

286305

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No.D.15983.

22 MAR.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de compuestos de naftaleno"

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
inglesa, residente en Imperial Chemical House,
Millbank, Londres,
Inglaterra.

Este invento se refiere a nuevos compues-
tos de naftaleno, más especialmente compuestos de naf-
taleno que contengan determinados sustituyentes hete-
rocíclicos sustituidos, y al uso de estos compuestos
5. en forma de agentes de abrillantado "fluorescente".



Se ha comprobado que el cloruro cianúrico reacciona con los alcoxi naftalenos en presencia de un catalizador del tipo Friedel-Crafts para proporcionar 2:4-dicloro-6-(alcoxi naftil)-1:3:5-triazinas.

5. Los átomos de cloro de este compuesto, pueden sustituirse, separadamente si se desea, por ejemplo por grupos tales como amino o alcoxi, por tratamiento con aminas o alcoholes en presencia de un agente de fijación de ácido. Estos dicloro-compuestos y los derivados obtenidos por sustitución de uno o ambos cloros,

10. se ha comprobado que son sorprendentemente eficaces como agentes de blanqueo, especialmente para los materiales textiles.

Análogamente, la 2:4:6-tricloropirimidina,

15. reacciona con alcoxi naftalenos para proporcionar naftildicloropirimidinas sustituidas, corrientemente en forma de una mezcla de 2:4-dicloro-6-(naftil sustituido)- y 2:6-dicloro-4-(naftil sustituido)piridinas. Estos compuestos, como las triazinas correspondientes,

20. pueden hacerse actuar con por ejemplo aminas o alcoholes en presencia de agentes fijadores de ácidos, y constituyen eficaces agentes de blanqueo. De modo análogo reacciona la 2:4:5:6-tetracloropirimidina.

Los compuestos de naftaleno pueden prepararse también haciendo reaccionar cloruro cianúrico

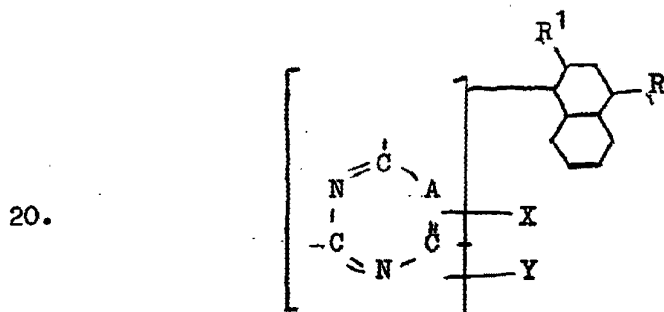
25. o 2:4:6-tricloropirimidina con hidroxinaftalenos, en presencia de un catalizador del tipo Friedel Crafts para proporcionar 2:4-dicloro-6-hidroxinaftil-1:3:5-triazinas o diclorohidroxinaftil-pirimidinas, como

30. se describe en la solicitud pendiente n°



- de los mismos solicitantes. Estos compuestos, o los productos obtenidos de los mismos sustituyendo los átomos de cloro por grupos amono o alkoxi sustituidos, mediante el tratamiento con aminos o alcoholes, pueden convertirse en 2:4-sustituidos -6alkoxinaftil-1:3:5-triazinas o las pirimidinas correspondientes por reacción con agentes de alquilación tales como sulfato dimetílico. Analogamente el empleo de agentes de acilación tales como el anhídrido acético en lugar de los agentes de alquilación, proporciona 2:4-sustituido-6-aciloxinaftil-1:3:5-triazinas, o las pirimidinas correspondientes.

- De acuerdo con este invento, por lo tanto, se proporcionan nuevos compuestos de naftaleno de la formula,



- en la que R y R¹ significan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo alkoxi, aralkoxi, ariloxi, cicloalkiloxi, o aciloxi, y no más de uno de ellos representa un átomo de hidrógeno; A representa un átomo de nitrógeno o un grupo CB en el que B representa un átomo de hidrógeno o de cloro, y X e Y representan, cada uno de ellos, un átomo halógeno o un grupo amino, amino sustituido, hidroxilo, alkoxi, ariloxi, mercapto
- 25.
- 30.



o mercapto sustituido.

Como grupos susceptibles de hallarse representados por R y R¹ pueden citarse los grupos metoxi, etoxi, alkoxi superiores, acetoxi, cloroacetoxi, aciloxi superiores, benciloxi y fenoxi.

Como grupos susceptibles de estar representados por X e Y, pueden citarse: cloro, bromo, amino, alquilamino, arilamino, dialkilamino, β -hidroxietilamino, bis (β -hidroxietil) amino, alkoxi, alkoxi sustituido tal como β -hidroxietoxi, ariloxi o ariloxi sustituido, tal como 4-metoxifenoxi, alkil mercapto y arilmercapto. El anillo naftaleno puede llevar también otros sustituyentes a condición de que no se opongan a la reacción de Friedel Craft, o comuniquen color a la molécula tal como grupos cloro o alkilo.

Los compuestos de naftaleno de este invento en los que X e Y representan cada uno átomos de hidrógeno, pueden prepararse por ejemplo por interacción de un haluro cianúrico o 2:4:6-trihalogenopirimidina en proporción aproximadamente equimolecular, con un naftaleno que contenga sustituyentes alkoxi, aralkoxi o ariloxi o cicloalkiloxi, en una o ambas de las posiciones 1 y 3, en presencia de un catalizador de Friedel Craft tal como cloruro de aluminio. La reacción, con preferencia, se realiza en solución, por ejemplo en benceno, disulfuro de carbono, tetracloroetano, monoclorobenceno, diclorobenceno, nitrobenceno, o dioxano, a una temperatura entre 0 y 40°C, obteniéndose mejores rendimientos a temperaturas comprendidas entre 10 y 20°C.

Si se desean compuestos de naftaleno en los

22
286305



- que el átomo de halógeno se ha reemplazado por otro grupo, por ejemplo un grupo amino sustituido, el el compuesto dihalógeno, por ejemplo dicloro compuesto, se hace reaccionar luego con un equivalente aproximadamente molecular de amina, en presencia de un agente fijador de ácidos, que puede ser la misma amina en un disolvente tal como acetona, tolueno o agua a una temperatura entre 20°C y 100°C, y con preferencia entre 50 y 100°C. Si se precisa la sustitución del cloro por un grupo alkoxi, el dicloro compuesto se calienta con el derivado sólido del alcohol apropiado, con preferencia utilizando un exceso de alcohol como disolvente, a una temperatura convenientemente entre 50° y 100°C. Los grupos ariloxi o ariltio, pueden introducirse de modo análogo.
- 5.
- 10.
- 15.

El átomo de cloro restante, puede sustituirse repitiendo la reacción con, por ejemplo, la amina o el cloruro sódico apropiado. Si han de reemplazarse ambos átomos de cloro por el mismo grupo, estas dos etapas pueden combinarse luego con una sola.

20.

A veces se obtienen compuestos dialkoxitriazinil- o pirimidil- más puros, calentando el dicloro-compuesto con fenato sódico, para obtener el compuesto difenoxi y luego se calienta éste con un exceso de alcohol y una cantidad catalítica del alkóxi sódico correspondiente.

25.

Los compuestos solubles en agua, pueden obtenerse, por ejemplo, condensando los compuestos mono o dicloro con un ácido arilaminosulfónico tal como el ácido sulfanílico o, como variante, condensando con por

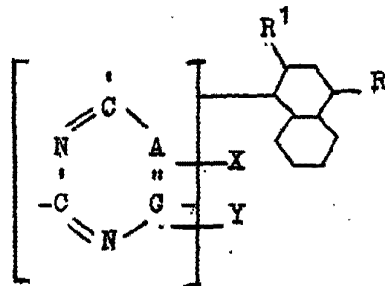
30.



ejemplo, monoetanolamina, y sulfonado el producto. En lugar de sulfonar el último producto de condensación, sus propiedades pueden modificarse, por ejemplo, por acetilación de los grupos hidroxilo.

5. De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento para el blanqueo de materiales polímeros por la incorporación en el material polímero citado, de un compuesto de naftaleno de la formula

10.



15.

en la que R, R¹, A, X e Y tienen los significados antes indicados.

20.

Los materiales polímeros susceptibles de blanquearse por el procedimiento de este invento, comprenden materiales sintéticos polímeros, por ejemplo poliamidas tales como polihexametilano adipamida, poliesteres, tales como tereftalato de polietileno, poliuretanos, tales como poliacrilonitrilo y poliacrilonitrilos hidrolizados, metacrilato de polimetilo, poliestireno, polietileno, polipropileno, polímeros artificiales, por ejemplo acetato secundario de celulosa, triacetato de celulosa y celulosa regenerada tal como viscosa, y polímeros naturales por ejemplo celulosa tal como algodón y papel, seda y lana.

30.

Los métodos preferidos para incorporar los



compuestos de naftaleno de este invento al material polímero, especialmente cuando éste es un polímero sintético o artificial, es por tratamiento del material polímero con una dispersión acuosa del compuesto de naftaleno. La dispersión acuosa, con preferencia, es prácticamente neutra o débilmente alcalina, pero si se desea, pueden emplearse las condiciones ácidas, aunque no son corrientemente tan eficaces. El empleo de suspensiones acuosas prácticamente neutras en el procedimiento de este invento, permite que estos agentes de blanqueo se apliquen a materiales textiles al mismo tiempo que los tintes dispersados, proporcionando de este modo tinciones de tonalidad más brillante.

La temperatura de aplicación debe ser, por lo menos de 40°C. En el caso de acetato de celulosa secundaria, la temperatura es convenientemente de unos 85°C, dado que el empleo de temperaturas más elevadas, puede ablandar el material; pero con poliamidas, triacetato de celulosa, polímeros de acrilitrilo y copolímeros y poliésteres, es conveniente tratar el material polímero al punto de ebullición, a unos 95°C, a 100°C, de la suspensión acuosa. De acuerdo con cualquier limitación impuesta por la estabilidad térmica del material polímero, pueden usarse temperaturas más elevadas, por ejemplo hasta 140°C, a la presión superatmosférica, si es necesario.

Otro método de aplicación, de valor especial con materiales sintéticos polímeros tales como tereftalato de polietileno, consiste en impregnar el tejido con una suspensión acuosa del compuesto de naftaleno



impregnando con preferencia la temperatura ambiente y luego secando el tejido por caldeo en el aire a la temperatura comprendida entre 150°C y 200°C y con preferencia alrededor de 180°C, durante un corto período, preferentemente entre 20 y 30 segundos.

5.

Pueden añadirse ventajosamente agentes de superficie activa, por ejemplo condensados alcohol-graso/óxido de etileno, o alquilnaftalenos sulfonados, y en muchos casos es conveniente dispersar el compuesto de naftaleno en unjabón o detergente que luego se utiliza para el lavado y blanqueo simultáneos del material textil desde un medio acuoso. La incorporación de estos compuestos en jabones o detergentes mejora también el aspecto de estos artículos y esto constituye otra característica de este invento.

10.

15.

Los compuestos de naftaleno pueden usarse conjuntamente con otros agentes de blanqueo, por ejemplo ácidos 4:4'-ditriazinil-aminostilbeno-2:2'-disulfónicos sustituidos con objeto de aumentar el efecto de blanqueo sobre determinados materiales textiles, por ejemplo algodón y lana, cuando se están tratando mezclas de materiales textiles.

20.

Otros métodos de incorporación de los compuestos de naftaleno en el procedimiento a que este invento se refiere, son susceptibles de empleo si se desea. Los naftaleno-compuestos, pueden mezclarse, por ejemplo, con el polímero, en forma fundida o plastificada. Como variante, si el compuesto de naftaleno se encuentra en forma de un derivado soluble en agua, por ejemplo una sal de ácido sulfónico, puede aplicarse de

25.

30

22 MAR.



286305

soluciones acuosas, del modo convencional.

5. Son especialmente eficaces como agentes de blanqueo, los compuestos de naftaleno en los que uno de los R y R¹ representa un átomo de hidrógeno y los demás un grupo alkoxi, especialmente cuando R representa un grupo metoxi, y en los A representa un átomo de nitrógeno y X e Y representan, cada uno, un átomo halógeno, especialmente un átomo de cloro.

10. Este invento se aclara, sin limitarse en modo alguno, por los ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes son ponderales salvo advertencia en contra.

15. Ejemplo 1.- Se añaden 13,5 partes de cloruro de aluminio, a una temperatura de 5 a 10°C, a una mezcla agitada de 15,8 partes de 1-metoxi-naftaleno y 18,5 partes de cloruro cianúrico en 120 partes de benceno. La mezcla se agita durante 20 horas, la temperatura se deja ascender a la ambiente y el sólido se retira por filtración, se lava con benceno y se seca

20. "in vacuo". Se separa de los compuestos de aluminio agitando con 450 partes de agua de hielo, que contengan 5 partes de ácido clorhídrico acuoso al 37%, seguido por filtración y lavado con agua helada. La pasta vuelve a suspenderse en 300 partes de agua que contengan 2,5 partes

25. de fosfato monosódico y 2,5 partes de fosfato disódico, se filtra otra vez se lava con 100 partes de agua que contengan 5 partes cada una de fosfato disódico y fosfato monosódico y se seca en vacío a 50°C, para obtener 30 partes de 2:4-dicloro-6-(4-metroxinaftil)-1:3:

30. 5-triazina a una concentración de 80%.

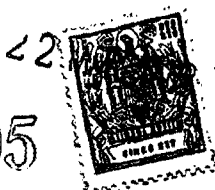
22 Mar.



288305

- Se muelen 2,5 partes del producto anterior, con 98 partes de agua en presencia de 2,5 partes de fosfato disódico, 2,5 partes de fosfato mono sódico y 0,1 parte de dinaftilmetano-disulfonato disódico, durante
5. 48 horas. Se colocan pedazos de tela cada uno de 1 parte, de algodón, lana, tereftalato de polietileno, polihexametileno adipamida, triacetato de celulosa y poliacrilonitrilo, en 200 partes de agua y se añade 1 parte de la dispersión preparada como antes se indica. El agua se calienta a 100°C durante una hora. Se comunica
10. una blanquera especial al tereftalato de polietileno y en grado ligeramente inferior a los tejidos de polihexametileno adipamida, triacetato de celulosa y poliacrilonitrilo. Un procedimiento análogo con acetato de celulosa
15. secundario, realizado a 85°C proporcionó efectos de blanqueado análogamente elevados. Los efectos de blanqueo pueden llevarse a niveles muy elevados y tener una buena resistencia a la luz.

- Ejemplo 2.- Se añaden 13,5 partes de cloruro de aluminio, a una temperatura entre 5 y 10°C, a
20. una mezcla agitada de 17,2 partes de 2-etoxinaftaleno y 18,5 partes de cloruro cianúrico en 120 partes de benceno. La mezcla se agita durante 20 horas, dejando que la temperatura ascienda a la ambiente, y el sólido se
25. separa por filtración, se lava con benceno y se seca "in vacuo". Se separa de los compuestos de aluminio por agitación con 450 partes de agua helada que contengan 5 partes de ácido clorhídrico acuoso al 37%, seguido por filtración y lavado con agua helada, La pasta se suspen-
30. de de nuevo en 300 partes de agua que contengan 2,5 par-



tes de fosfato monosódico y 2,5 partes de fosfato disódico, se filtra otra vez y se lava con 100 partes de agua que contengan 5 partes de fosfato monosódico y 5 partes de fosfato disódico, y finalmente se seca "in vacuo" a 50°C, para obtener 27 partes de 2,4-dicloro-6-(2-etoxinaftil)-1:3:5-triazina de 80% de concentración.

Este producto se dispersa en agua que contenga amortiguadores de fosfato y un agente de dispersión y se utiliza para el tratamiento de tejidos de materiales polímeros, como se describe en el ejemplo 1. Se consiguen efectos de blanqueo ligeramente inferiores a los obtenidos en el ejemplo 1.

Ejemplo 3.- Se disuelven en 80 partes de acetona, 6,4 partes de 2:4-dicloro-6-(2-etoxinaftil)-1:3:5-triazina y se añade una solución de 4,2 partes de dietanolamina en 24 partes de acetona. La mezcla se agita y se eleva al punto de ebullición durante 3 horas, se enfría y se vierte en 500 partes de agua helada. El precipitado blanqueo se separa por filtración, se lava con agua y se seca a 40°C "in vacuo" para obtener 8 partes de 2-cloro-4-(β -hidroxietil)-amino-6-(2-etoxinaftil)-1:3:5-triazina, útil como agente de blanqueo.

Ejemplo 4.- Se disuelven en 80 partes de acetona 7,65 partes de 2:4-dicloro-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina y se añade una solución de 5,3 partes de dietanolamina en 24 partes de acetona. La mezcla se agita y se eleva durante 3 horas al punto de ebullición se filtra, y el filtrado se añade a 500 partes de agua helada. El precipitado se separa por filtración, se la-



5. va con agua y se seca "in vacuo" a 40°C para obtener 9 partes de 2-cloro-4-di(β-hidroxietil)-amino-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina. Este producto se comprueba que contiene 13,5% de nitrógeno y 9% de cloro? los valores teóricos para C₁₈H₁₉O₃N₄Cl son 15% de nitrógeno y 9,5% de cloro.

10. El producto se dispersa en agua que contenga un agente de dispersión como se describe en el ejemplo 1, pero sin amortiguadores de fosfato, y se agita a tejidos de materiales polímeros, como se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtienen efectos de blanqueo muy ligeramente inferiores a los conseguidos en el ejemplo 1.

15. Ejemplo 5.- Se agitan 30,6 partes de 2:4-dicloro-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina con 320 partes de acetona, y se añade una solución de 20 partes de fenol en 60 partes de acetona,. La mezcla se agita y se eleva al punto de ebullición y se añade uniformemente durante una hora, una solución de 8 partes de hidróxido sódico en 20 partes de agua. La mezcla se 20. agita a ebullición durante 3 horas y se filtra hirviendo. El filtrado se enfría y el precipitado sólido se recoge por filtración, se lava con acetona y se seca a 40°C para obtener 33 partes de 2:4-difenoxi-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina, que es un sólido cristalina blanco que funde a 154°C. Este producto se 25. prueba que contiene 10,1% de nitrógeno comparado con un valor teórico de 9,9% de nitrógeno, y es útil como agente de blanqueo.

30. Ejemplo 6.- Se agitan con 80 partes de acetona, 8,4 partes de 2:4-dicloro-6-(4-metoxinaftil)-

22 1/2
286305



- 1:3:5-triazina, y se añade una solución de 10 partes de anilina en 40 partes de acetona, de modo uniforme durante 30 minutos, a 20°C. La mezcla se agita a continuación y se calienta al punto de ebullición durante 18 horas, se enfría y se filtra. El filtrado se añade a 500 partes de agua helada, y el precipitado, color leonado se filtra y se lava con agua secándose a 40°C para proporcionar 6,6 partes de 2:4-di(fenilamino)-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina. La recristalización en una mezcla de 50 partes de benceno y 50 partes de petróleo, proporciona 2,2 partes de cristales blancos que funden a 192°C. Este producto se comprueba que contiene 16,6% de nitrógeno comparado con un valor teórico de 16,7% de nitrógeno, y es útil como agente de blanqueo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Ejemplo 7.- Se disuelven 2,3 partes de sodio en 240 partes de metanol, y la solución se agita a una temperatura entre 0 y 5°C, y se añaden en partes durante una hora 15,3 partes de 2:4-dicloro-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina. La mezcla se agita a continuación y se eleva al punto de ebullición, en 2 horas y se mantiene a esta temperatura durante otras 16 horas. La mezcla se filtra a ebullición y el filtrado se enfría y el precipitado cristalino y blanco se filtra, se lava con acetona y se seca a 40°C, para proporcionar 8 partes de 2:4-dimetoxi-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina que funde a 118°C. Este producto se comprueba que contiene 13,4% de nitrógeno comparado con un valor teórico de 14% de nitrógeno.
- 20.
- 25.
- 30.
- Ejemplo 8.- A una temperatura de 20°C, se



- añaden 14,6 partes de cloruro de aluminio a una mezcla agitada de 15,8 partes de 1-metoxinaftaleno y 18,5 partes de cloruro cianúrico, en 220 partes de monoclorobenceno. La mezcla se agita durante 20 horas y se añaden luego 100 partes de agua. El disolvente se elimina por destilación en vapor, y la 2,4-dicloro-6-(4-metoxinaftil)-1,3,5-triazina, se aísla por filtración y se lava. El rendimiento es de 28 partes de un sólido amarillo análogo al obtenido por el procedimiento del
5. Ejemplo 1, susceptible de purificarse por cristalización en acetona, para dar cristales amarillos, punto de fusión 143°C. Análisis acusa Cl = 23,2%; N = 13,7%, de acuerdo con el valor calculado para $C_{14}H_9OCl_2N_3$.

- Ejemplo 9.- Se saturan con amoniaco gaseoso; 120 partes de benceno, y se agitan con 5 partes de 2:4-dicloro-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina. La corriente de amoniaco se continua durante 2 horas aproximadamente y el producto se aísla por filtración, se lava con benceno y agua y luego se seca. Se obtienen 3,9 partes de 2-amino-4-cloro-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina bruta, que funde entre 217 y 219°C y que por cristalización en xileno proporciona 2,8 partes de producto que funde a una temperatura entre 222 y 223°C. El análisis dá N 19,5% y Cl 12,5%; $C_{14}H_{14}ON_4Cl$ requiere N 19,5%, y Cl 12,4%.
15. 20. 25.

El producto puede utilizarse para blanquear polihexametileno adipamida, acetato de celulosa, tereftalato de polietileno y poliacrilonitrilo.

- Ejemplo 10.- Se disuelven 0,63 partes de sodio en 80 partes de metanol, se añaden 7,2 partes de
- 30=



- 2-amino-4-cloro-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina y la mezcla se calienta al punto de ebullición durante 16 horas. Después de la refrigeración, el producto se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Puede purificarse por cristalización en butanol para dar 4,7 partes de 2-amino-4-metoxi-6-(4-metoxi-naftil)-1:3:5-triazina, punto de fusión 181 y 182°C, y que por análisis acusa un contenido de C 63,6%; H, 4,9%; N, 19,9%; -OCH₃ 22,6%; C₁₅H₁₄O₂N₂ requiere C 63,8%; H 4,95%; N 19,8%; -OCH₃ 22%.

El producto puede usarse para el blanqueo de polioximetileno adipamida, acetato de celulosa, tereftalato de polietileno y poliacrilonitrilo.

- Ejemplo 11.- Se calientan juntas durante 16 horas al punto de ebullición, 5 partes de 2-amino-4-metoxi-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina, y 25 partes de anhídrido acético. Después de enfriamiento, se recoge el producto y se lava con ácido acético y luego metanol para obtener 4,2 partes de 2-acetilamino-4-metoxi-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina. Puede purificarse por cristalización en tolueno, y luego funde entre 184 y 185°C, y tiene el análisis siguiente: C, 62,7%; H, 4,6%; N, 17,1%; C₁₇H₁₆O₃N₄ requiere C, 63%; H, 4,95%; N, 17,3%.

- El producto puede usarse para blanquear polihexametileno adipamida, acetato de celulosa, tereftalato de polietileno y poliacrilonitrilo.

- Ejemplo 12.- Se disuelven 4,6 partes de sodio en 160 partes de etanol, y la solución se satura a 0°C con sulfuro de hidrógeno. Se añaden 16 partes de

2863052



- 16 -

- 2:4-dicloro-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina, y la mezcla se deja calentar lentamente a la temperatura ambiente. Luego se eleva al punto de ebullición, durante 24 horas, se diluye con 200 partes de agua y se acidifica con ácido clorhídrico. El producto amarillo se recoge para obtener 15,7 partes de 2:4-dimercapto-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina, bruta, que se purifica por cristalización en butanol. El producto purificado se funde entre 231 y 236°C y tiene el análisis siguiente: C, 55,4%; H, 3,6%; N, 13,9%; S, 18,8%; $C_{14}H_{11}ON_3S_2$ requiere C, 55,8%; H, 3,65%; N, 14%; S 21,2%.

- Se agitan 4 partes de 2:4-dimercapto-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina en una solución de 4,8 partes de hidróxido sódico en 120 partes de agua, y se añaden 11,3 partes de sulfato de dimetilo. Después de varias horas, se filtra la mezcla, y el sólido se lava y cristaliza en etanol, para dar 2,8 partes de 2:4-dimetilmercapto-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina en forma de agujas color crema pálido que funden entre 114 y 116°C. El análisis da C, 58,3%; H, 4,6%; N, 12,8%; S, 18,3%; $C_{16}H_{15}ON_3S_2$ requiere C, 59,8%; H, 4,4%; N, 12,3%; S, 18,8%.

El producto puede usarse para blanquear polihexametileno adipamida y tereftalato de polietileno.

- Ejemplo 13.- Se agitan juntas 9,3 partes de 1-isopropoxinaftaleno y 9,3 partes de cloruro cianúrico, en 80 partes de benceno, y se añaden 6,7 partes de cloruro de aluminio a una temperatura comprendida entre 0 y 5°C. Después de agitar durante 16 horas, la mezcla de reacción bituminosa se descompone en agua helada, se filtra apareciendo algo de material rojo insoluble, y la

286305

- 17 -

22 MAR 1963



capa de benceno separada, se lava y se filtra. El benceno se retira por destilación en vacío y el residuo se recristaliza en metil etil ketona para proporcionar 4,5 partes de 2:4-dicloro-6-(4-isopropoxinaftil)-1:3:5-triazina en forma de cristales amarillo pálido que funden entre 126 y 128°C. El análisis da C, 57,7%; H, 3,9%; N, 12,8%; Cl, 20,9%; $C_{16}H_{13}ON_3Cl_2$ requiere C, 57,4%; H, 3,9%; N, 12,6%; Cl, 21,3%.

5. El producto puede utilizarse para blanquear tereftalato de polietileno.

10. Ejemplo 14.- Se disuelven 1,3 partes de sódico en 120 partes de metanol, se añaden 8,4 partes de 2:4-dicloro-6-(4-isopropoxinaftil)-1:3:5-triazina, y la mezcla se eleva al punto de ebullición durante 18 horas. La mezcla se filtra y el filtrado, después de enfriar, deposita 3,9 partes de 2:4-dimetoxi-6-(4-isopropoxinaftil)-1:3:5-triazina en forma de agujas blancas que funden entre 88 y 89°C. El análisis da N, 12,8%; $C_{18}H_{19}O_3N_3$ requiere N, 12,95%.

15. El producto puede usarse para blanquear polihexametileno adipamida.

20. Ejemplo 15.- Se agitan juntas 11 partes de 1-fenoxinaftaleno y 9,3 partes de cloruro cianúrico en 80 partes de benceno y se añaden 6,7 partes de cloruro de aluminio a una temperatura comprendida entre 0° y 5°C. La mezcla se agita durante 16 horas, el complejo se descompone con agua helada, se retira algo de material insoluble, por filtración y el benceno se evapora a presión reducida. El residuo se cristaliza en metil etil ketona, para obtener 8,25 partes de 2:4-dicloro-

30=

286305

22 MAR



-6-(4-fenoxinaftil)-1:3:5-triazina, en forma de cristales amarillos pálidos que funden entre 152 y 153°C. Análisis Cl, 20,9%; N, 11,7%; $C_{19}H_{11}ON_3Cl_2$ requiere Cl, 19,3%; N, 11,4%.

5. Este pr-oducto puede usarse para blanquear tereftalato de polietileno.

Ejemplo 16.- Se disuelven 14, partes de sodio en 500 partes de metanol, y se agregan 76 partes de 2:4-dicloro-6-(4-hidroxinaftil)-1:3:5-triazina. La mezcla se calienta a reflujo durante 48 horas, y luego se diluye con 1,200 partes de agua, y se agregan 9 partes de hidróxido sódico, filtrándose la mezcla a continuación. El filtrado se acidifica con ácido clorhídrico y el precipitado amarillo se recoge y se seca. Cristalizan 62 partes de 2:4-dimetoxi-6-(4'-acetoxinaftil)-1:3:5 bruto. Se aísla por filtración y se lava con ácido acético y luego con éter de petróleo, proporcionando 4,9 partes de producto que funde entre 185 y 187°C.

El producto es útil como agente de blanqueo.

20. Ejemplo 17.- Se disuelven 11,6 partes de dicloro-(4-hidroxinaft-1-il) pirimidina en una solución de 3,2 partes de hidróxido sódico en 120 partes de agua; la solución se agita enérgicamente y se añaden 30 partes de hielo y a continuación 3 partes de anhídrido acético. Se agregan otras 1,4 partes de hidróxido sódico y 3 partes de anhídrido acético, continuándose la agitación durante 30 minutos, y el producto se separa por filtración de la solución alcalina. Se purifica por cristalización en éter monoetílico de glicol etileno, para dar 3,9 partes de dicloro-(4-acetoxinaft-1-il)-pirimidina que funde

30.



entre 185 y 187°C. Análisis; C, 57,8%; H, 2,8%; Cl, 20,3%; $C_{16}H_{10}O_2Cl_2N_2$ requiere C, 57,7%; H, 2,95%; N, 8,4%; Cl 21,3%.

5. El producto puede emplearse para blanquear acetato de celulosa.

10. Ejemplo 19.- Se disuelven 15 partes de 2:4-dicloro-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina, en 150 partes de cloroformo y se añaden 7,3 partes de cloruro de sulfurilo. La mezcla se agita a 20°C durante 18 horas y luego se extrae con solución diluida de bicarbonato sódico, para separar el ácido. El cloroformo se evapora a presión reducida dejando un sólido que después de cristalización en una mezcla cloroformo/éter de petróleo, funde entre 130 y 132°C. Análisis; C, 49,7%; H, 2,2%; N, 12,1%; Cl, 30%; $-OCH_3$ 9,5%. Los monocloros derivados $C_{14}H_8CN_3Cl_3$ requieren C, 49,3%; H, 2,3%; N, 12,3%; Cl, 31,3%; $-OCH_3$ 9,1%. La posición del tercer átomo de cloro en este producto, no se conoce.

15. El producto puede usarse para blanquear tereftalato de polietileno y acetato de celulosa.

20. Ejemplo 20.- Se muele 1 parte de 2:4-dicloro-6-(4-metoxinaftil)-1:3:5-triazina, con 100 partes de agua, en presencia de 0,2 parte de sal sódica de un ácido nafaleno sulfónico alquilado, durante 16 horas y luego se diluye con agua hasta 500 partes. Se empapa tejido de poliéster en esta dispersión y luego se seca a una temperatura comprendida entre 100 y 120°C y se calienta a 180°C durante 30 segundos. Los géneros así obtenidos son más blancos que el tejido de tereftalato de polietileno sin tratar.

25.

30.

286305



5. Ejemplo 21.- Se suspende 1 parte de tejido de tereftalato de polietileno, durante 45 minutos, en 30 partes de agua hirviendo, a la que se ha añadido 1 parte de la dispersión usada en el ejemplo 20, y luego se seca y calienta a una temperatura comprendida entre 160 y 180°C, durante 30 segundos. El tejido así obtenido es más blanco que el tejido de tereftalato de polietileno no sometido a tratamiento.

10. Ejemplo 22.- Se calienta durante una hora, 1 parte de tejido de tereftalato de polietileno, con 30 partes de agua a las que se ha añadido 1 parte de la dispersión usada en el Ejemplo 20, a una temperatura comprendida entre 120 y 140°C, a presión superatmosférica. El tejido así obtenido es más blanco que el tejido de tereftalato de polietileno sin tratar.

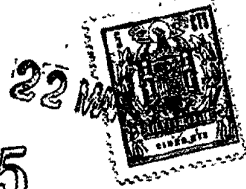
15.

N O T A

20. 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. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 22 de marzo de 1.962, nº 11031/62

25. acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de compuestos de naftaleno"; caracterizándose por lo siguien-

30.

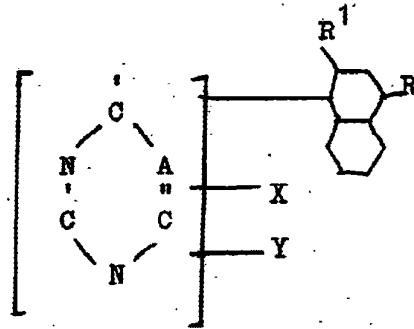


283305

te:

1^a.- "Procedimiento de obtención de compuestos de naftaleno", aplicables como agentes blanqueadores de materiales polimeros, de formula general

5.



10.

caracterizado porque R y R¹ representan, cada una, un átomo de hidrógeno o un grupo alkoxi, aralkoxi, ariloxi, cicloalkiloxi, o aciloxi, y no más de una de ellas, representa un átomo de hidrógeno; A representa un átomo de nitrógeno o un grupo CB en el que B representa un átomo de hidrógeno o de cloro, y X e Y representan cada una un átomo de halógeno o un grupo amino, amino sustituido, hidroxil, alkoxi, ariloxi, mercapto o mercapto sustituido.

15.

20.

2^a.- procedimiento según reivindicación 1^a, caracterizado porque una de las R y R¹ representan un átomo de hidrógeno, y la otra un grupo alkoxi.

3^a.- Procedimiento según reivindicación 2^a, caracterizado porque R es un grupo metoxi.

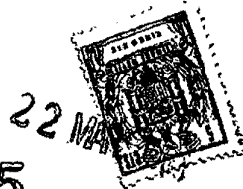
25.

4^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque A representa un átomo de nitrógeno.

5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque X e Y representan, cada una un átomo de halógeno.

30.

6^a.- Procedimiento según cualquiera de las



reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque X e Y representan, cada una, un átomo de cloro.

5. 7^a.- Procedimiento según reivindicación 5 caracterizado por la interacción de un haluro cianúrico o 2:4:6-trihalógeno pirimidina en proporciones aproximadamente equimoleculares, con un naftaleno que contenga sustituyentes alkoxi, aralkoxi, ariloxi, o cicloalkiloxi, en uno o más de las posiciones 1 y 3, en presencia de un catalizador tipo Freidel Crafts.
10. 8^a.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por la interacción de un haluro cianúrico o 2:4:6-trihalogenopirimidina, en proporciones aproximadamente equimoleculares, con un naftaleno que contenga sustituyentes alkoxi, aralkoxi, ariloxi o cicloalkiloxi, en una o las dos posiciones 1 y 3, en presencia de un catalizador tipo Freidel Crafts, y el compuesto dihalógeno así obtenido se hace reaccionar con una amina, alcohol, fenol o mercaptan, en presencia de un agente fijador de ácido.
15. 9^a.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado por la incorporación a un material polimero, del compuesto de naftaleno descrito en las anteriores reivindicaciones.
20. 10^a.- Procedimiento según reivindicación 9 caracterizado porque la incorporación se realiza en presencia de otros agentes de blanqueo.
25. 11^a.- Procedimiento según reivindicaciones 9 o 10, caracterizado porque el material polimero es un polimero sintético.
30. 12^a.- Procedimiento según cualquiera de las

286303



reivindicaciones 9 o 10 caracterizado porque el material polímero es un polímero artificial.

5. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 caracterizado porque el compuesto de naftaleno se incorpora al material polimero en medio acuoso.

10. 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 caracterizado porque el compuesto de naftaleno, se incorpora a una temperatura comprendida entre 40° y 100°C. y, con preferencia, entre 95°C y 100°C.

15. 15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado porque el procedimiento se aplica a una temperatura comprendida entre 100 y 140°C.

20. 16ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 caracterizado porque el material polímero se impregna con una solución acuosa del compuesto naftalénico y luego se calienta durante un corto tiempo a una temperatura entre 150 y 200°C y con preferencia a unos 180°C.

25. 17ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 6, caracterizado porque la incorporación se realiza en presencia de un agente de superficie activa.

18ª.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado porque el agente de superficie activa es jabón.

30. 19ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 18, caracterizado porque la incor

286305



poración se lleva a cabo en presencia de tintes dispersados.

5. 20º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 caracterizado porque el compuesto de naftaleno se incorpora en el polímero cuando éste se halla en forma fundida o plastificada.

21º.- " Procedimiento de obtención de compuestos de naftaleno", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria .

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

22 MAR. 1963

Madrid;

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED;

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO