

346839

P.- 36.487

Case 63: 196 A

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de AMERICAN ANILINE PRODUCTS, INC.

entidad / ~~corporación~~ norteamericana

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

por: " UN METODO PARA COLOREAR HIDROCARBUROS DE PETROLEO "
(Clase Internacional C09b)

=====



Esta invención se refiere a materiales colorantes diazoicos solubles en aceite. En un aspecto específico, se refiere a colorantes diazoicos, hechos utilizando resorcinol como un componente de copulación, que son notablemente útiles para colorear hidrocarburos de petróleo; en particular, gasolina.

Los derivados diazoicos de resorcinol no son nuevos. Orndorff y Ray en la "Revista de Química Americana" ("American Chemical Journal") Volumen 44 (1910) reportan derivados diazoicos hechos copulando dos moles de o- o p-toluidina diazotada en resorcinol. Los compuestos de Orndorff y Ray nunca han sido comercialmente útiles. Estos compuestos carecen del punto de fusión apropiado y características de solubilidad apropiadas que los hagan adecuados como colores para aceite.

Aproximadamente se vendieron en los Estados Unidos durante un año 454.000 kg. de materiales colorantes azoicos solubles en aceite, como colorantes para gasolina. El color más popular de los colores de gasolina es el Rojo de Aceite (Oil Red) (Rojo Disolvente 24 I.C.), hecho diazotando aminoazotolueno, y copulándolo en beta-naftol.

Los colores de aceite se venden en el mercado ya sea como polvos o gránulos de flujo libre, secos, o como soluciones al 40-50% (por contenido de color) de colorante disuelto en un solvente adecuado, tal como xileno, nafta disolvente o ácido cresílico. Se encuentran dos problemas en la venta en el mercado de materiales colorantes azoicos solubles en aceite como un color para aceite en forma pulverizada. El colorante debe tener suficiente solubilidad para evitar la deposición de un lodo insoluble en

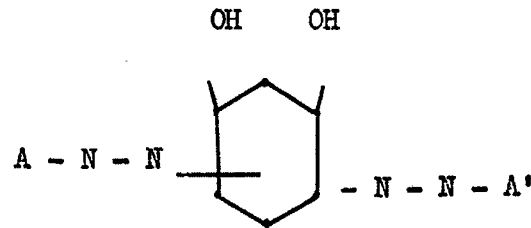


gasolina, y debe tener un punto de fusión suficientemente elevado; v.gr., 100-135°C., para evitar la formación de torta en los pasos de manejo finales y en el almacenamiento. Si el colorante se va a vender en el mercado como una solución disolvente, los requerimientos del punto de fusión son en cierto modo diferentes, ya que como productos que tienen un punto de fusión menor que 100°C., proveen soluciones estables. Sin embargo, el colorante debe ser lo suficientemente soluble para evitar cualquier tendencia a cristalizar fuera de la solución.

Se ha descubierto en la presente una nueva composición colorante diazoica a partir de isómeros amínicos mixtos diazotados y resorcinol. La nueva composición tiene tanto características de solubilidad excelentes como la escala de punto de fusión deseada, para hacerla adecuada como un color para aceite, ya sea en forma pulverizada o en una solución disolvente. El empleo de la nueva composición de la presente en la coloración de hidrocarburos de petróleo, es particularmente ventajoso, debido a que la resistencia tintórea de la composición es de 20 a 35% mayor (en contenido de color igual) que aquella de los colores para aceite comercialmente disponibles, similares.

Es por lo tanto un objeto de la invención proveer una nueva composición de material colorante diazoico, particularmente útil como un colorante para hidrocarburos de petróleo, y capaz de venderse en el mercado ya sea como un polvo o como una solución líquida de aceite.

De conformidad con la presente invención, se ha descubierto una composición de la fórmula:



5 En la fórmula anterior A y A' son miembros seleccionados del grupo que consiste de isómeros de xililo mixtos, y o-alquilfenilo, m-alquilfenilo y p-alquilfenilo, los grupos alquilo teniendo de 1 a 4 átomos de carbono. Por lo menos 40 y no más de 70% de los miembros A y A' son isómeros de xililo mixtos, y no más de 35% de los grupos de alquilfenilo son p-alquilo.

10

 Los grupos xililo mixtos de la composición de la invención son necesarios para impartir solubilidad a la composición. Si la composición contiene menos de 40% de grupos xililo mixtos, no es lo suficientemente soluble en hidrocarburos de petróleo. Si contiene más de 70% de grupos xililo, el punto de fusión se hace demasiado bajo para hacer su empleo como un color para aceite práctico en el estado seco. Los grupos alquilfenilo de la composición, pueden ser isómeros de alquilfenilo mixtos o isómeros de o-alquilfenilo o p-alquilfenilo puros. Si se utiliza una mezcla de isómeros de alquilfenilo para preparar la composición, no más de 33% del número total de grupos alquilfenilo debe ser p-alquilfenilo. Un exceso de grupos p-alquilfenilo hace al punto de fusión de la composición demasiado elevado, y daña su solubilidad.

15

20

25

 La composición de la invención se hace mediante la diazotación convencional de una mezcla de xilidinas mixtas, e isómeros de alquilfenilamina apropiados en las



proporciones indicadas anteriormente. La mezcla de reactivos de arilamina se formula de conformidad con las proporciones deseadas, y se diazota de la manera usual añadiéndola a una solución concentrada de 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 añadiéndola a la mezcla de los isómeros de arilamina.

Se copulan dos moles de la mezcla diazotada de los isómeros de arilamina con una mol de resorcinol, añadiendo la solución de sal de diazonio a una solución alcalina acuosa, fría, de resorcinol. La mezcla se deja reaccionar durante varias horas a temperatura ambiente, y después se filtra y se lava hasta liberarla de álcali. El producto resultante se seca en horno para dar el material colorante de la invención en la forma de un polvo seco.

Según se indicó anteriormente, la efectividad de un color para aceite particular como un colorante para gasolina, depende en un alto grado de sus características de solubilidad. Las características de solubilidad de la composición de la invención, varían en cierto grado con el número de grupos xililo mixtos que contienen, y los isómeros de alquilfenilo particulares presentes. La composición preferida de la invención tiene un contenido in-



soluble de menos de 1,5%, según se determina por medio -
de una prueba normal, que comprende colocar 2 g. de colo-
rante en 200 g. de benceno, y agitar durante dos horas a
temperatura ambiente. La mezcla se filtra, se lava con -
5 éter de petróleo, y se seca para determinar el contenido
de insolubles.

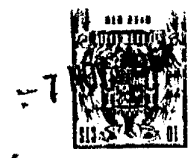
El punto de fusión de la composición de la in-
vención variará también con cambios en cantidades y tipos
de isómeros. La composición preferida, formulada a partir
10 del 50% de xilidinas mixtas y 50% de toluidina, tiene un
punto de fusión de 125-135°C., que es un punto de fusión
ideal para vender en el mercado el colorante en forma pul-
verizada.

La presente invención se ilustra además por los
15 siguientes ejemplos:

EJEMPLO I

A un recipiente de un litro, equipado con un -
agitador, se cargan: 12 g. de xilidinas mixtas (0,1 mol)
10,7 g. de o-toluidina (0,1 mol), 200 g. de agua, y 60 g.
20 de ácido clorhídrico de 20° Baume. Esta solución se heló
a 0°C., y se añadieron a 9-5°C. 14,1 g. de nitrito de so-
dio como una solución al 20%. La mezcla de reacción se -
mantuvo a 0-5°C. durante dos horas, durante cuyo tiempo
se probó para acidez a rojo congo, y para la presencia de
25 un exceso de ácido nitroso.

A un recipiente de dos litros, equipado con un
agitador, se cargaron separadamente: 11 g. de resorcinol
(0,1 mol), 200 g. de agua, 8 g. de hidróxido de sodio -
(100%) y 28 g. de carbonato de sodio. La solución de copu



lación resultante se heló a 0-10°C., y la solución de -
 diazonio separadamente preparada se añadió a la misma.
 La mezcla se agitó durante la noche a 25-30°C., se filtró
 después y se lavó hasta liberarla de substancias alcali-
 5 nas a papel amarillo brillante con agua fría. El produc-
 to se secó en un horno a 80-90°C., para dar 34,1 g. de
 color de aceite. El producto tiene un punto de fusión de
 125-135°C., y un contenido de insolubles de únicamente -
 1,22%, según se determina por el procedimiento normal -
 10 descrito anteriormente.

EJEMPLO II

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, con
 la excepción de que la m-toluidina se empleó por la o-to
 luidina. Las cantidades relativas de xilidina y toluidina
 15 se mantuvieron constantes. El producto resultante tuvo -
 un punto de fusión de 120-130°C., y un contenido de in-
 solubles comparable con el del Ejemplo I. Se obtienen re-
 sultados substancialmente similares utilizando 0,12 moles
 de xilidinas mixtas, y 0,08 moles de toluidinas mixtas,
 20 la mezcla de toluidinas comprendiendo partes iguales de
 O-, m- y p-toluidina.

EJEMPLO IV

A un recipiente de un litro, equipado con un -
 agitador, se cargaron: 6 g. de xilidinas mixtas (0,05 mo-
 25 les), 16 g. de o-toluidina (0,15 moles), 200 g. de agua,
 y 60 g. de ácido clorhídrico de 20° Baume. Esta solución
 se heló a 0°C., y se añadieron a 0,5°C. 14,1 g. de nitrí-
 to de sodio como una solución al 20%. La mezcla de reac-

E-7 NOV



ción se mantuvo a 0-5°C. durante dos horas, durante cuyo tiempo se probó para acidez a rojo congo, y para la presencia de un exceso de ácido nitroso.

5 A un recipiente de dos litros, equipado con un agitador, se cargaron separadamente: 11 g. de resorcinol (0,1 mol), 200 g. de agua, 8 g. de hidróxido de sodio - (100%) y 28 g. de carbonato de sodio. La solución de copu-
10 lación resultante se heló a 0-10°C., y la solución de diazonio separadamente preparada se añadió a la misma. La mezcla se agitó durante la noche a 25-30°C., después se filtró y se lavó hasta liberar cualesquiera sustancias alcalinas a papel amarillo brillante con agua fría. El
15 producto se secó en un horno a 80-90°C para dar 34,1 g. de color para aceite. El producto tuvo un punto de fusión de 120-130°C., y un contenido de insolubles de 34,5%.
Puede de esta manera verse que este producto es decididamente inferior al del Ejemplo I, desde el punto de vista de contenido de insolubles.

EJEMPLO V

20 A un recipiente de un litro, equipado con un agitador se cargaron: 24,2 g. de xilidina mixta (0,2 moles), 200 g. de agua, y 60 g. de ácido clorhídrico de 20°
Baume. Esta solución se heló a 0°C., y se añadieron a 0-5°C., 14,1 g. de nitrito de sodio como una solución al -
25 20%. La mezcla de reacción se mantuvo a 0-5°C. durante - dos horas, durante cuyo tiempo se probó para acidez a rojo congo, y para la presencia de un exceso de ácido nitro-
so.

A un recipiente de dos litros, equipado con un

- 7 NOV 1967

agitador, se cargaron separadamente: 11 g. de resorcinol
(0,1 mol), 200 g. de agua, 8 g. de hidróxido de sodio -
(100%) y 28 g. de carbonato de sodio. La solución de copu-
lación resultante se heló a 0-10°C., y se añadió a la mis-
5 ma solución de diazonio separadamente preparada. La mez-
cla se agitó durante la noche a 25-30°C., después se fil-
tró y se lavó hasta liberar cualquier substancia alcalina
a papel amarillo brillante con agua fría. El producto se
secó en un horno a 80-90°C., para dar 34,1 g. de color -
10 para aceite. El producto tuvo un punto de fusión de 75-
80°C., y un contenido de insolubles de menos de 1%. Puede
verse que este producto es decididamente inferior al del
Ejemplo I, desde el punto de vista de punto de fusión.

EJEMPLO VI

15 A un recipiente de un litro, equipado con un
agitador, se cargaron: 24,2 g. de p-xilidina (0,2 moles),
200 g. de agua y 60 g. de ácido clorhídrico de 20° Baume.
Esta solución se heló a 0°C., y a 0-5°C se añadieron 14,1
g. de nitrito de sodio como una solución al 20%. La mez-
20 cla de reacción se mantuvo a 0-5°C durante dos horas, du-
rante cuyo tiempo se probó para acidez a rojo congo, y
para la presencia de un exceso de ácido nitroso.

A un recipiente de dos litros, equipado con un
agitador, se cargaron separadamente: 11 g. de resorcinol
25 (0,1 mol), 200 g. de agua, 8 g. de hidróxido de sodio -
(100%) y 28 g. de carbonato de sodio. La solución de copu-
lación resultante se heló a 0-10°C., y se añadió a la mis-
ma la solución de diazonio separadamente preparada. La -
mezcla se agitó durante la noche a 25-30°C., después se -



5 filtró y 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 34,1 g. de color - para aceite. El producto tuvo un punto de fusión de 211-218°C., y un contenido insoluble de más de 40%. Puede ver se que este producto es decididamente inferior al del - Ejemplo I, desde el punto de vista tanto del punto de fusión como de contenido de insolubles.

EJEMPLO VII

10 A un recipiente de un litro, equipado con un - agitador, se cargaron: 24,4 g. de o-etilanilina (0,2 moles), 200 ml. de agua y 60 g. de ácido clorhídrico de 20° Baume. Esta solución se heló a 0°C., y a 0-5°C. se añadieron 14,1 g. de nitrito de sodio como una solución al 20%.

15 La mezcla de reacción se mantuvo a 0-5°C. durante dos 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 dos litros, equipado con un agitador, se cargaron separadamente: 11 g. de resorcinol

20 (0,1 mol), 200 g. de agua, 8 g. de hidróxido de sodio - (100%) y 28 g. de carbonato de sodio. La solución de copulación resultante se heló a 0-10°C., y se añadió a la misma la solución de diazonio separadamente preparada. La - mezcla se agitó durante la noche a 25-30°C., después se

25 filtró y 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 42,2 g. de color - para aceite. Este producto tuvo un punto de fusión de 148-151°C., y un contenido de insolubles de más de 30%. Puede



verse que este producto es decididamente inferior al del Ejemplo I, desde el punto de vista tanto del punto de fusión como de contenido de insolubles.

EJEMPLO VIII

5 A un recipiente de un litro equipado con un -
agitador, se cargaron: 27,4 g. de cresidina (0,2 moles),
200 ml. de agua y 60 g. de ácido clorhídrico de 20° Bau-
me. Esta solución se heló a 0°C., y a 0-5°C. se añadie-
ron 14,1 g. de nitrito de sodio como una solución al 20%.
10 La mezcla de reacción se mantuvo a 0-5°C. durante dos -
horas, durante cuyo tiempo se probó para acidez a Rojo
Congo, y para la presencia de un exceso de ácido nitroso.

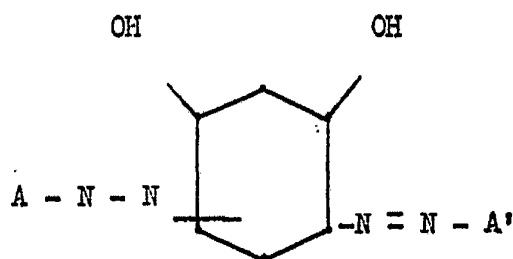
 A un recipiente de dos litros, equipado con un
agitador, se cargaron separadamente: 11 g. de resorcinol
15 (0,1 mol), 200 g. de agua, 8 g. de hidróxido de sodio -
(100%) y 28 g. de carbonato de sodio. La solución de co-
pulación resultante se heló a 0-10°C., y se añadió a la
misma la solución de diazonio separadamente preparada.
La mezcla se agitó durante la noche a 25-30°C., después
20 se filtró y se lavó hasta liberarla de substancias alcal-
linas a papel Amarillo Brillante con agua fría. El produc-
to se secó en un horno a 80-90°C. para dar 39 g. de color
para aceite. Este producto tuvo un punto de fusión de -
221-223°C., y un contenido de insolubles de más de 40%.
25 Puede verse que este producto es decididamente inferior
que aquél del Ejemplo I, desde el punto de vista tanto -
de punto de fusión como de contenido de insolubles.

N O T A



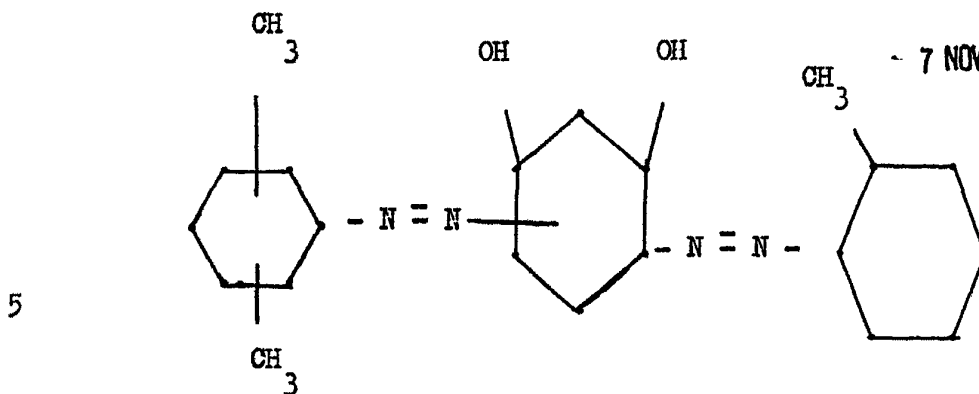
Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método para colorear hidrocarburos de petróleo, caracterizado porque se les incorpora un compuesto de la fórmula:



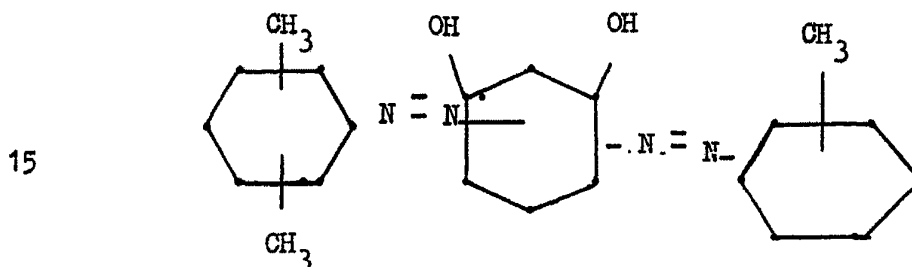
15 en donde A y A' son miembros seleccionados del grupo que consiste de isómeros de xililo mixtos, o-alquilfenilo, m-alquilfenilo y p-alquilfenilo, en donde los grupos alquilo tienen de 1 a 4 átomos de carbono, por lo menos 40% y no más de 70% de dichos miembros de A y A' siendo isómeros de xililo mixtos, y no más de 33% de dichos grupos alquilfenilo siendo p-alquilfenilo.

20 2.- Un método para colorear hidrocarburos de petróleo, caracterizado porque se les incorpora un compuesto de la fórmula:



en donde el radical xililo es una mezcla de isómeros de xililo.

10 3.- Un método para colorear hidrocarburos de -
petróleo, caracterizado porque se les incorpora un com-
puesto de la fórmula:



20 en donde el radical de xililo es una mezcla de radicales
de xililo, y el radical de tolilo es una mezcla de radi-
cales de tolilo, no más de 33% de los cuales son p-toli-
lo.

4.- Un método para colorear hidrocarburos de
petróleo.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede y con los fines que se han especificado.

- 7 NOV.



Esta Memoria consta de catorce hojas escritas
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

- 7 NOV. 1961.

P. A.

Alvarez