

419567

PATENTE DE INVENCION  
Case 150-3429  
3700/JK/Ce.

F.E. 30-1-76  
CO.98//841M; DOG P;  
D21D

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS  
AZOICOS.

=====

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

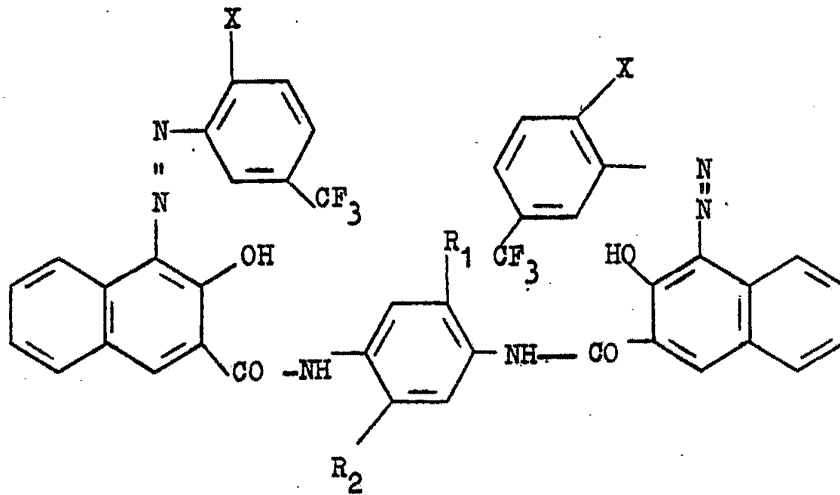
=====

La presente invención se refiere a  
un procedimiento para la obtención de compuestos  
azoicos exentos de grupos ácido sulfónico, de fórmula I,



419567

5



I

10

15

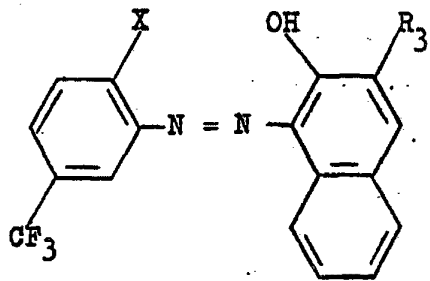
en la que las dos X, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan, independientemente, un átomo de flúor, de cloro o de bromo.

En los compuestos de la fórmula I, las X significan preferiblemente cloro o bromo. Las X son preferiblemente iguales. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan, independientemente, cloro o bromo. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son preferiblemente iguales.

20

El procedimiento de la invención para la producción de un compuesto que corresponde a la fórmula I, definida más arriba, se caracteriza porque se condensa un compuesto de fórmula II,

25



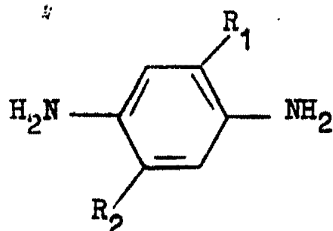
II

30

419567



en la que X tiene el significado arriba definido, y  $R_3$  significa un grupo carboxilo o un derivado funcional del mismo, con una diamina de fórmula III,



III

10 en la que  $R_1$  y  $R_2$  tienen los significados arriba definidos, en un disolvente orgánico inerte.

Si, en el procedimiento de la invención,  $R_3$  significa un derivado funcional de un grupo carboxilo, como ejemplos de tales derivados entran en consideración los ésteres de bajo peso molecular, por ejemplo, los ésteres alquílicos de 15 1 a 4 átomos de carbono, y los haluros de ácido, particularmente el bromuro o cloruro de ácido, en particular, el cloruro de ácido. Conviene efectuar el procedimiento en un disolvente orgánico anhidro, preferiblemente en un disolvente aromático. Si, como se prefiere,  $R_3$  significa un radical haluro de ácido, la condensación del compuesto de la fórmula II con el compuesto de la fórmula III se efectúa convenientemente en presencia de un aceptor de ácidos, tales como acetatos, bicarbonatos o carbonatos de metales alcalinos, o bases orgánicas, 20 tales como piridina. Si  $R_3$  significa el ácido libre, conviene efectuar la reacción en presencia de un agente de condensación tal como tricloruro de fósforo.

25 En el procedimiento de la invención, la proporción molar entre el compuesto de la fórmula III y el compuesto de la fórmula II es preferiblemente de 2:1.

30

419567



5

La producción de los compuestos de la fórmula II, en la que  $R_3$  significa un cloruro o bromuro de ácido, puede llevarse a cabo mediante reacción del ácido libre correspondiente con cloruros o bromuros de fósforo o con tionil-cloruro, de manera usual, preferiblemente en un disolvente aromático, tal como tolueno, nitrobenceno o un clorobenceno, eventualmente en presencia de dimetilformamida o dimetilacetamida, y a temperaturas que pueden llegar hasta el punto de ebullición de la mezcla de la reacción.

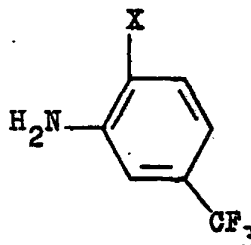
10

El compuesto de la fórmula I resultante puede aislarse y purificarse de manera convencional; debido a la poca solubilidad de los compuestos tanto en un medio acuoso como en disolventes orgánicos, el aislamiento de dichos compuestos del medio de la reacción puede efectuarse con facilidad.

15

Los compuestos de la fórmula II, empleados en el procedimiento de la invención, pueden obtenerse mediante copulación de una correspondiente amina diazotada de fórmula IV:

20



IV

25

en la que X se define como más arriba, con 2-hidroxi-3-carboxi-naftaleno, y en los casos en los que se desee el ácido libre en el compuesto resultantes se transforma en un derivado funcional del mismo de acuerdo con métodos convencionales.

30

Los compuestos de la fórmula I así obtenidos, en especial después del acondicionamiento usual para los colorantes de pigmento, son particularmente adecuados para la pigmentación.

419567



5

tación de masas de materiales poliméricos sintéticos, efectuándose la incorporación de los compuestos en los materiales de acuerdo con métodos convencionales. Por material sintético se entienden los polímeros sintéticos y resinas sintéticas, tales como polietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, caucho sintético y cueros sintéticos. Los compuestos son adecuados asimismo para utilizarse en emulsiones de pinturas y otros revestimientos de base oleosa, acuosa o de disolvente, así como en soluciones a hilar de viscosa y de acetato de celulosa para la producción de filamentos.

10

Los compuestos también pueden utilizarse como colorantes de estampación en la industria gráfica, para el teñido de masas antes de la formación en papel, así como para la estampación y el recubrimiento de textiles.

15

Los teñidos obtenidos tienen excelentes propiedades de solidez a la migración y a la luz. Además, son excelentemente sólidos al sobreteñido y a los disolventes y presentan excelentes características de transparencia y de estabilidad al calor. Gracias a su buena estabilidad al calor, los pigmentos pueden utilizarse para la pigmentación en la masa de cloruro de polivinilo y polipropileno y subsiguiente extrusión u otro tratamiento del polímero a temperaturas elevadas.

20

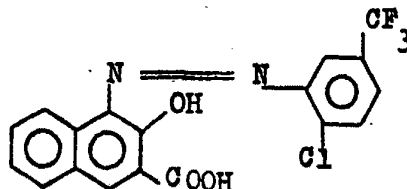
En los Ejemplos siguientes, que tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente, las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.

25

E J E M P L O 1:

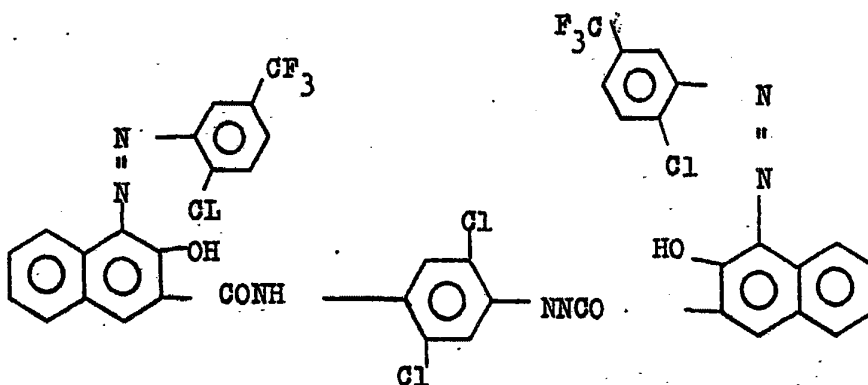
4,5 partes de ácido monoazocarboxílico seco correspondiente a la fórmula

30





obtenidos mediante copulación de 4-cloro-3-amino-benzo-trifluoruro diazotado con ácido 2-hidroxinaftaleno-3-carboxílico, se calientan, agitando, hasta 105° - 110° durante 4 horas en 480 partes de ortodichlorobenceno junto con 18 partes de cloruro de tionilo. A continuación se enfría la solución a 70° - 80° y se destila en vacío tanto el cloruro de tionilo en exceso como algo de orto-dichlorobenceno. A la solución permanente se añaden 8,9 partes de 2,5-dicloro-parafenilendiamina y la solución se calienta, agitando, hasta 140° - 145° durante 15 horas. El pigmento se precipita en partículas finamente cristalinas, insolubles. El pigmento se filtra en caliente, se lava, primero con orto-dichlorobenceno caliente, luego con metanol, y finalmente, con agua y luego se seca en vacío a 80°. El pigmento obtenido concuerda con la fórmula



En la Tabla más adelante se indican ulteriores pigmentos de la fórmula I, que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento indicado en el Ejemplo 1 y que tienen propiedades de solidez análogas que el pigmento producido según el Ejemplo 1.

419567



Ejemplo No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	Matiz en cloruro de polivinilo
2	Br	Br	Br	rojo
3	Cl	Cl	F	rojo
4	Br	Br	Cl	rojo
5	Cl	Cl	Br	rojo

Ejemplo de aplicación

0,5 parte de pigmento producido según el Ejemplo 1, y 5 partes de un pigmento blanco de dióxido de titanio se mezclan homogéneamente con 100 partes de un material a moldear que consta de:

- 83 partes de una emulsión de cloruro de polivinilo,
- 32 partes de un plastificante de dioctil-ftalato,
- 3 partes de un plastificante comercial de epóxido,
- 1,5 parte de un catabilizador comercial (complejo de bario-cadio) y
- 0,5 parte de un quelador comercial.

Con el fin de mejorar la distribución del pigmento, se multura la mezcla en un molino de bolas durante 8 minutos a 160º, dejando rodar una de las bolas a 20 revoluciones por minuto y la otra a 25 revoluciones por minuto para ejercer una fricción. A continuación se extrusiona una película de 0,3 mm de espesor. La película queda pigmentada en un matiz rojo tirando ligeramente a azul con excelente solidez a la luz y a la migración y estabilidad al calor.

5

10

15

20

25

30

419567

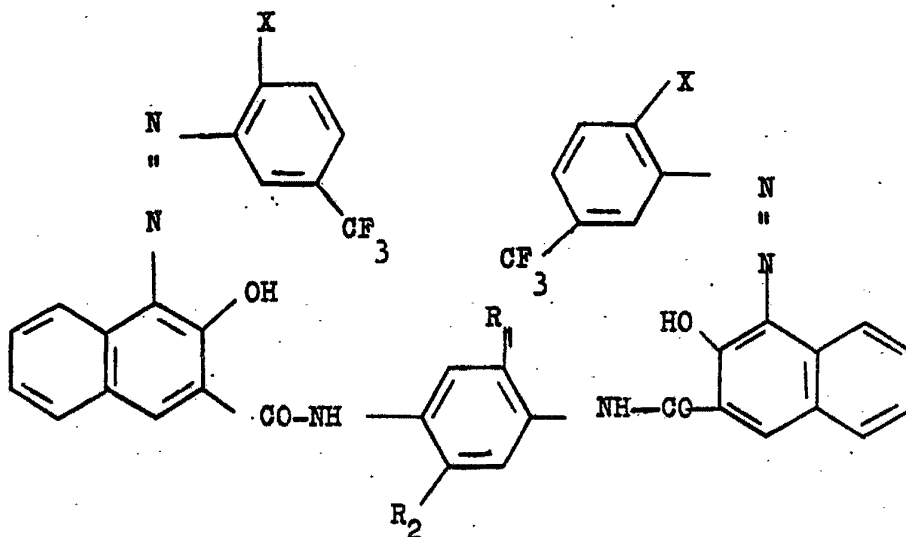


N O T A

=====

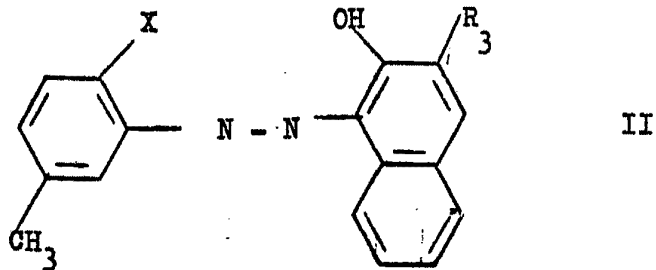
5                    Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
 así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse  
 constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son sus-  
 ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su  
 principio fundamental. También se hace constar, que el invento  
 10 corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza,  
 nº 15036/72, de fecha de 13 de Octubre de 1.972, acogiendo  
 por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios In-  
 ternacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia  
 del referido invento, y por lo que se solicita Patente de In-  
 vención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA  
 PRODUCCION DE COMPUESTOS AZOICOS"; caracterizándose por lo  
 siguiente:

15                    1ª. Procedimiento para la producción de compuestos  
 azoicos, de fórmula I,

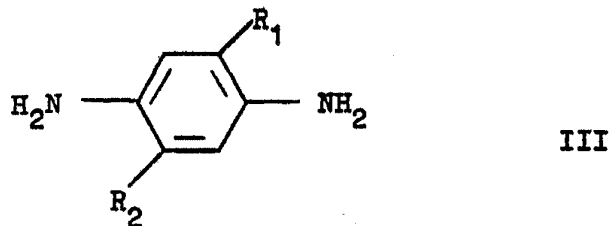


30                    en la que las dos X, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan, independientemente,  
 un átomo de flúor, de cloro o de bromo, caracterizado porque  
 se condensa un compuesto de fórmula II,

419567



10 en la que X es tal como definida más arriba y R<sub>3</sub> significa un grupo carboxilo o un derivado funcional del mismo, con una diamina de fórmula III,



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son tales como definidas más arriba, en un disolvente orgánico inerte.

20 2a. Procedimiento para la producción de compuestos azoicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 ENE. 1976

SANDOZ, A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

En representación de L. Gaitis Fernández

