

402824



PATENTE DE INVENCION

Case 150-3288.
3700/RA/HP.

402824

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS

CLORADOS DE LA QUINACRIDONA.-

Solicitante SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

Int. Cl.: C09 B // D06 P

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de dicloroquinacridonas que, en forma apropiada, por ejemplo en la forma cristalina, son pigmentos eficaces para la coloración de materiales sintéticos, recubrimientos de superficies y tintas para la estampación.

5.

402824

- 2 -



150-3288

La invención se relaciona, en particular, con dicloroquinacridonas obtenidas por ciclización del ácido 2,5-di-(3'-clorofenilamino)-tereftálico.

5 Una variedad de agentes de condensación han sido sugeridos para la ciclización de los ácidos 2,5-diarilaminotereftálicos para la obtención de quinacridonas, por ejemplo, pentóxido de fósforo, ácido bórico, ácido sulfúrico en diversas concentraciones, ácido clorosulfónico, ácido polifosfórico, y otros agentes normalmente
10 empleados, los cuales, en condiciones anhidras, conducen a la condensación con cierre de anillo.

 Como indicado, la producción de las quinacridonas, partiendo de ácidos 2,5-diarilaminotereftálicos por ciclización con ácido sulfúrico, ha sido descrita en
15 la literatura, pero los detalles dados acerca de las condiciones de reacción y los rendimientos son algo contradictorios. Así, por ejemplo, Liebermann, en una comunicación acerca de los productos de conversión del éster succinilosuccínico en Liebig's Annalen, 518 (1935), página
20 247, expone que el ácido para-dinaftilaminotereftálico puede ser convertido casi cuantitativamente en sus correspondientes dibenzoquinacridonas lineales-angulosas mediante calentamiento con ácido sulfúrico al 73 %.

N. Anitschkoff, co-autora de esta publicación, expone,



en su tesis inaugural, "Ueber einige p-Diarylamino-
terephthalsäuren und Chinacridone", F.W. Universität,
Berlin, 1934, página 7, que, en cuanto al cierre de
anillo antes mencionado, sólo en unos pocos casos se
5 lograron resultados satisfactorios. Se recalca el
cierre de anillo liso de los ácidos α - y β -naftilamino-
tereftálicos a las correspondientes dibenzoquinacrido-
nas lineales-angulosas empleando ácido sulfúrico al
73 %. Sin embargo, según esta autora, en la reacción
10 de los ácidos 2,5-dianilino-tereftálicos correspondien-
tes con ácido sulfúrico al 73 %, o bien no se logra un
cierre de anillo completo o bien se obtienen quinacri-
donas en las cuales los anillos bencénicos están susti-
tuídos por grupos de ácido sulfónico.

15 En la Patente suiza 367,181 y en la corres-
pondiente Solicitud de Patente alemana 1,165,181 publi-
cada, se describe el cierre de anillo de los ácidos 2,5-
diarilaminotereftálicos a sus correspondientes quinacri-
donas, pero, según estas indicaciones, al efectuarse la
20 reacción en ácido sulfúrico concentrado a temperaturas
por encima de los 100°C, no se obtiene, en ningún caso,
la quinacridona pura, sino se obtiene inicialmente su
producto de sulfonación, el cual habrá de ser tratado en
ácido sulfúrico diluído, hirviente, al efecto de desulfo-

402824

- 4 -



150-3288

nación. Además, tales productos desulfonados no tienen un grado de pureza suficiente para los efectos de pigmentación.

5 En la Solicitud de Patente alemana 1,256,341 publicada, que describe la producción de 2,9-dimetilquinacridona, se indica que el cierre de anillo con ácido sulfúrico concentrado, a temperaturas elevadas, proporciona invariablemente productos que contienen grupos de ácido sulfónico, lo cual requiere el subsiguiente
10 tratamiento en ácido sulfúrico diluido, hirviente, para efectuar la desulfonación.

La Patente británica 923,069 describe el cierre de anillo del ácido 2,5-di-(4'-clorofenilamino)-tereftálico a 2,9-dicloroquinacridona con empleo de ácido
15 sulfúrico al 60-75 % y a una temperatura entre 140° y 180°C. Sin embargo, el rendimiento queda inferior al 30%, de modo que esta reacción se debe considerar como ineconómica. Además, la 2,9-dicloroquinacridona producida contiene una cantidad considerable de productos laterales
20 que, como pigmentos, no tienen valor alguno.

Así, las quinacridonas sustituidas, producidas mediante las síntesis que representan el estado actual en el arte, se obtienen invariablemente en forma sulfonada y, aún después de la desulfonación - tratamiento que,



frecuentemente, es difícil de llevar a cabo satisfactoriamente, resultan bastante insatisfactorios para el empleo como pigmentos ya que no pueden ser convertidos en una forma física con una contextura de grano blando, lo cual disminuye las propiedades de aplicación
5 deseadas. Tal deficiencia se debe probablemente al hecho de que el tratamiento de desulfonación no proporciona productos completamente desulfonados.

La presente invención proporciona un procedimiento mediante el cual se logra una mezcla de pigmentos con buenas condiciones de aplicación y con un rendimiento excelente.
10

Con particularidad, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de dicloroquinacridonas el cual consiste en ciclizar ácido
15 2,5-di-(3'-clorofenilamino)-tereftálico con ácido sulfúrico al 75 - 90 % y a una temperatura de 110° a 150°C.

El ácido sulfúrico tiene, preferentemente, una concentración del 80 al 88 % y la ciclización se efectúa, preferentemente, a temperaturas de 110° a 150°C.
20

De acuerdo con el procedimiento de la invención se obtiene una mezcla de dicloroquinacridonas que se compone de aproximadamente 53 partes en peso de 3,10-dicloroquinacridona, aproximadamente 32 partes en peso

402824 - 6 -



150-3288

de 1,8-dicloroquinacridona, y aproximadamente 15 partes en peso de 1,10-dicloroquinacridona.

La mezcla así producida se puede emplear apropiadamente tal cual para aplicación como pigmento.

5 Dicha mezcla se somete preferentemente a uno o varios tratamientos preparatorios usuales, por ejemplo molturación, tratamiento en un líquido orgánico, hirviendo, o reprecipitación, antes de emplearla en la pigmentación. Como en el caso de otros muchos pigmentos, estas preparaciones aseguran un aprovechamiento completo de las propiedades pigmentarias.

10

La mezcla de pigmentos, producida de acuerdo con la invención, se puede emplear para pigmentar masas de materiales poliméricos sintéticos y resinas sintéticas sea en presencia, sea en ausencia de disolventes, por ejemplo, para los sistemas de recubrimiento de superficies a base de disolventes ácidos o agua, en soluciones de viscosa y acetato de celulosa para el teñido de hilado, para pigmentar polietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, cuero sintético (poroméricos) y latices sintéticos. Se puede emplear asimismo en colores de estampación para la industria gráfica, para el teñido de masas de papel antes de la formación de éste a hojas, además para el recubrimiento de textiles y la estampación de textiles.

15

20

25

402824

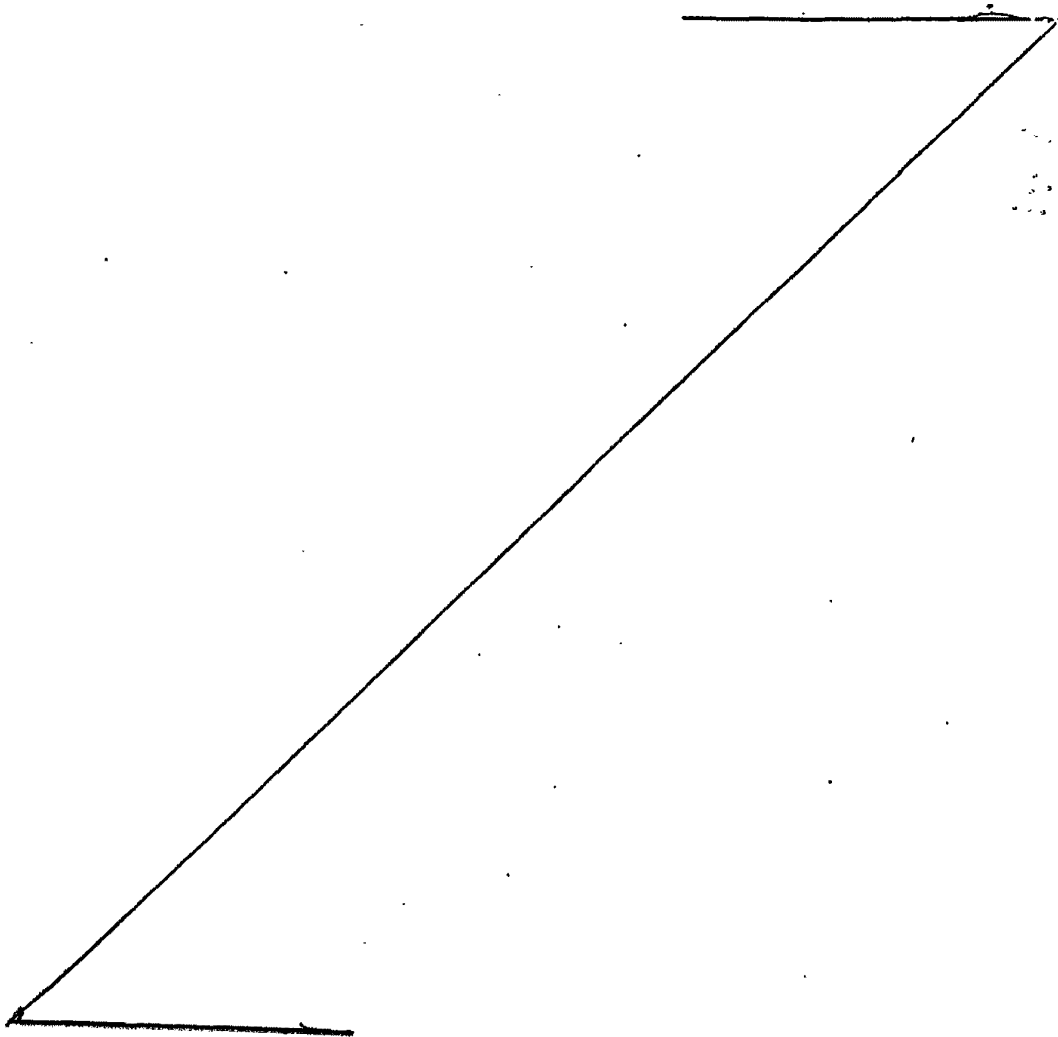
- 7 -

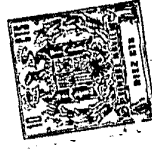


150-3288

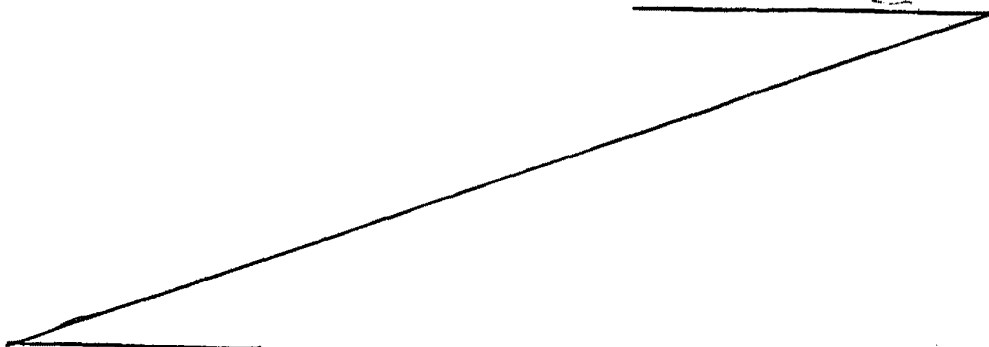
En sustratos apropiados, la mezcla de pigmentos presenta buena resistencia a la migración, transparencia y estabilidad al calor. Además tiene una solidez buena a la luz, al lavado, al blanqueado
5 en baño con cloro, hipoclorito y peróxido, al sobreteñido, al empinado, al frote, al sobrelacado y a los disolventes.

Las partes mencionadas en los Ejemplos siguientes son partes en peso y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas se indican en grados
10 centígrados.



EJEMPLO 1

Se introducen lentamente 150 partes de ácido 2,5-di-(3'-clorofenilamino)-tereftálico en 683 partes de ácido sulfúrico al 100% a 60° y con
5 agitación para obtener la disolución. El contenido de la solución en H_2SO_4 queda ajustado a un 85% mediante la adición de 517 partes de ácido sulfúrico al 65%. A continuación se calienta la solución hasta
10 120° y se la mantiene a esta temperatura durante 3 horas con agitación constante. Se puede seguir el progreso de la ciclización observando el color de la solución que cambia desde violeta hasta un rojo-guinda profundo. Una vez transcurrido el tiempo indicado, a
15 la solución se le añade una mezcla de 296 partes de H_2SO_4 al 100% y 246 partes de agua y luego se deja enfriarse lentamente la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. La mezcla de dicloroquinacridona precipita en forma de cristales violetas, los que son aislados por filtración, lavados con ácido sulfúrico
20 al 65% y luego con agua, y secados. La mezcla de dicloroquinacridona se obtiene con un rendimiento de 115 partes, que representan un 84% de la teoría.



EJEMPLO 2

Se disuelven 150 partes de ácido 2,5-di-(3'-
clorofenilamino)-tereftálico en 683 partes de ácido
sulfúrico al 100 % y se diluyen a 60° con 517 partes
5 de ácido sulfúrico al 65 %. La solución de ácido sul-
fúrico al 85 % así formada se calienta hasta la tempe-
ratura de 120° y se la mantiene a esta temperatura
durante 3 horas con agitación. Luego se vierte la so-
lución sobre aproximadamente 600 partes de hielo, con
10 lo cual precipita el producto. Este se separa por fil-
tración, se lava con agua hasta quedar libre del áci-
do, y se seca.

La mezcla de dicloroquinacridona así produci-
da se puede convertir en una forma de cualidades pig-
15 mentarias más altas con tratarla del modo siguiente:

El pigmento bruto, liberado del ácido por
lavado, se introduce en 1500 partes de dimetilformamida
y se calienta hasta que el agua esté completamente
destilada, a continuación se hierve el residuo durante
20 5 horas con condensación al reflujo. Después de filtrar
y de secar, se obtiene el pigmento con un rendimiento
de un 89 %. Tratado de esta manera, el pigmento resulta
apropiado para la pigmentación de tintas para estampar,
para recubrimientos de superficies y para materiales
sintéticos.



Si se requiere una mezcla del pigmento de pureza máxima, se recristaliza éste en ácido sulfúrico al 75 % en una cantidad 12,8 veces mayor que su peso.

5 EJEMPLO 3

Una solución de 50 partes de ácido 2,5-di-(3'-clorofenilamino)-tereftálico en 228 partes de ácido sulfúrico al 100 % se diluye a 60° con 172 partes de ácido sulfúrico al 65 %, obteniéndose así una concentración en ácido de un 85 %. Se hace reaccionar la solución durante 3 horas a 113°. Después de enfriarla, se la vierte sobre hielo, y el producto insoluble se aísla por filtración, se lava hasta neutralidad y se seca. Después de la recristalización en la forma descrita en el Ejemplo 2, se obtiene una mezcla de di-15 cloroquinacridona con un rendimiento de un 70 %.

EJEMPLO 4

Se disuelven 70 partes de ácido 2,5-di-(3'-clorofenilamino)-tereftálico en 1050 partes de ácido sulfúrico al 75 %. La solución se hace reaccionar a 20 150° durante 30 minutos. Luego se la deja enfriar, se la vierte sobre hielo y el producto insoluble se filtra, se lo lava con agua hasta neutralidad y se lo seca. Se disuelve el producto bruto en una mezcla 4:1



de dimetilsulfóxido y lejía potásica al 10 %, luego se clarifica la solución mediante filtración y, después de añadir agua, precipita el producto. El rendimiento es de un 67 % de la teoría.

5 EJEMPLO 5

El cierre de anillo se efectúa según el procedimiento descrito en el Ejemplo 4 pero usando ácido sulfúrico al 90 % y con un tiempo de reacción de 30 minutos a 120°. Se obtiene una mezcla de dicloroquinacridona pura con un rendimiento de un 52 %.

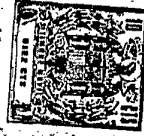
10 EJEMPLO 6

Se disuelven 70 partes de ácido 2,5-di-(3'-clorofenilamino)-tereftálico en 420 partes de ácido sulfúrico al 100 %, la concentración en ácido se ajusta a un 80 % con 280 partes de ácido sulfúrico al 50 % y la solución se hace reaccionar durante 30 minutos a 150°. Después del aislamiento según indicado en el Ejemplo 4, se obtiene la mezcla de dicloroquinacridona con un rendimiento de un 73 %.

20 EJEMPLO 7

Una solución de 50 partes de ácido 2,5-di-(3'-clorofenilamino)-tereftálico en 256,3 partes de ácido sulfúrico al 100 % se diluye a 60° con 143,7 / partes

402824 - 12 -



150-3288

5 de ácido sulfúrico al 65 %, con lo cual se obtiene una concentración en ácido de un 87,5 %. Se hace reaccionar la solución durante 3 horas a 120° y, después de enfriarla, se la vierte sobre hielo. El producto precipitado es aislado por filtración, lavado hasta neutralidad, secado, y recristalizado de ácido sulfúrico al 75 %, en forma análoga a la descrita en el Ejemplo 2, después de lo cual se obtiene la mezcla de pigmento pura con un rendimiento de un 70,1 %.

10.

NOTA

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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Suiza con fecha y número siguientes: 19 de mayo de 1971, nº 7445/71. acogándose 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 obtención de derivados clorados de la quinacridona; caracterizándose por lo siguiente:

25.

1.- Procedimiento para la obtención de derivados



5. clorados de la quinacridona, en especial 3,10- ,1,10- y 1,8-dicloroquinacridonas, caracterizado porque se cicliza ácido 2,5-di-(3'-clorofenilamino)-tereftálico con ácido sulfúrico de un 75 a un 90 % y a una temperatura entre 100° y 170°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido sulfúrico es del 80 al 89% y se trabaja a una temperatura comprendida entre 110° y 150°C.

10. 3.- Procedimiento para la obtención de derivados clorados de la quinacridona; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 SET. 1974

SANDOZ A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández