



PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 11 070 Sp.

Memoria Descriptiva

357750

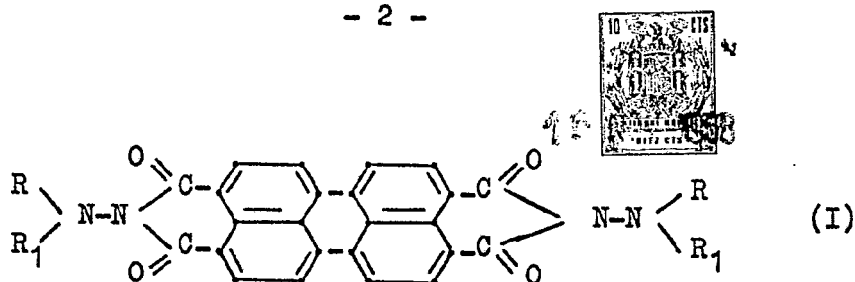
sobre:

"Procedimiento para la preparación de colorantes de la serie de perileno"

Solicitante

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

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



en la que R representa hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo eventualmente sustituido y R₁ un grupo alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo eventualmente sustituido o un grupo alcóxicarbonilo o un resto heterocíclico, y el resto perileno puede tener sustituyentes ulteriores.

5.

Colorantes preferidos son tales de fórmula general (I), en la que R representa hidrógeno y R₁ tiene el significado indicado.

10.

Como grupos alquilo sean mencionados particularmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono que pueden tener eventualmente sustituyentes ulteriores, tales como grupos hidroxilo, alcoxi, alcóxicarbonilo, carbonamido o sulfonamido. Grupos alquilo de la citada índole, son, por ejemplo grupos metilo, etilo, propilo, butilo, metoxietilo, etoxietilo, metoxicarboniletilo o etoxicarboniletilo.

15.

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

20.

Como grupos aralquilo sean mencionados particularmente grupos bencilo, así como los grupos bencilo sustituidos en el grupo CH₂ por grupos alquilo, pudiendo los radicales fenilo contener eventualmente sustituyentes ulteriores, tales como halógeno, por ejemplo fluor, cloro o bromo, grupos nitro, grupos hidroxilo, grupos alcoxi, particularmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono, grupos

25.



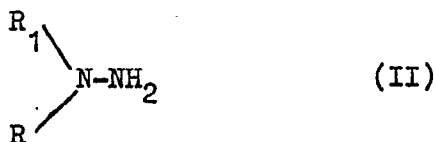
carbonamido o sulfonamido, grupos alcoxicarbonilo, particularmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono, así como grupos alquilo, particularmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono.

5. Como grupos arilo sean citados particularmente grupos fenilo y naftilo, así como restos de la serie de antraquinona, pudiendo estos restos tener sustituyentes, tales como halógeno, por ejemplo fluor, cloro o bromo, grupos nitró, grupos hidroxí, grupos alcoxi, particularmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono, grupos alcoxicarbonilo, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono, grupos carbonamido o grupos sulfonamido.

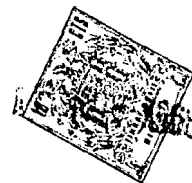
10. Como restos heterocíclicos sean mencionados particularmente aquellos de las series de tiazol, benzimidazol, benzoxazol, benzotiazol, sulfolano, triazol, pirídina, quinolina, así como de la serie de ftalimida.

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

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



en la que R y R₁ tienen los significados arriba indicados,



en una relación molar de 1:2 aproximadamente.

Bajo derivados de ácidos se entienden particularmente anhídridos de ácidos, cloruros de ácidos y ésteres de ácidos. En esto, pueden emplearse naturalmente también tales derivados de perileno que contienen al mismo tiempo grupos de ácido carboxílicos y derivados funcionales de grupos de ácido carboxílico, por ejemplo grupos de anhídridos, grupos de ésteres o grupos de cloruros de ácidos.

- 5.
- 10.
- 15.
- Compuestos de perileno apropiados para la producción de colorantes de fórmula (I) son, por ejemplo ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácido dicloroperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácido tetracloro-perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido dicloro-perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, dianhídrido tetracloro-perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácido dimetoxi-perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y dianhídrido de ácido dimetoxi-perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico.

- 20.
- 25.
- 30.
- Compuestos apropiados de fórmula (II) son los siguientes:
- β -cianoetilhidracina, β -hidroxietilhidracina, éster etílico de ácido hidracinocarboxílico, 1,1-dimetilhidracina, 2-cloro-fenilhidracina, 3-cloro-fenilhidracina, 4-cloro-fenilhidracina, 2,4-dicloro-fenilhidracina, 2,5-dicloro-fenilhidracina, 2,6-dicloro-fenilhidracina, 2-nitrofenilhidracina, 3-nitro-fenilhidracina, 2,4-dinitro-fenilhidracina, 2-cloro-4-nitrofenilhidracina, 4-cloro-3-nitro-fenilhidracina, o-tolilhidracina, m-tolilhidracina, p-tolilhidracina, 2-metoxi-fenilhidracina, 3-metoxi-fenilhidracina, 4-metoxi-fenilhidracina, 2-metoxi-5-metil-fenilhidracina, amida de



- ácido 4-hidracino-benzóico, amida de ácido 3-hidracino-benen
cenosulfónico, amida de ácido 4-hidracino-bencenosulfónico,
1-hidracino-antraquinona, 2-hidracino-tiazol, 4-metil-2-hi-
dracino-tiazol, 4-fenil-2-hidracino-tiazol, 4,5-dimetil-2-
5. hidracino-tiazol, 2-hidracino-benzimidazol, 2-hidracino-5-
sulfonamido-benzimidazol, 2-hidracino-benzoxazol, 2-hidra-
cinobenzotiazol, 6-carbonamido-2-hidracino-benzotiazol,
6-etoxi-2-hidracino-benzotiazol, 3-hidracino-sulfolan, 3-hi-
dracino-1,2,4-triazol, 2-hidracinopiridina, 2-hidracino-qui-
10. nolina, 2-hidracino-4-metil-quinolina, 2-hidracino-pirimidi-
na, 2-hidracino-quinoxalina, 4-hidracino-ftalimida, N-metil-
ilida de ácido 4-hidracino-ftálico.

- La reacción de los componentes I y II se lleva a ca-
bo a la presión normal o a una presión elevada por calenta-
15. miento de los materiales de partida a temperaturas de 100 -
300°C, preferiblemente a 150 - 240°C, eventualmente en pre-
sencia de disolventes y/o diluyentes, tales como hidrocarbu-
ros clorados, por ejemplo clorobenceno, diclorobenceno, tri-
clorobenceno, clorotolueno, cloronaftalenos y bases hetero-
20. cíclicas de elevado punto de ebullición, tales como quinoli-
na o piridina. Ha comprobado ser ventajosa una adición de
agentes ácidos de condensación, tales como sales de cinc y
de cadmio, por ejemplo cloruro de cinc o acetato de cinc y
las correspondientes sales de cadmio, así como ácido clor-
25. hídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido polifos-
fórico.

- Los nuevos colorantes rojos hasta violeta obtenibles
por el procedimiento según la invención, constituyen valio-
sos colorantes de pigmentos y en el procedimiento arriba
30. descrito se forman con rendimiento elevado, en la mayoría



- de los casos, en forma cristalina. Se distinguen por una buena resistencia al calor, a la luz, a disolventes, a la migración y al barnizado, por una elevada intensidad de color, por una claridad y un brillo de los matices y, por ello, eventualmente después de la transformación en un estado de polvo finamente dividido, se prestan bien para teñir lacas y materiales sintéticos, así como para la producción de tintas de imprenta y de pastas de pigmentos. Por ejemplo son apropiados también fibras sintéticas de hilar.
- 5.
10. Las partes indicadas en los siguientes ejemplos, son partes en peso.
- Ejemplo 1.
15. 10 partes de dianhídrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico con 11,4 partes de hidrocloreuro de fenilhidracino-4-sulfonamida son agitadas en 60 partes de quingolina durante 4 horas a 200°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de filtración por cocción con agua, se recoge por succión en caliente, se lava con etanol y se seca. Se obtiene un colorante rojo vivo.
20. 10 partes del colorante así obtenido, reducido por trituración en un molino de bolas con 120 partes de cloruro de sodio y por eliminación del componente de sal común mediante lavado a un polvo finamente dividido, son mezcladas por trituración con un barniz al fuego preparado de 25 partes de resina alquídica de aceite de coco (40 % de aceite de coco), 10 partes de resina de melamina, 5 partes de tolueno y 7 partes de glicolmonometiléter en una trituradora automática de Hoover-Müller. Se aplica la mezcla a la superficie de base a barnizar, se endurece el barniz al fuego a una temperatura de 130°C y se obtienen barnizados ro-
- 25.
- 30.



1968

jos brillantes de muy buena resistencia a la luz, al barnizado y a la intemperie.

Ejemplo 2.

5. 10 partes de dianhídrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 8,6 partes de 2-nitro-fenilhidracina son agitadas en 50 partes de quinolina durante 4 horas a 180°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 obtiene un colorante rojo.

10.

Una mezcla de 65 partes de cloruro de polivinilo, 35 partes de ftalato de diisooctilo, 2 partes de mercaptida de dibutilestaño, 0,5 partes de dióxido de titanio y 0,5 partes del colorante arriba descrito que fué reducido por trituración con cloruro de sodio a un polvo finamente dividido, es teñida en un laminador mezclador a 165°C. Se obtiene una masa teñida de rojo que puede servir para la producción de hojas o cuerpos moldeados. Los tejidos se distinguen por una elevada resistencia a la luz y a la migración.

15.

20.

Ejemplo 3.

25. 10 partes de dianhídrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 8,3 partes de 2-hidracino-benzimidazol son agitadas en 50 partes de quinolina durante 4 horas a 160°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 obtiene un colorante seco que, incorporado en materiales sintéticos, dá tejidos de elevada resistencia a la migración y a la luz.

30.



Ejemplo 4.

5. 10 partes de dianhídrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 9,2 partes de 2-hidracino-benzotiazol son agitadas en 50 partes de quinoxalina durante 4 horas a 200^o 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 obtiene un colorante rojo que imparte a lacas teñidas una muy buena resistencia al barnizado y a la luz.

10.

Ejemplo 5.

15. 10 partes de dianhídrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 9 partes de 2-hidracino son agitadas en 50 partes de quinolina durante 4 horas a 220^o 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 obtiene un colorante rojo con buenas propiedades de resistencia.

Ejemplo 6.

20. 10 partes de dianhídrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 8,3 partes de 3-hidracino-sulfolano son agitadas en 50 partes de quinolina durante 4 horas a 180^o 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 obtiene un colorante rojo de buenas propiedades de resistencia.

25.

Ejemplo 7.

30. 10 partes de dianhídrido de perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 4,3 partes de 2-hidracinoetanol son agitadas en 50 partes de quinolina durante 4 horas a 200^o C. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el re-



síduo de la filtración por cocción con etanol, se recoge por succión en caliente y se seca. Se obtiene con buen rendimiento un colorante rojo tirante a violeta de buenas propiedades de resistencia.

5.

Ejemplo 8.

10 partes de dianhídrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 5,8 partes de éster etílico de ácido hidracinocarboxílico son agitadas en 50 partes de quinolina durante 5 horas a 180°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 obtiene con buen rendimiento un colorante rojo tirante a violeta de buenas propiedades de resistencia.

15. Si, en lugar del éster etílico de ácido hidracinocarboxílico, se aplican las hidracinas mencionadas a continuación, a las temperaturas de reacción de 160 a 200°C y con tiempos de reacción de 3 a 4 horas, se obtienen también colorantes de pigmento rojos de buenas propiedades de resistencia. Los números entre paréntesis indican las partes en peso de los derivados de hidracina que se hacen reaccionar con 10 partes en peso de anhídrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico.

20. 2-cloro-fenilhidracina (8), 3-cloro-fenilhidracina (8), 4-cloro-fenilhidracina (8), 2,4-dicloro-fenilhidracina (10), 25. 2,5-dicloro-fenilhidracina (10), 2,6-dicloro-fenilhidracina (10), 2,4-dinitro-fenilhidracina (11,1), o-tolilhidracina (6,9), m-tolilhidracina (6,9), p-tolilhidracina (6,9), 4-metoxi-fenilhidracina (7,8), amida de ácido 3-hidracinobencenosulfónico (11,4), amida de ácido 4-hidracinobenzóico 30. co (8,4), 1-hidracino-antraquinona (13,2), 2-hidracino-



-benzimidazol (8,3), 2-hidracino-benzoxazol (8,3), 2-hidracino-benzotiazol (9,3), 2-hidracino-piridina (6,1), 2-hidracino-4-metil-quinolina (8,4).

Ejemplo 9.

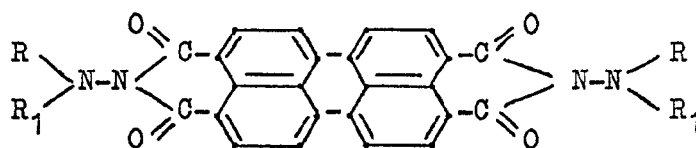
5. 10 partes de dianhídrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 6,1 partes de 2-hidracino-pirimidina son agitadas en 75 partes en peso de triclorobenceno durante 4 horas a 210°C. Después del enfriamiento se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con etanol, se recoge por succión en caliente y se seca.
10. Se obtiene un colorante rojo de excelente resistencia a la luz y de muy buena resistencia al barnizado y a la migración.

- N O T A -

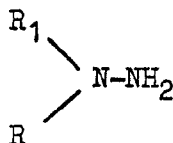
15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace
20. constar que el invento corresponde a unas Solicitudes de Patente, presentadas en Alemania, bajo los números y fechas siguientes: 31 de agosto de 1.967, nº F 53 380 IVc/22e y el 10 de octubre de 1.967, nº F 53 723 IVc/22e; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
25. esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE LA SERIE DE PERILENO"; caracterizándose por lo siguiente:
30. 1ª.- "Procedimiento para la preparación de coloran-



tes de la serie de perileno", de fórmula general:



5. en la que R representa hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo eventualmente sustituido y R₁ un grupo alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo eventualmente sustituido o un grupo alcoxycarbonilo o un resto heterocíclico, y el resto perileno puede estar ulteriormente sustituido, caracterizado porque ácidos perilen-3,4, 9,10-tetracarboxílicos, eventualmente sustituidos en el resto perileno, o sus derivados de ácido, se hacen reaccionar con compuestos de fórmula general:



10. o sus sales, en la que R y R₁ se definen como anteriormente, en una relación molar de 1:2 aproximadamente.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas de 100 a 300°C aproximadamente.
- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de disolventes y/o diluyentes.
20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia



de disolventes y/o diluyentes, así como de agentes ácidos de condensación.

5ª.- "Procedimiento para la preparación de colorantes de la serie de perileno", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEVEDO Y MOSES
e. n. Firmado J. Gómez Acevedo