



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. D. 18406

327417

*Memoria Descriptiva*

sobre:

"Procedimiento para la preparación de derivados -  
azoicos".

-----

327417

*Solicitante* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Lon-  
dres, S.W.1., Inglaterra.

-----

Este invento se refiere a nuevos -  
compuestos azoicos.

Se ha comprobado que se obtienen -  
nuevas composiciones de material, valiosas por ejemplo  
5. para aplicarse en procedimientos para la coloración, -

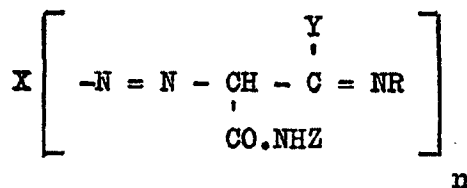
327417

- 2 -



calentando azoacilacetarilamidas con amines alifáticas primarias. Se cree que estas nuevas composiciones se forman por eliminación de agua entre el grupo carbonilo del grupo acilo, y el grupo amino primario y contienen, expresado en forma de cetimina, el grupo C=N-, pero debe tenerse presente que la exactitud o no de esta teoría, no limita el alcance de este invento.

De acuerdo con este invento, se proporcionan como nuevas composiciones de material compuestos azoicos de la fórmula,



en la que X es un residuo arilo o heterocíclico, Y es un radical alquilo, arilo o arilo sustituido, Z es un radical arilo o arilo sustituido y n es un radical alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo o cicloalquilo sustituido, y n es un número entero.

Como ejemplos de residuos arílicos que pueden representarse por X, pueden citarse: fenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-bifenileno, 4-metil-2-nitrofenil y 4-cloro-2-nitrofenilo.

Como ejemplos de residuos heterocíclicos susceptibles de representarse por X, pueden mencionarse los residuos 7-cloro-2-hidroxi-4-metilquinolin-6-ilo.

Como ejemplos de radicales arilo



o arilo substituídos susceptibles de representarse - por Z, pueden indicarse los radicales fenilo, o-anisilo y 2,4-dimetilfenilo.

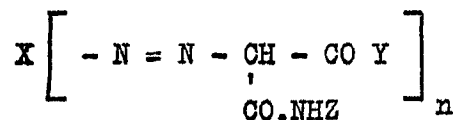
5. Como ejemplos de radicales susceptibles de representarse por Y, pueden mencionarse los radicales alquilo tales como metilo, arilo por ejemplo fenilo y los radicales arilo substituídos tales como radicales fenilo substituídos por un grupo C(NR). CH(CO.NHZ).N=N-X.

20. Como ejemplos de radicales de posible representación por R, pueden mencionarse grupos alquilo tales como octadecilo, grupos alquilo substituídos por ejemplo grupos amino-alquilo tales como -3-octadecilaminopropil, 3-dimetilaminopropil y 2-dimetil-aminoetil, y grupos cicloalquilo tal como ciclohexilo.

n es, con preferencia, 1 ó 2.

20. Como ejemplo de compuestos azoicos de este invento pueden citarse: 2-bencenoazo-3-ciclohexiliminobutiranilida, 2,2'-(3,3'-dicloro-4,4'-bifenilenodisazo)-3,3'-di-(3-octadecilaminopropilimino)-bis-butiranilida, y 2,2'-(3,3'-dicloro-4,4'-bifenilenodisazo)-3,3'-di-(3-dimetilaminopropilimino)-bis-butir-2-metoxilanilida.

25. Los compuestos azoicos de este invento, pueden prepararse calentando una mezola de una azoacilacetarilamida de la fórmula,



en la que X, Y, Z, y n tienen los significados antes

327417



indicados, y una amina  $RNH_2$  en la que R tiene el significado anterior.

5. El caldeo puede realizarse con los reactivos solamente o en solución en un disolvente tal como tolueno o xileno, o en suspensión en un medio acuoso. Las temperaturas adecuadas son de 70° a 200°C.

10. Frecuentemente resulta conveniente combinar este procedimiento con la preparación de la azoacilacetarilamida, añadiendo la amina a la pasta o lechada acuosa obtenida después de acoplar el compuesto diazonio y la acilacetarilamida, y calentar la mezcla seguido por filtración, para aislar el compuesto azoico de este invento.

15. De acuerdo con la proporción relativa del tipo de amina usada, la azoacilacetarilamida determinada, y las condiciones de reacción, se obtienen composiciones en las que todos o solamente parte de los grupos acilo disponibles han reaccionado con la amina.

20. Las azoacilacetarilamidas adecuadas para usarse en su preparación, incluyen 2-bencenoazoacetanilida, 2,2'-(3,3'-dicloro-4,4'-bifenileno disazo)-bis-acetoacetanilida y 2-(4-cloro-2-nitrobencenoazo)-acetoacetanilida.

25. Las aminas adecuadas para usarse en su preparación incluyen las siguientes: ciclohexilamina, oleilamina, 3-dimetilaminopropilamina y 3-oc

30. tadecilaminopropilamina. Los compuestos azoicos de este in



5. vento pueden obtenerse también condensando la amina con la acilacetarilamida adecuada, por métodos convencionales y acoplado el producto obtenido con el compuesto de diazonio apropiado, El producto de condensación puede prepararse, por ejemplo, calentando los dos ingredientes en etanol hirviendo, y añadiendo la solución etanólica enfriada a una solución acuosa y agitada del acetato de diazonio.
10. Las azoacilacetarilamidas, son en general compuestos coloreados en amarillo, y los derivados, compuestos azoicos de este invento, están también coloreados; la introducción del grupo imino dá origen a un cambio de matiz o tono batocrómico.
15. Los compuestos azoicos de este invento son fácilmente solubles en disolventes orgánicos, y en los medios utilizados por ejemplo para tintas de grabado y tienen valor como tintes solubles en alcohol, para usarse, por ejemplo, para colorear petróleo, tintes y lacas para la madera.
20. Los compuestos azoicos constituyen agentes de dispersión muy eficaces en disolventes orgánicos, para azoacilacetarilamidas. Dado que muchas de estas últimas constituyen pigmentos valiosos, la incorporación de una proporción de un compuesto azoico derivado o similar de este invento, proporciona un pigmento que puede dispersarse fácilmente en un disolvente orgánico tal como tolueno, trementina mineral, nafta disolvente, o  $\beta$ -etoxietanol, usado por ejemplo como medio para tinta o pintura, sin necesidad de procedimientos de molturación mecánicos, para
- 25.
- 30.

327417

- 6 -



- dar dispersiones satisfactorias al usarse, por ejemplo, para la impresión. Estas composiciones de azocilacetarilamidas que contienen también compuestos de este invento, pueden obtenerse de distintos modos, por ejemplo por reacción de la azocilacetarilamida con una deficiencia de amina, por ejemplo de 1 a 50% y, con preferencia, de 2,25 a 25% del peso de azocilacetarilamida, o formando la azocilacetarilamida en presencia de parte del derivado compuesto azoico. Los compuestos azoicos de este invento pueden usarse también como ayudas de dispersión al moler las azocilacetarilamidas, por ejemplo en los medios para las tintas de grabado, ya que proporcionan estabilidad contra la molienda excesiva.
5. Los compuestos azoicos de este invento que tienen un poder de dispersión especialmente elevado, se obtienen mediante el empleo de aminas que son bien monoaminas alifáticas que contienen más de 12 átomos de carbono, o bien diaminas alifáticas en las que los grupos amino son un grupo amino primario y los demás, grupos amino secundarios o terciarios.
10. Los pigmentos que contienen compuestos azoicos de este invento, derivados de 2-dimetilaminoetilamina o 3-dimetilaminopropilamina, acusan una estabilidad especialmente buena para el exceso de molienda y propiedades mejoradas de circulación una vez molidos, por ejemplo en los medios de tinta para grabado.
15. Los compuestos azoicos de este invento resultantes del empleo de aminas que contengan
20. Los compuestos azoicos de este invento resultantes del empleo de aminas que contengan
25. Los compuestos azoicos de este invento resultantes del empleo de aminas que contengan
30. Los compuestos azoicos de este invento resultantes del empleo de aminas que contengan



- grupos amino básicos adicionales en la molécula, son solubles en ácidos acuosos. Son aminas especialmente adecuadas para usarse en la preparación de estos compuestos azoicos acuosos, la 3-dimetilaminopropilamina y la 2-dimetilaminoetilamina.
- 5.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes en los que todas las partes y porcentajes son ponderales salvo advertencia en contra.

10. Ejemplo 1

- Una solución de 53 partes de Duomeen T (3-octadecilaminopropilamina comercial) (Duomeen es una Marca Comercial Registrada) en 16 partes de ácido acético y 285 partes de agua, se añade a la lechada acuosa del pigmento amarillo 12 del Índice de Colores, obtenido por tetra-azotización de 126,5 partes de 3,3-diclorobencidina y acoplamiento con 177 partes de acetacetanilida. Se añade hidróxido sódico acuoso para elevar el pH a 12, después de lo cual la suspensión se calienta a 90°C dando por resultado la completa -
15. floculación de la composición pigmentaria. La suspensión se filtra a continuación y el sólido obtenido -
20. se lava con agua y se seca en estufa de aire a 70°C. El producto seco, que se pulveriza por molienda, se caracteriza por el hecho de que se dispersa instantáneamente en disolventes orgánicos o el medio para -
25. tintas de grabado, para proporcionar una fina dispersión adecuada para la impresión, sin otra molturación ni ulterior tratamiento. El pigmento sin tratar requiere la molturación en el medio antes de que la tinta del mismo pueda considerarse adecuada para el uso.
- 30.

327417

- 8 -



Ejemplo 2

5. En un mezclador Beken-Duplex, se pesan 27 partes de Duomeen T y se calientan hasta la fusión a una temperatura de 60°C. Se añaden lentamente 73 partes de pigmento amarillo 12 del Índice de Colores, y la temperatura se eleva a 140°C. Se produce una masa plástica y se presenta un acusado cambio de color desde el Amarillo Verdoso al Castaño Rojizo. -
10. La masa se deja enfriar, y cuando se solidifica se descarga del mezclador y los terrones se pulverizan. La composición pigmentaria obtenida de este tratamiento, se caracteriza por las mismas propiedades de dispersión instantáneas descritas para la composición pigmentaria del Ejemplo 1. El exámen con rayos X de
15. la composición pigmentaria, acusa un tipo distinto para el pigmento sin tratar.

Ejemplo 3

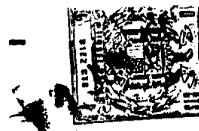
20. Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, substituyendo el Duomeen T por Duomeen C, (Decilaminopropilamina comercial). Se obtiene una composición pigmentaria análoga a la descrita en el Ejemplo 2.

Ejemplo 4

25. Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, substituyendo el Duomeen T por Armeen O (Oleilamina comercial) (Armeen es una Marca Comercial Registrada), para dar un producto análogo.

Ejemplo 5

30. Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, substituyendo el Duomeen T por Armeen C -



(amina primaria basada en ácidos grasos de coco) para obtener un producto análogo.

Ejemplo 6

- Una mezcla de 20 partes de pigmento amarillo 12 del Índice de Colores y 60 partes de Duomeen T se agita durante 16 horas a una temperatura comprendida entre 90 y 100°C, y luego 30 minutos a 150°C. El producto se disuelve en 216 partes de tolueno caliente y se precipita por la adición de 792 partes de metanol caliente. El sólido se separa por filtración se lava con 396 partes de metanol caliente, y se seca para dar 28,3 partes de un sólido pegajoso amorfo y color castaño, fácilmente soluble en tolueno.

15. Ejemplo 7

- Se disuelven 79 partes de Duomeen T en 79 partes de etanol caliente. Después de enfriar a 35°C, se añaden 36,6 partes de acetoacetanilida. La solución se eleva a ebullición, se deja enfriar a 35°C durante 45 minutos y se añaden otras 158 partes de etanol.

- Se agitan 500 partes de una solución acuosa de 3:3'-diclorobencidina tetra-azotizada (preparada partiendo de 25,3 partes de diclorobencidina) en un baño de hielo, mientras se agregan 36 partes de cristales de acetato sódico hasta que la solución deja de ser ácida para el Rojo Congo. La solución alcohólica anterior, se añade a la solución acuosa, durante 2 minutos. Después de agitación durante 15 minutos se agregan 464 partes de 2-etoxietanol. Después

327417



- de agitar 30 minutos, se añade amoniaco hasta que la solución es alcalina para el Amarillo Brillante. El producto castaño amorfo se extrae con 745 partes de cloroformo y después de separar de la fase acuosa, la solución clorofórmica se filtra para eliminar las trazas de material insoluble y se evapora hasta llegar a 300 partes. Se añaden 237 partes de metanol caliente y el producto se separa por filtración, se lava con 395 partes de metanol caliente y se seca. El producto es análogo al obtenido como se describe en el Ejemplo 6.

Ejemplo 8

- Durante 16 horas se agita a una temperatura de 90 a 100°C, una mezcla de 5 partes de pigmento amarillo 12 del Indice de Colores, y 20 partes de 3-dimetilamino-propilamina. Después de diluir con 120 partes de agua, el producto sólido obtenido se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Rendimiento, 6,7 parte. Es fácilmente soluble en ácido acético frio y diluido. El punto de fusión del condensado es de unos 237-9°C, pero depende del grado de caldeo. Tal como se aisla, forma un dihidrato que cristaliza sin alterarse, en clorobenceno pero que se deshidrata calentándolo varias horas a presión reducida, a 100°C.

- El dihidrato, se comprueba por análisis que contiene 60,8% de carbono, 6,2% de hidrógeno y 17% de nitrógeno siendo las cifras teóricas para  $C_{42}H_{50}Cl_2N_{10}O_2 \cdot 2H_2O$  carbono 60,5%, hidrógeno 6,5% y nitrógeno 16,8%. El producto deshidratado contiene,



carbono 62,6%, hidrógeno 6,3%, y nitrógeno 17,4% siendo las cifras teóricas para  $C_{42}H_{50}Cl_2N_{10}O_2$  carbono - 63,2%, hidrógeno 6,3% y nitrógeno 17,6%.

### Ejemplo 9

5. Se añaden gradualmente, con agitación, 88,5 partes de acetoacetanilida a 56,7 partes de 3-dimetilaminopropilamina. Se desarrolla una reacción inmediata exotérmica y la temperatura asciende espontáneamente a 68°C. La reacción se termina agitando durante 30 minutos a 90°C. Al enfriar se forma una goma viscosa que cristaliza lentamente por reposo (y más rápidamente por siembra). El sólido es un hidrato; al secar sobre ácido sulfúrico en un desecador de vacío, forma una goma que puede cristalizarse al estado de hidrato nuevamente por agitación con agua y siembra. El sólido, después de la filtración y lavado con agua, puede secarse en un desecador de vacío, sobre cloruro sódico.
- 10.
- 15.
20. La  $\psi$ -3-dimetilaminopropil aminocrotonanilida así obtenida, funde a 58-60°C en un tubo cerrado y el análisis para  $C_{15}H_{23}N_3O \cdot 1/2 H_2O$  (encontrado, carbono 66,6%, hidrógeno 8,9%; requiere carbono 66,7%, hidrógeno 8,9%). Es muy sensible para los ácidos, incluso en ácido acético diluido, se hidroliza rápidamente con regeneración de acetoacetanilida, y por esta razón se acopla mejor con sales de diazonio por adición gradual de una solución alcohólica de la  $\psi$ -3-dimetilaminopropilaminocrotón a una solución tamponada de la sal de diazonio, acoplándose inmediatamente.
- 25.
- 30.

327417



- Se agitan 400 partes de una solución acuosa de 3,3'-diclorobencidina tetra-azotizada (preparada partiendo de 23,3 partes de diclorobencidina) en hielo, mientras se añaden 36 partes de cristales de acetato sódico, hasta que la solución deja de ser ácida para el papel de ensayo al Rojo Congo. Durante 2 minutos, se añade una solución de 70 partes de  $\beta$ -3-dimetilaminopropilaminocrotánanilida en 158 partes de etanol, agregando hielo como se precise para mantener la temperatura inferior a 20°C. Después de agitar durante 5 minutos, se añade amoniaco hasta que la suspensión es alcalina para el Amarillo Brillante. El producto se separa por filtración, se lava con agua, se seca y se recristaliza en clorobenceno. Es idéntico al producto obtenido en el Ejemplo 8:

Ejemplo 10

- Durante 16 horas y por volteo en un depósito cilíndrico sobre rodillos horizontales, se mezclan 100 partes de pigmento Amarillo 12 del Índice de Colores, y 10 partes de 3-dimetilaminopropilamina. La mezcla se mantiene a una temperatura de 80 a 85° durante 6 horas, a la presión atmosférica, y luego a 80° durante 4-1/2 horas a 20 mm de presión de mercurio. Después de enfriar, el producto se mueve y se hace pasar a través de un tamiz de 30 mallas. En comparación con el pigmento Amarillo 12 del Índice de Colores, sin tratar, el pigmento tratado al usarlo en una tinta de grabado produce una base para molturación mucho menos viscosa, un terminado superior



de la impresión y una mayor energía tintorial. En el Ejemplo anterior, el pigmento Amarillo 12 puede substituirse por pigmento Amarillo 3 del Índice de Colores, y obteniéndose una mejora análoga.

5. Ejemplo 11

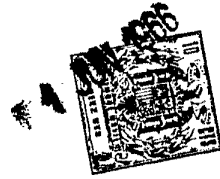
Se disuelven 10 partes del producto del Ejemplo 6 en 100 partes de  $\phi$ -etoxietanol a una temperatura de 90°C y la solución se añade a 3000 partes de una lechada acuosa que contenga 90 partes del pigmento Amarillo 12 del Índice de Colores, después de filtración, lavado y secado, el pigmento tratado, que se pulveriza fácilmente se dispersa en disolventes orgánicos o en medio para tintas de grabado para proporcionar una dispersión fina adecuada para la impresión sin ulterior molturación ni otro tratamiento.

15. Ejemplo 12

Se mezclan 1,25 partes del producto preparado como se describe en el Ejemplo 8 y 48,75 partes de pigmento Amarillo 12 del Índice de Colores, en 950 partes de un medio para tinta de grabado a base de hidrocarburos aromáticos (que contenga 400 partes de rosinato de cinz y 550 partes de disolvente) y la mezcla se agita con un agitador de gran velocidad, durante 20 minutos. La tinta de grabado resultante tiene propiedades de circulación muy superiores a las de una tinta análoga en la que se omite el producto del Ejemplo 8. Por molturación prolongada, la energía de la tinta que contiene el producto del Ejemplo 8, no se reduce apreciablemente, mientras que la tinta que no contiene este producto experimenta una

serie pérdida en la energía.

Ejemplo 13



- De modo conocido, se tetra-azotizan 25,3 partes de 3,3'-diclorobencidina, con ácido clorhídrico y nitrito sódico se filtran, y el filtrado se diluye hasta 800 partes con agua.
- 5.
- Se disuelven en agua 36 partes de acetoacetanilida y 8,2 partes de sosa cáustica y la solución se filtra y se diluye hasta 800 partes, con
- 10.
- agua a esta solución se le agregan 7 partes del producto del Ejemplo 8, disueltas en 6 partes de ácido acético y 150 partes de agua a 20°C. La acetoacetanilida se precipita por la adición de 10 partes de ácido acético disueltas en 50 partes de agua añadidas en -
- 15.
- 10 minutos. Luego se agregan 70 partes de cristales de acetato sódico.
- La solución de compuesto tetraazólico, se añade a la suspensión de anilida durante 90 minutos hasta que solamente un exceso muy pequeño de -
- 20.
- acetoacetanilida permanece sin acoplar, manteniéndose la temperatura entre 10 y 20°C. Cuando el acoplamiento es completo se añade solución de sosa cáustica hasta que la suspensión amarilla es alcalina para el Amarillo Brillante. La suspensión alcalina se calien
- 25.
- ta a 90°C y se mantiene a esta temperatura durante - 30 minutos, se filtra y el sólido se lava con agua - hasta retirar el electrólito.
- La composición pigmentaria obtenida se seca en una estufa a 65°C para proporcionar un
- 30.
- polvo amarillo que se dispersa fácilmente en la tin-

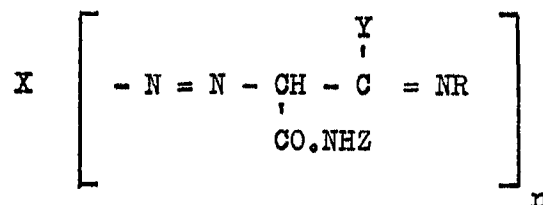


ta de grabado proporcionando una mayor energía, un brillo superior y una circulación más fácil, en comparación con el pigmento preparado del modo corriente.

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 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 Inglaterra con fecha 1 de Junio de 1965, bajo el número 23352/65, acogiéndose por 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 DERIVADOS AZOICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.

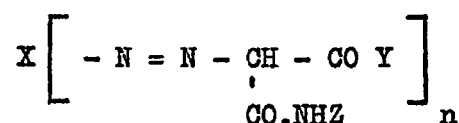
1ª.- Procedimiento para la preparación de derivados azoicos, de fórmula general



en la que X es un resto arilo o heterocíclico, Y es un radical alquilo, arilo o arilo sustituido, Z es un radical arilo o arilo sustituido y R es un radi-



- cal alifático que contiene más de 12 átomos de carbono, un radical alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, aminoalquilo, aminoalquilo secundario o terciario, y n es 1 ó 2, caracterizado porque se calienta una mezcla de una azoacilacetarilamida de fórmula



con una amina R.NH<sub>2</sub> en la que X, Y, Z, n y R tienen los significados indicados anteriormente.

10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el calentamiento se realiza a temperaturas comprendidas entre 70 y 200°C.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los reactivos están en suspensión en un medio acuoso.

15. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la amina se añade al producto acuoso obtenido por acoplación de un compuesto de diazonio con una acilacetarilamida y la mezcla se calienta a continuación.

20. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque solo una parte de la azoacilacetarilamida se convierte en el compuesto azoico.

25. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque la amina se emplea en una cantidad de 1 a 50% y con preferencia de 2,25



a 25% del peso de azoacilacetarilamida.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque se acoplan un compuesto de diazonio derivado de una amina de fórmula

5. la



con el producto de condensación de una acilacetarilamida de fórmula



y una amina de fórmula



10. en las que X, Y, Z, n y R tienen los significados indicados en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 7, caracterizado porque se añade una solución de producto de condensación a una solución del compuesto de diazonio.

15. 9<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de derivados azoicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

20.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES  
LIMITED,

por GOMER DEBO Y MODET  
Firmado: F. Hernández Ruiz

1 JUN 1966

1 JUN 1966