

Case 1122

Patente Española

124402

MEMORIA

descriptiva sobre: "Un procedimiento de fabricación de tintes
y sus intermedios, de la serie antraquinona"

POR

Imperial Chemical Industries Limited

DE

Millbank,

London,

Inglaterra.



Memoria descriptiva

solbre

"Un procedimiento de fabricación de tintes y sus
intermedios de la serie antraquinona".

=====

Solicitantes: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
residentes en Imperial Chemical House,
Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

El presente invento se relaciona con la
producción y el empleo de tintes y sus intermedios de la
serie antraquinona, y en particular a la nitrificación de
las 1:4- diaminoantraquinonas que llevan como N-substitutos
5. los residuos de ácidos di-carboxílicos. Asimismo, se
relaciona el invento con el ulterior tratamiento de los
productos de nitrificación así obtenidos.

Hemos observado que las 1:4 diaminoantraquinonas
N-substitutas del tipo indicado, que pueden ser fácilmente
10. obtenidas condensando una 1:4-dihalogenoantraquinona con el
interior de una imida de un ácido dibásico, se nitran con
facilidad por medio de los agentes de nitración usuales,
y que los productos resultantes puedan ser hidrolizados o redu-
cidos, o ambas cosas, para dar amino-compuestos, los cuales, si
15. se quiere, pueden ser acilados por ejemplo, benzoilados.



Así, por ejemplo, con arreglo a nuestro invento, la 1:4 diftalimidoantraquinona puede ser nitrada con ácido nítrico en ácido sulfúrico para que dé un mono-nitro-compuesto. Este compuesto, al ser sometido a hidrolisis, produce nitro 1:4 diaminoantraquinona, de la cual, mediante reducción y benzolización, obtenemos un tinte de cuba o barca de un rojo subido de fijeza y propiedades tintóreas excelentes.

Nuestro invento es igualmente aplicable a las 1:4 diaminoantraquinonas que llevan en sí, además de los residuos de ácido dibásico, substitutos nuclearios tales como el halógeno, el alkilo, el alkoxilo y sus análogos, siempre y cuando que quede por lo menos una posición nuclearia libre y en condiciones para que entre el grupo nitro.

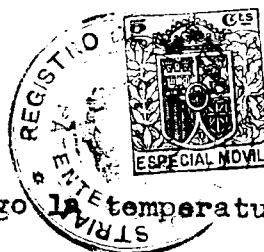
Los residuos de ácido dibásico podrán ser residuos de ácido ftálico, ácidos ftálicos substitutivos, ácidosuccínico u otro ácido diabásico cuyo imido sea accesible y reaccione con las antraquinonas halogenadas.

Damos a continuación algunos ejemplos en los que las partes ván indicadas en peso, debiendo considerarse estos ejemplos como demostrativos pero no limitativos.

EJEMPLO 1.

En este se describe la preparación de la diftalimidoantraquinona.

Se fusionan 180 partes de anhídrido ftálico, después de lo cual se empieza a agitar. A la temperatura de 150° C se añaden paulatinamente 1.25 partes de ácido sulfúrico concentrado. Entre una temperatura de 150 a 180° se añaden 60 partes de 1:4 diamino-antraquinona, con la



rapidez posible, manteniéndose luego la temperatura a 180° por espacio de 3 horas. El producto se deja enfriar, y a fin de poder eliminar el exceso de anhídrido ftálico se extrae dos veces con agua hirviendo, empleando 3000

50. partes cada vez; hecho esto se deja secar la 1:4 diftalimidoantraquinona.

EJEMPLO 2.

En este ejemplo se describe la nitrificación de la 1:4 diftalimido-antraquinona.

55. Se toman 70 partes de ácido sulfúrico concentrado y 24 partes de oleo al 23% y se mezclan agitando la mezcla al propio tiempo, después de enfriada esta mezcla a 20° C se añaden paulatinamente 16 partes de ácido nítrico al 94%, manteniéndose la temperatura por bajo de 30° C. Luego

60. se regula a 10° C la temperatura de la mezcla de reacción.

Se toman 12 partes de 1.4 diftalamino-antraquinona y se ván añadiendo de una manera graduable y uniforme a la mezcla durante 75 minutos, manteniéndose la temperatura a 10° C; se agita todo ello durante 3 1/4 horas más a la temperatura

65. de 10° C después se anega toda esta mezcla en 1400 partes de agua, se agita se filtra y se lava con agua fría hasta quedar completamente libre de ácido y se deja secar a 95°-100° C.

EJEMPLO 3.

70. En este se describe la hidrolisis del producto obtenido con arreglo al ejemplo 2.

Se toma una cantidad de ácido sulfúrico concentrado equivalente en peso al décuplo del peso del producto a hidrolizar, se agita y se calienta a 70° C. A la temperatura

75. de 70° C se añade el producto de nitrificación con la rapidez conveniente. Se eleva después la temperatura del



conjunto a 90° C y se mantiene a esta temperatura por espacio de tres horas. El producto se deja enfriar y se derrama en una cantidad de agua fría agitada igual a catorce veces el peso del ácido sulfúrico concentrado empleado. Todo ello se filtra y se lava en agua fría hasta quedar limpia del todo de ácido. El producto queda en forma de pasta y se reduce inmediatamente.

EJEMPLO 4.

La nitro-diamino-antraquinona resultante obtenida con arreglo al ejemplo 3 se reduce de la manera siguiente:

La pasta resultante de la hidrolisis se agita en 300 partes de agua y se añade una solución de sosa cáustica hasta obtener una reacción débilmente alcalina. Conseguido esto se derrama en la pasta una disolución compuesta de 20 partes de sulfuro de sodio y 1.5 partes de sosa cáustica en 200 partes de agua. Se eleva la temperatura a 50° C en dos horas, luego a 95° C, durante 30 minutos más y se mantiene a 95°-100° C por espacio de 1 $\frac{1}{2}$ horas. Después se deja enfriar la mezcla a 25° C, se filtra, se lava en agua fría para que se elimine el alkali y se deja secar a 95-100° C.

EJEMPLO 5.

El producto obtenido según el Ejemplo 4 se benzoila de la manera siguiente:

Se toman 67 partes de nitrobenzol seco y se calientan a 90° C agitando al propio tiempo. Se añaden 12 partes de la amino-antraquinona y se eleva la temperatura a 150° C. Al alcanzar los 150° C se añaden gradualmente 23.3 partes de cloruro de benzoilo puro, procurando que esta adición no se haga muy de prisa, pues de otra suerte la mezcla formaría espuma. La temperatura se eleva luego

- a 170° C lo más rápidamente posible y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. Se deja enfriar la mezcla a la temperatura del ambiente, se añaden 134 partes de nitro-benzol seco y frío y se agita todo ello por espacio de 30
110. a 60 minutos. Se filtra y se lava el residuo en nitro-benzol seco y frío hasta que las lavaduras toman color rojo transparente. Si se quiere se puede extraer el residuo con 100 partes de nitro-benzol seco poniéndolo a hervir durante 5 minutos y agitándolo enérgicamente; se deja
115. enfriar a la temperatura de la habitación, se filtra y se lava con nitro-benzol seco y frío hasta que el líquido de lavadura toma color rojo transparente. El producto se destila al vapor para eliminar el nitro-benzol.

- Por último, el producto se puede blanquear bien sea
120. en suspensión ácida o alcalina. Puede teñir algodón desde una cuba hidrosulfitoalcalino en rojo oscuro subido a matices verde oliva tornando a un rojo vivo al ser oxidado.

EJEMPLO 6.

125. Este es un ejemplo en el que la 1;4-diaminoantraquinona se obtiene por la oxidación de leuco-1;4-diaminoantraquinona y en el que la oxidación de la leuco 1;4-diaminoantraquinona y la ftalimidación con anhídrido ftálico están combinadas en una fase.
130. Se toman 60 partes de leuco-1;4-diaminoantraquinona y 360 partes de nitrobenzol, se mezclan y se eleva la temperatura de la mezcla agitada a 140° C. A esta temperatura se inyecta una corriente de aire seco hasta que la oxidación de la leuco 1;4 diaminoantraquinona es
135. perfecta y cabal. Cualquier pérdida o merma de nitrobenzol por



evaporación se repone compensando el nivel al que existía antes de la oxidación.

Luego se añaden 180 partes de anhídrido ftálico y se pone todo a hervir, dejando que hierva luego

140. lentamente la mezcla por espacio de 12 horas. Durante los primeros 30-60 minutos del hervor se deja escapar el vapor. La masa se enfría y se destila al vapor para eliminar el nitrobenzol, después de lo cual se filtra en caliente. El residuo es extraído con agua hirviendo

145. hasta eliminar por completo el ácido ftálico; hecho esto, el sólido consistente en 1:4 diftalimido-antraquinona se seca a 95-100° C.

La 1:4 Diftalimido-antraquinona, puede también prepararse condensando 1:4 dicloro-antraquinona (preparada

150. por condensación de 3:6 anhídrido-dicloroftálico con benzol y ciclando el ácido benzoil-benzoico resultante) con ftalimido. En uno y otro método se evita el aislamiento de 1:4-diaminoantraquinona,

EJEMPLO 7.

155. Este ejemplo describe el tratamiento de la 1:4 diftalimido-antraquinona obtenida en el ejemplo 6, con un agente de nitrificación.

Se mezclan 70 partes de ácido sulfúrico a 96% y 24 partes de oleum al 23% manteniéndose la temperatura por

160. bajo de 30° C. Se añaden poco a poco a la mezcla, agitándola 16 partes de ácido nítrico volviendo a mantener la temperatura por bajo de 30° C. La temperatura de la mezcla de nitración se rebaja a 5° C. A esta temperatura se añaden poco a poco y durante 1 $\frac{1}{2}$ horas 12 partes de la 1:4 diftalimido-antra-

165. quinona. La temperatura de la mezcla agitada se mantiene



después a 5° C. durante 4 horas más. Luego se hecha la
mezcla en 2500 partes de agua, agitándola enérgicamente
se filtra y se lava el residuo con agua fría hasta quedar
completamente libre y limpio de ácido. El sólido se seca
170. a 95-100° C.

EJEMPLQ 8.

Este ejemplo describe la hidrolisis del producto
del ejemplo 7.

Se calienta a 70° C. ácido sulfúrico al 96% en
175. cantidad equivalente en peso a diez veces la de sólido emplea-
do y a esta temperatura se añade con la rapidez conveniente
el producto del ejemplo 7. La temperatura de este conjunto se
eleva entonces a 90° C. y se mantiene a esta temperatura
por espacio de 3 1/2 horas. Se deja enfriar el producto y
180. se hecha en una cantidad de agua fría agitada igual a
diez veces el peso del ácido sulfúrico empleado, se filtra
todo ello y se lava en agua fría para eliminar todo el
ácido. Se deja el producto en forma de pasta y luego es
tratado con sulfuro de sodio, según se describe en el
185. ejemplo 9.

EJEMPLO 9.

En este ejemplo se describe el tratamiento del
producto del ejemplo 8 con sulfuro de sodio.

El producto del ejemplo 8 aislado en forma de
190. pasta, es revuelto con 350 partes de agua por espacio de
30 minutos durante los cuales se añade solución de sosa cáusti-
ca al 20% en cantidad suficiente para que desaparezca
cualquier acidez que pudiera haber en la pasta.

Se disuelven 20 partes de sulfuro de sodio y
195. 1.5 partes de sosa cáustica en 150 partes de agua y se



añaden a la mezcla. Se eleva la temperatura a 80° C durante dos horas; después se hace subir a 95° C en media hora y se mantiene a 95°-100° C durante 1 $\frac{1}{2}$ horas. La mezcla de reacción se enfría a 25° C y después de dejarla en reposo durante la noche se filtra. El residuo se lava en agua fría para eliminar todo ácido y se seca a 95-100° C.

EJEMPLO 10.

En este ejemplo se describe el tratamiento del producto del ejemplo 9 con cloruro de benzoilo.

205. Se calientan 67 partes de nitrobenzol a 80°-100° C se añaden 12 partes del producto del Ejemplo 9 y se calienta la mezcla a 150° C. Después se añaden lentamente 23.3 partes de cloruro de benzoilo manteniendo la temperatura a 150° C.

210. La temperatura interna se eleva luego lo más rápidamente posible a 175° C y se mantiene a este grado por espacio de 30 minutos. La mezcla se deja enfriar a la temperatura del ambiente, agitándola, se añaden 134 partes de nitrobenzol seco y frío, y se deja todo ello

215. en reposo durante una noche. El producto se filtra y se lava el residuo con nitrobenzol seco y frío, hasta que las lavaduras adquieren un color rojo transparente. El residuo puede si se quiere ser extraído con 100 partes de nitrobenzol seco poniéndolo a hervir durante cinco minutos

220. y agitándolo enérgicamente, dejando que luego se enfríe, aunque sin cesar de agitar, a la temperatura de la habitación. El producto se filtra y se lava con nitrobenzol frío y seco hasta que las lavaduras toman un color rojo transparente.

Este producto tiñe el algodón desde un rojo oscuro subido en cuba de hidrosulfito alcalino a matices verde oliva,



volviedo a tomar un rojo/^{vivo}subido mediante oxidación.

EJEMPLO 11.

Este ejemplo describe un método de obtener la 1:4 diftalimido-antraquinona del ejemplo 6^o en un estado 230. de mayor pureza.

En el ejemplo 6, en vez de eliminar el nitrobenzol por destilación a vapor de la 1:4 diftalimido-antraquinona se deja enfriar la masa en parte y luego se añaden 240 partes más de nitrobenzol; todo ello se pone a hervir de nuevo 235. y luego se deja enfriar.

El producto cristalino es separado por filtración lavado varias veces con nitrobenzol y destilado a vapor para eliminar el nitrobenzol. La diftalimido-antraquinona es separada por filtración y se pone a secar a 95^o-100^o C.

240. EJEMPLO 12.

Este es un ejemplo en el que se reduce la cantidad de ácido nítrico empleado.

Se mezclan 140 partes de ácido sulfúrico al 96% y 48 partes de oleum al 23%, manteniendo la temperatura por bajo de 245. 30^o. Se añaden poco a poco 8 partes de ácido nítrico al 96% a la mezcla agitada, y se vuelve a mantener la temperatura por bajo de 30^o C. La temperatura de la mezcla de nitrificación se reduce a 5^o C. A esta temperatura se añaden poco a poco 24 partes de 1:4 diftalimido-antraquinona del ejemplo 11 250. durante una y media horas. La temperatura de la mezcla agitada se mantiene después a 5^o C. por espacio de cuatro horas más. Luego se derrama en 2500 partes de agua, agitándose energicamente, se filtra y el residuo se lava con agua fría hasta quedar completamente limpio de ácido. El sólido se seca a 96-100^o

255. EJEMPLO 13.

En este ejemplo, se describe la hidrólisis del



producto obtenido segun el ejemplo 12.

- Se toma ácido sulfúrico al 96% en peso equivalente a 10 veces la cantidad de sólido empleada, y se calienta a 70° C. A esta temperatura se añade el producto del
260. ejemplo 12 con toda la rapidez conveniente. Después se eleva la temperatura de toda la masa a 90° C y se mantiene a esta temperatura por espacio de 3 y 1/2 horas. Se deja enfriar el producto y se derrama en una cantidad de agua fría agitada equivalente a 10 veces el peso del ácido
265. sulfúrico empleado. Se filtra todo ello y se lava en agua fría para que quede limpio de ácido. El producto se deja en forma de pasta y se reduce de la manera que se explica en el ejemplo 14.

EJEMPLO 14.

270. En este ejemplo se describe el tratamiento del producto del ejemplo 13 con sulfuro de sodio.

El producto del ejemplo 13 aislado en forma de pasta, se revuelve con 700 partes de agua durante 30 minutos, y en este intervalo se añade suficiente solución de sosa

275. cáustica al 20% para que desaparezca toda acidez en la pasta.

- En 300 partes de agua se disuelven 40 partes de sulfuro de sodio y 3 partes de sosa cáustica y se añaden a la anterior mezcla, elevándose la temperatura
280. a 50° C por espacio de dos horas. Luego se eleva a 95° C en 30 minutos, y se mantiene a 95-100° C durante 1 y 1/2 horas. La mezcla de reacción se deja enfriar a 25° C y después de dejarla en reposo durante una noche se filtra. El residuo se lava en agua fría para eliminar todo álcali y
285. se seca a 95°-100° C.



EJEMPLO 15.

En este ejemplo se describe el tratamiento del producto del ejemplo 14 con un agente de benzoilación.

Se calientan 134 partes de nitrobenzol a 80-100° C, 290. se añaden 24 partes del producto del ejemplo 14 y se calienta la mezcla a 150° C. Luego se añaden lentamente 46.6 partes de cloruro de benzoilo manteniendo la temperatura a 150° C. Se eleva seguidamente y lo más rápidamente posible la temperatura interna a 175° C y se mantiene esta temperatura 295. por espacio de 30 minutos. La mezcla se deja enfriar a la temperatura del ambiente agitándola al propio tiempo. Se añaden 268 partes de nitrobenzol seco y frío y se deja que todo ello permanezca en reposo durante una noche. El producto se filtra luego y se lava con nitrobenzol seco y 300. frío hasta que las lavaduras adquieren color rojo transparente.

Si se quiere, el residuo puede ser extraído con 200 partes de nitrobenzol seco poniéndolo a hervir durante cinco minutos agitándose energicamente y dejándolo enfriar luego sin parar de agitarlo a la temperatura del 305. ambiente.

El producto se filtra y se lava con nitrobenzol seco y frío hasta que las lavaduras adquieren un color rojo transparente. El producto se destila al vapor para eliminar el nitrobenzol. Tiñe algodón desde un rojo oscuro 310. en cuba de hidrosulfito alcalino en matices verde oliva, tornándose en rojo vivo a la oxidación.

N O T A.

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza de nuestro invento si como la manera de llevarlo a la 315. práctica, debemos hacer constar que las disposiciones



anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle sin que se altere el principio fundamental del invento y lo que constituye su esencia y por lo que solicitamos patente de invención por veinte años en España es por: "Un procedimiento de fabricación de tintes y sus intermedios de la serie antraquinona"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Por el hecho de que el procedimiento comprende la nitrificación de la 1:4-diformalimido-antraquinona, o de otras 1:4-diamino-antraquinonas, de sustitución análoga en ambos grupos amino, mediante residuos dicarboxílicos.

2º.- Un procedimiento como el que se especifica en la reivindicación 1ª en el que la nitrificación es efectuada en un medio ácido sulfúrico y con una cantidad de agente de nitrificación considerablemente superior a la que en teoría se requiere para mononitrificación.

3º.- Un procedimiento como el que se especifica en las reivindicaciones 1ª o 2ª seguido del tratamiento del producto por un agente de hidrólisis, tal como ácido sulfúrico para eliminar los grupos soilos.

4º.- Un procedimiento como el que se especifica en la reivindicación 3ª seguido de tratamiento del producto desacilado con un agente reductor, tal como el sulfuro de sodio para la reducción del grupo nitro.

5º.- Un procedimiento de fabricación de tintes de cuba de la serie antraquinona que comprende un procedimiento cual el especificado en la reivindicación 4ª seguido de un tratamiento con un agente de acilación, por ejemplo, un agente de benzoilación.

6º.- Un procedimiento de fabricación de intermedios



y tintes de cuba de la serie antraquinona; segun queda substancialmente descrito con referencia a cada uno de los ejemplos 2, 3, 4, 5, 7,8, 9, 10, 12, 13, 14 y 15 anteriormente expuestos.

350. 7^a.- El procedimiento de fabricaci3n de intermedios y tintes de cuba de la serie antraquinona con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes o el equivalente qu3mico obvio de dicho procedimiento.

355. "Un procedimiento de fabricaci3n de tintes y sus intermedios de la serie antraquinona"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 19 de Octubre de 1931.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

P.P.

FOR POWER
to SANTOS L. OS