

546819

P.- 36.491

Case 65: 250

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: "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR ACIDO QUINIZARIN-2-SULFONICO" (Clase Internacional C 09b 007o)

2.11.67

- 1 -



5 Esta invención se refiere a la preparación de ácido 1,4-dihidroxiantraquinona-2-sulfónico, comúnmente conocido como ácido quinizarin-2-sulfónico. En un aspecto específico se refiere a una mejora sorprendente en la sulfonación de quinizarina con óleo.

10 El ácido quinizarin-2-sulfónico ha sido reconocido como un intermediario comercialmente valioso para colorantes durante muchos años. Los intentos primeros para fabricar este compuesto a partir de quinizarina mediante sulfonación con óleo concentrado a temperaturas elevadas, fueron relativamente sin éxito, particularmente debido a la formación de cantidades sustanciales de 6-isómeros. Se desarrolló pronto un procedimiento para fabricar ácido quinizarin-2-sulfónico en un medio acuoso haciendo reaccionar quinizarina con un sulfito, de preferencia en presencia de dióxido de manganeso. Durante años, el procedimiento de sulfito continuó siendo el método básico para la sulfonación de quinizarina para fabricar ácido quinizarin-2-sulfónico. En 1951, Bamberger y otros en la patente de los Estados Unidos No. 2.575.155, describió un procedimiento mejorado que involucra la reacción de 1,4-dihidroxiantraquinona con sulfito de sodio en presencia de un compuesto nitro orgánico.

25 Se ha descubierto ahora un procedimiento comercialmente práctico, basado en la sulfonación de quinizarina con óleo, que proporciona rendimientos sorprendentemente elevados de ácido quinizarin-2-sulfónico relativamente puro. El nuevo procedimiento de ácido quinizarin-2-sulfónico, de buena pureza, en rendimientos de 90 a 95%, y elimina los problemas inherentes a los intentos anteriores que utilizan

30

346818



5 óleo; es decir, la hidroxilación de quinizarina y la carencia de selectividad en la reacción de sulfonación.

 Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento comercialmente útil para fabricar ácido quinizarin-2-sulfónico de alta pureza, en excelentes rendimientos.

10 De acuerdo con la invención, se mezcla quinizarina con óleo que tiene una concentración de 10 a 15% en peso de SO_3 en presencia de un sulfato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo anhidro, soluble en agua. La mezcla se deja reaccionar a 100-135°C., y se recupera el ácido quinizarin-2-sulfónico de ella, mediante métodos convencionales.

15 Al conducir la reacción, debe encontrarse presente suficiente óleo de acuerdo con el teórico, para obtener la monosulfonación. Como asunto práctico el óleo debe estar presente en un exceso sustancial para servir como medio de reacción. Convenientemente, están presentes de 3 a 7 partes en peso de óleo por cada parte de quinizarina cargada a la mezcla de reacción. El uso de óleo en exceso de esta cantidad no es dañino para la reacción, pero obviamente es un desperdicio.

20 La concentración de óleo usada en la reacción es relativamente crítica y varía entre 10 y 15% en peso de SO_3 , con los mejores resultados obtenidos a 12,5% de SO_3 . Si se usan las concentraciones mayores de óleo utilizadas por los elaboradores anteriores, es decir, 20%, el rendimiento de producto deseado se disminuye drásticamente. El óleo de una concentración menor de 10%, es considerablemente menos efectivo para efectuar la sulfonación.

30

346818



Es necesario que la reacción se conduzca en presencia de un sulfato de metal alcalino anhidro, soluble en agua, cuyo uso evita la hidroxilación de la quinizarina y la formación de sulfonas, y proporciona la selectividad deseada de sulfonación. Los sulfatos de metal alcalino útiles incluyen los sulfatos de metal alcalino, tales como el sulfato de sodio y el sulfato de potasio, y los sulfatos de metal alcalino-térreo solubles en agua, tales como sulfato de magnesio. De los anteriores, se prefiere el sulfato de sodio. La cantidad de sulfato de metal alcalino presente debe ser sustancial, pero la cantidad exacta no es crítica. De preferencia el sulfato está presente en una cantidad que varía entre 25 y 75% en peso, con base en el peso de la quinizarina cargada a la mezcla de reacción.

La reacción se conduce a una temperatura de 100 a 135°C., de preferencia de 125 a 130°C. A temperaturas menores de 100°C., la reacción de sulfonación es lodosa y las temperaturas superiores a 135°C., tienen un efecto dañino marcado sobre el rendimiento.

La reacción generalmente se completa en 16 a 24 horas. Después que se completa la reacción, el producto, ácido quinizarin-2-sulfónico se recupera mediante métodos convencionales. Convenientemente, la masa de reacción se enfría a 30 - 50°C, y se recoge en agua. El producto es insoluble en agua fría y puede recuperarse por filtración o centrifugación.

La purificación puede obtenerse añadiendo carbón activado a la masa inmensa y calentando durante un tiempo a 70 - 100°C. Después de la separación del carbón por filtración, se precipita el producto deseado enfriando el



filtrado a una temperatura de aproximadamente 25 a 30°C. Puede efectuarse una purificación adicional, si se desea, volviendo a formar en lodo la torta así obtenida, seguido por neutralización hasta ligera acidez con respecto al rojo Congo, con caústica. La mezcla neutralizada puede calentarse hasta casi su solución completa y después de esto enfriarse a alrededor de 20 - 30°C, Se obtienen cristales anaranjados brillantes de ácido quinizarin-2-sulfónico en rendimientos de aproximadamente 90 a 95% del teórico.

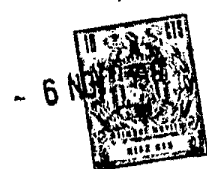
La invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos siguientes:

EJEMPLO I

A un matraz de un litro, 3 cuellos provisto con un tubo secador de cloruro de calcio, se cargan 400 g. de óleo al 12,5% preparado a partir de 254 g. de óleo al 25% y 146 g. de ácido sulfúrico al 98%. Al óleo a una temperatura inferior a 90°C., se añaden 50 g. de sulfato de sodio. Se agita la mezcla hasta su solución a 90°C., y se añaden entonces 100 g. de quinizarina cruda (85% de pureza). La mezcla se calienta a 125°C., durante 2 horas y se mantiene a 125 - 130°C., durante 20 horas. La mezcla se enfría a continuación con agitación a 50°C., y se vierte en 3.000 ml. de agua.

La masa inmensa se calienta a 60°C., y se añaden a ella 10 g. de carbón activado y 10 g. de un auxiliar de filtración. La temperatura se eleva entonces a 95°C., y se mantiene durante media hora. El carbón y el auxiliar filtrante, junto con las impurezas, se separan por filtración y la torta cruda se lava con 200 ml. de agua a 95°C.

346618



El filtrado combinado con el lavado se agita y se enfría a 30°C., para precipitar el ácido quinizarin-2-sulfónico que se separa por filtración. La torta así obtenida se forma en lodo nuevamente con 1000 ml. de agua y se neutraliza alligera acidez al rojo Congo con 80 g. de hidróxido de sodio al 50%. Se añaden 2.000 ml. de agua. La mezcla se calienta hasta su solución casi completa a 95°C., Se agita entonces y se enfría a 20°C., se filtra y se lava con 300 ml. de agua helada, en tres porciones de 100 ml. Se obtienen así 113,5 g. de ácido quinizarin-2-sulfónico sustancialmente puro, que representa un rendimiento de 95% del teórico.

EJEMPLO II

Se repite el procedimiento del ejemplo I con excepción de que se usa óleo al 20%, preparado a partir de 341 g. de óleo al 25% y 59 g. de ácido sulfónico al 98%. Después de la adición de la quinizarina, se calienta la mezcla de reacción durante 2 horas y se mantiene a una temperatura de 140 a 145°C., durante 20 horas. Los procedimientos de recuperación y purificación son iguales a los descritos en el ejemplo I. Se obtienen así 328,5 g. de ácido quinizarin-2-sulfónico, que representa un rendimiento de 32% del teórico.

Este ejemplo ilustra la importancia crítica de la concentración del óleo y de la temperatura de reacción. Si el óleo es demasiado concentrado y la temperatura de reacción es demasiado elevada, el rendimiento de producto se reduce en un grado tal que el procedimiento no es co -

346818

mercialmente útil.



EJEMPLO III

5 Se repite el procedimiento del ejemplo II en
ausencia de sulfato de sodio anhidro. No se obtiene ácido
quinizarin-2-sulfónico como producto, ilustrando la impor-
tancia crítica de la presencia de la sal de metal alcalino.

10

N O T A

15

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:

20

1.- Procedimiento para fabricar ácido quinizarin-2-sulfónico que comprende: mezclar quinizarina con óleo que tiene una concentración de 10 a 15% de SO_3 , en presencia de un sulfato de metal alcalino soluble en agua, hacer reaccionar la mezcla a una temperatura de 100 a 135°C.,
25 y recuperar el ácido quinizarin-2-sulfónico de la mezcla de reacción.

25

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el sulfato de metal alcalino está presente en una cantidad que varía entre 25 y 75% en peso, con
30 base en el peso de la quinizarina.

30

346818

30.10.67



3.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, en el cual el sulfato de metal alcalino es sulfato de sodio.

5 4.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, en el cual la temperatura de reacción se mantiene a 125 - 130°C.

5.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 4, en el cual la concentración del óleo es de 12,5%.

10 6.- Procedimiento para fabricar ácido quinizarin-2-sulfónico.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, - 6 NOV 1967

P.A.

[Handwritten signature]
Eduardo Elizaburu

346818

30.10.67
VHM=