

EXPEDIENTE DE PATENTE N<sup>o</sup>. 123.443.



ILMO SR. JEFE DEL REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL Y COMERCIAL.

Don Santos López Cerezo, Agente de Propiedad Industrial, con domicilio en Madrid, calle de Alcalá n<sup>o</sup> 61, en nombre y representación de IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, residentes en Londres, Inglaterra, a V.I. respetuosamente expone:

Que con fecha 4 del cte., presentó en ése Registro una solicitud de patente de invención, a favor de sus representados, expediente que fué señalado con el n<sup>o</sup> 123.443.

Con la documentación requerida al efecto, se omitió acompañar las memorias descriptivas, por triplicado, necesarias para la tramitación de éste expediente, y subsanando dicho defecto,

ES POR LO QUE:

SUPLICA a V.I. se sirva disponer sea unido éste escrito, con las memorias descriptivas por triplicado adjuntas, al expediente de patente n<sup>o</sup> 123.443, para lo cual se acompaña con la presente solicitud pesetas 10, en papel de pagos al Estado, importe de los derechos correspondientes, y en su consecuencia podrá éste expediente seguir su curso ordinario.

Gracia que espera alcanzar de V.I. cuya vida guarde Dios muchos años.

Madrid, 9 de Julio de 1951.

POR  
SANTOS L

Caso 932.  
Patente Española

# MEMORIA

descriptiva sobre: "Un procedimiento para la producción  
del ácido sulfúrico y ésteres similares."

POR

Imperial Chemical Industries Limited

DE

Millbank,

Sondres,

Inglaterra



# Memoria descriptiva

sobre

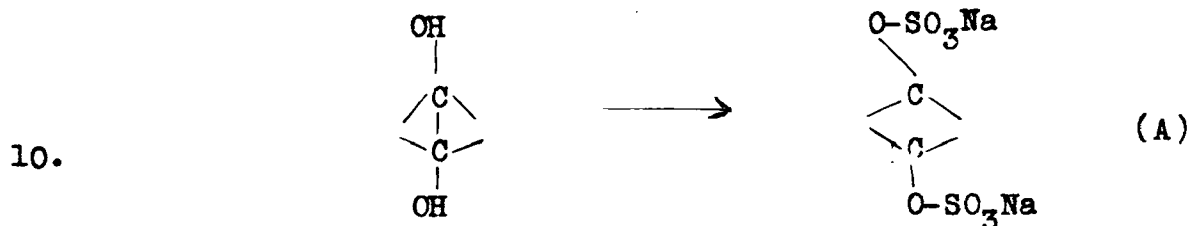
"Un procedimiento para la producción del ácido  
"sulfúrico y ésteres similares".

=====

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

=====

Los métodos para la producción de sales  
sulfúricas en ólicas etéreas para tintes de tina son  
conocidos. Con arreglo a uno de estos métodos el leuco  
compuesto del tinte se sulfata, por ejemplo, con ácido  
5. clorosulfónico y una base terciaria, o con anhídrido  
sulfúrico de piridina y piridina, cuya reacción puede  
representarse en la forma siguiente:



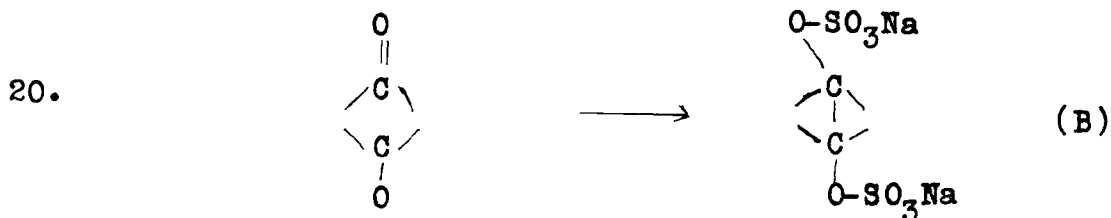
leuco compuesto.

sal enólico éterea.

Con arreglo al otro método el mismo tinte  
de tina es convertido directamente en la sal enólico

15. éterea, por medio, por ejemplo, de cobre, anhídrido sulfúrico

de piridina y piridina. Esta reacción, cuyo mecanismo no es conocido a ciencia cierta, puede representarse gráficamente como sigue:



grupo quinona de un tinte de tina.

sal enólico éτέρα.

25. Las sales enólico éteras pueden de este modo obtenerse del tinte de tina, bien sea directamente o por vía del leuco-compuesto.

Uno de los fines del presente invento es la producción de sales enólico-éteras nuevas de la indantrona.

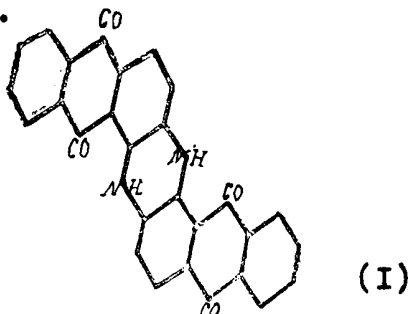
30. Otro de los fines del invento es la producción de las ya conocidas sales enólico éteras de indantrona por métodos nuevos o perfeccionados. Y otro de los fines del invento es la aplicación de estas sales enólico éteras de indantrona, de nueva producción

35. en la industria de la tintorería, en el arte de imprimir, e industrias similares.

De la lectura de la presente memoria se irán poniendo de manifiesto otros fines del invento.

40. Con estos y otros fines que perseguimos hemos hecho estudios e investigaciones cuyos resultados se consignan a continuación.

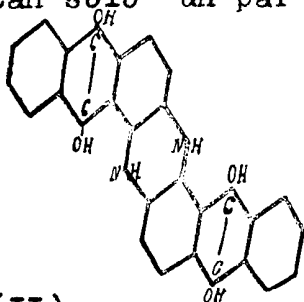
Se considera que la fórmula de la indantrona es la siguiente: (I).



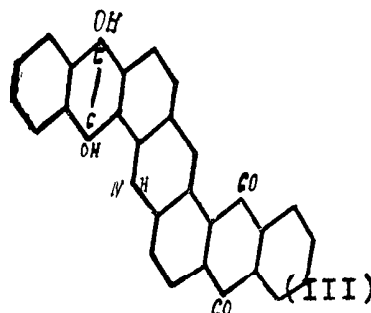
45. y puede evidentemente dar de sí dos leuco-compuestos, a saber: el leuco-compuesto "normal" (II) en el que todos los grupos del carbonilo están reducidos, y el que



podríamos llamar "semi"-leuco-compuesto (III) en el que tan solo un par de grupos carbonilo se hallan reducidos.

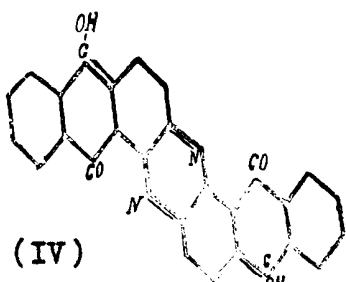


(II)

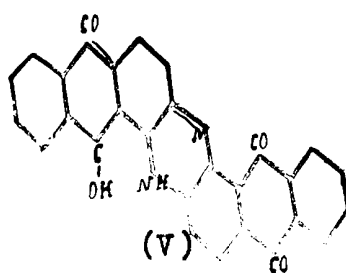


(III)

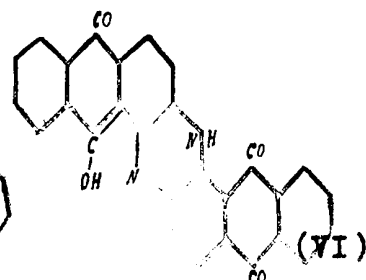
50. Cada uno de estos leuco-compuestos podrá ser convertido por el método (A) en una sal enólico-etérea, dando el leuco-compuesto normal una sal con cuatro grupos de éster sulfúrico, (un "tetra-éster"), el semi-leuco-compuesto una sal con dos grupos de éster sulfúrico solamente,
55. (un "di-éster"). Tanto el tetra-éster como el di-éster han sido ya preparados de la indantrona, por los métodos (A) y (B), pero todavía no se sabe con certeza si estos ésteres conocidos corresponden a los compuestos (II) y (III). Una de las razones que abonan esta incertidumbre
60. es la de que se puede formular un número de compuestos adicionales derivados de la indantrona que contengan cuatro o dos y hasta si se quiere uno o tres grupos de hidroxilo esterificables. En teoría es posible que la indantrona misma pueda, por ejemplo, sin reducción
65. experimentar enolización por migración de hidrógeno del átomo o átomos de nitrógeno a oxígeno, dando lugar a un pp-di-enol (IV) o p-mono-enol (V) y un o-mono-enol (VI)



(IV)

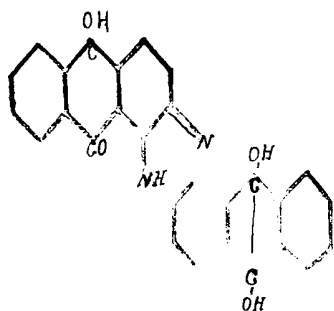


(V)

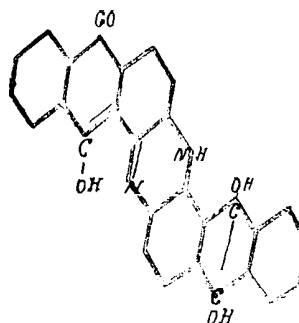


(VI)

Los dos últimos, (V y VI) podrían, al ser reducidos, dar el leuco-p-mono-enol (VII) y el leuco-o-mono-enol (VIII) correspondiente.

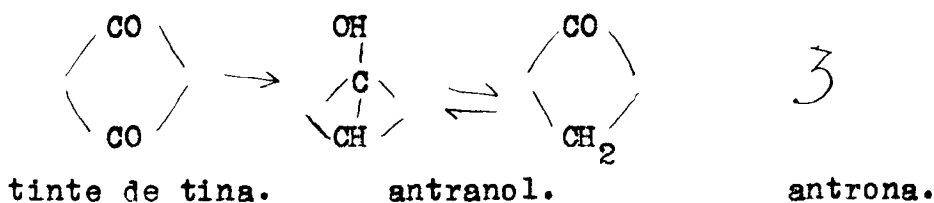


(VII)



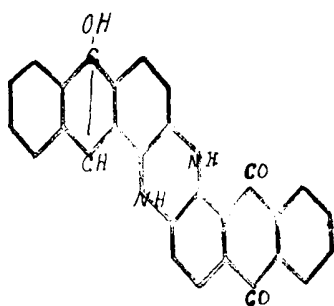
(VIII)

75. respectivamente, si bien estos últimos, pueden más bien obtenerse en la práctica mediante enolización del semi-leuco-compuesto (III). Como se verá el pp-di-enol (IV) podría dar un di-éster, los mono-enoles (V y VI) mono-ésteres, y los leuco-mono-enoles (VII y VIII) tri-ésteres. Se originan ulteriores complicaciones por el hecho de que cada par de grupos del carbonilo puede quedar reducido a un tipo de compuesto de antranol-antrona:



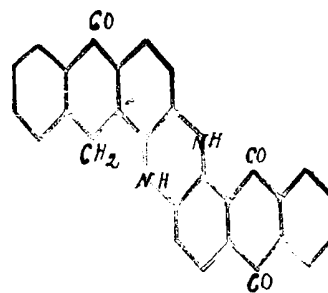
80.

La indantrona misma podría dar el rendimiento siguiente:



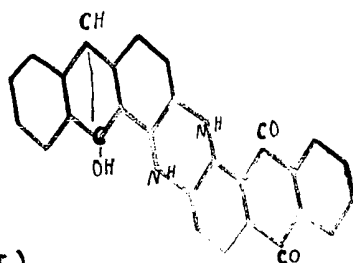
(IX)

9.- antranol.

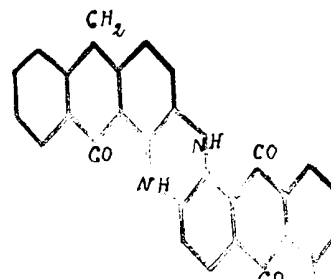


(X).

9.- antrona.



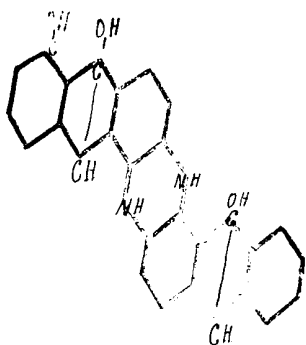
(XI)



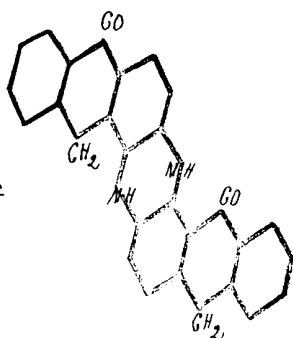
(XII)



10.- antranol.



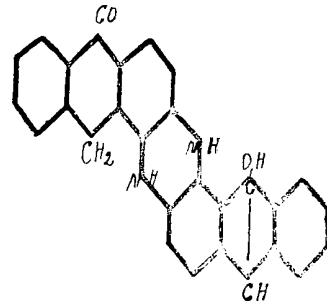
(XIII)



(XIV)



10.- antrona.

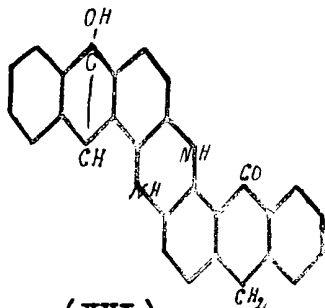


(XV).

9:9'.-di-antranol.

9:9'-di-antrona.

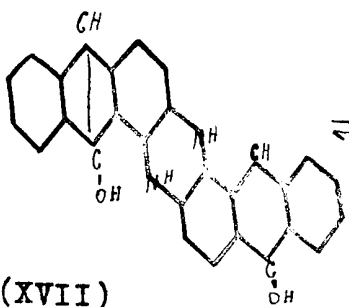
9'antranol -9-antrona.



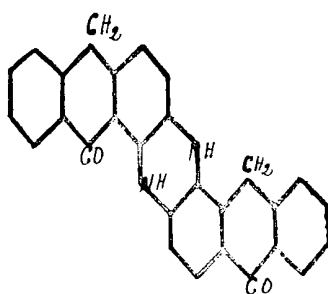
(XVI)

85.

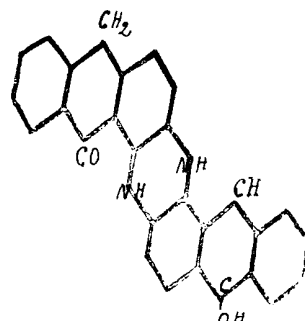
9-antranol-9'-antrona.



(XVII)



(XVIII)

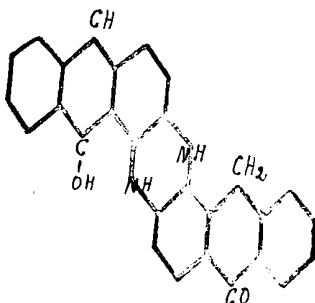


(XIX)

10:10'-di-antranol.

10:10' di-antrona.

10'-antranol-10-antrona.

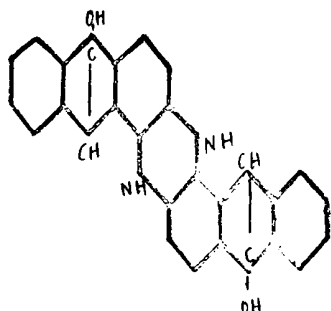


(XX).

10-antranol-10'-antrona.

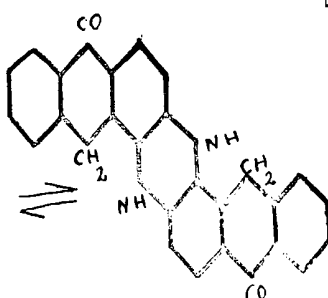


- 6 -



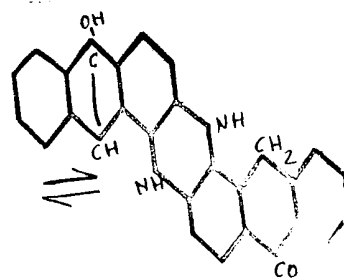
(XXI)

9:10'-di-antranol.



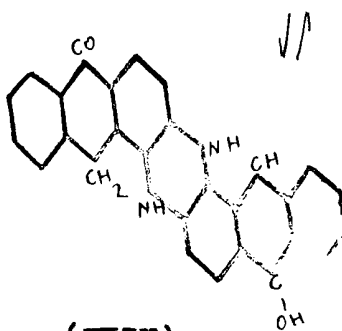
(XXII)

9:10'-diantrona.



(XXIII).

9-antranol-10-antrona.



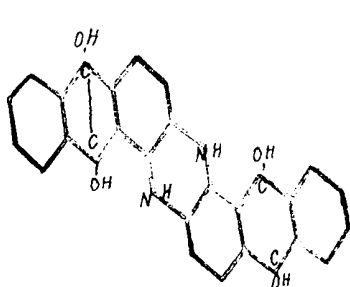
(XXIV).

10'-antranol-9-antrona.

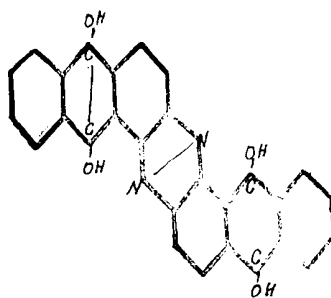
90. Todas las antronas y di-antronas que dejamos simbolizadas son teóricamente capaces de enolización, (bien sea o o p, o ambas), por migración del hidrógeno del átomo o átomos de nitrógeno. De este modo los compuestos (IX) y (XI) darían cada uno dos mono-enoles; los compuestos (X) y (XII) darían cada uno tres mono-enoles y un di-enol; el compuesto (XIV) daría dos mono-enoles y un di-enol; el compuesto (XV) un mono-enol, el compuesto (XVIII) dos mono-enoles y un di-enol; el compuesto (XIX), un mono-enol el compuesto (XX) un mono-enol, el compuesto (XXII) dos mono-enoles y un di-enol, el compuesto (XXIII) un mono-enol, y el compuesto (XXIV) un mono-enol. De estos varios antranoles y antronas enolizadas derivados de la indantrona sola, hay posibilidad de obtener 21 mono-ésteres y 17 di-ésteres.
- 95.
- 100.
105. Desde luego se comprenderá que los compuestos (III) (V) y (VI) son también capaces de dar series de antranoles y de antronas, algunas de las cuales son enolizables, dando así lugar a ulteriores series de di-ésteres y tri-ésteres.



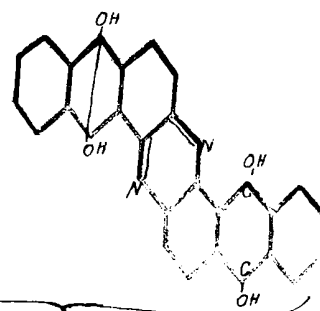
Que se sepa, en la actualidad solo se conocen dos fórmulas posibles para un tetra-éster que son las derivadas por esterificación de los cuatro hidroxilos, en la leuco-indantrona normal, (II) y el leuco-compuesto (XXV) normal de la dehidroindantrona, o sea la azina.



(II)



(XXV)



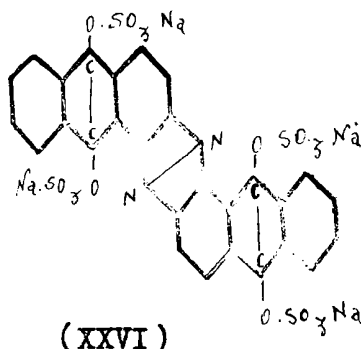
115. Pero hay que tener presente que en las condiciones empleadas para la formación de las sales enólicas étereas, pueden llegar a unirse grupos de éster a uno o ambos átomos de nitrógeno de modo que los productos podrán contener ácido sulfámico en grupos, así como grupos de éster. Por lo general los grupos sulfámicos suelen ser eliminados por tratamiento con álcali, al paso que los grupos de éster son más estables al álcali. Es evidente, por lo que queda dicho antes que en teoría es posible obtener una gran variedad de mono- di- y tri-ésteres, y por lo menos dos tetra-ésteres, siendo todos ellos ésteres de derivados enólicos de indantrona, y que este número llega a aumentarse todavía más por la posibilidad de una esterificación parcial, es decir,

120. la producción de compuestos que contengan grupos hidroxilos libres, así como grupos de éster. Claro está que lo probable es que no todos estos grupos tengan estabilidad, y que, desde luego, algunos serán de mayor valor comercial que otros. Nuestras investigaciones y estudios han sido encaminados a idear métodos para la

125. fabricación o producción de aquellos ésteres que representen valor comercial, y para la utilización comercial o industrial de los expresados ésteres, en la tintorería, la estampación y otros procedimientos de colorido.

130.

135. En la memoria que acompaña a la solicitud de patente nº 433.498, presentada por los recurrentes en Los Estados Unidos, se hace la descripción de un tetra-éster derivado de la indantrona, al cual parece corresponder la fórmula (XXVI), es decir, que lo probable es que según nuestras investigaciones de fecha más reciente, sea el éster tetrasulfúrico de diantrahidroquinona-azina (XXV).



- Hemos averiguado que cuando este tetra-éster de azina (XXVI) se calienta moderadamente por ejemplo a 40° C durante breve tiempo con hidrosulfito alcalino,
145. se convierte en un nuevo tetra-éster que vuelve a ser el tetra-éster de azina al ser expuesto a la acción oxidante del aire. Este, puede muy bien ser el tetra-éster de hidro-azina, o sea el tetra-éster del leuco-compuesto normal (II).
150. Si, por otra parte, lo que llamamos el tetra-éster de azina es sometido a un tratamiento un tanto más enérgico con hidrosulfito alcalino, obtendremos un nuevo éster que no vuelve a ser el tetra-éster de azina al ser expuesto al aire, sino que da de sí en su
155. lugar una substancia que al parecer es un éster tri-sulfúrico de diantrahidroquinona-azina.
- Este mismo tri-éster, o una substancia que se le asemeje muchísimo, podrá obtenerse también mediante un tratamiento esmerado del tetra-éster de azina con
160. ácido.

Este nuevo tri-éster es de una estabilidad sorprendente, pues es susceptible de aislamiento en estado



- seco, y de ser evaporado en solución alcalina con poca o ninguna descomposición. Es menos soluble en agua que el
165. tetra-éster de azina, se disuelve en agua dando un color rojo que se convierte en morado si se añade un exceso de álcali cáustico. Tiene afinidad para las fibras vegetales y animales. Para con los ácidos minerales y oxidantes ácidos, se comporta de una manera sumamente
170. parecida al tetra-éster de azina; por ejemplo, con ácido clorhídrico da un azul subido que vá cambiando poco a poco en morado y termina en rojo, siendo el producto definitivo el conocido di-éster de diantraquinona dihidroazina.

Mediante un tratamiento aun más enérgico

175. del tetra-éster de azina con hidrosulfito alcalino, hemos obtenido otra nueva substancia, la cual, al parecer es el tri-éster de un azino-antranol derivado acaso por la reducción de uno de los cuatro grupos de hidroxilo esterificado (véase XXVI) a hidrógeno.

180. Otro tratamiento más enérgico aún con hidrosulfito alcalino o de preferencia con reactivos reductores ácidos, convierte el tetra-éster de azina en un di-éster, que al parecer es idéntico al producto que se obtiene por oxidación del ester de 2-amino-antranol

185. (véase la memoria descriptiva de la patente inglesa nº 20.191/29). Este di-éster es probablemente un éster de di-antranol de azina, producido por reducción de dos grupos de hidroxilo esterificado, (véase XXVI) a hidrógeno. Es de color moreno, muy soluble en agua,

190. y al parecer rinde un di-antranol de azina al ser sometido a hidrólisis.

Por último, hemos logrado convertir el tetra-éster de azina por la acción de reactivos alcalino-hidrolíticos, por ejemplo, solución de sosa cáustica

195. caliente, en un nuevo di-éster. Este nuevo compuesto es de color rojo oscuro y da en el acto una substancia azul al ser tratado con un ácido mineral diluido en frío. Muy bien puede ser el di-éster de una azina de



200. diantrahidroquinona formado por hidrolisis de dos de los grupos de ésteres (vease XXVI) a grupos hidroxilo. Es susceptible de ser reducido en frío, por medio de cinc y ácido acético diluido, al estado de una solución de color rojo vivo, la cual, cuando se hace alcalina y se agita o bate con aire, se torna de color moreno u oscuro
205. y contiene entonces aparentemente el di-éster de una azina de diantranol. Este nuevo di-éster es de una estabilidad sorprendente a la evaporación al ser puesto sobre una llama directa. Aun cuando es menos soluble en el agua que el tetra-éster de azina, es mucho más soluble que el
210. di-éster de antraquinona-antrahidroquinona hidroazina.

Quando el nuevo di-éster es preparado con arreglo al método alcalino en caliente se forma también una pequeña cantidad de indantrona mediante hidrolisis completa y oxidación. El nuevo di-éster puede también ser obtenido por hidrolisis del tri-éster de azina diantra-hidroquinona.

220. En lo que antecede hemos limitado la descripción a la indantrona misma y sus productos de reducción y ésteres. Es evidente, sin embargo, que los mismos razonamientos son aplicables a las indantronas substitutas, sus productos de reducción y los ésteres de ellos derivados. Las indantronas de substitución simétrica cual es la 3:3'-dicloroindantrona dara origen a un número análogo y variedad de ésteres como la
225. indantrona misma. Con indantronas de substitución asimétrica el número de ésteres diferentes será desde luego mayor aún.

- Hemos visto, por ejemplo, que un nuevo éster valioso e importante puede ser derivado de la 3:3'
230. -dicloroindantrona. Como material básico de punto de partida para el nuevo éster empleamos el tri-éster de 3:3' -dicloroindantrona que puede obtenerse por oxidación alcalina del éster di-sulfúrico de 3-cloro-2



235. aminoantrahidroquinona seguida del tratamiento del tetra-éster resultante con hidrosulfito alcalino, en condiciones suaves o benignas, o, de preferencia, con ácido diluido, a fin de que dé lo que probablemente es el tri-éster de 3:3'-diclorodiantrahidroquinona de azina. Hemos podido observar que este material de origen o de punto de partida o sea lo que hemos convenido en llamar el tri-éster, es convertido por medio de agentes de oxidación alcalinos, (como una solución de blanqueo o persulfato de potasio alcalino) en un nuevo compuesto notable, al que para mayor conveniencia designaremos con el nombre de di-éster de azina. Este nuevo producto, tiene afinidad para las fibras vegetales y animales; así, por ejemplo, el algodón se podrá teñir con matices rojizos que revelan la notable propiedad de cambiarse en el acto a tintes de azul subido al ser puesto en contacto con un ácido como por ejemplo, el ácido clorhídrico, sin necesidad de que haya presente un oxidante; es decir, que el tratamiento con ácido solo basta para la formación del color. Esta propiedad tan notoria acaso sea debida a una particularidad en la composición o substitución del nuevo éster que permite que los grupos de éster hidrolizados sean deshidrogenados por el desplazamiento o paso del hidrógeno a los átomos de nitrógeno de azina. Al parecer, pues, por vez primera se ha producido un éster sulfúrico de tinte en tina que puede ser considerado como que actúa como su propio agente de oxidación.
- 240.
- 245.
- 250.
- 255.
- 260.

Di-ésteres de azina similares que revelan la misma notoria propiedad pueden ser obtenidos de tri-ésteres de la misma diantrahidroquinona de azina y de otros substitutos de azinas di-antrahidroquinonas, por la acción de oxidantes alcalinos.

265.

Nuestras investigaciones han sido encaminadas igualmente a la obtención de sales distintas del sodio



270. y del potasio de éster tetrasulfúrico de azina di-antra-hidroquinona.

Este cuerpo es muy inestable en presencia de ácido libre y como consecuencia de ello no puede, al parecer, prepararse sal alguna de una base débil, puesto que la hidrolisis lo descompondría, y esto lo corrobora nuestra experiencia. El número de sales queda, 275. pués, limitado estrictamente a las sales de bases relativamente fuertes, tales como los metales alcalinos y las bases orgánicas fuertes. Estas pueden ser preparadas por el método de doble descomposición en 280. solución concentrada. En aquellos casos en que la sal no sea demasiado soluble se añade la base o una sal de la base a la solución de la sal de potasio, y se filtra la nueva sal. En aquellos casos, (por ejemplo, el calcio) en que la sal que haya de prepararse sea muy soluble, 285. se podrá obtener de otra sal disponiendo las cosas de modo que una substancia insoluble pueda ser precipitada en forma de subproducto, como ocurre en la acción del perclorato de calcio sobre la sal de potasio del éster, en que el perclorato de potasio es precipitado 290. dejando la sal de calcio en solución.

También vienen al caso los productos de sustitución y las sales mezcladas en las que uno o más de los grupos de ésteres llevan distintas radículas básicas. También pueden prepararse sales complejas.

295. Exponemos a continuación varios ejemplos específicos o concretos, en todos los cuales las partes están expresadas en peso, sobrentendiéndose que todos estos ejemplos son demostrativos, pero no limitativos.

300.

EJEMPLO 1.

Se toman 300 partes de una solución acuosa saturada del éster preparado, por ejemplo, con arreglo al Ejemplo nº 16, de la memoria descriptiva de la



305. patente Norte-americana nº 433.498 y se agitan a la temperatura de 60° C en 120 partes de una disolución de sosa cáustica al 20%, en unión de 50 partes de polvo de cinc por espacio de media hora. Esta solución vá tomando paulatinamente un color rojizo oscuro. Después se filtra de los residuos de cinc y se satura de cloruro de sodio .
310. El nuevo cuerpo saturado así de sal resulta de un color rojo-naranja que se disuelve en agua para dar una solución de color análogo. Al parecer el producto es el éster trisulfúrico de antrahidroquinona-antranol-hidroazina.

EJEMPLO 2.

315. El producto obtenido con arreglo al ejemplo anterior se disuelve en 250 partes de agua y dos partes de sosa cáustica con 50 partes de solución de hipoclorito al 10%. Esta mezcla se agita por espacio de 10 minutos a 50° C, y cualquier exceso de hipoclorito que pueda tener es eliminado añadiendo sulfito de sodio.

320.

EJEMPLO 3.

- Una parte del producto que se obtiene con arreglo al Ejemplo 1, se disuelve en 100 partes de agua, se eleva la temperatura a unos 60° C y se introducen en la solución 10 partes de hilaza de algodón manteniéndose a la temperatura de unos 60° por espacio de 1/2 hora añadiéndose sal para contribuir al agotamiento. El algodón queda teñido en un color rojo-naranja muy subido. Se retira y se sumerge en un baño que contenga ácido clorhídrico al 1% y a unos 50 o 60° C, por espacio de breves minutos.
- 325.
- 330.

EJEMPLO 4.

- Este es análogo al Ejemplo 3 solo que se emplea el producto obtenido por el Ejemplo 2. El producto tiñe en matices rojo naranja que se convierten en color azul mediante tratamiento por un ácido.
- 335.

EJEMPLO 5.

Este tratamiento, o mejor dicho este ejemplo se refiere al tratamiento del cuerpo que denominamos el



340. tetra-éster con un agente reductor. Se toman 800 partes de una pasta acuosa o papilla débilmente alcalina que contenga 20 partes de indantrona en forma del tetra-éster y se calientan a 60° C, disolviéndose el éster por completo y se toman 10 partes de hidrosulfito de sodio (de 82% de pureza) y 24.5 partes de sosa cáustica que se disuelven en 100 partes de agua y se añaden a la primera solución acompañado de una agitación enérgica. Todo ello es agitado, preferentemente, en una atmósfera inerte por espacio de 2 a 3 horas, durante cuyo periodo la solución de mezcla vá adquiriendo un tono cada vez más rojo y más oscuro.

350. Se filtra de la mezcla cualquier impureza que pueda contener, pues a veces tambien suele contener un poco de lo que al parecer es el éster de ácido disulfúrico de antraquinona antrahidroquinona hidroazina, y el producto filtrado se satura de sal común. Se filtra el precipitado rojizo y se puede purificar eliminando cualquier materia de punto de partida mediante nueva disolución en agua que contenga un poco de álcali, y se vuelve a salar de nuevo.

360. La pasta de color rojo oscuro, que al parecer es el éster de ácido trisulfúrico de diantrahidroquinonaazina se disuelve en agua dando un color naranja rojizo, que al ser diluido cambia en un color salmón sonrosado. Este color cambia en violeta muy subido con exceso de álcali, y añadiendo ácido se torna azul, y por último de color morado debido a la formación de lo que al parecer es el di-éster. Este cuerpo tiene bastante afinidad para el algodón.

#### EJEMPLO 6.

370. Este es un Ejemplo de la aplicación del producto tintóreo del Ejemplo 5 sobre algodón.

Se toman 20.5 partes de una solución del producto del Ejemplo 5 que contengan 1% de indantrona



375. y se convierten en 410 partes con agua calentándolo todo a 60° C. Se toman 20.5 partes de madejas de algodón bien secas y se sumergen en el baño y después de una media hora de inmersión se añaden 20.5 partes de sal común. Después de otra media hora de trabajo se sacan las madejas del baño, se retuercen y se sumergen por espacio de unos 5 minutos en una disolución de cristales de sulfato de cobre al 1% y ácido clorhídrico concentrado al 1% y a la temperatura de 85 a 90° C. De resultas de ello, el color rojizo cambiará en un azul muy vivo pasando antes por morado. Se extraen las
380. madejas, se lavan se las da un ojo de jabón, se vuelven a lavar y se les da la última mano. El material puede, si se quiere, ser imprimado de la manera corriente en un baño de alguna más fuerza, y después de exprimido y secado se le aplica vapor y se desarrolla.
- 385.

390.

EJEMPLO 7.

- Este es un Ejemplo del tratamiento del cuerpo que denominamos el tetra-éster, empleándose una mayor cantidad de hidrosulfito de sodio que en el Ejemplo 5 y obteniéndose un producto diferente, pues el proceso se lleva a cabo, al parecer con una fase adicional.
- 395.

- Se toman 20 partes de indantrona en forma de 200 partes de una pasta o papilla acuosa débilmente alcalina del tetra-éster de diantrahidroquinonaazina y se mezclan con 122.5 partes de una solución de sosa cáustica acuosa al 20% y se calienta la mezcla a 60° C. Se prepara una solución de 50 gramos de hidrosulfito (de 82% de pureza) 36.7 partes de una solución de sosa cáustica acuosa al 20% y 150 partes de agua y se añade a la solución anterior, agitándose todo ello a la temperatura de 60° C por espacio de 2 a 3 horas.
- 400.
- 405.

El producto resultante es una solución de



410. color castaño oscuro que puede ser filtrada después de diluida o sin dilución efectuándolo rápidamente a través de un filtro caliente. El residuo es extraído con agua caliente quedando un poco del cuerpo rojo que al parecer es el di-éster. El primer producto de filtración se cuaja al estado de gelatina al enfriarse.
415. Se puede combinar con el segundo producto de filtración y se sala todo ello con cloruro de potasio, siendo un 30% suficiente para precipitar el producto con excelente rendimiento y limpio del material básico.
420. Este es el cuerpo que se describe en el Ejemplo I y debe ser la antrahidroquinona de azina o el éster de ácido trisulfúrico de hidroazina. Este cuerpo es fácilmente soluble en agua dando una solución rojo-oscura, y al serle aplicado ácidos en frío, produce un cuerpo de color morado rojizo, el cual después de
425. alcalinizado de nuevo, es tan solo muy poco soluble en agua, pero adquiere un color azul más intenso. Este último cuerpo es, al parecer el mono-éster de antranol antraquinona hidroazina. Bien sea el cuerpo de color rojizo oscuro o el cuerpo de color morado rojizo, se
430. convierte en un cuerpo de color morado mediante aplicación de ácidos con ebullición. Este último cuerpo es, aparentemente la hidroazina de antranol de antraquinona.

EJEMPLO 8.

435. Este se asemeja al Ejemplo 7, con la diferencia de que el material de donde se parte es el producto del Ejemplo 5, o sea el tri-éster, siendo el producto obtenido del mismo.

EJEMPLO 9.

440. Este se refiere a la reducción del ácido disulfúrico de éster de hidroazina antraquinona antrahidroquinona.

Se toman 5 partes de indantrona en la forma del éster antedicho, se suspenden en 300 partes de agua y



445. se calientan a 60° C. Se añade una solución de 42.5 partes de hidrosulfito (de 82% de pureza), y 184 partes de solución de sosa cáustica al 20% en 100 cm<sup>3</sup> de agua y después de agitar todo ello a la temperatura de 60° C durante 3 horas se filtra la mezcla. El residuo es un cuerpo de color azul amoratado que se vá tornando rojizo añadiendo ácidos en frío. Al parecer es idéntico al producto obtenido por la acción de ácidos fríos sobre el producto del ejemplo 7, y con ácidos hirviendo produce lo que al parecer es el ester ácido mono-sulfúrico de antranol antraquinona hidroazina.

455.

EJEMPLO 10.

Este ejemplo describe otro método de obtener el mismo producto que el Ejemplo 5.

460. Se toma una solución débilmente alcalina de la sal de potasio del tetra-éster concentrado a cinco partes por mil, se agita a la temperatura de 15° C y se acidifica con una solución de ácido acético al 20% hasta que toda la solución contiene 0.4% de ácido acético. El color cambia rápidamente a un rojo naranja muy subido, completándose la reacción en el transcurso de unos 5 minutos. La solución se hace luego alcalina y se evapora a una quinta parte de su volumen. El producto se sala con sal de cloruro de potasio y se filtra. La torta que queda en el filtro se vuelve a disolver<sup>en</sup> el agua caliente, se filtra de ella un poco del di-éster y se vuelve a salar el producto del filtrado.

465.

470. Este cuerpo, es, al parecer idéntico al producto que se obtiene en el Ejemplo 5.

EJEMPLO 11.

475. Este es un Ejemplo del tratamiento del tetra-éster con sosa cáustica.

Se toman 100 partes de una solución de la sal de potasio del tetra-éster concentrada al 4% y se ponen



- a hervir con 20 partes de sosa cáustica por espacio de 1 a 2 horas, dejando que la solución se concentre por escape de vapor. El color de la solución se vuelve castaño oscuro durante la reacción, y al terminar ésta se ensaya una parte de la solución y dará al ser tratada con ácido clorhídrico diluido un precipitado azul puro, no rojo. La solución se diluye luego en el doble de su volumen de una solución de sal saturada y filtrada en frío, o bien se podrá filtrar la solución fría sin dilución. La torta que queda en el filtro se disuelve en agua caliente y se vuelve a filtrar la solución para eliminar la materia insoluble. El producto final se obtiene en una forma materialmente pura salpresándola de nuevo.
- 480.
- 485.
- 490.

- Se disuelve en agua para que dé una solución de un color rojo oscuro que se vuelve roja al ser acidificada con ácido acético en frío y da un precipitado azul al ser hervida. También se obtiene en seguida un precipitado azul mediante acidificación con ácido clorhídrico en frío.
- 495.

#### EJEMPLO 12.

- Este es un ejemplo de aplicación como tinte del producto del ejemplo anterior.
- 500.

- Se toman 2 partes de una pasta concentrada al 10% del producto del ejemplo 11, se disuelven en 200 partes de agua y se introducen en ella 10 partes de tela de algodón aplicando una temperatura de 60° C trabajándose a esta temperatura por espacio de 30 minutos. Se añaden luego 10 partes de cloruro de sodio al baño o tina del tinte y continúa el tinte durante otros 30 minutos.
- 505.

- El algodón se tiñe entonces de un color rojo oscuro que cambia a un azul subido sumergiéndolo en una solución de ácido sulfúrico al 1% calentada a 15° C. El matiz azul no es tan rojo como el matiz de diantraquinona di-hidroazina y el cuerpo puede ser un derivado de la
- 510.



515. diantraquinona di-hidroazina. Esto, al parecer, representa un método más sencillo de obtener un tinte de un derivado de diantraquinona di-hidroazina que otro cualquiera de los anteriormente descritos, bien sea por los métodos de tina o de éster soluble.

520. La materia insoluble obtenida en el Ejemplo 11, después de disolver la torta del filtro en agua caliente y de filtrar la solución, parece ser el tinte de tina que corresponde al derivado soluble empleado en el ejemplo anterior y puede ser aplicado como tinte de tina por medio de la solución de hidrosulfito alcalina ordinaria.

#### EJEMPLO 13.

525. Se toman 10 partes de tela de lana bien humedecida, introduciéndolas en el baño de tinte empleado en el ejemplo 12 y se eleva la temperatura a 70° o 75° C. Se complementa la operación mediante adición prudencial de ácido acético diluido.

530. El tinte que toma ya un color un tanto azulado hacia el final del proceso, se sumerge durante 5 minutos en una solución de ácido sulfúrico al 1% y a 15° C, revelándose un matiz azul subido.

#### EJEMPLO 14.

535. Este es un ejemplo de la producción de lo que al parecer es un producto de reducción del cuerpo que denominamos el tetra-éster y que vuelve al tetra-éster al ser expuesto a la acción del aire.

540. Se toman 10 partes de la sal de potasio del antedicho cuerpo disueltas en 50 partes de agua y se tratan con 24.5 partes de sosa cáustica al 20% y cinco partes de hidrosulfito de sodio (al 82%). La solución es agitada a una temperatura de 40° C por espacio de 15 minutos y luego se añaden 20 partes de cloruro de potasio.

545. Después de dejar enfriar la solución hasta 5°, la masa



- color verde oscuro se filtra y se lava en el filtro con cloruro de potasio saturado que contenga bióxido de carbono y que sea ligeramente alcalina con carbonato. Este cuerpo se disuelve en agua dando una solución color castaño oscuro que se oxida rápidamente al contacto del aire a lo que al parecer es la materia de donde se parte. Aplicando ácidos, el cuerpo da una solución color verde subido que se vuelve poco a poco rojo violeta al quedar en reposo.
- 550.
555. En vez del hidrosulfito se podrán emplear substancias análogas tales como sulfato férrico y amoniaco, o cinc y ácido acético diluido en frío.

EJEMPLO 15.

560. En este ejemplo se lleva a cabo el tratamiento del ester de ácido tetra-sulfúrico con un agente reductor en solución ácida.

A 250 partes de solución que contenga 40 partes de la sal de potasio del tetra-éster se añaden 20 partes de polvo de cinc. Se agita la mezcla y se derraman en ella 40 partes de ácido acético al 50% elevándose luego la temperatura hasta 80° C por espacio de 15 minutos. La solución de color rojo subido se deja enfriar a 60° C se alcaliniza con carbonato de sodio y se filtra para eliminar los residuos de cinc.

565.

570. Al dejar la solución al aire libre, el color rojo cambia en castaño oscuro, y al ser hervido este cuerpo en ácido clorhídrico diluido, se precipita una substancia de color oscuro que se disuelve en álcali para dar una solución de color morado o púrpura oscuro.

575. Se tiñe algodón en color castaño oscuro impregnándolo de la solución roja, bien sea antes o después de dejarla en reposo y dejando hervir la materia teñida por espacio de 15 minutos en una solución que contenga 1% de sulfato de cobre y otro tanto de ácido clorhídrico se obtiene un matiz azul.
- 580.



En lugar de teñir como en el párrafo precedente, se podrá emplear la solución del cuerpo obtenido según el penúltimo párrafo mediante tratamiento con ácido. De este modo puede teñirse algodón de un matiz púrpura oscuro que se volverá rojo al lavarlo en agua o ácidos, volviendo a tomar color azul al ser tratado con álcalis.

585.

El cuerpo color oscuro obtenido cuando la solución color rojo subido se ha dejado permanecer al aire libre, es al parecer, idéntico al que se obtiene por oxidación de éster 2-amino antranol con arreglo al procedimiento de la patente de los Estados Unidos nº 462.562.

590.

EJEMPLO 16.

Se toman 0.2 partes del cuerpo obtenido con arreglo al ejemplo 7 y que es, al parecer, éster de ácido trisulfúrico de antrahidroquinona antranol azina y se disuelven en 200 partes de agua en unión de 10 partes de cloruro de sodio, introduciéndose en esta mezcla 10 partes de tela de algodón a la temperatura de 50º C, operándose durante 30 minutos.

595.

El paño teñido de rojo naranja subido se retuerce se exprime y se sumerge en un baño que contenga 1% de hipoclorito de sodio, 2% de sosa cáustica y 10% de cloruro de sodio durante un minuto a la temperatura de 50º C. El tinte cambia hacia color castaño oscuro y entonces se exprime la tela y se hace pasar por un baño de sulfito de sodio al 2%, revelándose por último en un baño de ácido sulfúrico al 1% y a la temperatura de 80º C, obteniéndose un matiz azul.

600.

605.

EJEMPLO 17.

Este es un ejemplo de la producción de sal de magnesio de un éster.

610.

Se toman 50 partes de una solución al 10% de la sal de potasio de éster ácido tetrasulfúrico de diantrahidroquinona azina y se tratan con 50 partes de cloruro de magnesio cristalino. El precipitado de la sal

615.



de magnesio, que es de color naranja, se filtra.

EJEMPLO 18.

Este es un ejemplo de la producción de una sal de litio de un éster.

620. A 50 partes de la solución de la sal de potasio al 10% se añaden 25 partes de cloruro de litio anhidro. Se deja que la mezcla permanezca en reposo durante breve tiempo y se filtra la sal de litio. Este es un cuerpo muy soluble y de color amarillo.

625. EJEMPLO 19.

Este es un ejemplo de la producción de una sal de amonio.

630. A 75 partes de una solución de la sal de potasio al 10% se añaden 20 partes de acetato de amonio. La sal de amonio se cristaliza y se filtra.

EJEMPLO 20.

Este es un ejemplo del método de producir sal de piridinio metílico de un éster.

635. A 50 partes de una solución de la sal de potasio al 10% se añaden 20 partes de cloruro de piridinio metílico. La sal de piridinio de metilo se precipita en forma de cristales amarillos pálidos que son menos solubles que la sal de potasio.

EJEMPLO 21.

640. Este es un ejemplo de la producción de una sal de calcio.

645. Se toman 25 partes de una solución de ácido perclórico al 10% neutralizada con hidróxido de calcio, eliminándose por filtración cualquier exceso de esta segunda substancia. Esta solución de perclorato de calcio se añade a 50 partes de la solución de la sal de potasio al 10%, precipitándose de ello perclorato de potasio que se filtra. La sal de calcio del éster queda en el filtrado.

650. Si en vez de hidróxido de calcio se emplea trietilamina se formará la sal de trietilamina del éster.



EJEMPLO 22.

Este es un ejemplo de la preparación del material de donde se parte, siendo esta preparación análoga a la del ejemplo 10.

655. Se toman 20 partes de una pasta o papilla al 25% del éster tetrasulfúrico de diclor-tetrahidro-diantraquinona azina, (sal de potasio) y se disuelven en 1000 partes de agua a 50° C. A esto se añade una solución de ácido acético al 20%, hasta que todo ello contiene ácido acético en la proporción de 0.4%.

660. El color de la solución, que en un principio es amarillo con fluorescencia verde, se torna rápidamente hacia rojo. Se interrumpe la reacción, haciendola solución alcalina con sosa cáustica, no observándose entonces aumento en la formación de materia rojiza, pero antes de que el color empiece a adquirir matiz rojo púrpura. La solución se calienta a 60° C y es salpresada. El producto así obtenido es, al parecer, el éster tri-sulfúrico de diclor-tetrahidro-diantraquinona-azina. Con objeto de purificar esta solución de cualquier cantidad de di-éster de diclor-dihidro-indantrona, se disuelve en unas 100 partes próximamente de solución de carbonato de sodio al 1% y a la temperatura de 50-60° C, se añade cloruro de sodio al 5% y se filtra la solución en caliente.

675. El filtrado es salpresado, dando el producto deseado. El éster es de color rojo y se disuelve fácilmente en agua dando una solución rojo carmín. La sosa cáustica cambia el color de la solución a púrpura o morado. El mineral ácido descompone en el acto el compuesto dejándolo en éster di-sulfúrico de diclorindantrona azul. Este éster es de una estabilidad sorprendente en solución alcalina.

EJEMPLO 23.

685. Se toman 50 partes de una pasta o papilla de la sal de sodio del éster al 4.4% preparada segun el ejemplo anterior, en unión de 25 partes de agua, y 5 partes



de solución de sosa cáustica al 20%, y se calienta todo ello a 70° C. A la solución color rojo subido se añaden paulatinamente, sin dejar de agitar, 1.5 partes de persulfato de potasio. Después de completada la adición se añaden 20 partes de salmuera saturada, filtrándose el producto y lavándose en el filtro con salmuera.

690. El nuevo producto es un éster soluble de color rojo, de aspecto parecido a la materia de donde se parte, pero que se diferencia de un modo señaladísimo por sus propiedades. Su solución en agua no adquiere color violeta por álcali cáustico; al ser reducido con hidrosulfuro o hidrosulfito y álcali, el color de la solución se torna en verde azulado, (verde-mar). Al ser tratada la materia tintórea con mineral ácido diluido, se precipita diclorindantrona.

695. En lugar de persulfato se podrán emplear otros reactivos de oxidación alcalinos como por ejemplo, solución de blanqueo.

700. El éster desclorado correspondiente se podrá producir de análoga manera empleando como materia de partida el correspondiente cuerpo desclorado.

#### EJEMPLO 24.

Una imprimación de tela de algodón es efectuada con una solución concentrada del éster preparado con arreglo al Ejemplo 23, y a la temperatura de unos 40° C, y luego, con secado o sin él, se hace pasar a través de una solución de ácido clorhídrico al 2%.

710. En el acto se revela un matiz de azul sumamente intenso que corresponde, al parecer a la 3.3'-diclor-indantrona.

#### EJEMPLO 25.

715. Este es un ejemplo detallado de la preparación a que se hace referencia en el último párrafo del ejemplo 23.

720. Se toman 200 partes de una pasta o papilla



725. del éster tri-sulfúrico de tetrahidro-diantraquinonaazina concentrada al 10%, (calculada como indantrona), en unión de 400 partes de agua y 50 partes de una solución de sosa cáustica al 20%, calentándose todo ello a la temperatura de 50° C y añadiéndose poco a poco 12.5 partes de persulfato de potasio. Una vez terminada la adición se eleva la temperatura a 70° C por espacio de media hora. Luego se satura la solución con sal y se filtra, se lava la torta del filtro con solución de sal que contenga un poco de álcali. El producto es un cuerpo de color rojo muy vivo y de excelente solubilidad, siendo sus propiedades análogas a las del correspondiente cuerpo clorado.

EJEMPLO 26.

735. Una parte del éster trisulfúrico se disuelve en 200 partes de agua a 50°C, y se eleva la temperatura a 70° C; en esta solución se introducen luego 5 partes de paño o tela de lana que se habrá limpiado previamente durante cinco minutos en una solución de amoníaco al 1% y a la temperatura de 95° C. Este paño o tela es trabajado durante 15 minutos, durante cuyo tiempo la temperatura es elevada al punto de ebullición, y se prosigue el tinte durante 10 minutos a esta temperatura. Se añaden 5 partes de sal común y a intervalos de tiempo durante otros veinte minutos, siendo trabajada la tela durante este periodo. Después se retira el material y se retuerce antes de ser revelado en la solución siguiente durante 3 minutos y a 100° C.
- 740.
- 745.

Sulfato de cobre al 2%

750. Acido clorhídrico al 1%

La materia teñida se lava en agua, se le da un ojo de jabón durante 5 minutos a 60° C en una solución jabonosa al 1%, se lava y se seca.

EJEMPLO 27.

755. Este es un ejemplo de estampación con el



producto obtenido segun el Ejemplo 23.

La pasta de estampación se compone de lo siguiente:

760.

Diester.....	20 partes.
Glicerina.....	5 "
Goma tragacanto (5:100)	75 "
	<hr/>
	100 "

765.

Esta pasta se imprime sobre tela de algodón o de lana seca, sazonada durante 10 minutos, se revela en ácido clorhídrico al 1% y a 60° C se enjuga, se lava en jabón.

EJEMPLO 28.

Este es un ejemplo de la estampación del éster trisulfúrico de tetrahidro-diantra-quinona-azina.

770.

La pasta de estampación se compone de lo siguiente:

775.

Ester trisulfúrico de tetra-hidro diantraquinona azina.....	20 partes.
Glicerina.....	5 "
Goma tragacanto (5:100).....	75 "
	<hr/>
	100 "

Esta pasta se imprime sobre tela de algodón o de lana, se deja secar, se sazona durante 10 minutos y se revela en una solución de ácido clorhídrico al 1% y de sulfato de cobre al 2% y a 90° C, se enjuga y se lava en jabón.

780.

GENERALIDADES.

El invento no se limita a los ejemplos que anteceden y comprende procedimientos para la producción de derivados ésteres y procedimientos para el empleo de dichos cuerpos, como quiera que se preparen.

785.

Los productos de los procedimientos de producción de estos cuerpos de ésteres, por lo menos en lo que respecta a algunos de los ejemplos, sobre todo los ejemplos 1 al 4, parecen ser tales que los cuerpos son producidos aparentemente por tratamiento de oxidación

790.



705. y reducción, con o sin esterificación de derivados de la indantrona o ésteres de indantrona. Las referencias que se hacen de los ésteres no se limitan a las sales de álcali, sino que comprenden los ácidos libres y sus sales, con inclusión de sales complejas.

800. Las referencias a cuerpos reducidos no se limitan a cuerpos que impliquen reducción del oxígeno de carbonilo a hidroxilo, sino que abarcan otros productos de reducción, como son, por ejemplo, los grupos que se encuentran en cuerpos del tipo antranol o sus antronas tautoméricas.

805. Los nuevos cuerpos son al parecer en todos o en algunos de los casos ésteres sulfúricos. Podrán ser de varios matices, siendo por ejemplo el que se cita en el Ejemplo 21 de un color rojizo. En algunos o en todos los casos, como ocurre en el caso del Ejemplo a que acabamos de referirnos, dichos cuerpos acusan buena afinidad para las fibras, y los matices resultantes se convierten instantáneamente en lo que al parecer son tintes de indantrona al ser sumergidos en ácido muy diluido.

815. Las ventajas de aquella parte de nuestro procedimiento, a la cual acabamos de referirnos consisten o comprenden la eliminación de un agente oxidante, y una mayor facilidad o comodidad en la elaboración. Esta ventaja es más de tener en cuenta por cuanto que los ácidos de indantrona se hallan entre los más difíciles de oxidar.

820. El invento lleva aparejado el empleo de estos procedimientos en la industria del colorido de nuevos cuerpos en la forma explicada, sea cualquiera la preparación de los mismos, haciéndose referencia concreta a su empleo en la industria de la estampación, sobre todo en relación con la parte del procedimiento a que acabamos de referirnos.

825.



En lo que respecta al empleo de los productos, estos son de uso general en las industrias tintóreas, y en el arte de coloración y en el teñido, comprendiéndose en este uso general el tinte, la imprimación, la estampación y la pigmentación, aplicadas a un producto cualquiera conveniente, como por ejemplo el algodón, la lana, la seda y los hilos y fibras usuales. El tinte u otro tratamiento consiste en general en una impregnación seguida de un tratamiento posterior de índole hidrolítica o de naturaleza oxidante e hidrolítica combinada.

Desde luego pueden hacerse formas muy variadas de realización del invento, sin apartarse del espíritu y alcance del mismo, sobrentendiéndose desde luego que no nos circunscribimos a sus formas de ejecución concretas sino en lo que delimitan las reivindicaciones del final.

N O T A.

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza de nuestro invento, así como la manera de llevarlo a la 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 para la producción del ácido sulfúrico y ésteres similares"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Por un procedimiento para la producción de ésteres sulfúricos y sus similares de indantronas reducidas y derivados de indantrona, con exclusión del éster disulfúrico de di-hidroindantrona y los cuerpos tetra-ésteres a que se hace referencia en nuestras solicitudes pendientes de tramitación en los Estados Unidos antes indicadas. según las cuales un material de punto de partida apropiado para la fabricación del producto final deseado es sometido a oxidación, preferentemente en presencia de un álcali.



2º.= Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, aplicado a los ésteres de indantrona y los derivados de indantrona, en los que ambas posiciones 9 y ambas posiciones 10 son reducidas.

865.

3º.= El procedimiento que consiste en la aplicación de métodos que quedan substancialmente descritos en las memorias a que se hace referencia, a la producción de derivados de indantronas reducidas y sus similares, según se define en una cualquiera de las dos reivindicaciones precedentes.

870.

4º.= El procedimiento que comprende la aplicación en la industria de la tintorería y estampación, de derivados que podrán ser preparados con arreglo a una cualquiera de las tres reivindicaciones precedentes,

875.

5º.= El procedimiento que comprende el tratamiento de cuerpos tales como los que pueden prepararse o formarse por los procedimientos que se especifican en las reivindicaciones 1ª y 2ª, con hidrosulfito de sodio alcalino en condiciones de suma suavidad, para la preparación de lo que al parecer es un cuerpo reversible al aire, o en condiciones de más dureza para la preparación de lo que, al parecer es un cuerpo estable al aire.

880.

6º.= Los procedimientos que constituyen modificaciones del que se especifica en la reivindicación precedente,

885.

7º.= El procedimiento que consiste en la utilización de productos con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 5ª o 6ª, en la industria del tinte y de fabricación de materias colorantes y productos teñidos que pueden ser preparados con arreglo a esta reivindicación o con arreglo a las reivindicaciones 5ª o 6ª,

890.

8º.= Un procedimiento para la producción de ésteres sulfúricos, por ejemplo, de indantrona que comprende el tratamiento de ésteres trisulfúricos

895.



o tetra-hidroindantronas o indantronas substitutas o cuerpos que pueden obtenerse por los procedimientos de determinados ejemplos, con arreglo a las reivindicaciones 1ª, o 2ª, con un reactivo de oxidación alcalino tal como un hipoclorito o un persulfato, por ejemplo, a una temperatura de unos 70° C.

900. 9º.= El procedimiento que comprende la aplicación en el arte del tinte o colorido, de ésteres, por ejemplo, los ésteres que pueden ser preparados con arreglo a la reivindicación precedente, o con arreglo a uno cualquiera de los procedimientos que se describen o indican en la presente memoria, o de otro modo, que obran como sus propios agentes oxidantes, o que no requieren la adición de agentes oxidantes o que obran para la formación de materias colorantes en condiciones en que se evita la oxidación externa.

910. 10º.= Un procedimiento como el que se especifica en la reivindicación 9ª, aplicado a la industria de la estampación.

915. 11º.= Procedimientos como los que quedan substancialmente descritos para la producción de cuerpos ésteres .

920. 12º.= Procedimientos como los que quedan substancialmente descritos para el empleo de cuerpos ésteres.

"Un procedimiento para la producción del ácido sulfúrico y ésteres similares"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid, 4 de Julio de 1931.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, Limited.

P.P.