



PATENTE DE INVENCION

Le A 11.068-Sp.

31.068

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES
DE LA SERIE DE PERILENO"

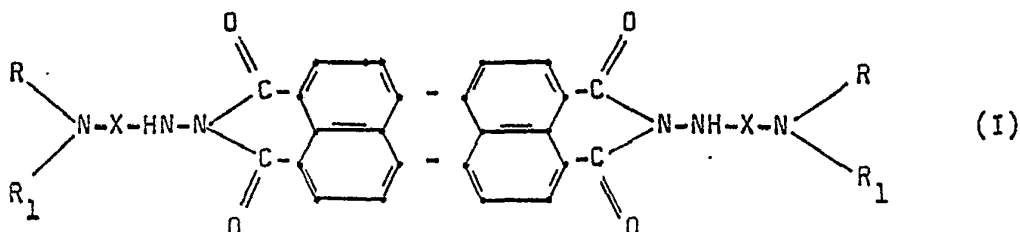
- - - - -

Solicitante:

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,
ALEMANIA.

- - - - -

Constituye el objeto de la presente in-
vención un procedimiento para preparar colorantes
de la serie de perileno, de fórmula general:



en la que R y R₁ representan miembros del grupo consistente en hidrógeno, grupos alquilo, cicloalquilo, aralquilo y arilo, grupos alquilo cicloalquilo, aralquilo y arilo sustituidos, X representa un miembro del grupo consistente en >C=O, >C=NH y >C=S y el resto perileno puede estar sustituido ulteriormente.

10. Los restos R y R₁ pueden tener un significado igual o diferente.

15. Como sustituyentes en el resto perileno entran en consideración, por ejemplo: átomos de halógeno, tales como cloro y bromo, grupos alcoxi, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, grupos metoxi, etoxi o butoxi, así como

20. grupos nitro o grupos hidroxilo.

Como grupos alquilo sean mencionados particularmente aquellos con 1 a 12 átomos de carbono que, en caso dado, puede tener sustituyentes ulteriores, tales como los grupos alcoxi, alcoxycarbonilo, carbo-namido o sulfonamido. Grupos alquilo de esta índole son por ejemplo, los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, metoxietilo, etoxietilo, metoxycarboniletilo o etoxycarboniletilo.

25. Como grupos cicloalquilo sean citados particularmente los grupos ciclohexilo y ciclopentilo.

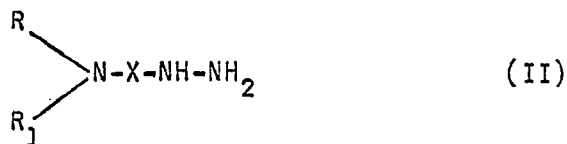
30.



- Como grupos aralquilo sean mencionados particularmente los grupos bencilo, así como los grupos bencilo que en el grupo CH_2 están sustituidos por grupos alquilo, pudiendo los radicales fenilo tener eventualmente sustituyentes ulteriores, tales como halógeno, por ejemplo, fluor, cloro o bromo, grupos nitro, grupos alcoxi, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono, grupos carbonamido o grupos sulfonamido, grupos alcoxycarbonilo, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono, así como grupos alquilo, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono.
- 5.
- 10.

- Como grupos arilo sean citados particularmente los grupos fenilo y naftilo, pudiendo estos radicales tener sustituyentes tales como halógeno, por ejemplo, fluor, cloro o bromo, grupos nitro, grupos alquilo, grupos alcoxi, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono, grupos alcoxycarbonilo, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono, grupos carbonamido o grupos sulfonamido.
- 15.
- 20.

- La preparación de los nuevos colorantes de la fórmula (I) procede por reacción de ácidos perilen-3,4,9,10-tetracarboxílicos eventualmente sustituidos o sus derivados de ácidos con compuestos de la fórmula
- 25.





o sus sales, en cuya fórmula R, R₁ y X tienen los significados arriba indicados, en la relación molar de aproximadamente 1 : 2.

- Bajo derivados de ácido se entienden particularmente anhídridos de ácidos, cloruros de ácidos y ésteres. Naturalmente pueden emplearse en esto también tales derivados de perileno que al mismo tiempo contienen grupos de ácido carboxílico y derivados funcionales de grupos de ácido carboxílico, por ejemplo grupos de anhídridos, grupos de ésteres y grupos de cloruros de ácidos.
- 5.
- 10.

- Compuestos de perileno apropiados para la preparación de los colorantes de la fórmula (I) son por ejemplo, ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y dianhídrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, así como ácido dicloro-perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácido tetracloro-perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido dicloro-perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido tetracloro-perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido dimetoxi-perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y ácido dimetoxi-perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico.
- 15.
- 20.

- Compuestos apropiados de la fórmula general (II) son: semicarbácida, aminoguanidina, tiosemicarbácida y sus productos de sustitución, por ejemplo, 4-metilsemicarbácida, 4-etilsemicarbácida, 4-butilsemicarbácida, 4-fenilsemicarbácida, 4-(4'-clorofenil)-semicarbácida, 4-(3'-bromofenil)-semicarbácida, 4-(4'-carbonamidofenil)-semicarbácida,
- 25.
- 30.



- 4-(4'-nitrofenil)-semicarbacida, 4-bencilsemicarbacida, 4-ciclohexil-semicarbacida, 4-ciclopentilsemicarbacida, 4,4-dimetilsemicarbacida, 4,4-metil-etil-semicarbacida, 4,4-metil-fenil-semicarbacida, 4,4-metil-bencil-semicarbacida, 4-metil-tiosemicarbacida, 4-etil-tiosemicarbacida, 4-butil-tiosemicarbacida, 4-fenil-tiosemicarbacida, 4-(4'-clorofenil)-tiosemicarbacida, 4-(3'-bromofenil)-tiosemicarbacida, 4-(4'-carbonamidofenil)-tiosemicarbacida, 4-(4'-nitrofenil)-tiosemicarbacida, 4-bencil-tiosemicarbacida, 4-ciclohexil-tiosemicarbacida, 4-ciclopentil-tiosemicarbacida, 4,4-dimetil-tiosemicarbacida, 4,4-metil-etil-tiosemicarbacida, 4,4-metil-fenil-tiosemicarbacida, 4,4-metil-bencil-tiosemicarbacida, N-amino-N'-metil-guanidina, N-amino-N'-etil-guanidina, N-amino-N'-butil-guanidina, N-amino-N'-fenil-guanidina, N-amino-N'-(4-clorofenil)-guanidina, N-amino-N'-(3-bromofenil)-guanidina, N-amino-N'-(4-carbonamidofenil)-guanidina, N-amino-N'-(4-nitrofenil)-guanidina, N-amino-N'-bencil-guanidina, N-amino-N'-ciclohexil-guanidina, N-amino-N'-ciclopentil-guanidina, N-amino-N',N"-dimetil-guanidina, N-amino-N'-metil-N"-etil-guanidina, N-amino-N'-metil-N"-fenil-guanidina, N-amino-N',N"-difenil-guanidina, N-amino-N'-metil-N"-bencil-guanidina, o bién sus sales.

Para la preparación de los colorantes según la invención, de fórmula (I), naturalmente pueden aplicarse también mezclas de los compuestos de la fórmula (II) y mezclas de ácidos perilen-3,4,9,



10-tetracarboxílicos eventualmente sustituidos, o bien sus derivados de ácidos.

- La reacción procede a la presión normal o a una presión elevada por calentamiento de los materiales de partida a temperaturas de 100 a 300°C, preferiblemente de 150 a 240°C, eventualmente en presencia de disolventes y/o diluyentes, tales como hidrocarburos clorados, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno; clorotoluenos, cloro-naftalenos, o bases heterocíclicas de elevado punto de ebullición, tales como quinolina o piridina. En esto, comprobó ser ventajosa la adición de agentes ácidos de condensación, tales como sales de cinc o cadmio, por ejemplo, cloruro de cinc o acetato de cinc o las correspondientes sales de cadmio, así como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido polifosfórico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los nuevos colorantes rojos hasta violetas constituyen valiosos colorantes de pigmento, Se los obtienen en el procedimiento arriba descrito con elevado rendimiento y en forma cristalina. Se distinguen por una buena resistencia al calor, a disolventes y a la luz y por una buena resistencia a la migración y al barnizado y, por ello, eventualmente después de su transformación en una forma finamente distribuida, se prestan bien para teñir lacas, materiales sintéticos, así como para la producción de tintas de imprenta y pastas de pigmentos, por ejemplo, también para teñir fibras sintéticas de hilar.
- 20.
- 25.

30. Las partes indicadas en los siguientes e-



jemplos, son partes en peso.

EJEMPLO 1

10 partes de dianhidrido de ácido perilen-
-3,4,9,10-tetracarboxílico y 6,3 partes de hidroclo-
5. ruro de semicarbácida son agitadas en 60 partes de
quinolina durante 4 horas a 170°C. Después del en-
friamiento, se recoge por succión, se extrae el resi-
duo de la filtración por cocción con etanol, se re-
coge por succión en caliente y se seca. Se obtienen
10. 12 partes de un colorante rojo tirante a violeta.

Una mezcla de 65 partes de cloruro de po-
livinilo, 35 partes de ftalato de diisobutilo, 2 par-
tes de mercaptida de dibutilestano, 0,5 partes de
dióxido de titanio y 0,5 partes del pigmento que a-
15. caba de describirse y que por trituración fué redu-
cido a un polvo finamente dividido, es teñida sobre
una laminadora mezcladora a 165°C. Se obtiene una
masa teñida de color rojo azulado, adaptada para la
producción de hojas y cuerpos moldeados. El teñido
20. se distingue por una elevada resistencia a la luz y
a la migración.

EJEMPLO 2

10 partes de dianhidrido de ácido perilen-
tetracarboxílico y 77 partes de carbonato de amino-
25. -guanidina e hidrógeno son agitadas en 100 partes
de triclorobenceno durante 4 horas a 190°C. Después
del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae
el residuo de la filtración por cocción con etanol,
se recoge por succión en caliente y se seca. Se ob-
30. tiene con buen rendimiento un colorante violeta que,



incorporado en lacas orgánicas, muestra una muy buena resistencia al barnizado a 130°C y a 170°C y una muy buena resistencia a la luz.

EJEMPLO 3

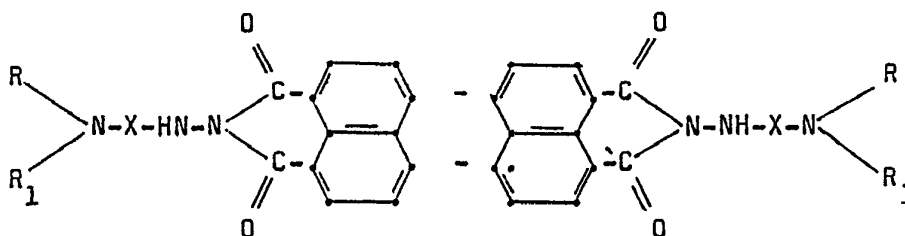
5. 10 partes de dianhidrido de ácido perileno-tetracarboxílico y 5,1 partes de tiosemicarbacida son agitadas en 50 partes de quinolina durante 2 horas. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con etanol, se recoge por succión en caliente y se seca. Se obtiene con buen rendimiento un colorante rojo tirando a violeta.

N O T A

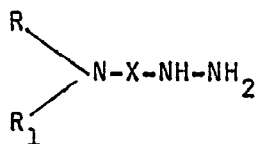
15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
20. corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fechas y números siguientes, 31 de agosto de 1967, nº F 53.377 IVc/22e; 10 de octubre de 1967, nº F 53.722 IVc/22e; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios
25. Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES DE LA SERIE DE PERILENO"; caracterizándose por
30. lo siguiente:



1ª.- Procedimiento para la producción de colorantes de la serie de perileno, de fórmula general:



en la que R y R₁ representan hidrógeno, grupos alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo eventualmente sustituidos, X representa un grupo >C=O, >C=NH ó >C=S y el resto perileno puede estar ulteriormente sustituido, caracterizado porque ácidos perileno-3,4,9,10-tetracarboxílicos, eventualmente sustituidos en el resto perileno, o sus derivados de ácido, se hacen reaccionar con compuestos de fórmula general:



25. o sus sales, en la que R, R₁ y X tienen los significados arriba indicados, en una relación molar de 1 : 2, aproximadamente.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas de 100 a 300°C, aproximadamente



ta.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de disolventes o diluyentes.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de disolventes y/o diluyentes, así como de agentes ácidos de condensación.

10. 5ª.- Procedimiento para la producción de colorantes de la serie de perileno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

31 AGO. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ MERO Y MODET
S. B. Financ. R. Hernández Rula