



(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	

444848

PATENTE DE INVENCION

(50) PRIORIDADES	(52) FECHA	(53) PAIS
(51) NUMERO		
18034/72	12 de diciembre de 1.972	SUIZA
685/73	18 de enero de 1.973	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO9B	421.325

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS DISAZOICOS.

(71) SOLICITANTE (ES)
SANDOZ, A.G., entidad suiza.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Basilea, Suiza.

(72) INVENTOR (ES)
Willy Forter; Hans-Rudolf Ott

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEHO

444848

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3442/I

3700/RA/HP

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS DISAZOICOS.

-----

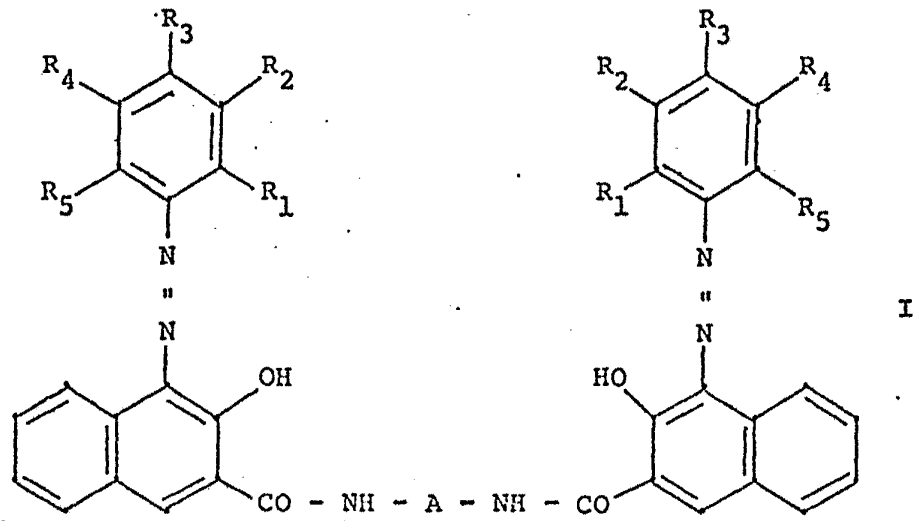
*Solicitante:* SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos disazoicos.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, se proporcionan compuestos que corresponden a la fórmula I,

5



en la que A significa un radical 1,4- ó 1,5-naftileno, sin  
sustituir o sustituido hasta por dos sustituyen-  
tes seleccionados entre cloro, bromo, metilo,  
nitro, metoxi y ciano,

5 las  $R_1$  significan, cada una independientemente, haló-  
geno o nitro, y

las  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  significan, cada una independientemente,  
hidrógeno, halógeno o alcóxicarbonilo inferior,  
con el requisito de que

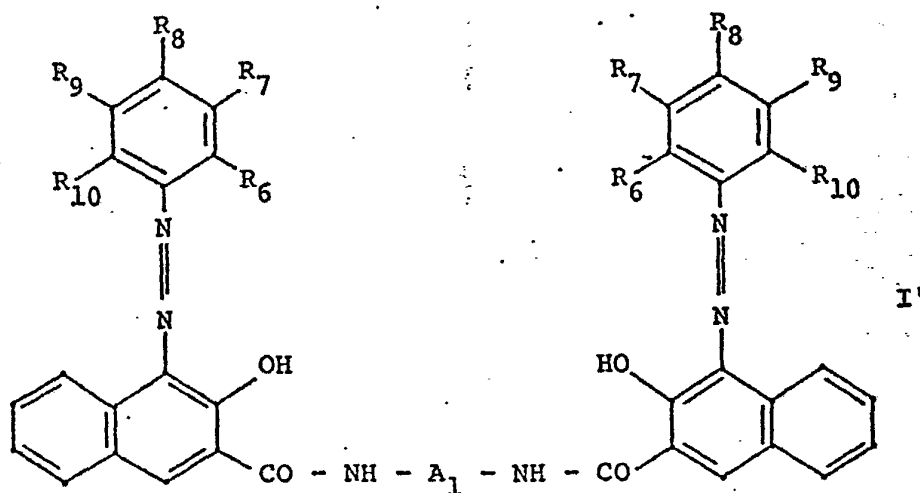
- 10 i) cada núcleo bencénico lleve dos sustituyentes  
como mínimo, y  
ii) cada núcleo bencénico no lleve más de un  
grupo alcóxicarbonilo.

Si, en el compuesto de fórmula I, una cualquiera de  $R_1$   
15 significa un grupo nitro, la  $R_4$  correspondiente, o sea la  $R_4$  en

el mismo núcleo bencénico, significa preferiblemente hidrógeno o un radical alcoxi-carbonilo inferior.

En los compuestos de fórmula I, la mitad alquilo en cualquier radical alcoxicarbonilo contiene preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. Como ejemplos de tales radicales alcoxi-carbonilo pueden darse el metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n-propoxicarbonilo y butoxicarbonilo. El ciclo naftalénico A es, por lo menos desde el punto de vista económico, preferiblemente sin sustituir. En los compuestos de fórmula I, cualquier halógeno representado por R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> o R<sub>5</sub> es, de preferencia, cloro o bromo.

Los compuestos de fórmula I preferidos son los compuestos de fórmula I'



en la que A<sub>1</sub> significa un radical 1,4- ó 1,5-naftileno,  
R<sub>6</sub> significa, cada una independientemente, cloro o bromo,

y cada una de  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  y  $R_{10}$  significa, independientemente, hidrógeno, cloro, bromo, metoxicarbonilo o etoxicarbonilo, con la condición de que cada núcleo bencénico lleve por lo menos dos sustituyentes pero no más de un grupo alcoxicarbonilo.

5

En los compuestos de fórmula I', los dos componentes diazónicos son preferiblemente iguales, es decir, las  $R_6$  son iguales, las  $R_7$  son iguales, las  $R_8$  son iguales, etc. En los compuestos de fórmula I', los núcleos bencénicos son preferentemente disustituidos, siendo el segundo sustituyente (en adición al cloro o al bromo representado por  $R_6$ ) preferiblemente cloro, bromo o metoxicarbonilo.

10

15

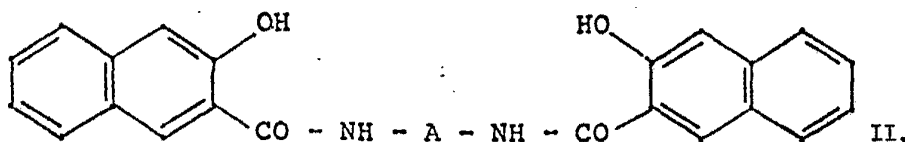
La invención se refiere asimismo a las mezclas de compuestos de fórmula I. Estas pueden obtenerse, por ejemplo, mezclando simplemente compuestos individuales o bien utilizando en la producción de dichos compuestos por lo menos dos componentes diazónicos disimilares, por ejemplo, empleando dos compuestos diazónicos, en los que las  $R_1$  son diferentes o las  $R_2$  son diferentes, etc.

20

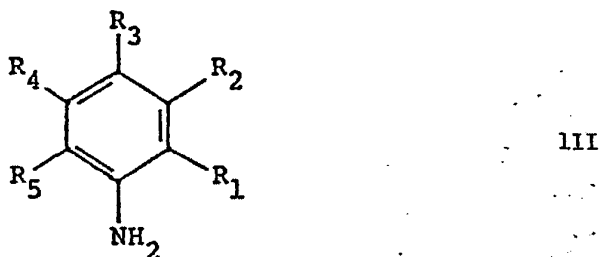
Al operar como indicado, se obtiene una mezcla conteniendo un primer compuesto de fórmula I que lleva dos núcleos bencénicos sustituidos idénticamente y correspondiente al primer compuesto diazónico; un segundo compuesto de fórmula I que lleva dos núcleos de sustitución idéntica y que corresponde al segundo compuesto

diazoico; y un tercer compuesto de fórmula I que lleva dos núcleos bencénicos de diferente sustitución y que se deriva del primero y del segundo compuesto diazoico.

La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, caracterizándose por el hecho de que se copula una diamina de fórmula II,



con una amina diazotada de fórmula III,



o con una mezcla de dos aminas diazotadas que corresponden a la fórmula III.

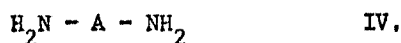
10 Si, en el proceso se utiliza una sola amina diazotada de fórmula III, conviene usar dos moles de ésta por cada mol de la diamida de fórmula II y, si se emplean dos compuestos de fórmula III, se usan preferiblemente x moles de uno y 2-x moles del otro;

x significa 0,02 a 1.

El proceso puede llevarse a cabo de manera convencional, por ejemplo, añadiendo a una solución de la amina diazotada de fórmula III una solución del compuesto de fórmula II en un medio alcalino y ajustando el valor pH a 4 - 6.

5 Los compuestos de fórmula I resultantes pueden aislarse de modo convencional. Al ser los compuestos poco solubles en medios acuosos así como en disolventes orgánicos, el aislamiento puede realizarse con facilidad.

10 La diamida de fórmula III, utilizada en el proceso, puede obtenerse por condensación de ácido 2-hidroxi-naftaleno-3-carboxílico, o de un derivado funcional del mismo, con una diamina de formula IV,



Se efectúa la reacción de manera convencional.

15 Las diaminas de fórmula IV son conocidas o pueden obtenerse de acuerdo con métodos convencionales partiendo de materiales iniciales disponibles.

20 Los compuestos de fórmula I y sus mezclas tienen utilidad como pigmentos. Son indicados para utilizarse en la pigmentación de masas de materiales sintéticos en presencia o ausencia de disolventes. Como ejemplos de materiales sintéticos pueden citarse: polietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, caucho y cuero artificial, así como fibras de viscosa o de acetato de celulosa, en las

5           cuales los citados compuestos pueden incorporarse en las soluciones de hilado. Los compuestos pueden emplearse asimismo para el revestimiento a base aceitosa o acuosa, en barnices, en tintas de imprenta, así como para la coloración de masas de papel y para el revestimiento o la estampación de textiles.

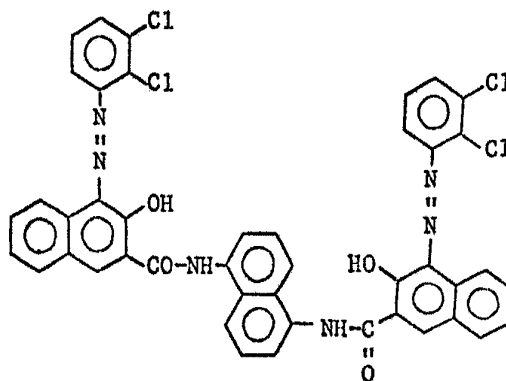
          La aplicación de los compuestos de fórmula I y de sus mezclas se realiza de acuerdo con métodos convencionales; la cantidad en la que se han de utilizar dependerá del efecto particular que se requiera.

10           Los compuestos de la presente invención presentan excelentes solidez a la luz, a la intemperización, a la migración, a la eflorescencia, al sobreteñido y a los disolventes; su estabilidad a los agentes químicos, particularmente al  $\text{SO}_2$  y a los álcalis es muy buena. Los compuestos son particularmente sólidos a la luz en  
15           medios de barnices metalizados. Además, poseen buenas propiedades de aplicación, por ejemplo solidez a la floculación, así como un buen poder de cubrir.

          La invención queda ilustrada por los Ejemplos siguientes, en los que las partes y los porcentajes se entienden en peso y las  
20           temperaturas se dan en grados centígrados.

EJEMPLO 1:

Producción de un colorante de fórmula



Se agitan 6,5 partes de 2,3-dicloroanilina en 20 partes en  
volumen de ácido acético glacial y 20 partes en volumen de ácido clor-  
hídrico al 30%. Se diazoa, a 0° - 2°, con 10,2 partes en volumen de  
5 una solución de 4n-nitrito de sodio de manera habitual y luego se  
filtra.

Se disuelven 10,0 partes de bis-(2'-hidroxi-3'-carboxi-  
naftaleno)-naftileno-1,5-diamida en 100 partes de éter monoetílico  
10 de etilenoglicol, 150 partes de agua y 6 partes en volumen de hidróxido  
de sodio al 30% y luego se filtra. La solución de la sal del diazonio  
y la del componente de copulación se ajustan a volúmenes iguales de  
cada vez 300 partes en volumen mediante dilución con agua. Las dos  
soluciones se introducen por gotas, de modo continuo con ayuda de un  
15 bombo de dosificación, a 15° - 20°, en un recipiente que contiene  
100 partes de éter monoetílico de etilenoglicol y 100 partes de agua,  
a un pH de 8,0 - 8,5, con lo cual ocurre instantáneamente la copula-  
ción de los componentes. La suspensión de pigmento resultante se se-  
para por filtración y se lava con agua caliente hasta que haya quedado





TABLA 1

Ej. No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	A	Tonalidad en cloruro de polivinilo
4	Cl	H	Cl	H	H	1,5-naftileno	marrón tirando a rojo
5	Cl	H	H	Cl	H	1,4-naftileno	marrón
6	Cl	Cl	H	H	H	1,5-naftileno	marrón
7	Br	Br	H	H	H	do.	marrón
8	Br	H	H	Br	H	do.	marrón tirando a rojo
9	Cl	Cl	Cl	H	H	do.	marrón
10	Cl	H	Cl	Cl	H	1,4-naftileno	marrón
11	Cl	H	Cl	Cl	H	1,5-naftileno	marrón
12	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	do.	marrón
13	NO <sub>2</sub>	H	Cl	H	H	1,4-naftileno	marrón tirando a rojo
14	NO <sub>2</sub>	H	Cl	H	H	1,5-naftileno	marrón
15	NO <sub>2</sub>	H	H	H	Br	do.	marrón
16	Cl	H	H	-COOCH <sub>3</sub>	H	do.	marrón
17	Br	H	H	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	do.	marrón
18	Cl	H	H	Cl	H	2-cloro-1,4-naftileno	

Tabla 1, continuación

Ejem- plo No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	A	Tonalidad en cloruro de polivinilo
19	Cl	Cl	H	H	H	2-bromo-1,4- naftileno	marrón
20	Cl	H	H	Cl	H	6-cloro-1,5- naftileno	marrón
21	Cl	Cl	H	H	H	8-metil-1,4- naftileno	marrón
22	Cl	Cl	H	H	H	8-metoxi-1,5- naftileno	marrón
23	NO <sub>2</sub>	H	H	Cl	H	1,5- naftileno	marrón

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Ejemplo de aplicación

2 partes del pigmento obtenido según el Ejemplo 1 y  
molturado junto con sal de acuerdo con métodos convencionales,  
se molturan en un molino de bolas durante 24 horas junto con 48  
5 partes de un barniz de la composición siguiente:

Composición del barniz:

43,88 partes de una solución al 60 % de resina de alquid-  
melamina-formaldehido en xileno,  
17,18 partes de una solución al 65 % de resina de melamina  
10 en butanol,  
4,57 partes de butanol  
31,37 partes de xileno y  
7 partes de acetato de etil-glicol.

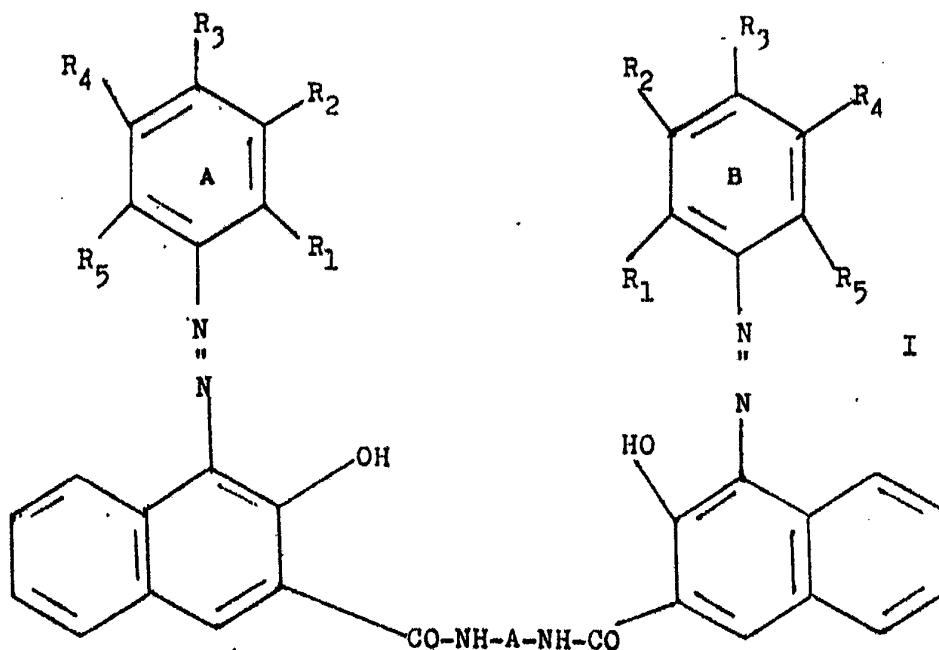
El barniz pigmentario se saca del molino mediante un  
15 filtro de nylon. El barniz así obtenido se aplica por rociado  
sobre una hoja de aluminio adherida a una hoja de carton. La  
lámina barnizada de este modo se deja secar al aire durante 15  
minutos, y luego se seca en estufa a 140° durante 30 minutos.

La lámina así obtenida, de color marrón tirando a rojo,  
20 tiene buenas solidez a la luz y a la migración.

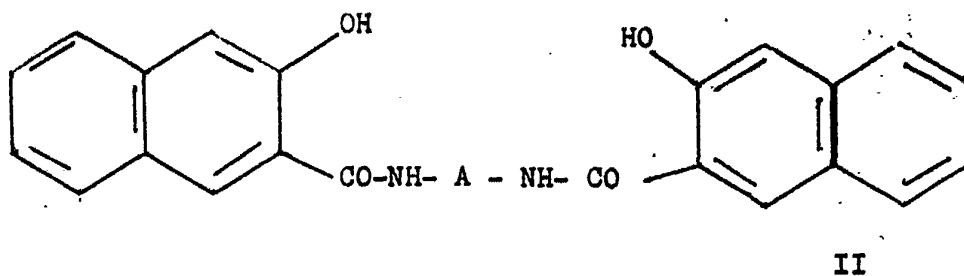
N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento  
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-  
cerse constar que las disposiciones anteriormente indica-  
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto  
no alteren su principio fundamental. También se hace cons-  
tar que el invento corresponde a una solicitud de Patente  
presentada en Suiza con el número 18034/72 de 12 de diciem-  
bre de 1972 y 685/73 de 18 de enero de 1973, acogiéndose por  
10 lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Inter-  
nacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del  
referido invento y por lo que se solicita Patente de Inven-  
ción por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA LA  
PRODUCCION DE COMPUESTOS DISAZOICOS; caracterizándose por  
15 lo siguiente:

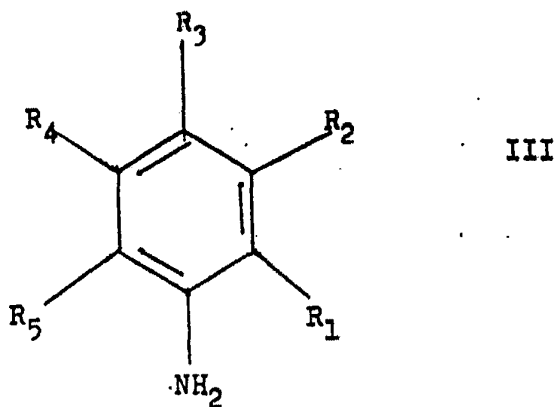
1.- Procedimiento para la producción de compuestos  
disazoicos, de fórmula I,



en la que A significa un radical 1,4- ó 1,5-naftileno, sin  
sustituir o sustituidos hasta por dos sustituyentes seleccio  
nados entre cloro, bromo, metilo, nitro, metoxi o ciano, las  
R<sub>1</sub> significan, independientemente, halógeno o nitro, y las  
5 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> significan, independientemente, hidrógeno,  
halógeno o alcóxicarbonilo inferior, con el requisito de que  
i) cada núcleo bencénico lleve dos sustituyentes como mini-  
mo, ii) cada núcleo bencénico no lleve más de un grupo al-  
cócicarbonilo, y mezclas de los compuestos de fórmula I; ca-  
10 racterizado porque se copula una diamida de fórmula II,



en la que A es tal como definida más arriba, con una amina  
diazotada de fórmula III,



en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son tales como definidas más arriba, o con una mezcla de dos aminas diazotadas de fórmula III.

5 2.- Procedimiento para la producción de compuestos disazoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ABR. 1977

SANDOZ A.G.

J. M. GONZALEZ GARCIA Y PARRA  
Director General de Investigación Científica

