

346770

P - 36.488

Case 63:1968

346770

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de AMERICAN ANILINE PRODUCTS, INC.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en P. O. Box 3063, Paterson, Nueva Jersey,  
Estados Unidos de América,

por: "UN METODO PARA PREPARAR PLASTICOS COLOREADOS"  
(Clase Internacional C09b)



Esta invención se refiere a colorantes tetrakis-  
azóicos. En un aspecto específico, se refiere a coloran-  
tes tetrakisazóicos, hechos utilizando resorcinol como un  
componente de copulación, que son notablemente útiles pa-  
5 para colorear plásticos rígidos y no rígidos, y que son tam-  
bién adecuados para colorear hidrocarburos de petróleo.

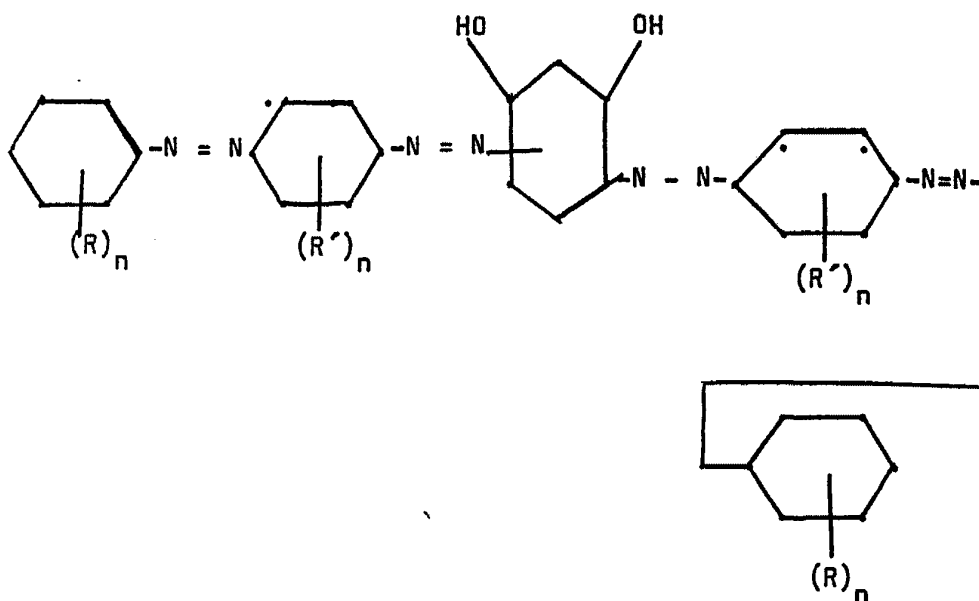
Los derivados diazóicos y triazóicos de resorci-  
nol no son nuevos. Orndorff y Ray en la "Revista de Quí-  
mica Americana" ("American Chemical Journal") Volumen 44  
10 (1910) reportan derivados diazóicos hechos copulando dos  
moles de o-p-toluidina diazotada en resorcinol, y tres  
moles de o-toluidina diazotada en resorcinol, para dar  
el derivado sustituido 2,4,6-triazóico. Los compuestos  
de Orndorff y Ray, nunca han sido comercialmente útiles.  
15 Estos compuestos carecen de la viveza de matiz y las ca-  
racterísticas de solubilidad que los hacen útiles como -  
buenos colores para plásticos o como colores para aceite.

Se ha descubierto una nueva clase de colorantes  
tetrakisazóicos hechos a partir de resorcinol, los cuales  
20 son colores para plásticos inesperadamente buenos, y se  
caracterizan por fijeza a la luz notable. La configuración  
estructural de los nuevos colores de la presente pare-  
ce mejorar grandemente la viveza de matiz que puede lo-  
grarse.

Es por lo tanto un objeto de la invención pro-  
veer una nueva clase de colorantes tetrakisazóicos que  
son particularmente útiles como colorantes para plásticos  
rígidos y no rígidos, debido a su buena solubilidad en  
plásticos y excelente fijeza a la luz, y los cuales son  
30 también útiles como colores para aceites.



De conformidad con la invención, se han descubierto nuevos colorantes de la fórmula:



En la fórmula anterior n es un entero que tiene un valor de 1-2. R es un miembro seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno y radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, por lo menos una R en cada anillo de benceno siendo un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. R' es un miembro seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno, radicales metoxi, y alquilo, que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, por lo menos una R' siendo un sustituyente diferente a hidrógeno.

Los colorantes de la invención se hacen mediante la diazotación convencional de intermediarios aminoazóicos simples, y la copulación de dos moles del intermediario aminoazóico diazotado, o una mol de cada uno de dos inter



mediarios aminoazóicos diazotados diferentes, en resorcinol.

Pueden hacerse intermediarios particularmente útiles mediante la diazotación de mezclas de aminobencenos simples substituidos por los grupos apropiados de alquilo inferior o metoxi. De esta manera, el intermediario aminoazóico puede prepararse mediante la diazotación de xilidinas mixtas, toluidinas mixtas, o una mezcla de xilidinas mixtas y toluidinas mixtas. Se preparan también intermediarios efectivos utilizando las correspondientes etil, propil, o butilarilaminas. Pueden prepararse intermediarios que contienen grupos metoxi, por ejemplo, diazotando xilidinas mixtas, y copulando en anisidina. En vista de las mezclas isoméricas, pueden emplearse o-, m- y p-xilidinas o toluidinas puras.

El intermediario aminoazóico se diazota de la manera usual, calentándolo en una solución concentrada de un ácido mineral fuerte, tal como ácido clorhídrico, enfriando la mezcla a una temperatura de 0-10°C., y añadiendo a la misma una cantidad de nitrito de sodio ligeramente en exceso del requerimiento estequiométrico. Un método alternativo de diazotación, involucra disolver nitrito de sodio en ácido sulfúrico concentrado, por calentamiento a una temperatura de aproximadamente 60 - 70°C., enfriando la solución resultante a 0 - 10°C., y añadiendo a la misma el intermediario aminoazóico.

El material colorante tetrakisazóico de la invención, se hace copulando dos moles del intermediario aminoazóico diazotado, o una mol de cada uno de dos intermediarios aminoazóicos diazotados, con resorcinol, aña-



diendo la solución de sal de diazonio a una solución alcalina acuosa y fría de resorcinol. La mezcla se deja reaccionar durante varias horas a temperatura ambiente, y se filtra después y se lava hasta liberarla de álcali. El producto resultante se seca en un horno para dar el material colorante de la invención en la forma de un polvo seco.

Los colorantes de la invención son útiles en la coloración de plásticos derivados de monómeros de vinilo, particularmente poli-alfa-olefinas; v.gr., polietileno; - poliacrilatos; v.gr., metacrilato de polimetileno y poli-acrilonitrilo; copolímeros de estireno y butadieno; y polímeros de monómeros de vinilarilo; v.gr., poliestireno; estireno y alfa-metilestireno, y similares. Los colorantes pueden aplicarse fácilmente disolviendo de 0,5 a 5% en peso del isómero antes de la polimerización, o alternativamente, disolviendo al colorante en el plástico fundido.

Los colorantes son también útiles como colorantes para hidrocarburos de petróleo, particularmente gasolina.

La presente invención se ilustra además por los siguientes ejemplos:

#### EJEMPLO I

A un recipiente de 1 litro, equipado con agitador, se cargaron 44 g. (0,2 moles) de una base roja para

346770



4 NOV. 1967

aceite (Oil Red Base) (preparada diazotando y copulando una mezcla de 90% molar de o-toluidina y 10% molar de xilideno mixtos). 300 g. de agua y 60 g. de ácido clorhídrico de 20° Baume. La mezcla se agitó durante 12 horas a 5 25 -30°C., y después se heló a 0°C. A 0 - 10°C., se añadieron 14,1 g. de nitrito de sodio como una solución al 20%. La mezcla de reacción se mantuvo a 0-10°C, durante 3 horas, durante cuyo tiempo se probó para acidez a rojo congo, y para la presencia de un exceso de ácido nitroso.

10 A un recipiente de 2 litros, equipado con agitador, se cargaron separadamente 11 g. de resorcinol (0,1 mol), 200 g. de agua, 80 g. de hidróxido de sodio (100%), y 28 g. de carbonato de sodio. La solución de copulación resultante se heló a 0°C., y la solución de diazonio separadamente preparada se añadió a la misma. La 15 mezcla se agitó durante la noche a 20 - 25°C., después se filtró y se lavó hasta librarla de substancias alcalinas a papel amarillo brillante con agua fría,. El producto se secó en un horno a 80 - 90°C. para dar 52,4 g. de color 20 puro.

#### EJEMPLO II

Se operó sobre un molino de Thropp durante 15 20 minutos a una temperatura de 145 - 160°C., una cantidad de 200 mg. del colorante del ejemplo I, y 200 g. de 25 metacrilato de metilo como polvo de moldeo, para incorpo-

346770



rar el color. El plástico coloreado se extrajo del molino y se prensó en un disco rojo brillante.

### EJEMPLO III

5 En un recipiente de 1 libro, equipado con agitador, se cargaron 51 g. (0,2 moles) de una base de rojo para aceite (Oil Red Base) (preparada diazotando y copulando o-etilanilina), 300 g. de agua y 60,0 g. de ácido clorhídrico de 20° Baume. La mezcla se agitó durante 12 horas a 25 - 30°C., y después se heló a 0°C. A 0 - 10°C., se  
10 añadieron 14,1 g. de nitrito de sodio como una solución al 20%. La mezcla de reacción se mantuvo a 0 - 10°C. durante tres horas, durante cuyo tiempo se probó para acidez a rojo congo; y para la presencia de un exceso de ácido nitroso.

15 A un recipiente de 2 litros, equipado con agitador, se cargaron separadamente 11 g. de resorcinol (0,1 mol), 200 g. de agua, 80 g. de hidróxido de sodio (100%), y 28 g. de carbonato de sodio. La solución de copulación resultante se heló a 0°C., y la solución de diazonio  
20 separadamente preparada se añadió a la misma. La mezcla se agitó durante la noche a 20 - 25°C., después se filtró y se lavó hasta liberarla de sustancias alcalinas a papel amarillo brillante con agua fría. El producto se secó en una estufa a 80 - 90°C., para dar 64 g. de color puro.

346770



#### EJEMPLO IV

A un recipiente de 1 libro, equipado con agitador, se cargaron 51,4 g. (0,2 moles) de una base de rojo para aceite (Oil Red Base) (preparado diazotando y copulando 5 50% molar de xilinas mixtas, y 50% molar de o-anisidina), 300 g. de agua y 60 g. de ácido clorhídrico de 20° Baume. La mezcla se agitó durante 12 horas a 25 -30°C., y después se heló a 0°C. a 0 - 10°C. se añadieron 14,1 g. de nitrito de sodio como una solución al 20%. La mezcla 10 de reacción se mantuvo a 0 - 10°C. durante 3 horas, durante cuyo tiempo se probó para acidez a rojo congo, y para la presencia de un exceso de ácido nitroso.

A un recipiente de 2 litros, equipado con agitador, se cargaron separadamente 11 g. de resorcinol (0,1 15 mol), 200 g. de agua, 80 g. de hidróxido de sodio (100%), y 28 g. de carbonato de sodio. La solución de copulación resultante se heló a 0°C., y la solución de diazonio separadamente preparada se añadió a la misma. La mezcla se agitó durante la noche a 20 - 25°C., después se filtró y 20 se lavó hasta liberarla de sustancias alcalinas a papel amarillo brillante con agua fría. El producto se secó en un horno a 80° - 90°C., para dar 63,0 g. de color puro.

#### Ejemplo V

A un recipiente de 1 litro, equipado con agitador, se cargaron con 51,2 g. (0,2 moles) de una base de 25

28.10.67

- 8 -

346770



rojo para aceite (Oil Red Base) (preparada diazotando y copulando 50% molar de o-etilanilina y 50% molar de o-anisidina), 300 g. de agua y 60 g. de ácido clorhídrico de 20° Baume. La mezcla se agitó durante 12 horas a 25 - 30°C., y después se heló a 0°C. a 0 - 10°C. se añadieron 14,1 g. de nitrito de sodio como una solución al 20%. La mezcla de reacción se mantuvo a 0 - 10°C. durante 3 horas, durante cuyo tiempo se probó para acidez a rojo congo, y para la presencia de un exceso de ácido nitroso.

A un recipiente de 2 litros, equipado con agitador, se cargaron separadamente 11 g. de resorcinol (0,1 mol), 200 g. de agua, 80 g. de hidróxido de sodio (100%), y 28 g. de carbonato de sodio. La solución de copulación resultante se heló a 0°C., y la solución de diazonio separadamente preparada se añadió a la misma. La mezcla se agitó durante la noche a 20 - 25°C., después se filtró y se lavó hasta liberarla de sustancias alcalinas a papel amarillo brillante con agua fría. El producto se secó en una estufa a 80 - 90°C., para dar 64,0 g. de color puro.

Los colorantes de los Ejemplos III, IV y V, cuando se prueban en metacrilato de metilo como polvo se moldean, dan resultados substancialmente similares a los del Ejemplo II.

#### N O T A

Los puntos de invención propia y nueva, que se

**346770**

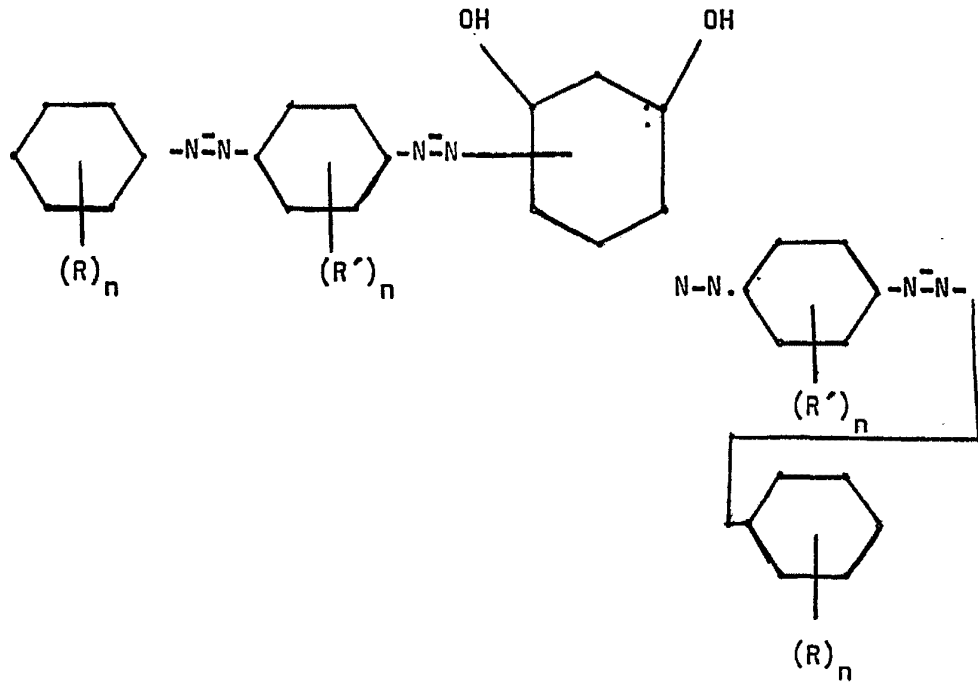
28.10.67

- 9 -



presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-  
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los  
siguientes:

1.- Un método para preparar plásticos coloreados,  
5 caracterizado por incorporar al plástico un compuesto de  
la fórmula:

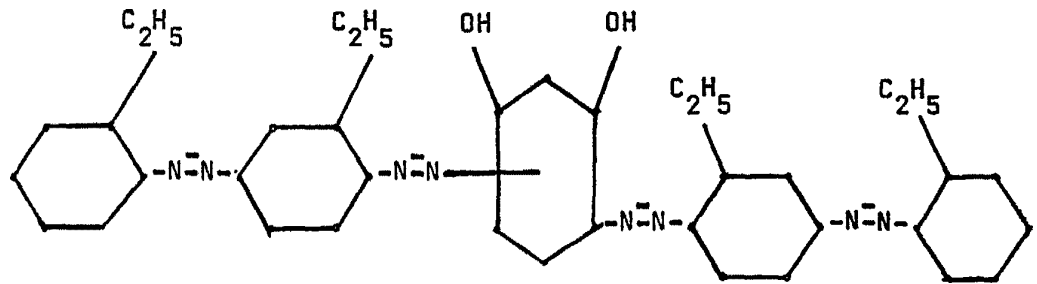


en donde n es un entero que tiene un valor de 1 - 2; R es  
un miembro seleccionado del grupo que consiste de hidróge-  
no y radicales alquilo, que tienen de 1 a 4 átomos de car-  
10 bono, por lo menos una R de cada anillo bencénico siendo  
un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;  
R' es un miembro seleccionado del grupo que consiste de  
hidrógeno, radicales metoxi y alquilo que tienen de 1 a 4  
átomos de carbono, por lo menos una R' siendo un substitu-  
15 yente diferente al hidrógeno.

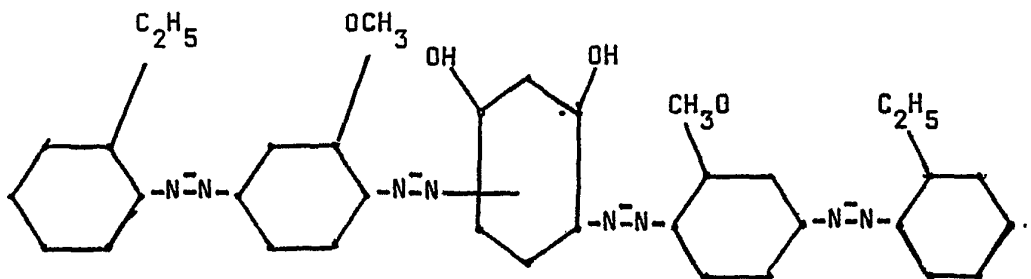
346770



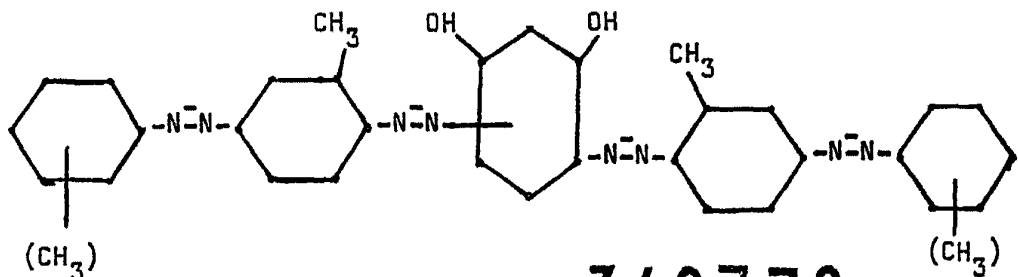
2.- Un método para preparar plásticos coloreados, caracterizado por incorporar al plástico un compuesto de la fórmula:



3.- Un método para preparar plásticos coloreados, caracterizado por incorporar al plástico un compuesto de la fórmula:



4.- Un método para preparar plásticos coloreados, caracterizado por incorporar al plástico un compuesto de la fórmula:



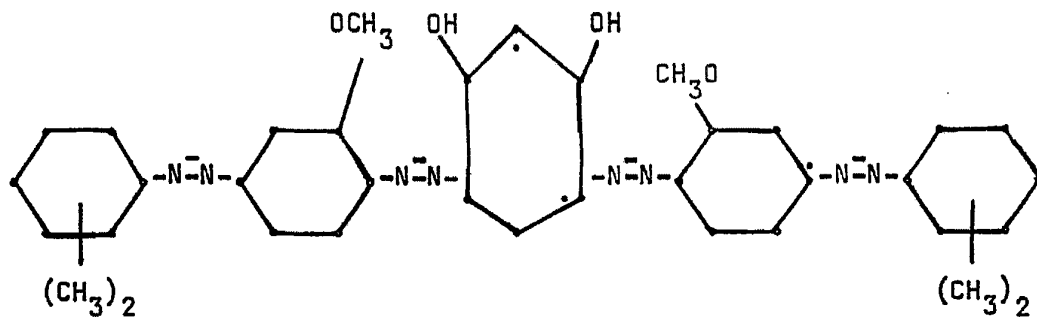
29.10.67

- 11 -

346770



5.- Un método para preparar plásticos coloreados, caracterizado por incorporar al plástico un compuesto de la fórmula:



5 6.- Un método para preparar plásticos coloreados. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

4 NOV 1958

Madrid,

P. A.

Alberto de Elzabur  
Por Pasa

BPD/.

346770

29.10.67

- 12 -