1 mol de una amina tinable por cada mol de
- 25.
- 30.



278521

20 JUN

- derivado de ácido tioletdicarboxílico. Tales colorantes de tina pueden emplearse en la forma usual para el teñido y estampado de las fibras más diversas, en particular a base de celulosa, por ejemplo algodón, yute, ramio, fibras de lino, así como seda artificial y viscosa de celulosa regenerada.
5. Eventualmente pueden utilizarse asimismo para otras fibras, como seda, lana, superpoliamidas, seda artificial de acetato y muchas otras. También pueden transformarse en un modo de por sí conocido en los correspondientes leuco-ésteres, en particular sulfato-ésteres y utilizarse según los procedimientos usuales para esta clase de colorantes.
- 10.

- De los colorantes de acuerdo con la invención, los colorantes de tina dan sobre algodón, teñidos puros y sólidos y además muestra pigmentos valiosos, que se caracterizan por la buena resistencia a la luz y a la migración, junto con los colorantes que no pueden tinarsse.
- 15.

- A parte de los teñidos de masas plásticas, los colorantes de acuerdo con la invención pueden asimismo utilizarse para la llamada impresión al carbón, es decir para procedimientos de estampado que consisten en fijar pigmentos mediante las colas apropiadas, como caseina, materias plásticas endurecibles, en particular productos de condensación de urea-formaldehído o melamina-formaldehído, cloruro de polivinilo o soluciones de acetato de polivinilo o bien emulsiones de acetato de polivinilo u otras emulsiones (por ejemplo emulsiones de aceite en agua o de agua en aceite), sobre un sustrato, en particular sobre una fibra textil, pero también sobre otros productos laminares como por papel (por ejemplo papel pintado) o tejidos de fibras de vidrio.
- 20.
- 25.
- 30.



278521 23/11

- Los colorantes de acuerdo con la invención pueden prestar buenos servicios en una forma finamente distribuida, como pigmentos para el teñido de seda artificial y viscosa o ésteres y éteres de celulosa o de superpoliamidas
5. o bien superpoliuretanos en la masa de hilar, así como para la preparación de lacas teñidas o formadores de laca, soluciones y productos de celulosa acética, nitro-celulosa, resinas naturales o resinas artificiales, como resinas de polimerización o resinas de condensación por ejemplo aminoplastos, fenoplastos, poliestirol, polietileno, polipropileno, poliacrilato, caucho, caseína, silicona y resinas de silicona. Además pueden emplearse ventajosamente en la preparación de lápices de color, preparados cosméticos o placas de laminación.
- 10.
15. Los colorantes de acuerdo con la invención son adecuados también para la elaboración de preparados de pigmento, sometiénolos en un medio orgánico, que a 20° es sólido, o que es un líquido con una viscosidad de por lo menos 10 cp. en presencia de cuerpos de trituración
20. a una elaboración mecánica que produce una trituración y dispersión. Según el medio orgánico utilizado, los preparados de pigmentos obtenidos de este modo pueden emplearse para teñir hilados de las fibras artificiales más diversas, por ejemplo para el teñido de hilados de seda artificial de acetato, de fibras de superpoliamidas y superpoliuretanos, así como de fibras de derivados de poliacrilato, en particular nitrilo poliacrílico, superpoliésteres del tipo de los glicolésteres tereftálicos, así como de fibras artificiales de compuestos polivinílicos, o
25. también para el teñido de lacas, pastas de pinturas, etc.
- 30.



278521

En los siguientes ejemplos, las partes, mientras no se indique lo contrario, significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius.

5. EJEMPLO 1

- 17,2 partes de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico se calientan en una hora bajo agitación a 115° con 438 partes de triclorobenceno y 38,1 partes de cloruro de tionilo. Tras la adición de aproximadamente 0,1 partes de piridina se agita de nuevo 1 hora a esta temperatura, con lo cual se produce una solución total bajo formación de cloruro del ácido tiofen-2,5-dicarboxílico. Tras la eliminación del cloruro de tionilo excedente mediante paso de aire seco, se introduce la solución de cloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y triclorobenceno a 50° en 730 de triclorobenceno, que contiene 46,8 partes de 1-aminoantraquinona. Luego se calienta bajo agitación hasta ebullición en una hora y media y se mantiene a temperatura de ebullición durante un cuarto de hora. Tras enfriado se escurre, se lava con triclorobenceno y alcohol y se seca. Se obtienen cristales amarillos en muy buen rendimiento, que se disuelven en ácido sulfúrico concentrado con color rojo anaranjado y tiñen algodón de tina violeta oscuro en tonos amarillo verdoso muy sólidos.
25. El colorante muestra los siguientes valores de análisis:

N Calculado	4,81%	N Encontrado	4,79%
S Calculado	5,5%	S Encontrado	5,83%



278521 20

y da asimismo coloraciones sólidas amarillas en cloruro de polivinilo y en barniz al fuego.

E J E M P L O 2

5. 17,2 partes de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, se calientan en 1 hora bajo agitación a 115° con 438 partes de tricolorobenceno y 38,1 partes de cloruro de tionilo. Tras la adición de aproximadamente 0,1 partes de piridina se agita de nuevo una hora a esta temperatura con lo cual se produce una solución total bajo formación de cloruro del ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.
10. Tras la eliminación del cloruro de tionilo excedente mediante paso de aire seco, se deja afluir la solución de cloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y tricolorobenceno a 50° en 880 partes de tricolorobenceno, a las que se adicionaron 71,8
15. partes de 1-amino-5-benzoil-aminoantraquinona. Luego se calienta bajo agitación hasta ebullición en 1 hora y media y se mantiene a temperatura de ebullición durante un cuarto de hora, con lo cual el colorante precipita parcialmente. Tras el enfriado se escurre, se lava con tricolorobenceno y alcohol y se seca, se obtienen cristales amarillos en muy buen rendimiento, que dan soluciones pardo rojizas en ácido sulfúrico concentrado y tiñen algodón de tina verde aceituna oscuro en tonos amarillo dorado sólidos y muy puros; con el mismo colorante, se obtienen tonos amarillos sólidos en cloruro de polivinilo y barniz
20. al fuego.
- 25.

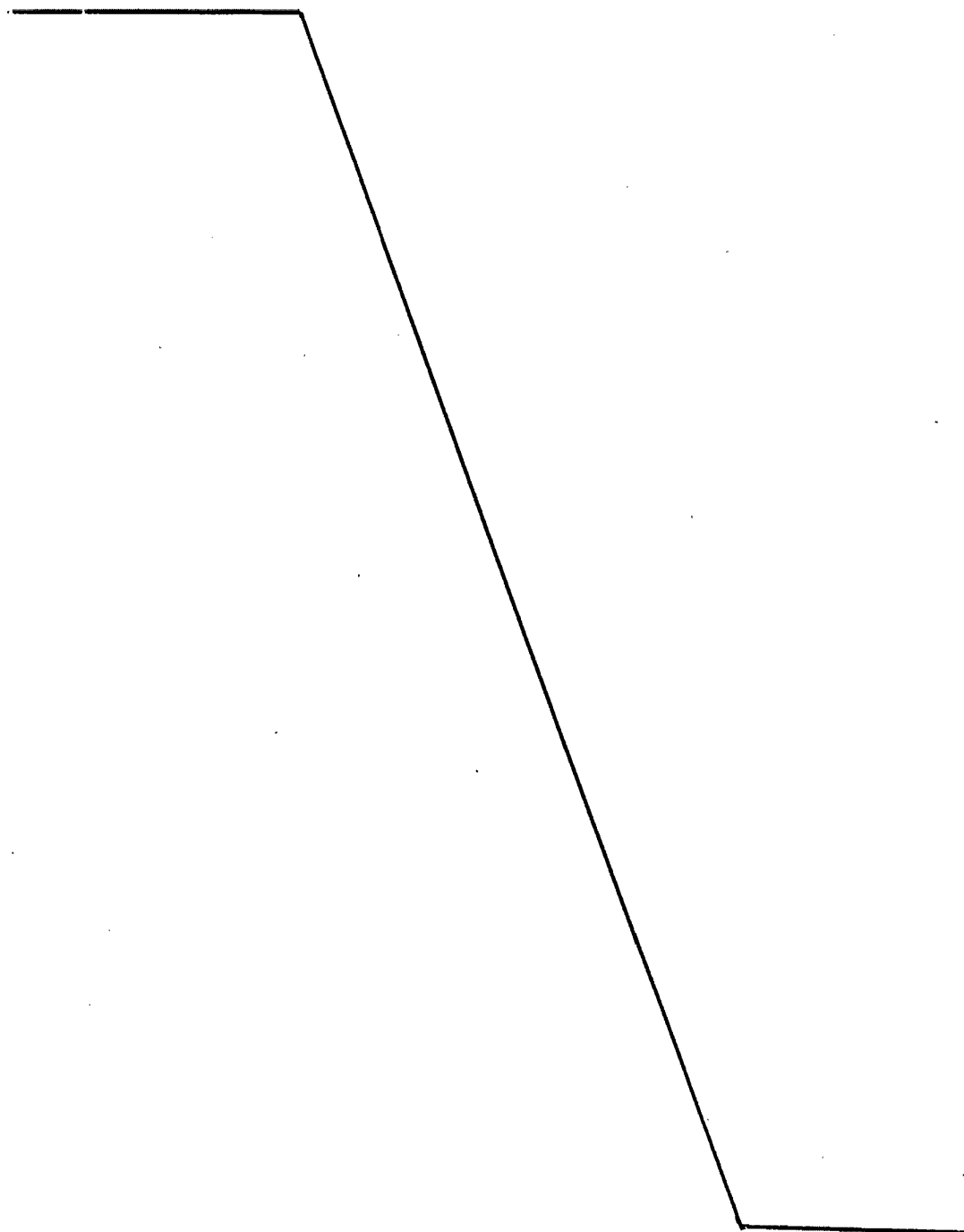
Según el procedimiento del ejemplo 1 ó 2, pueden prepararse otros colorantes mediante variación de los



278521

20

componentes amino, como muestra la tabla siguiente. La columna de la izquierda muestra la amina utilizada, en las columnas restantes se encuentran los matices de color.





2521

20

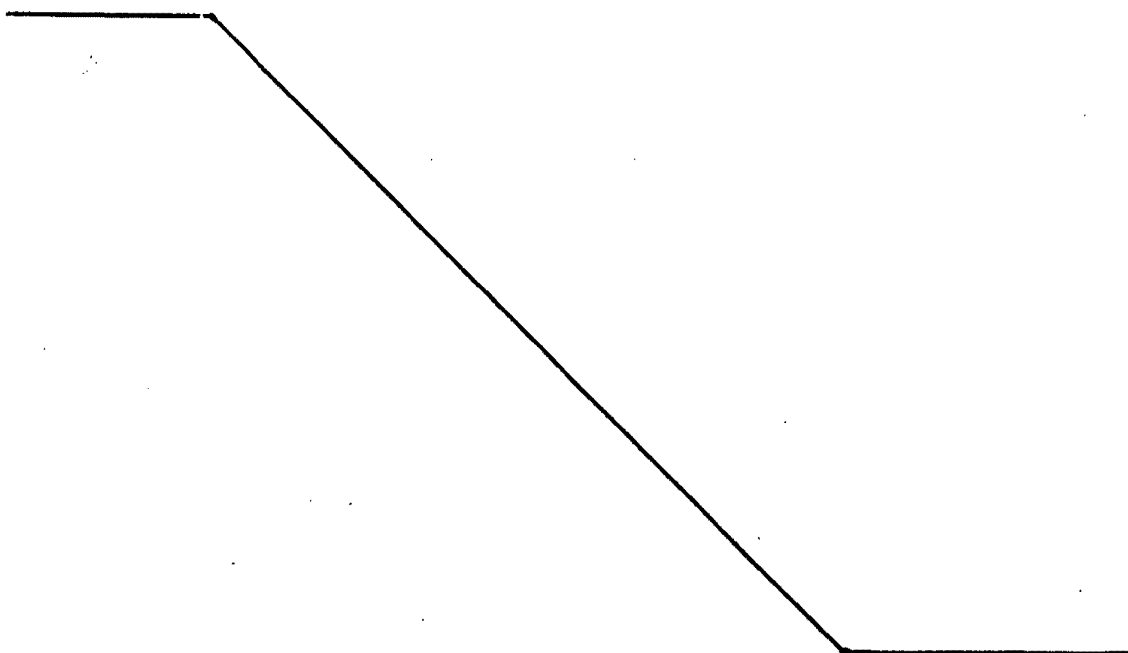
	Componentes amino	Coloración sobre algodón	Coloración en cloruro de polivinilo	Coloración en barniz al fuego
	1 4-aminoantraquinón-1,2, 2',1'-benzacrídona	verde azulado	gris azulado	gris azulado
5.	2 1-amino-4-benzoil-aminoantraquinona	castaño	violeta rojizo	violeta rojizo
	3 1-amino-4-metoxi* antraquinona	naranja	naranja	naranja
	4 1-amino-6(7)-cloro-antraquinona	amarillo verdoso	amarillo verdoso	amarillo verdoso
10.	5. 1-amino-4-fenil-aminoantraquinona		verde grisáceo	verde grisáceo
	6 1-amino-5-cloroantraquinona	amarillo verdoso	amarillo	amarillo
15.	7 aminodibenzantrona	gris verdoso	gris	gris azulado
	8 isobutiléster 1,4-diaminoantraquinon-2-carboxílico	azul marino		
20.	9 5-aminoisotiazolantrona	--	amarillo	amarillo oscuro
	10 1-amino-6-metil-sulfon-antraquinona	amarillo puro	--	--
	11 1-amino-7-metilmercaptoantraquinona	amarillo	--	--
25.	12 1-amino-6,7-dicloro-antraquinona	amarillo	--	--



20 J

278521

	Componentes amino	Coloración sobre algodón	Coloración en cloruro de polivinilo	Coloración en barniz al fuego
5.	13 4-amino-1,9-antrapiridina	amarillo verdoso	--	--
	14 5-amino-1,9-antrapiridina	amarillo oscuro	--	--
10.	15 1-amino-8-cloro-antraquinona	amarillo verdoso	--	--





20

EJEMPLO 3

278521

- 2,41 partes de ácido 3,4-diclorotiofen-2,5-dicarboxílico, se calientan agitando a 115° en una hora con 44 partes de triclorobenceno y 3,8 partes de cloruro de tionilo. Tras la adición de unas 0,05 partes de piridina, se agita a 115° durante una hora, con lo cual se produce una solución total bajo formación de cloruro del ácido 3,4-diclorotiofen-2,5-dicarboxílico. Después de la eliminación del cloruro de tionilo excedente se hace afluir la solución de cloruro de ácido 3,4-diclorotiofen-2,5-dicarboxílico en triclorobenceno a 50° en 73 partes de triclorobenceno, a las que se adicionaron 4,68 partes de 1-aminoantraquinona. Entonces bajo buena agitación se calienta en una hora y media hasta ebullición y se mantiene a temperatura de ebullición durante un cuarto de hora. Tras enfriado se escurre el colorante, se lava con triclorobenceno y alcohol y se seca. Se obtienen cristales amarillos que se disuelven con color rojo anaranjado en ácido sulfúrico concentrado y tiñen algodón en tina color burdeos en tonos amarillo verdoso.

Si se substituye la 1-aminoantraquinona mediante 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona, se obtiene un colorante que tiñe algodón de tina violeta en tonos amarillos puros.

- Si se sustituye el ácido 3,4-diclorotiofen-2,5-dicarboxílico, mediante ácido 3,4-difeniltiofen-2,5-dicarboxílico y se condensa con 1-aminoantraquinona o 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona, según el procedimiento del primer párrafo, se obtienen colorantes que tiñen algodón en tonos amarillo verdoso.



EJEMPLO 4

278521

20

- 4,3 partes de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, se calientan en una hora bajo agitación a 115° con 90 partes de nitrobenceno y 9,6 partes de cloruro de tionilo. Tras la adición de aproximadamente 0,1 partes de piridina se agita de nuevo una hora a esta temperatura, con lo cual se produce una solución bajo formación de cloruro del ácido tiofen-2,5-dicarboxílico. Tras la eliminación del cloruro de tionilo excedente se introduce la solución de cloruro del ácido tiofen-2,5-dicarboxílico en nitrobenceno a 50° en 456 partes de nitrobenceno, al que se adicionan 24,7 partes de aminodibenzantrona finamente pulverizada. Entonces se calienta bajo buena agitación hasta ebullición en una hora y media y se mantiene un cuarto de hora a temperatura de ebullición. El colorante, en gran parte, precipita en caliente y ^{se}escurre tras enfriado, se lava con nitrobenceno y alcohol y se seca. Forma un polvo oscuro, que se disuelve con color violeta en ácido sulfúrico concentrado, y tinte algodón de tina azul en tonos grises verdosos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Si en lugar de aminodibenzantrona se utiliza aminoisodibenzantrona, se obtiene un colorante, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color verde y tinte algodón de tina pardo rojiza en tonos azul marino.



EJEMPLO 5

278521

- 65 partes de cloruro de polivinilo estabilizado, 35 partes de ftalato de dioctilo y 0,2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1, se deslien conjuntamente y luego se laminan en vaivén sobre una calandria durante 7 minutos a 140°. Se obtiene una coloración amarilla resistente a la luz y migración.
- 5.

EJEMPLO 6

- Una parte del colorante obtenido según el ejemplo 1, se copulan a 45° en 100 partes de agua bajo adición de 4 partes en volumen de solución de hidróxido sódico al 30% con 2 partes de bisulfito sódico. Esta tina generatriz obtenida se cede a una solución de 4 partes en volumen de hidróxido sódico al 30% y 2 partes de bisulfito sódico en 2000 partes de agua. En el baño de color así obtenido se tiñen 100 partes de algodón durante 1 hora de 40 a 50°, bajo adición de 10 partes de cloruro sódico. Luego se escurre el algodón, se oxida en el aire, se enjuaga, se acila se enjuaga nuevamente y se enjabona hirviendo. Tiñe en tonos amarillo verdoso sólidos y muy puros.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 7

- 9,36 partes de 1-aminoantraquinona y 5,64 partes de cloruro del ácido cis-tetrahidrodiclorotiofendicarboxílico, se deslien con 160 partes de triclorobenceno. La temperatura se eleva a 180° en el curso de media hora, luego se agita durante dos horas entre 180 y 190°. Después del enfriado se escurre, se lava con tricloro-
- 25.



benceno y alcohol y se seca. Se obtienen en muy buen rendimiento cristales desde amarillo a amarillo oscuro, que se disuelven con color rojo anaranjado en ácido sulfúrico concentrado y tiñen algodón de tina violeta oscura en tonos muy sólidos amarillo verdosos. El colorante no contiene cloro y practicamente es idéntico al del ejemplo 1.

En lugar de dos horas entre 180 y 190°, también puede agitarse durante 4 horas a 120°.

10. Se alcanza el mismo colorante, si se utiliza en lugar del compuesto cis, cloruro del ácido trans-tetrahidrodiclorotiofendicarboxílico, ó una mezcla del compuesto cis y del compuesto trans.

E J E M P L O 8

15. 4,3 partes de ácido tiofen-3,4-dicarboxílico, se calientan en una hora bajo agitación a 115° con 112 partes de triclorobenceno y 9,6 partes de cloruro de tionilo. Tras la adición de aproximadamente 0,1 parte de piridina, se agita durante una hora a esta temperatura, con lo cual se produce una solución total bajo formación de cloruro del ácido tiofen-3,4-dicarboxílico. Tras la eliminación del cloruro de tionilo excedente mediante paso de aire seco, se introduce la solución de cloruro del ácido tiofen-3,4-dicarboxílico y
20. triclorobenceno a 50° en 450 partes de triclorobenceno, que contienen 11,7 partes de 1-aminoentraquina. Entonces se calienta hasta ebullición bajo agitación en una hora y media y se mantiene durante una hora y media a temperatura de ebullición. Tras enfriado se



20 JUN

273521

escurre, se lava con triclorobenceno, alcohol y agua caliente y se seca. Se obtienen cristales amarillos en muy buen rendimiento, que se disuelven con color naranja en ácido sulfúrico concentrado y tiñen algodón de tina roja en tonos amarillo verdosos muy sólidos. Con el colorante, que posee un contenido N de 4,87% (teórico 4,81%), se obtiene también una coloración amarilla sólida en cloruro de polivinilo y barniz al fuego.

5.

10.

EJEMPLO 9

a) 18 partes de 1-aminoantraquinona finamente pulverizada, se introducen a 30° en pequeñas porciones y bajo buena agitación en una mezcla de 33 partes de cloruro del ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, preparado de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y cloruro de tionilo, purificado mediante destilación al vacío, y 240 partes de nitrobenceno seco. La mezcla se mantiene entre 50 y 55°, mientras el compuesto amino es comprobable (aproximadamente dos horas).

15.

20.

Después del enfriado se filtran los cristales amarillos, se purifica del cloruro de ácido adherido mediante lavado con nitrobenceno y benceno secos y se seca en el desecador sobre ácido sulfúrico. Se obtiene en muy buen rendimiento el producto de condensación de un mol de cloruro del ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y un mol de 1-aminoantraquinona de la fórmula

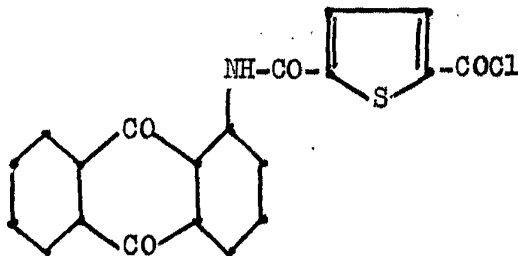
25.

20 J.



278521

5.



10.

b) A 2,55 partes de 1-amino-4-metoxiantraquino-
na y 144 partes de triclorobenceno se adicionan 3,95
partes del producto del párrafo 1 y se calienta hasta
ebullición bajo agitación en una hora y media. Después de
un cuarto de hora agitando a temperatura de ebullición
se deja enfriar, luego se seca, se lava con tricloro-
benceno, alcohol y agua caliente y se seca. Se obtie-
nen cristales rojo anaranjados que se disuelven con co-
lor rojo anaranjado en ácido sulfúrico concentrado y
tiñen algodón de tina rojo violeta en tonos naranja
fuertemente amarillentos. El colorante es asimismo
apropiado para teñir en tonos naranja cloruro de poli-
vinilo y barniz al fuego..

15.

20.

Si se reemplaza en el párrafo 2 la 1-amino-4-
metoxi-antraquinona utilizada mediante la dosis corres-
pondiente de 3-aminopirenas, se obtiene un colorante, que
puede utilizarse para teñir algodón, cloruro de polivinilo
y barniz al fuego.

25.

Si se condensa el producto del párrafo 1º con ani-
lina en triclorobenceno, se obtiene un polvo cristalino
amarillo limón, que tiñe cloruro de polivinilo y bar-
niz al fuego en tonos de color amarillo verdoso.

20 JUN



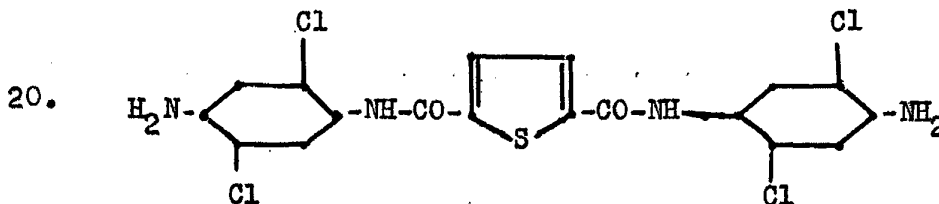
EJEMPLO 10

278521

- 8,6 partes de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y 23 partes de 1-aminoantraquinona, se diluyen con 420 partes de triclorobenceno. A esta mezcla se adicionan en una
5. media hora 28,4 partes de anhídrido fosfórico finamente dividido. Luego se calienta hasta ebullición en una hora bajo fuerte agitación y se mantiene durante un cuarto de hora a esta temperatura. Tras enfriado a 25°, se escurre, se lava con triclorobenceno, alcohol y agua caliente y
10. se seca. Para la depuración puede recristalizarse el colorante en nitrobenzono. Se obtienen cristales amarillos, que se disuelven con color rojo-anaranjado en ácido sulfúrico concentrado y tiñen algodón de tina violeta oscura en tonos amarillo verdosos sólidos. El colorante es practicamente
15. idéntico al del ejemplo 1, resultando asimismo del contenido de N de 4,55% (teórico 4,81%).

EJEMPLO 11

49,0 partes del compuesto de la fórmula



- se deslíen en 150 partes de ácido acético y 50 partes de ácido clorhídrico concentrado. La pasta consistente de diclorhidrato se enfría entre 0 y 2° y se añaden 100 partes de hielo.
- 25.

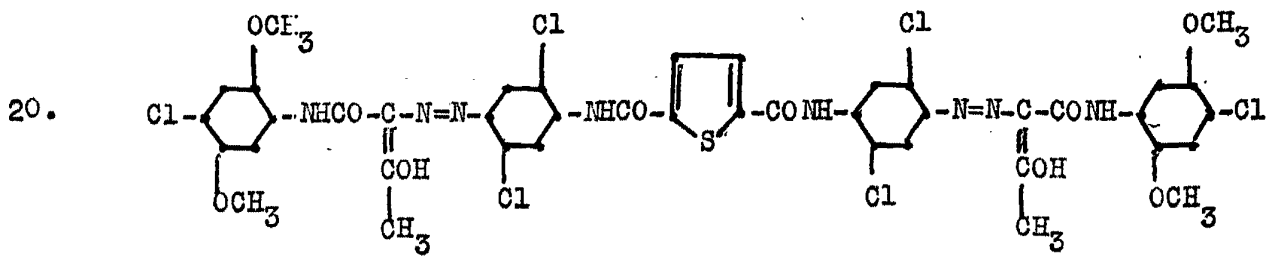
20 JUN 1951

Luego se deja afluir de 0 a 5° bajo agitación una solución de 13,8 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua, con lo cual se forma una solución diazoica amarillo clara.

- 5. 54,5 partes de 4-cloro-2,5-dimetoxi-1-acetoacetilaminobenceno se disuelven en 800 partes de agua a 40° con 25 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, la solución se filtra limpiamente y se coloca en un volumen de 1200 partes. Mediante instilación de ácido acético al 40% hasta un pH de 6, se precipita el arilido acetoacético en fina suspensión.

Después se deja afluir bajo buena agitación entre 30 y 35° la solución diazoica. La copulación se efectúa muy rápidamente. Después de finalizar la afluencia se agita todavía

- 15. 2 horas entre 30 y 35°, luego se calienta de 65 a 70° y se filtra. El colorante formado se lava con agua caliente exenta de sal y se seca. Se obtienen así unas 70 partes del colorante de la fórmula



en forma de un polvo amarillo flojo, que da en materias sintéticas, como cloruro de polivinilo, coloraciones amarillas limpias con resistencia característica a la migración.

- 25.

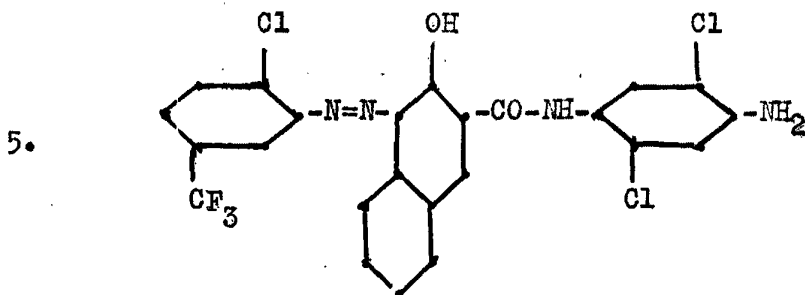
20



E J E M P L O 12

079521

5,54 partes del colorante aminoazoico de la fórmula

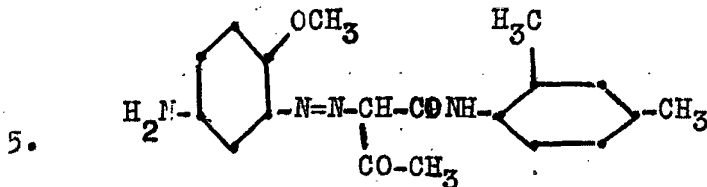


10. se disuelven en 200 partes de o-diclorobenceno y se adiciona bajo agitación 1,02 partes de cloruro de ácido tiofendicarboxílico. Bajo fuerte desdoblamiento de ácido clorhídrico se forma un producto de condensación insoluble. Se agita 6 horas entre 140 y 145°, luego se deja enfriar a 100° y se neutraliza el ácido clorhídrico excedente mediante adición de 2 partes de amoníaco concentrado. Después se filtra, se lava con diclorobenceno caliente, se extrae lo filtrado hasta incoloro, seguidamente se lava con metanol frio y finalmente con agua. Después de secado, se obtienen unas 6 partes de un polvo pardo anaranjado, que tinte materias sintéticas, como cloruro de polivinilo en tonos naranja parduzcos fuertes con muy buena resistencia a la migración.
- 15.
- 20.



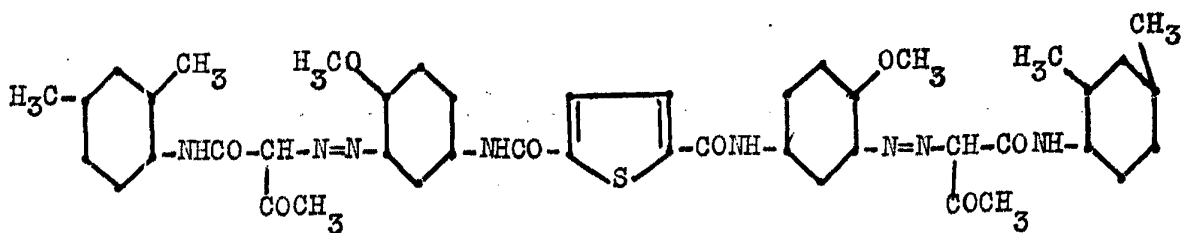
E J E M P L O 13

5,66 partes de un compuesto azoico de la fórmula



10. se disuelven bajo calentamiento, en 104 partes de o-diclorobenceno y 1,6 partes de piridina. La solución obtenida, se instila cuidadosamente bajo agitación en una solución de 1,67 partes de cloruro del ácido tiofen-2,5-dicarboxílico en 156 partes de o-diclorobenceno que se calentó a 110°. Ato seguido precipita un pigmento amarillo. La solución de reacción, se calienta a 145° y se mantiene a esta temperatura durante la noche. Luego se deja enfriar a 90°.
15. se filtra y se lava sucesivamente con 520 partes de o-diclorobenceno a 100°, 160 partes de metanol y 200 partes de agua caliente.

20. Después de secar en vacío, se obtienen 5,8 partes (86,5% del teórico) de un pigmento amarillo, que corresponde a la fórmula





270521 20 JUN

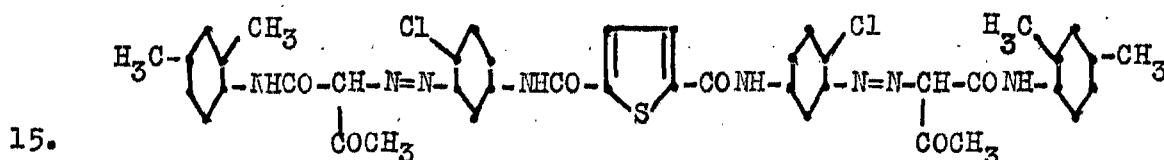
y que dé en cloruro de polivinilo, coloraciones resistentes a la migración.

El compuesto aminoazoico utilizado como material de partida, se obtuvo mediante reducción del compuesto 5. nitroazoico correspondiente con bisulfuro sódico en dimetilformamida.

En forma análoga se preparan los compuestos de las fórmulas



y



estos dan coloraciones amarillas resistentes a la migración en cloruro de polivinilo.

REIVINDICACIONES

27852.1

20 JUN



Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms. 7270/61 del 21.6.61 y 5555/62 del 9 de Mayo de 1962, existiendo en ellas unidad de invención.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes orgánicos, caracterizado, porque se calientan derivados de ácidos tiofenxarboxílicos o de ácidos tetrahidrodiclorotiofendicarboxílicos capaces de reaccionar, en una proporción molar de 1:2, con aminas aromáticas, en las que el átomo de nitrógeno del grupo amino se enlaza directamente con un átomo de carbono aromático, para lo cual la condensación se realiza de tal modo que está presente en la molécula del producto de condensación por lo menos un radical amino que contiene un cromóforo.
- 10.
15. 2. Procedimiento, de conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se calientan derivados de ácidos tiofencarboxílicos o de ácidos tetrahidrodiclorotiofendicarboxílicos capaces de reaccionar, en una proporción molar de 1:2, con una sola amina aromática, en la que el átomo de nitrógeno del grupo amino se enlaza directamente con un átomo de carbono aromático, y que posee un radical que contiene cromóforo.
- 20.
25. 3. Procedimiento, en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utilizan aminas aromáticas, que llevan un sustituo-



20 J

270521

yente en posición orto al grupo amino, que forma un anillo heterocíclico con la agrupación carbónamida.

4. Procedimiento, en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como derivado de un ácido tiofendicarboxílico o de un ácido tetrahidrodiclorotiofendicarboxílico capaz de reaccionar, se utiliza su dihalogenuro.
5. Procedimiento, en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como derivado de un ácido tiofendicarboxílico o de un ácido tetrahidrodiclorotiofendicarboxílico capaz de reaccionar, se utiliza su dicloruro.
6. Procedimiento, en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado, porque como amina que posee un radical de contenido cromóforo, se utiliza una amina tinable.
7. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza una aminoantraquinona como amina tinable.
8. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza una aminoantraquinona con a lo sumo tres anillos condensados uno junto a otro.
9. Procedimiento, en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que una variante de realización se caracteriza porque se efectúa el cierre del anillo heterocíclico en los compuestos obtenidos según la



278521

reivindicación 3.

10. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado, porque la reacción se realiza en un disolvente orgánico inerte, exento de agua, eventualmente bajo la acción de una materia que fija ácido.

11. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes orgánicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 30 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Junio de 1962

CIBA, S.A.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P.P.

