

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



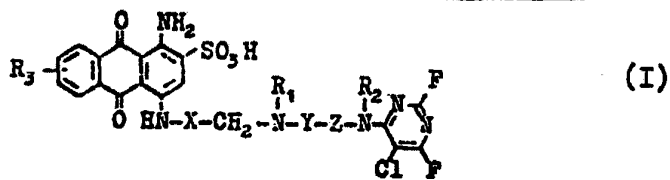
ESPAÑA

10 ES	11 31	NUMERO <b>456692</b>	10 A
	32	FECHA DE PRESENTACION <b>10 MAR. 1977</b>	

**PATENTE DE INVENCION**

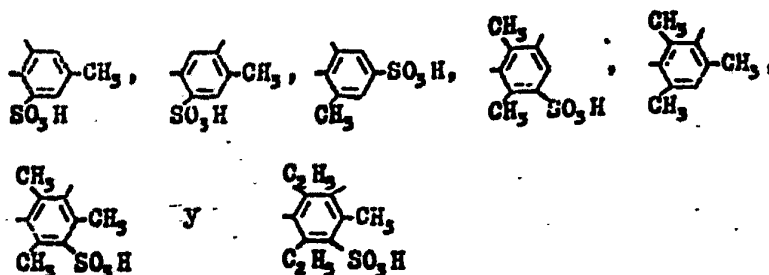
30 PRIORIDAD (1) 31 NUMERO <b>P 26 10 158.6</b>		32 FECHA <b>11.3.76</b>	33 PAIS <b>República Federal Alemana.</b>
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL <b>C09B; D06P</b>	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
54 TITULO DE LA INVENCION <b>PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES REACTIVOS.</b>			
71 SOLICITANTE (S) <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.</b>		<b>24 NOV. 1977</b> <b>BO</b>	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE <b>Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.</b>			
72 INVENTOR (ES) <b>Klaus von Oertzen, Dr. Hans Samuel Bien.</b>			
73 TITULAR (ES)			
74 REPRESENTANTE <b>GOMEZ-ACEBO.</b>			

El objeto de la presente invención son colorantes reactivos de fórmula general

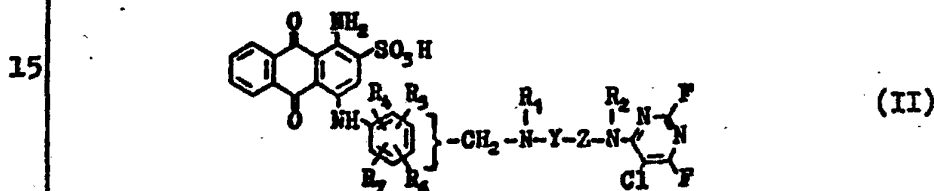


5 donde  $R_1$ ,  $R_2$  significan hidrógeno o alquilo, especialmente  $C_1$ - $C_4$ -alquilo,  $R_3$  significa hidrógeno o el grupo ácido sulfónico, X significa fenileno, en caso dado sustituido, Y significa CO o  $SO_2$ , Z significa fenileno.

10 Restos  $R_1$ ,  $R_2$  adecuados son especialmente hidrógeno y metilo. Restos fenileno X adecuados son, por ejemplo, los restos fenileno sustituidos por sulfo, así como  $C_1$ - $C_4$ -alquilo, tales como



Colorantes preferentes son aquéllos de las siguientes fórmulas (II)



donde  $R_1$ ,  $R_2$  significan H, o alquilo,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  significan H o

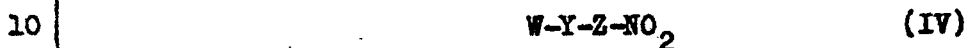
alquilo,  $R_7$  significa H o el grupo ácido sulfónico, Y significa  $CO$ ,  $SO_2$ , Z significa fenileno, donde alquilo está preferentemente por  $C_1-C_4$ -alquilo.

La obtención de los colorantes se puede efectuar, por ejemplo, de la manera siguiente:

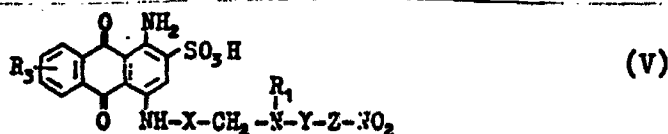
Los compuestos de fórmula (III)



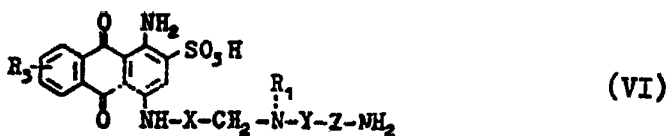
donde  $R_1$ ,  $R_3$  y X tienen el significado indicado en la fórmula (I), se hacen reaccionar con compuestos de fórmula (IV)



donde W significa un resto disociable, especialmente halógeno, tal como Cl, Br o F, y donde Y y Z tienen los significados indicados en la fórmula (I), a compuestos de fórmula (V)

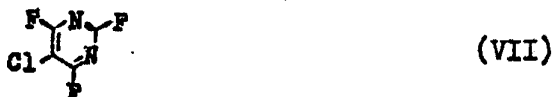


15 donde  $R_1$ ,  $R_3$ , X, Y, Z tienen el significado indicado en la fórmula (I). En los compuestos así obtenidos de fórmula (V) se transforma el grupo nitro en forma adecuada en el grupo amino, por ejemplo, por reducción con sales alcalinas del ácido clorhídrico o mediante hidrazina, con lo que se obtienen los compuestos de  
20 fórmula (VI)



Los compuestos de fórmula (VI) se hacen reaccionar a continuación con 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina de fórmula (VII)

5



a los colorantes deseados de fórmula (I), donde R<sub>2</sub> significa hidrógeno.

10

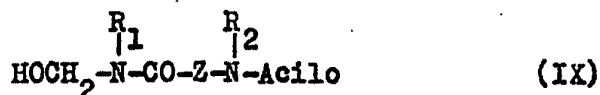
Las reacciones de (III) a (V), de (V) a (VI) y de (VI) a (I) se efectúan en agua, en caso dado bajo adición de amidas de ácido, tal como caprolactama, dimetilformamida, o también de éteres, tales como dioxano. El pH puede variar desde 11 hasta 4; las reacciones se efectúan en un margen de temperaturas de 0 - 50°C.

15

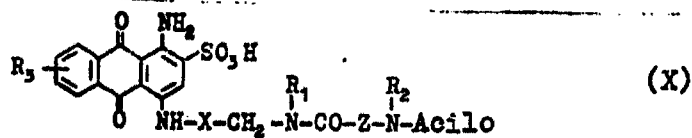
Otra forma de ejecución consiste en hacer reaccionar los compuestos de fórmula (VIII)



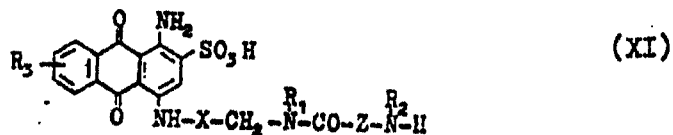
con compuestos de fórmula (IX)



a compuestos de fórmula (X)



5 donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , X, Z tienen el significado indicado en la fórmula (I), y acilo significa un resto de ácido fácilmente dissociable, tal como el del ácido fórmico -CHO. Este se disocia a continuación y los compuestos (XI) así obtenidos,

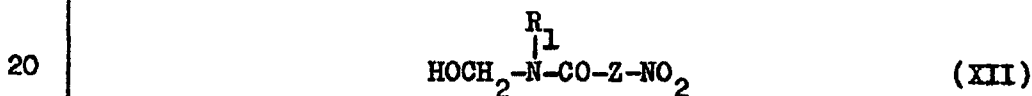


se hacen reaccionar con 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina de fórmula (VII) a colorantes de fórmula (I), donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , X, Z tienen el significado allí indicado e Y significa CO.

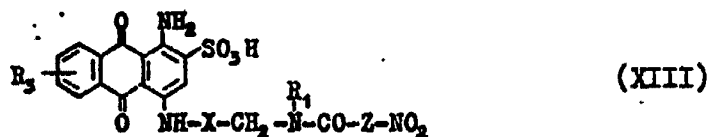
10 Las reacciones de (VIII) con (IX) a (X) se efectúan en ácido sulfúrico de un 90 - 100 % de contenido o en oleum con un 0 - 20 % de contenido en  $SO_3$  libre. La temperatura se puede variar desde 0 a 30°C.

15 Las reacciones de (X) a (XI) se efectúan con ácidos minerales diluidos, tales como ácido clorhídrico o sulfúrico al 1 - 10 %, a temperaturas de 20 - 40°C.

Otra forma de ejecución consiste en hacer reaccionar los compuestos de fórmula (VIII) con los compuestos de fórmula (XII)



a compuestos de fórmula (XIII)

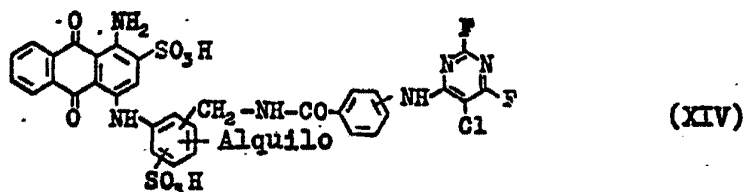


5 donde  $R_1$ ,  $R_3$ , X, Z tienen el significado indicado en la fórmula (I). Las condiciones de reacción son las mismas como en la reacción de (VIII) a (X). Se obtienen así los compuestos del tipo de fórmula (V), donde Y = CO.

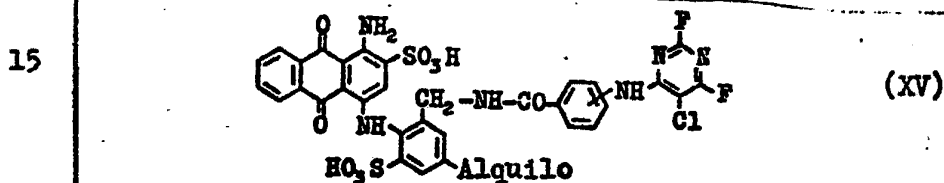
Las ulteriores reacciones se realizan análogo a las de (V) a (VI) y, además, de (VI) con (VII) a (I).

10 Los colorantes así obtenidos corresponden a la fórmula (I), donde  $R_1$ ,  $R_3$ , X, Z tienen el significado allí indicado y  $R_2$  significa H, Y significa CO.

Colorantes especialmente preferentes son aquéllos de fórmula (XIV)

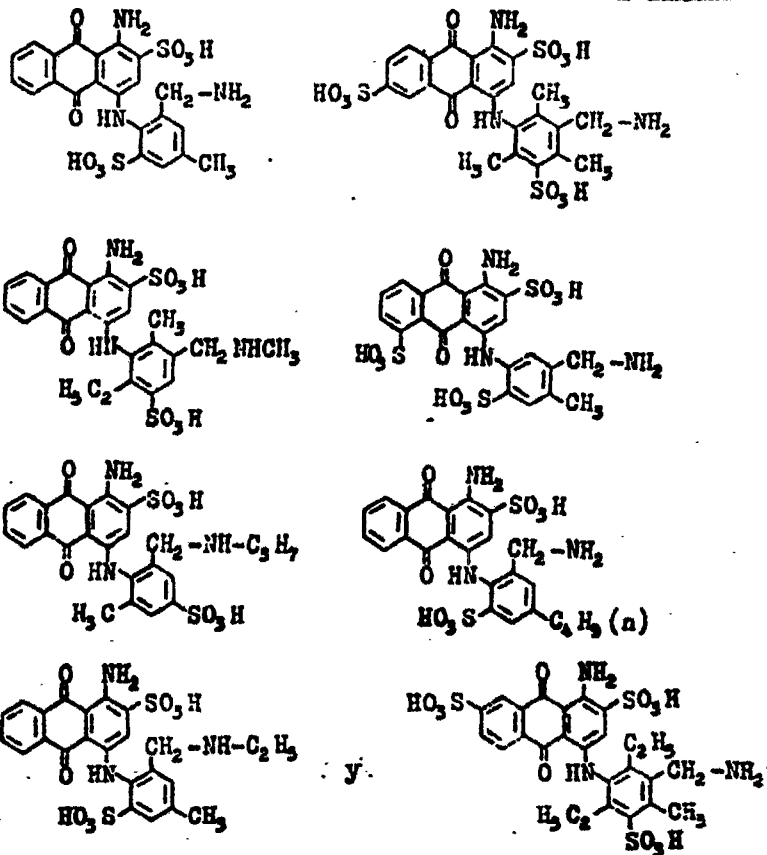


y aquí especialmente aquéllos de fórmula (XV)

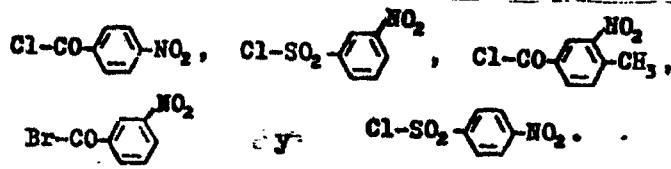


donde alquilo representa  $C_1$ - $C_4$ -alquilo.

Compuestos de fórmula (III) adecuados son, por ejemplo:



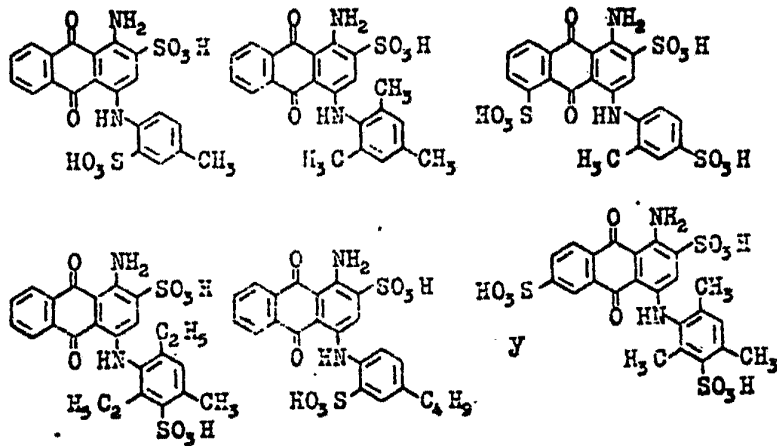
Compuestos de fórmula (IV) adecuados son, por ejemplo:



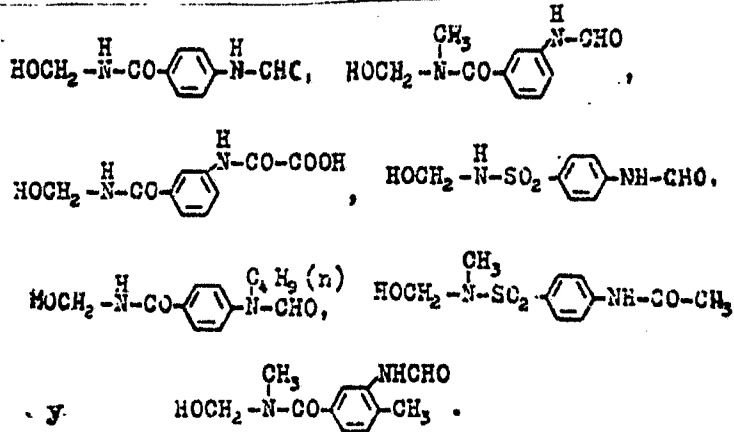
Compuestos de fórmula (VIII) adecuados son, por ejemplo:

5

plo:

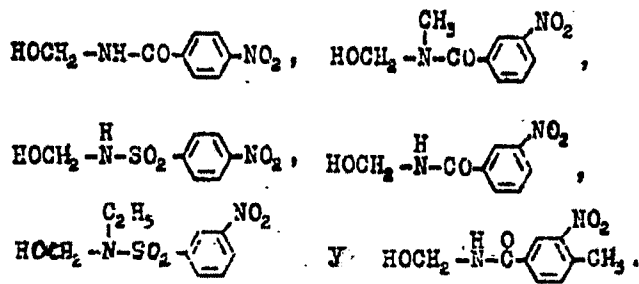


Compuestos de fórmula (IX) adecuados son, por ejemplo:



Compuestos de fórmula (XII) adecuados son, por ejem-

5 plo:

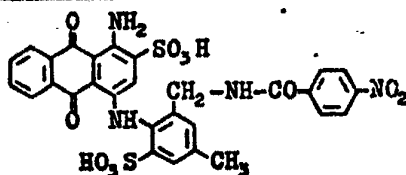


Los nuevos colorantes son adecuados para teñir y estampar materiales que contienen grupos hidroxilo y nitrógeno, tales como algodón, lana, etc., según los procedimientos usuales.

5 Las fórmulas indicadas en la descripción son las de los ácidos libres. El teñido se efectúa por lo general con las sales, especialmente con las sales alcalinas, preferentemente las sales sódicas, potásicas o de litio.

Ejemplo 1

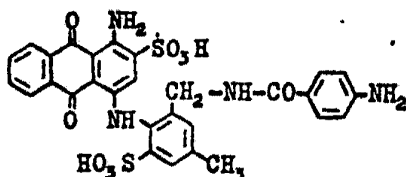
10 1.1.



15 25,85 partes de ácido 1-amino-4-(4'-metil-2'-aminometil-anilino)-antraquinon-2,6'-disulfónico ( $\approx 0,05$  moles) se agitan a  $20 - 25^{\circ}\text{C}$  en 260 partes de agua y mediante adición de unas 8,5 partes de lejía sódica al 50 % se disuelve. El pH deberá ascender a 8 - 10. Se agregan 10,2 partes de cloruro 4-nitrobenzoílico y el pH se mantiene en 9 - 9,5 mediante goteado de lejía sódica 2-n. Terminada la reacción se calienta a  $80^{\circ}$  para destruir el cloruro nitrobenzoílico aún en exceso, se enfría a  $20 - 25^{\circ}$  y se sala con 16 partes de cloruro sódico. El producto bien cristalizado se separa por succión, se lava con solución  
20 al 10 % de cloruro sódico y se seca a  $100^{\circ}$ .

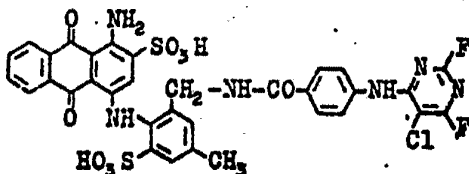
El producto de partida se puede caracterizar por cromatografía de capa delgada: DC-Alufolie Cellulose (Merck), acetato de etilo-piridina-agua 14 : 5 : 4 (V/V/V) valor  $r_F = 0,30$ .

1.2.



33,3 partes del producto intermedio según 1.1. ( $\pm 0,05$  moles), calculado como ácido libre, se disuelven en forma de la sal disódica en 290 partes de agua a  $90^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura se gotea, en el transcurso de 10 minutos, la solución acuosa al 18 - 20 % de 2,95 partes de hidrógenosulfuro sódico ( $\pm 0,525$  moles), se enfría a  $20 - 25^{\circ}\text{C}$  y se agregan 25 partes de cloruro sódico. Después de 2 - 3 horas se separa el cristalizado precipitado por succión, se lava con solución al 10 % de NaCl y se seca a  $100^{\circ}$ .

1.3.



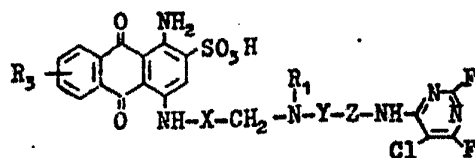
31,8 partes del producto intermedio según 1.2. ( $\pm 0,05$  moles), calculado como ácido libre, se disuelven en forma de la sal disódica en 340 partes de agua a  $60^{\circ}\text{C}$ . La solución se enfría a  $20 - 25^{\circ}\text{C}$ . Se agregan 11,4 partes de 2,4,6-trifluoro-5-cloro-pirimidina ( $\pm 0,068$  moles) y el pH se mantiene en 6 - 7 mediante goteado de lejía sódica 2-n. El colorante cristaliza entonces sin adición de sal. Después de algunas horas se separa por succión, se lava con solución al 5 % de cloruro sódico y se seca a  $60^{\circ}$ .

Se obtiene sobre lana un teñido azul tirando a rojo

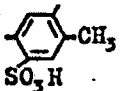

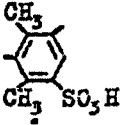

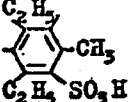

claro.

Las reacciones 1.1. y 1.2. se pueden reunir no salando el producto en la etapa 1.1., sino calentando, una vez terminada la reacción, a 90°C, goteando entonces, como descrito para la etapa 1.2., solución de hidrógenosulfuro sódico y procediendo como allí se ha indicado.

Análogo al ejemplo 1 se pueden obtener también los siguientes compuestos:



Ejemplo	R <sub>3</sub>	X	R <sub>1</sub>	Y	Z	Tonalidad de color sobre lana o algodón
2	H		H	CO		azul tirando a rojo claro
3	6-SO <sub>3</sub> H		H	CO		azul tirando a verde
4	H		H	SO <sub>2</sub>		azul tirando a rojo claro
5	H		H	CO		azul neutro
6	H		CH <sub>3</sub>	CO		azul tirando a rojo claro
7	H		H	SO <sub>2</sub>		azul tirando a rojo claro

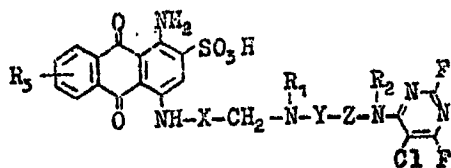
Ejemplo	R <sub>3</sub>	X	R <sub>1</sub>	Y	Z	Tonalidad de color sobre lana o algodón	
5	8	5-SO <sub>3</sub> H		H	CO		azul tirando a verde
	9	H		CH <sub>3</sub>	CO		azul tirando a rojo claro
	10	H		H	CO		azul tirando a rojo claro

10

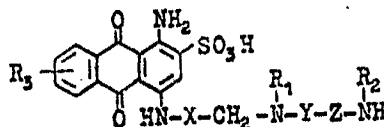
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos de fórmula



5 donde  $R_1$  y  $R_2$  significan hidrógeno o alquilo,  $R_3$  significa hidrógeno o el grupo ácido sulfónico, X significa fenileno, en caso dado sustituido, Y significa CO o  $SO_2$ , Z significa fenileno, caracterizado porque colorantes de fórmula



10 donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , X, Y y Z tienen el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina.

2.- Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 MAR. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GUMEZ ACEBO Y MUÑOZ

por Firmado: L. Guez Fernández