

35311

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 069 Sp.



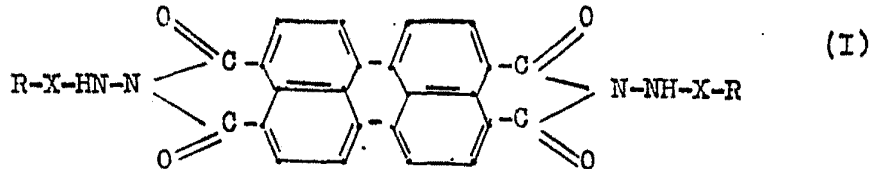
Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE LA SERIE
DE PERILENO".-

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Constituye el objeto de la presente invención un
procedimiento para preparar colorantes de la serie de pe-
rileno, de fórmula general:



en la que X representa un grupo >CO ó >SO_2 y R significa un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o heterocíclico eventualmente sustituido y el resto perileno puede tener sustituyentes ulteriores.

5. En esta fórmula, tanto X como R pueden representar restos iguales o distintos.

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

15. Los restos R alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o heterocíclico pueden contener sustituyentes ulteriores, por ejemplo: halógenos, tales como fluor, cloro o bromo, grupos nitro, grupos hidroxí, grupos alcoxi, particularmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, grupos metoxi, etoxi o butoxi, grupos alquilmerscapto, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo grupos metilmerscapto, etilmerscapto o butilmerscapto, grupos arilmerscapto, par-

20.



- ticularmente grupos fenilmercapto que eventualmente pueden presentar sustituyentes ulteriores en el núcleo fenílico, grupos aciloxi, particularmente tales en que el radical acilo tiene 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo,
5. grupos acetoxi o propioniloxi, grupos alquilcarbonilamino, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, grupos acetilamino, propionilamino o butirilamino, grupos arilcarbonilamino, por ejemplo, grupos benzoilamino, grupos alquilsulfonilamino, por ejemplo grupos metilsulfonilamino o butilsulfonilamino, grupos arilsulfonilamino, particularmente grupos fenilsulfonilamino, por ejemplo, grupos benzenosulfonilamino o toluenosulfonilamino, grupos carbonamido o grupos sulfonamido, pudiendo estos últimos dos contener grupos alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo.
- 10.
15. Como grupos alquilo sean citados particularmente aquellos con 1 a 20 átomos de carbono, que eventualmente pueden presentar todavía sustituyentes, tales como los grupos hidroxí, alquilcarbonilamino, arilcarbonilamino, aralquilcarbonilamino, grupos alquilsulfonilamino, grupos aralquilsulfonilamino, grupos arilsulfonilamino; grupos alcoxi, particularmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, grupos metoxi, etoxi o butoxi; grupos ariloxi, preferiblemente grupos feniloxi o naftiloxi, pudiendo el radical arilo tener eventualmente sustituyentes, tales como halógenos, por ejemplo, fluor, cloro o bromo, grupos nitro,
- 20.
25. grupos alquilo o grupos alcoxi; grupos ariltio, preferiblemente grupos feniltio o naftiltio, pudiendo el radical arilo tener sustituyentes, tales como átomos de halógeno, grupos alquilo, particularmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono, grupos arilo, particularmente grupos fenilo que even-
- 30.



tualmente pueden tener sustituyentes, tales como átomos de halógeno, grupos hidroxilo o grupos alquilo.

Como grupos cicloalquilo sean mencionados particularmente grupos ciclohexilo y grupos ciclopentilo.

5. Como grupos arilo sean citados particularmente radicales fenilo, radicales naftilo o radicales antraceno, que pueden tener sustituyentes, tales como halógenos, por ejemplo, fluor, cloro o bromo, grupos nitro, grupos alquilo, particularmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono, grupos fenilo, grupos nitrofenilo, grupos hidroxí, grupos alcoxi, particularmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono, grupos alquilcarboniloxi, particularmente tales con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, grupos ariloxicarbonilo, particularmente grupos feniloxicarbonilo, pudiendo el radical fenilo tener eventualmente sustituyentes ulteriores, grupos sulfonamido o grupos carbonamido que eventualmente pueden estar sustituidos por radicales alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo.
- 10.
- 15.
20. Como grupos aralquilo sean mencionados particularmente grupos bencilo que en el radical fenilo pueden tener sustituyentes ulteriores y cuyo grupo CH_2 eventualmente puede estar sustituido por grupos alquilo, particularmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono.
25. Como radicales heterocíclicos sean mencionados particularmente aquellos de la serie de pirazolona, piracina, piridina, carbazol, quinoxalina y de la serie de óxido de difenileno.
30. La preparación de los colorantes de fórmula (I) procede por reacción de ácidos perilen-3,4,9,10-tetracarboxílicos eventualmente sustituidos en el resto perileno,



1968

o sus derivados de ácido, con compuestos de hidracina de fórmula general:



5. o sus sales, en una relación molar de 1:2 aproximadamente, teniendo X y R los significados arriba indicados. En la reacción, naturalmente pueden emplearse también mezclas de ácidos perilen-3,4,9,10-tetracarboxílicos eventualmente sustituidos o sus derivados de ácidos y asimismo también mezclas de distintos compuestos de fórmula (II). Según la naturaleza de los compuestos de partida aplicados, se obtienen colorantes simétricos o asimétricos de fórmula (I) o bien mezclas de colorantes simétricos con colorantes asimétricos.
- 10.

15. Bajo derivados de ácido se entienden aquí particularmente anhídridos de ácidos, ésteres de ácidos y cloruros de ácidos, pudiendo los citados compuestos de ácidos presentar naturalmente al mismo tiempo también distintos derivados funcionales, por ejemplo una agrupación de anhídrido y una agrupación de ácido libre.

20. Compuestos de perileno apropiados para la preparación de los 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, dianhídrido de ácido dicloroperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácido tetracloroperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido tetracloroperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido dimetoxiperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, y ácido dimetoxiperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico.
- 25.



1968

- Compuestos apropiados de fórmula (II) son, por ejemplo las hidracidas de los ácidos propiónico, dodecanóico, tetradecanóico, hexadecanóico, octodecanóico, DL-láctico, 6-acetilamino-hexanoico, 11-acetilamino-
5. -undecanóico, fenoxiacético, 2-cloro-fenoxiacético, 2,4-dicloro-fenoxiacético, 2,4,5-tricloro-fenoxiacético, 2-nitro-fenoxiacético, 4-cloro-fenilmercapto-acético, 4,6-dicloro-3-metil-fenilmercapto-acético, 8-cloro-naftil-1-mercapto-acético, naftil-2-mercapto-acético, ciclohexancarboxílico,
10. ácido benzóico, 2-cloro-benzóico, 3-cloro-benzóico, 4-cloro-benzóico, 2,4-dicloro-benzóico, 2,5-dicloro-benzóico, 3,4-dicloro-benzóico, 2-bromo-benzóico, 2-nitrobenzóico, 3-nitrobenzóico, 4-nitrobenzóico, 4-cloro-3-nitro-benzóico, 6-cloro-3-nitrobenzóico, 2-cloro-4-nitrobenzóico,
15. 2,4-dinitro-benzóico, 3,4-dinitro-benzóico, 3,5-dinitro-benzóico, fenilacético, 2-metil-benzóico, 3-metilbenzóico, 4-nitro-3-metil-benzóico, 4-metil-benzóico, 3-nitro-4-metil-benzóico, 4-metil-fenil-acético, naftalen-carboxílico-1, naftalen-carboxílico-2, bisfenil-carboxílico-4,
20. 4'-nitro-bisfenil-carboxílico-4, 2-hidroxi-benzóico, 2-metoxi-benzóico, 2-acetoxi-benzóico, 5-cloro-2-hidroxi-benzóico, 3-nitro-2-hidroxi-benzóico, 5-nitro-2-hidroxi-benzóico, 3,5-dinitro-2-hidroxi-benzóico, 3-hidroxi-benzóico, 3-metoxi-benzóico, 3-metoxi-benzóico, 4-cloro-3-hidroxi-benzóico,
25. 4-hidroxi-benzóico, 4-metoxi-benzóico, 3-cloro-4-hidroxi-benzóico, 3-nitro-4-hidroxi-benzóico, 3-nitro-4-metoxi-benzóico, 3,5-dinitro-4-hidroxi-benzóico, 4-etilmercapto-2-cloro-benzóico, DL-mandálico, 2-hidroxi-3-metil-benzóico, 5-cloro-2-hidroxi-3-metil-benzóico,
30. 6-hidroxi-3-metil-benzóico, 2-hidroxi-4-metil-benzóico,



- zónico, 2-hidroxi-5-sulfonamido-benzónico, 6-hidroxi-2,4-dimetil-benzónico, 3-hidroxi-5,6,7,8-tetrahidro-naftalen-carboxílico-2, 2-hidroxi-naftalen-carboxílico-1, 1-hidroxi-naftalen-carboxílico-2, 3-hidroxi-naftalen-carboxílico-2, 6-hidroxi-naftalen-carboxílico-2, 3-hidroxi-7-sulfonamido-naftoico-2, bencílico, 3-hidroxi-antracén-carboxílico-2, 2-hidroxi-3-metoxi-benzónico, 2,4-dihidroxi-benzónico, 3,5-dihidroxi-benzónico, 3,5-dihidroxi-naftalen-carboxílico-2, 4,4'-dihidroxi-bifenil-carboxílico-2, 4,4-bis-(4-hidroxi-fenil)-valeriánico, gálico, antraquinon-carboxílico-2, 1-cloro-antraquinon-carboxílico-2, 3-cloro-antraquinon-carboxílico-2, 1-nitro-antraquinon-carboxílico-2, 4-sulfonamido-benzónico, (4-N,N-dimetil-sulfonamido)-benzónico, 1-acetilamino-naftoxiacético-2, 3-hidroxi-difenil-oxid-carboxílico-2, nicotínico, isonicotínico, piracín-carboxílico, quinoxalin-carboxílico-(2), 2-hidroxi-carbazol-carboxílico-3, 2-hidroxi-3-carboxi-11H-benzocarbazónico 1-fenil-pirazolon-5-carboxílico-3, 1-(3-nitro-fenil)-pirazolon-5-carboxílico-3, 1-(4-nitro-fenil)-pirazolon-5-carboxílico-3, 2-hidroxi-etan-sulfónico, bencenosulfónico, 2-cloro-bencenosulfónico, 3-cloro-bencenosulfónico, 4-cloro-bencenosulfónico, 2,5-dicloro-benceno-sulfónico, 3,4-dicloro-benceno-sulfónico, 4-cloro-3-nitro-benceno-sulfónico, 6-cloro-3-nitro-bencenosulfónico, tolueno-sulfónico-2, 4-cloro-tolueno-sulfónico-2, 4-nitro-tolueno-sulfónico-2, 5-bromo-tolueno-sulfónico-3, tolueno-sulfónico-4, 4-acetilamino-benceno-sulfónico, 2-cloro-toluol-sulfónico-4, 2-nitro-toluol-sulfónico-4, 2,6-dinitro-toluol-sulfónico-4, 1,3-dimetil-benceno-sulfónico-4, 1-hidroxi-benceno-sulfónico-2, 1-hidroxi-benceno-sulfónico-3



1-hidroxibenceno-sulfónico-4, 2,6-dicloro-fenol-sulfónico-4
2-nitrofenol-sulfónico-4, 2-nitro-anisol-sulfónico.

- La reacción de los compuestos (I) y (II) 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, clorotolueno, cloronaftaleno o bases heterocíclicas de elevado punto de ebullición, tales como quinolina o piridina. En esto, comprobó ser ventajosa una adición de un agente ácido de condensación, por ejemplo sales de cinc o cadmio, tales como cloruro de cinc, bromuro de cinc, así como las correspondientes sales de cadmio, además, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido polifosfórico.
- 5.
- 10.
- 15.

Los nuevos colorantes rojos hasta violetas constituyen valiosos colorantes de pigmento. En el procedimiento que acaba de describirse, los mismos son obtenidos con elevado rendimiento y, en la mayoría de los casos, en forma cristalina. Se distinguen por una buena resistencia al calor, a disolventes, al barnizado, a la migración y a la luz, así como por una elevada intensidad de color y por la nitidez y el brillo de los matices y, por ello, eventualmente después de la reducción a un polvo finamente dividido, se prestan bien para teñir lacas, materiales sintéticos, así como para la producción de tinta de imprenta y de pastas de pigmentos, por ejemplo, también para teñir fibras sintéticas de hilar.

20.

25.

30. Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son

partes en peso.



Ejemplo 1.

- 10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 7,8 partes de hidracida de ácido salicílico son agitadas en 50 partes de quinolina bajo adición de 0,2 partes de cloruro de cinc durante 4 horas a 220°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con agua, se recoge por succión en caliente, se lava con etanol y se seca. Se obtienen 16 partes de un colorante rojo débilmente tirando al azul. Una mezcla de 65 partes de cloruro de polivinilo, 35 partes de ftalato de diisooctilo, 2 partes de mercáptida de dibutilestano, 0,5 partes de dióxido de titanio y 0,5 partes del pigmento arriba descrito que por trituration 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. El teñido se distingue por una elevada resistencia a la luz y a la migración.

20.

Ejemplo 2.

- 10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 8,5 partes de hidracida de ácido metoxibenzóico son agitadas en 50 partes de quinolina bajo adición de 0,2 partes de cloruro de cinc durante 4 horas a 220°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con agua, se recoge por succión en caliente, se lava con etanol y se seca. Se obtiene un colorante de color rojo muy intenso, 10 partes del colorante que por trituration en un molino de bolas con 120 partes de cloruro de sodio y por lavado de la sal común se redujo a un

30.



5. polvo finamente dividido, son trituradas en una frotadora automática de Hoover-Müller con un barniz al fuego preparado a partir de 25 partes de resina alouídica de aceite de coco (40 % de aceite de coco), 10 partes de resina de melamina, 5 partes de tolueno y 7 partes de glicol monometiléter. Se aplica la mezcla a una superficie a barnizar, se endurece la laca al fuego a 130°C y se obtiene un barnizado rojo brillante de muy buena resistencia al barnizado, a la luz y a la intemperie.

10.

Ejemplo 3.

10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 12,5 partes de hidracida de ácido bencílico son agitadas en 60 partes de quinolina bajo adición de 0,2 partes de cloruro de cinc durante 4 horas a 220°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con agua, se recoge por succión en caliente, se lava con etanol y se seca. Se obtiene un colorante rojo de buenas propiedades de resistencia.

15.

20.

Análisis para $C_{52}H_{32}N_{40}$ (840):

calculado: C 74,11 H 3,83 N 6,65 %

encontrado: C 73,5 H 3,8 N 6,8 %

Ejemplo 4.

25. 10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 8,5 partes de hidracida de ácido 2-hidroxí-3-metil-benzoico son agitadas en una mezcla de 75 partes de triclorobenceno y 6,6 partes de quinolina bajo adición de 0,2 partes de cloruro de cinc durante 4 horas a 190-200°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con agua,

30.



se recoge por succión en caliente, se lava con etanol y se seca. Se obtiene con buen rendimiento un colorante rojo de buenas propiedades de resistencia.

Ejemplo 5.

5. 10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 7 partes de hidracida de ácido benzóico en 50 partes de quinolina bajo adición de 0,2 partes de cloruro de cinc durante 4 horas a 220°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con agua, se recoge por succión en caliente, se lava con etanol y se seca. Se obtienen 15 partes de un colorante rojo luciente de buenas propiedades de resistencia.
- 10.

Ejemplo 6.

15. 10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 11 partes de hidracida de ácido dodecanóico son agitadas en 60 partes de quinolina bajo adición de 0,2 partes de cloruro de cinc durante 3 horas a 220°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con agua, se recoge por succión en caliente, se lava con etanol y se seca. Se obtienen 19 partes de un colorante de color rojo intenso de grano muy blando.
- 20.

Ejemplo 7.

25. 10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 10,4 partes de hidracida de ácido 3-hidroxi-naftalen-carboxílico-2 en 60 partes de quinolina bajo adición de 0,2 partes de cloruro de cinc durante 5 horas a 220°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción
- 30.



con agua, se recoge por succión en caliente, se lava con etanol y se seca. Se obtiene con buen rendimiento un colorante rojo que, incorporado en lacas orgánicas, muestra muy buena resistencia al barnizado a 130°C y a 170°C.

5.

Ejemplo 8.

10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 10,5 partes de hidracida de ácido 3-hidroxi-5,6,7,8-tetrahidro-naftalen-carboxílico-2 en 50 partes de quinolina bajo adición de 0,2 partes de cloruro de cinc durante 5 horas a 220°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con agua, se recoge por succión en caliente, se lava con etanol y se seca. Se obtiene un colorante rojo de buenas propiedades de resistencia.

15.

Ejemplo 9.

10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 12 partes de hidracida de ácido 2,4-dicloro-fenoxi-acético son calentadas en 75 partes de triclorobenceno bajo adición de 0,2 partes de cloruro de cinc durante 5 horas bajo agitación a la temperatura de ebullición. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con agua, se recoge por succión en caliente, se lava con etanol y se seca. Se obtiene con buen rendimiento un colorante rojo de buenas propiedades de resistencia.

25.

Ejemplo 10.

10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 15 partes de hidracida de ácido 1-fenil-pirazolon-(5)-carboxílico-(3) son agitadas en 70 partes de quinolina durante 2 horas a 190-200°C. Después del enfria-

30.



29 067 068

miento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con agua, se recoge por succión en caliente, se lava con etanol y se seca. Se obtiene un colorante rojo tirando a violeta de buenas propiedades de resistencia.

5.

Ejemplo 11.

10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y una mezcla de 3,9 partes de hidracida de ácido salicílico y de 4,3 partes de hidracida de ácido 4-metoxi-benzóico son agitadas en 50 partes de quinolina bajo adición de 0,2 partes de cloruro de cinc durante 4 horas a 220°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con agua, se recoge por succión en caliente, se lava con etanol y se seca. Se obtiene un colorante rojo de buenas propiedades de resistencia.

10.

15.

Ejemplo 12.

10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y una mezcla de 4,3 partes de hidracida de ácido 2-hidroxi-3-metil-benzóico y de 5,3 partes de hidracida de ácido 2,5-dicloro-benzóico son agitadas en 50 partes de quinolina bajo adición de 0,2 partes de cloruro de cinc durante 4 horas a 220°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con agua, se recoge por succión en caliente, se lava con etanol y se seca. Se obtiene un colorante rojo que, incorporado en lacas, muestra una muy buena intensidad de color y resistencia al barnizado.

20.

25.

30.

Si en lugar de las hidracidas arriba indicadas, se aplican las hidracidas mencionadas a continuación (los



- números entre paréntesis significan las cantidades en partes en peso que se hicieron reaccionar con 10 partes de anhídrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico), a temperaturas de reacción de 190-220°C y en tiempos de reacción de 3 a 4 horas, se obtienen también colorantes rojos de buenas propiedades de resistencia.
- 5.

- Hidracida de ácido tetradecanóico (12,4), hidracida de ácido hexadecanóico (13,8), hidracida de ácido octadecanóico (15,3), hidracida de ácido DL-láctico (5,4), hidracida de ácido 2,4,5-tricloro-fenoxi-acético (13,8), hidracida de ácido 4,6-dicloro-3-metil-fenil-mercapto-acético (13,6), hidracida de ácido benzóico (7), hidracida de ácido 2-clorobenzóico (8,7), hidracida de ácido 3-clorobenzóico (8,7), hidracida de ácido 4-clorobenzóico (8,7) hidracida de ácido 2,4-diclorobenzóico (10,5), hidracida de ácido 2,5-diclorobenzóico (10,5), hidracida de ácido 3,4-diclorobenzóico (10,5), hidracida de ácido 3,4-diclorobenzóico (10,5), hidracida de ácido 3-nitrobenzóico (9,3), hidracida de ácido 2-cloro-4-nitrobenzóico (11), hidracida de ácido 3,5-dinitrobenzóico (11,6), hidracida de ácido 2-metilbenzóico (7,7), hidracida de ácido 3-metilbenzóico (7,7), hidracida de ácido 4-metilbenzóico (7,7), hidracida de ácido bifenil-carboxílico-4 (10,9), hidracida de ácido 2-metoxibenzóico (8,5), hidracida de ácido 5-cloro-2-hidroxibenzóico (9,5), hidracida de ácido 3,5-dinitro-2-hidroxibenzoico (12,4), hidracida de 3-hidroxibenzoico (7,8), hidracida de ácido 3-metoxibenzóico (8,5), hidracida de ácido 4-hidroxibenzóico (7,8), hidracida de ácido 3-cloro-4-hidroxibenzóico (9,5), hidracida de ácido DL-mandálico (8,5), hidracida de ácido 5-cloro-2-hidroxi-3-metilbenzóico (10,2), hidracida de ácido 6-hidro-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- xi-2,4-dimetil-benzóico (9,2), hidracida de ácido 2-hidroxi-5-sulfonamido-benzóico (11,8), hidracida de ácido 2-hidroxi-naftalen-carboxílico-1 (10,4), hidracida de ácido 3-hidroxi-7-sulfonamido-naftóico-2 (14,4), hidracida de ácido 2,4-dihidroxi-benzóico (8,6), hidracida de ácido gálico (9,4), hidracida de ácido 4-sulfonamido-benzóico (11), hidracida de ácido 4-N,N-dimetil-sulfonamido-benzóico (12,4), hidracida de ácido isonicotíno (7).

Ejemplo 13.

10. 10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 9,7 partes de hidracida de ácido benceno-sulfónico son agitadas en 50 partes de quinolina durante 5 horas a 150°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 obtienen 15,9 partes de un colorante rojo que, incorporado en lacas orgánicas, muestra una muy buena resistencia al barnizado y, en materiales sintéticos, una muy buena resistencia a la migración.

Ejemplo 14.

20. 10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 13,5 partes de hidracida de ácido 3,4-dicloro-benceno-sulfónico son agitadas en 60 partes de quinolina durante 3 horas a 150°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.

Ejemplo 15.

30. 10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-



- tetracarboxílico y 12,9 partes de hidracida de ácido 4-acetilamino-bencenosulfónico son agitadas en 60 partes de quinolina durante 3 horas a 150°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.
- 5.

Ejemplo 16.

- 10 partes de dianhidrido de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 15 partes de hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (2'-cloro-anilido)-4-carboxílico son agitadas en 50 partes de quinolina bajo adición de 0,2 partes de cloruro de cinc durante 4 horas a 220°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión, se extrae el residuo de la filtración por cocción con agua, se lava con etanol y se seca. Se obtiene con buen rendimiento un colorante rojo de buenas propiedades de resistencia.
- 15.

- Si, en lugar de la hidracida arriba mencionada, se aplican las hidracidas indicadas a continuación, se obtienen también colorantes rojos de buenas propiedades de resistencia en general: hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido-(3'-cloro-anilido)-4-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido(4'-cloro-anilido)-4-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (2',4'-dicloro-anilido)-4-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (3',4'-dicloro-anilido)-4-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (2',5'-dicloro-anilido)-4-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (2'-netoxi-anilido)-4-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxí-
- 20.
- 25.
- 30.



29 Oct 1968

lico-ácido (3'-metoxi-anilido)-4-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (4'-metoxi-anilido)-4-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (2'-metoxi-5-cloro-anilido)-4-carboxílico.

5.

Ejemplo 17.

Si se trabaja según lo indicado en el Ejemplo 16, pero, en lugar de las hidracidas de semi-amidas del ácido tereftálico, se aplican correspondientes cantidades de hidracidas de semi-amidas del ácido isoftálico, se obtienen también colorantes de pigmento de color rojo tirando al azul de muy buena resistencia al barnizado, a la migración y a la luz.

10.

hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (2'-cloro-anilido)-3-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (3'-cloro-anilido)-3-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (4'-cloro-anilido)-3-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (2',4'-dicloro-anilido)-3-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (3',4'-dicloro-anilido)-3-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (2',5'-dicloro-anilido)-3-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (4'-metoxi-anilido)-3-carboxílico, hidracida de ácido benceno-1-carboxílico-ácido (2'-metoxi-5'-cloro-anilido)-3-carboxílico.

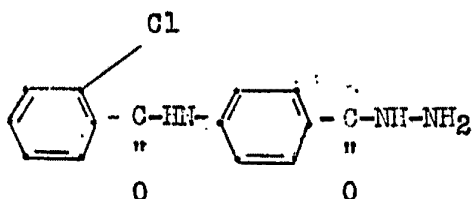
15.

20.

25.

Colorantes de pigmento de excelentes propiedades de resistencia son obtenidos según el procedimiento del Ejemplo 16, si se aplican 1 mol de dianhídrido de ácido perileno-tetracarboxílico y 2 moles de hidracida de ácido 4-(2'-clorobenzoil)-amino-benzóico de la fórmula

29 OCT 1968



Si se aplican las siguientes hidracidas de ácidos acilamino-benzóicos, se obtienen también colorantes de pigmento de color rojo tirando al azul de muy buena resistencia al barnizado, a la migración y a la luz:

- 5. hidracida de ácido 4-(3'-cloro-benzoil)-amino-benzóico, hidracida de ácido 4-(4'-cloro-benzoil)-amino-benzóico, hidracida de ácido 4-estearoilamino-benzóico, hidracida de ácido 3-(2'-cloro-benzoil)-amino-benzóico, hidracida de ácido 3-(4'-cloro-benzoil)-amino-benzóico, hidracida de ácido 3-(4'-metoxi-benzoil)-amino-benzóico, hidracida de ácido 2-(2'-cloro-benzoil)-amino-benzóico, hidracida de ácido 2-(3',4'-dicloro-benzoil)-amino-benzóico.

Se aplica en cada caso 1/2 mol de hidracida de ácido acilaminobenzóico por cada mol de dianhidrido de ácido perrilen-tetracarboxílico.

NOTA

- 20. 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 corresponde a las solicitudes de Patentes presentadas en Alemania con fecha y número siguientes: 31 de agosto de 1967, nº F 53 379 IVc/22e; 10 de octubre de

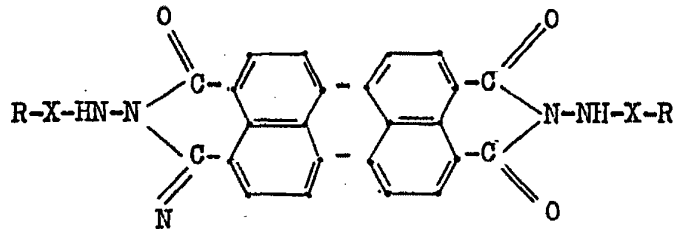


29 OCT. 1968

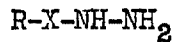
1967, nº F 53 721 IVc/22e y 24 de octubre de 1967, nº F 53 876 IVc/22e; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE LA SERIE DE PERILENO; caracterizándose por lo siguiente:

5.

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



10. en la que X representa un grupo $>CO$ ó $>SO_2$ y R significa un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o heterocíclico eventualmente sustituido 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:
- 15.



o sus sales, en la que X y R se definen como anteriormente, en una relación molar de 1:2 aproximadamente.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque ácidos perilen-3,4,9,10-tetracarboxílicos, eventualmente sustituidos en el resto perileno, o sus derivados de ácido, se hacen reaccionar con mezclas de distin-

29 0



tos compuestos de fórmula: $R-X-NH-NH_2$, en la que R y X se definen como anteriormente.

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

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

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

15. 6.- Procedimiento para la preparación de colorantes de la serie de perileno; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

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

Madrid,

29 OCT. 1968

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. Firmado: F. Hernández Ruiz