

CASE 5676/E/V

325689



1966

325689

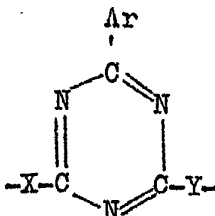
PATENTE
DE
INVENCION

por "PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE NUEVOS DERIVADOS DE
ARIL-1,3,5-TRIAZINA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE
ANONYME, domiciliada en BASILHA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para
la síntesis de nuevos y valiosos derivados de aril-1,3,5-
-triazina, con el elemento estructural



5. donde

POOR
QUALITY

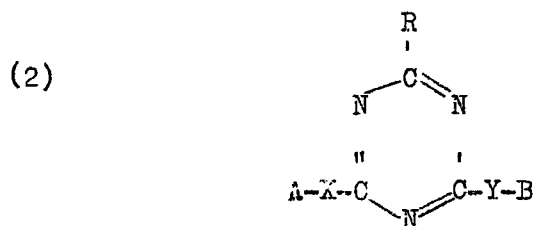


X e Y representan agrupaciones distintas de heteroátomos bivalentes, como -O-, -S- o -NQ- (donde Q representa un átomo de hidrógeno o un radical alifático inferior), mientras que

5. Ar representa un sistema cíclico aromático, con un grupo hidroxilo situado en posición orto respecto al enlace con el anillo triazínico.

Los derivados de aril-1,3,5-triazina conformes al invento que aquí se expone corresponden por lo tanto, en general, a la fórmula

10.



en la que

15. R representa un sistema cíclico aromático hexagonal, eventualmente substituído, que contiene un grupo hidroxilo en posición orto respecto al enlace con el anillo triazínico, sistema que puede estar ani-

= 3 = 325689



llado con otro sistema cíclico aromático, pentagonal o hexagonal, y que está ligado por un átomo de carbono al anillo triazínico,

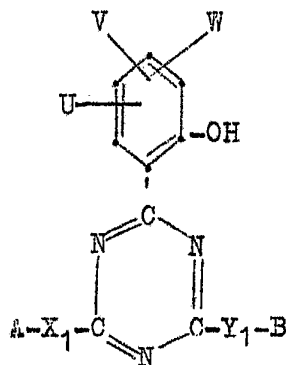
5. X e Y significan agrupaciones de heteroátomos distintas entre sí y bivalentes -O-, -S- o -NQ- (donde Q representa un átomo de hidrógeno o un radical alifático inferior ligado al nitrógeno por un átomo de carbono) y

10. A y B representan un grupo de alquilo, alquénilo, cicloalquilo, aralquilo, fenilo o naftilo que contiene hasta 20 átomos de carbono y que eventualmente puede estar ulteriormente substituído.

15. Predominante interés práctico tienen las aril-1,3,5-triazinas de la fórmula (2) que corresponden a la fórmula (3) siguiente:

(3)

20.





325689

en la que

A y B tienen el significado ya expuesto,

X₁ e Y₁ son distintos entre sí y representan un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo NH,

5. U y V son iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo alquilo y

10. W representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo o fenilo o el grupo -O-R₁; en la agrupación -OR₁, R₁ significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (en particular, con 9 átomos de carbono a lo sumo), un grupo alquilo (eventualmente sustituido con ulterioridad), un grupo aralkilo o un radical de la fórmula

15.
$$-\text{CO}-(\text{NH})_{n-1}-\text{D}_1$$

donde

n representa 1 a 2 y

D₁ representa un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo (eventualmente sustituido con ulterioridad) fenilo.

20.



1956

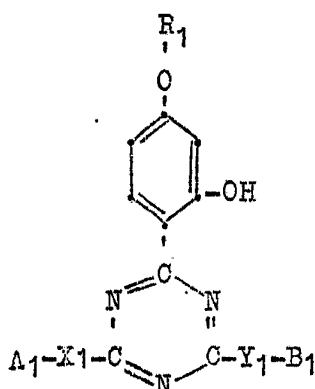
= 5 =

325689

Principalísima importancia tienen, en el cuadro de la definición anterior de U y V, como grupos alquílicos, los de 1 a 6 átomos de carbono, y como halógenos, el cloro o el bromo.

5. Interés preferente presentan los compuestos que corresponden a la fórmula general (4)

10. (4)



en la que

R₁ tiene el significado expuesto en la fórmula (3),

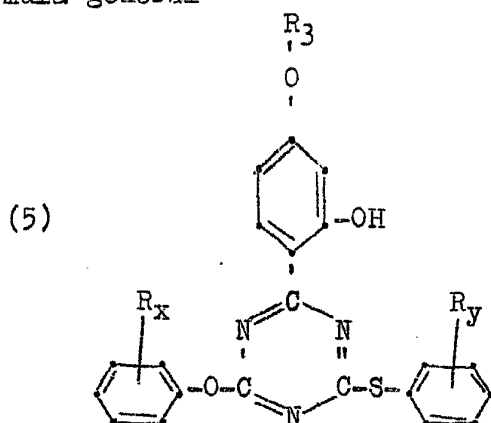
15. X₁ e Y₁ significan agrupaciones de heteroátomos, distintas entre sí y bivalentes, de la serie -O-, -S- y -NH-, mientras que



A_1 y B_1 representan un grupo de alkilo, con 20 átomos de carbono a lo sumo, o un grupo fenilo; este último puede estar substituído con uno o más grupos de alkilo o alcoxi, de un máximo de 6 átomos de carbono, o átomos de halógeno.

5. El substituyente $-O-R_1$ se presenta lo más a menudo por un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo con 18 átomos de carbono a lo sumo, un grupo aliloxilo o un grupo benciloxilo.

10. " causa de su buena estabilidad, tienen especial valor en el cuadro de este invento los compuestos de la fórmula general



en la que

15. R_3 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alkilo que contiene 8 átomos de carbono a lo sumo, un gru-



1963

po alilo, un grupo bencilo, un grupo carboalcoxial-
kilo con 4 átomos de carbono a lo sumo, un grupo
acilo alifático con 18 átomos de carbono a lo sumo
o un grupo benzoilo,

5. R_x significa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo,
un grupo alquilo que contiene 6 átomos de carbono a lo sumo o un átomo de halógeno y

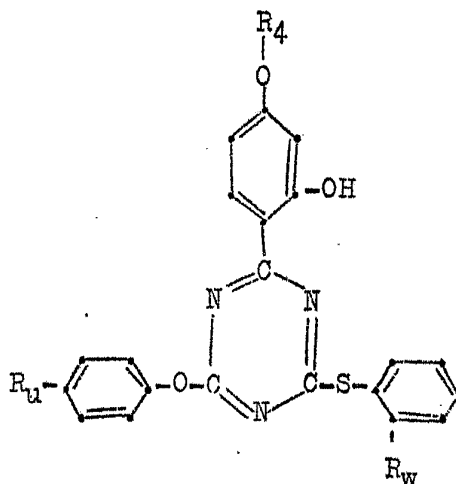
R_y significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo
que contiene 4 átomos de carbono a lo sumo o un
átomo de halógeno.

10.

Entre estos compuestos, cabe reunir representantes específicamente interesantes bajo la fórmula (6):

(6)

15.



en la que



19 APR 1965

R₄ significa un átomo de hidrógeno, un grupo etilo, un grupo benzoilo o un grupo -CO-C_nH_{2n+1} con n = 1 a 17,

R_u representa hidrógeno o un átomo de cloro,

R_v representa hidrógeno o un grupo metilo, y

5.

R_w representa hidrógeno o un grupo metilo.

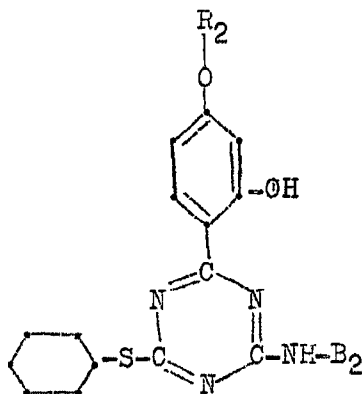
Otras variantes de los compuestos de la fórmula (4) corresponden, por ejemplo, a los tipos que se reseñan a continuación:

10.

Compuestos de la fórmula

15.

(4a)



20.

en la que

325689



= 9 =

R_2 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo provisto de 18 átomos de carbono a lo sumo, un grupo alilo, un grupo bencilo, un grupo carboalcoxiálquilo con 8 átomos de carbono a lo sumo, un grupo $-CO-NH-$ alquilo con 8 átomos de carbono a lo sumo en el grupo alquílico, un grupo $-CO-NH-$ fenilo, $-CO-$ arilo o $-CO-$ alquilo, y

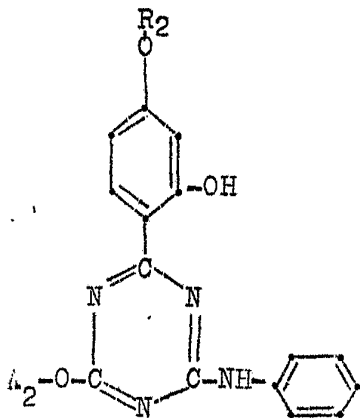
5.

B_2 significa un grupo alquilo, provisto de 18 átomos de carbono a lo sumo, o un grupo fenilo.

10. Compuestos de la fórmula:

15.

(4b)



en la que

20.

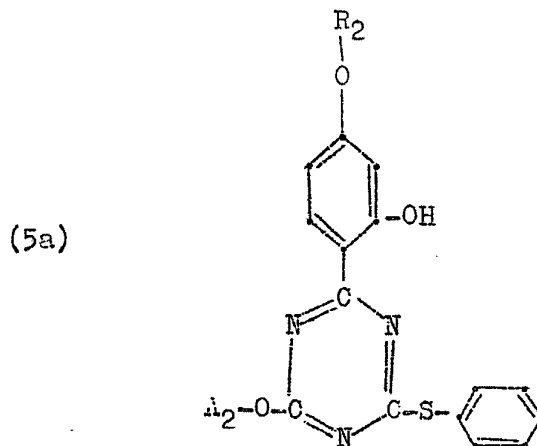
R_2 tiene el mismo significado que en la fórmula (4a)

y



Δ_2 significa un grupo alkilo provisto de 18 átomos de carbono a lo sumo, un grupo fenilo o un grupo fenilo substituído con átomos de halógeno o con grupos alquílicos provistos de 10 átomos de carbono a lo sumo.

5. Compuestos de la fórmula:



en la que

R_2 y Δ_2 tienen el mismo significado que en la fórmula (4b).

15.

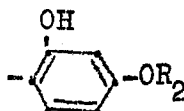
Para posibilidades de substitución en los tipos de compuestos que se han caracterizado en lo que precede, cabe citar, a título de ejemplo, los derivados triazínicos

= 11 = 325689



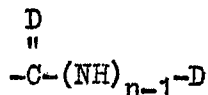
en los que R, según la fórmula (2), representa un radical de la fórmula

(7a)



5. en la que R₂ significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquí-
lico con 18 átomos de carbono a lo sumo (eventualmente post-
substituído con un átomo de cloro o un grupo hidroxilo, cian-
o, carboxilo, carboalcoxilo o carbamilo), como etilo, dode-
cilo, octadecilo, -CH₂-CH₂-CH₂-Cl, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CH₂-
10. -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CH₂-CN, -CH₂-COOH, -CH₂-(CH₂)₉-COOH,
-CH₂-COOCH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-COOC₂H₅, -CH₂-CONH₂ y -CH₂-(CH₂)₉-
-CONH₂, un grupo aralkilo o alkenilo con 9 átomos de carbono
a lo sumo, como bencilo, p-clorobencilo, p-metilbencilo, p-
-metoxibencilo, fenilpropilo, -CH₂-CO-C₆H₅, alilo y crotilo, o
15. un radical de la fórmula

(7b)



donde



n representa 1 o 2, y

D represente un grupo alquílico con 18 átomos de carbono a lo sumo, como etilo, octilo y octadecilo, o un grupo fenilo (eventualmente postsubstituído con un átomo de cloro, un grupo fenilo o hidroxilo

5.

o un grupo alkilo o alcoxi con 8 átomos de carbono a lo sumo), como fenilo, p-clorofenilo, p-fenilfenilo, o-hidroxifenilo, p-metilfenilo, p-octilfenilo, p-tercibutoxifenilo y p-metoxifenilo. De preferencia, el radical D representa un grupo alquílico con 12 átomos de carbono a lo sumo o un grupo fenílico, eventualmente postsubstituído con un átomo de cloro o con un grupo hidroxilo.

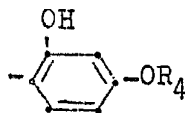
10.

Particular interés tiene un radical R de la fórmula

15.

mula

(7c)



donde

20.

R₄

significa un átomo de hidrógeno, un grupo alkilo con 12 átomos de carbono a lo sumo, un grupo hi-

= 13 = 325689



1 935

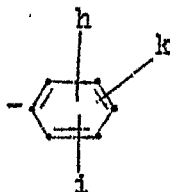
droxialkilo, cianoalkilo, carboxialkilo, carboalcoxialkilo, un grupo alkenilo con 4 átomos de carbono a lo sumo o un grupo bencilo, eventualmente substituído con un átomo de cloro.

5. Ejemplos de radicales R que entran preferentemente en consideración son los grupos:

2',4'-dihidroxifenilo; 2'-hidroxi-4'-alcoxifenilo; 2'-hidroxifenilo; 2'-hidroxi-4'-aciloxifenilo; y 2'-hidroxinaftilo.

10. Como radicales A y B según la fórmula (2) entran sobre todo en consideración, por ejemplo, los grupos alquílicos con 18 átomos de carbono a lo sumo, como metilo, octilo u octadecilo; los grupos alkenílicos, en particular los de 4 átomos de carbono a lo sumo, como por ejemplo los grupos alílicos, los grupos fenilalquílicos o los grupos alcoxialquílicos con 12 átomos de carbono a lo sumo, como bencilo, p-clorobencilo, fenilpropilo, radicales $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ o $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ o radicales bencénicos de la fórmula
- 15.

(7a)





19 APR 1966

donde

h y k son iguales o diferentes y significan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilo o un grupo alquilo con 12 átomos de carbono a lo sumo, mientras que

5.

i representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo o fenilalquilo con 12 átomos de carbono a lo sumo, un grupo hidroxilo, carboxilo, carbamilo, nitro, amino, fenilo o ciclohexilo o un grupo alquilamino, carboalcoxilo, alcoxilo o alkenilo con 8 átomos de carbono a lo sumo.

10.

Como ejemplos de tales radicales bencénicos cabe señalar: fenilo, 4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenilo, 2-metil-fenilo, 4-nonilfenilo, 2-metil-5-isopropilfenilo, 2,4-di-tercibutilfenilo, 2-metoxifenilo, 2-tercibutil-4-metoxifenilo, 2-metoxi-4-propilfenilo, 2,4,6-tricarboxifenilo, 4-carboetoxifenilo, 3-diethyl-amino-fenilo, 2-carbaminofenilo, 2,4,5-triclorofenilo, 2,4,6-tribromofenilo, 4-cloro-3,5-dimetilfenilo, 3-nitrofenilo, 3-aminofenilo, 4-ciclohexilfenilo, 4-fenil-fenilo o cumilo.

15.

20.

Especial interés tienen los compuestos de la fórmula (2) en los que A o B representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico con 12 átomos de carbono a lo sumo

325689

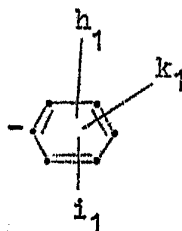


1965

= 15 =

o un radical bencénico de la fórmula

(7e)



5.

donde

h_1 y k_1 son iguales o diferentes y representan cada uno un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo o un grupo alquílico con 9 átomos de carbono a lo sumo, mientras que

i_1 representa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un grupo hidroxilo, carbamilo, fenilo o ciclohexilo o un grupo alcóxilo o alkenilo con 4 átomos de carbono a lo sumo.

10.

Como ejemplos de compuestos según el invento

aquí expuesto o respectivamente de compuestos obtenibles según este procedimiento, cabe señalar los derivados triazínicos cuyos radicales $-R$, $-X-A$ y $-Y-B$ están representados por

15.

los sustituyentes que siguen:



5.

10.

15.

20.

Nr.	-R	-X-A	-Y-B
8.		$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
9.		$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
10.		$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
11.		$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
12.		$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
13.		$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
14.		$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
15.		$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	$-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
16.			
17.			

325689



5.

10.

15.

20.

25.

Nr.	-R	-X-A	-Y-B
18.			
19.			
20.			
21.			
22.			
23.			
24.			
25.			
26.			
27.			

325689 1946



5.

10.

15.

20.

25.

Nr.	-R	-X-A	
28.			
29.			
30.			
31.			
32.			
33.			
34.			
35.			
36.			
37.			
38.			

325689



1963

5.

10.

15.

20.

25.

Nr.	-R	-X-A	
39.			
40.			
41.			
42.			
43.			
44.			
45.			
46.			
47.			
48.			
49.			



325689

1945

Nr.	-R	-X-A	-Y-B
5.			
51.			
10.			
15.			
54.			
20.			
25.			
57.			
58.			



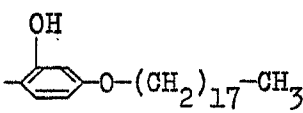
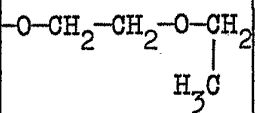
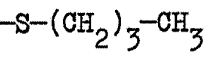
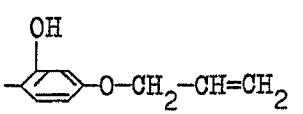
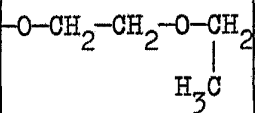
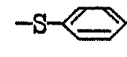
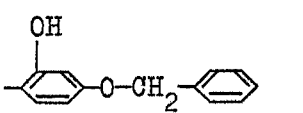
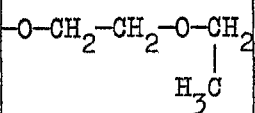
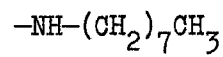
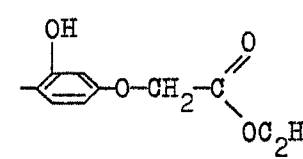
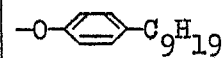
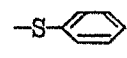
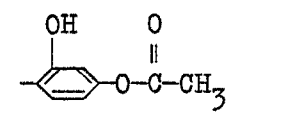
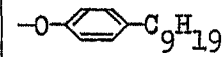
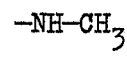
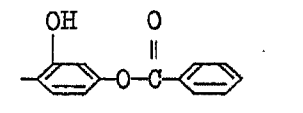
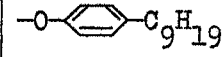
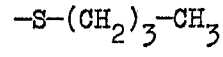
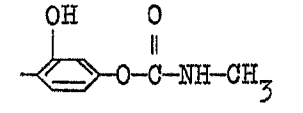
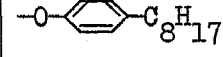
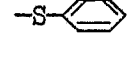
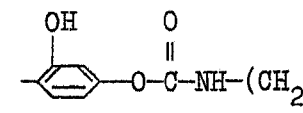
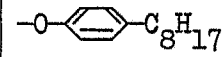
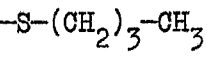
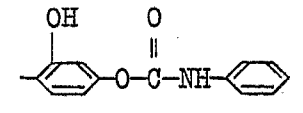
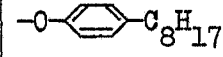
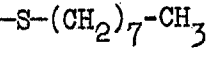
5.

10.

15.

20.

25.

Nr.	-R	-X-A	-Y-B
59.			
60.			
61.			
62.			
63.			
64.			
65.			
66.			
67.			

325689

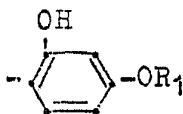
19



A las nuevas aril-1,3,5-triazinas de la fórmula general (2) se puede llegar sí, en un haluro de triclorógeno con cloro o bromo como halógeno:

- 5. a) se introduce el radical $-X-A$ por reacción con un mol de un compuesto $H-X-A$,
- b) se introduce el radical $-Y-B$ por reacción con un mol de un compuesto $H-Y-B$ y
- c) se introduce el radical R o de preferencia un radical de la fórmula

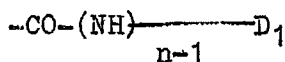
10.



donde

R_1 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alkenilo provisto de 9 átomos de carbono a lo sumo, un grupo alquilo (eventualmente postsubstituído), un grupo aralkilo o un radical de la fórmula

15.



325689



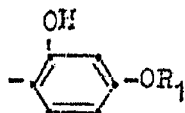
en la que

n representa 1 a 2 y

D₁ representa un grupo alquilo o cicloalquilo o un grupo fenilo, eventualmente postsubstituido,

5. por reacción con 1 mol de un compuesto 2,4-dihidroxi-bencénico con una posición as insubstituida, por lo menos, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts y en disolventes orgánicos anhidros, inertes respecto a los componentes de la reacción, pudiendo la introducción de estos substituyentes realizarse por el orden de sucesión que se quiera, y eventualmente, el grupo hidroxilo situado en posición para respecto al anillo triazínico se eterifica, esterifica o transforma en grupos uretánicos.
- 10.

15. En esta modalidad operatoria se ha demostrado conveniente hacer reaccionar en primer término 1 mol de compuesto H-X-A o H-Y-B con cloruro de triclorógeno y a continuación introducir el radical R o bien



tal como antes se ha descrito.



La reacción de la etapa c) del procedimiento se efectúa de preferencia con cloruro de aluminio anhidro en concepto de catalizador de Friedel-Crafts y en presencia de nitrobenceno o benceno, clorobenceno, diclorobenceno, CCl_4 , etc., como disolvente orgánico inerte, a temperaturas de 0° hasta 150° según la reactividad de los componentes. Catalizadores de Friedel-Crafts apropiados son también el ZnCl_2 , el SnCl_4 o el BF_3 . Mientras que para los componentes de la condensación se utilizan normalmente cantidades más o menos moles (en ocasiones, pequeños excesos o defectos de un componente), del catalizador de Friedel-Crafts se emplea por lo general una cantidad de 0,8 a 1,5 moles aproximadamente.

Para esta reacción merecen considerarse preferentemente, como compuestos de la serie bencénica que corresponden al radical R, el 2,6-dihidroxitolueno, el 1,3,5-trihidroxibenceno y, en particular, el 1,3-dihidroxibenceno.

En la reacción según la etapa a) o b) del procedimiento se actúa de preferencia en medio acuoso que contenga disolventes orgánicos inertes, miscibles con el agua y en presencia de aceptores de ácido. En concepto de medio para la reacción entran en cuenta los medios acuosos que como disolventes inertes (respecto a los componentes de la reacción) y miscibles con el agua contienen substancia como, por ejemplo, acetona, dioxano, etc. Los aceptores de



- ácido pueden ser hidróxidos, carbonatos, etc., de metal alcalino. El pH del medio reaccional no debe, a ser posible, subir a más de 7 durante el curso de la reacción y de preferencia debe mantenerse en la zona de ligera acidez. Como temperaturas para la reacción interesa, para el cambio del primer átomo de cloro de la triazina en el cloruro de tri-
5. cianógeno, la gama de 0 a 20°C aproximadamente; y para el cambio del segundo átomo de cloro, la gama de 10 a 70°C aproximadamente. Puede renunciarse a los aceptores de ácido si se introducen los compuestos H-X-A o H-Y-B en forma de sus sales metálicas, de preferencia las sales alcalinometálicas. Por otra parte, es también perfectamente posible actuar en medio anhidro, si se efectúa la reacción en un solvente inerte (como, por ejemplo, mono- o di- o tri-clorobenceno), a temperaturas elevadas (por ejemplo, 80 a 180°C) y de conveniencia en presencia de pequeñas cantidades de cloruro de aluminio o de un equivalente de un aceptor de ácido, como por ejemplo NaHCO_3 .
- 10.
- 15.

20. De la multitud de compuestos H-X-A o H-Y-B apropiados para estas reacciones, cabe citar a título de ejemplos:

a) alcoholes y fenoles:

alcohol metílico

alcohol octílico

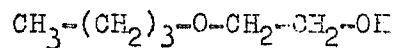
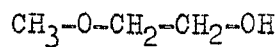
25. alcohol octadecílico

325689

19 AB



= 26 =



alcohol alílico

alcohol crofílico

5. ciclohexanol

alcohol bencílico

fenol

beta-naftol

alfa-tetrahidronaftol

10. 4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenol

o-cresol

4-nonilfenol

2-metil-5-isopropilfenol (carvacrol)

15. 2,4-di-tercibutilfenol

pentametilfenol

2-metoxifenol (guayacol)

2-tercibutil-4-metoxifenol

325689



= 27 =

- 2-metoxi-4-propenilfenol (isoeugenol)
2,4,6-tricarboxifenol (ácido gálico)
4-carboetoxifenol
3-dietilaminofenol
5. 2-carbaminofenol
2-carbanilinofenol
2,4,5-triclorofenol
2,4,6-tribromofenol
4-clorc-3,5-dimetilfenol
10. 3-nitrofenol
4-ciclohexilfenol
4-fenil-fenol
cumilfenol;

b) tioalcoholes y tiofenoles:

15. tiofenol
orto-, meta- y para-tiocresol
p-clorotiofenol

325689

19



= 28 =

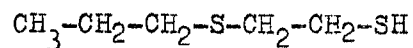
metilmercaptano

n-octilmercaptano

n-octadecilmercaptano

alilmercaptano

5. beta-tionaftol



bencilmercaptano; y

c) aminas con un átomo de aminohidrógeno por lo menos:

monometilamina

10. isobutilamina

n-dodecilamina

n-octadecilamina

bencilamina

alilamina

dielamina

15. etil-n-butilamina

1-amino-2- o -4-clorobenceno

325689

= 29 =



anilina

1-amino-2,4- o 3,4-diclorobenceno

1-amino-2-, -3- o -4-metilbenceno

1-amino-2-metil-5-isopropilbenceno

5. 1-amino-2-, -3- o -4-metoxibenceno

difenilamina.

N-metilfenilamina

N-n-butilfenilamina

10. morfolina.

Según una variante de la modalidad de procedimiento que se ha caracterizado precedentemente, los radicales -X-A o Y-B pueden obtenerse también por reacciones de cambio con otros radicales -X-A o -Y-B ya existentes en la molécula de los compuestos de la fórmula (2), es decir, por ejemplo, mediante transesterificaciones, transamidaciones, etc., con otros alcoholes, aminas, mercaptanos, fenoles o tiofenoles, en presencia de catalizadores apropiados, como por ejemplo metales alcalinos, $ZnCl_2$, hidróxidos alcalinos, alcoholatos metálicos, etc. Por ejemplo, de esta manera puede substituirse cómodamente un radical ariloxilo por un radical alcoxilo o prepararse convenientemente a partir de ésteres -O-A el tipo de compuesto -NH-A.

15.

20.



- Los tipos de sustituyentes R, A y B introducidos por la modalidad de procedimiento que antes se ha descrito son pasibles de otras ulteriores reacciones, de las cuales tienen interés práctico particularmente las reacciones ulteriores de grupos hidroxílicos del sustituyente R. Por ejemplo, las eterificaciones de tales grupos hidroxílicos pueden conducir a productos interesantes para la técnica, y cabe citar como agentes de eterificación sumamente apropiados para tal caso, por ejemplo, la etilenclorohidrina, el bromuro de n-alilo, el n-bromooctano, el n-bromooctadecano, el cloruro de bencilo, el cloruro de p-clorobencilo, el bromuro de crotilo, el gamma-brombutironitrilo, el éster etílico de ácido cloroacético, el éster etílico de ácido gamma-brombutírico, el 1-cloro-3-bromopropano, el bromuro de fenilacilo, el éster metílico de ácido bromoacético, el ácido bromoacético o la amida de ácido bromopropiónico, el sulfato de dimetilo y el sulfato de dietilo.

También tienen interés práctico las reacciones ulteriores con isocianatos de la fórmula



donde

D_1 tiene el significado expuesto al tratar de la fórmula (3).

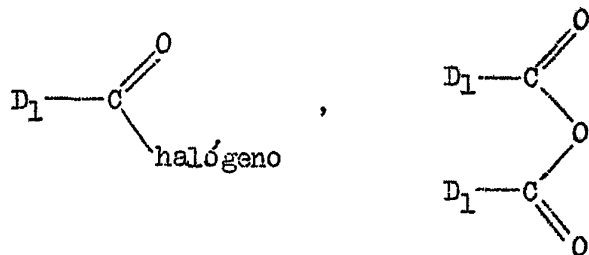


Como ejemplo de tales isocianatos cabe citar:

- el isocianato de metilo
- el isocianato de n-butilo
- el isocianato de dodecilo
- 5. el isocianato de octadecilo
- el isocianato de ciclohexilo
- el isocianato de fenilo
- el isocianato de p-etoxifenilo
- el isocianato de p-clorofenilo
- 10. el isocianato de o-tolilo y
- el isocianato de p-tolilo.

Los haluros y anhídridos de ácido utilizables para la eventual reacción ulterior corresponden, por ejemplo, a las fórmulas

15.



20. donde

D₁ tiene el significado que se ha expuesto al tratar de la fórmula (3).

Como haluros y anhídridos de ácido según las fórmulas anteriores, cabe señalar a título de ejemplo los

325689



de los ácidos siguientes:

ácido acético

ácido butírico

ácido esterárico

5. ácido benzoico

ácido salicílico

ácido p-clorobenzoico

ácido p-tercibutilbenzoico y

ácido p-metoxibenzoico

10. Las nuevas aril-1,3,5-triazinas según el inven-

to aquí expuesto pueden emplearse como agentes de estabilización contra las influencias de la luz, el oxígeno del aire y el calor para los más diversos materiales orgánicos. Sorprendentemente, los compuestos que aquí se han caracterizado

15. manifiestan, en contraste con tipos de compuestos que les

son estrechamente afines químicamente, efecto específico como antioxidantes para sustancias orgánicas de peso molecular elevado, desintegrables por oxidación. A causa de la circunstancia de que la mayoría de las sustancias de este in-

20. vento actúan al mismo tiempo como agentes antiactínicos (en particular contra la radiación ultravioleta), estas sustancias tienen muchísimo valor para gran número de aplicaciones.

Las sustancias orgánicas de peso molecular elevado que pueden ser protegidas de los ataques oxidativos por

25. las sustancias de este invento pertenecen, por ejemplo, a las

325689



1955

siguientes clases de materias:

5. -materiales sintéticos obtenibles por polimerización simples o mixta (por ejemplo, poliacrilonitrilo, cloruro de polivinilo o poliolefinas como el polietileno y el polipropileno) o por policondensación (como poliésteres y, sobre todo, poliamidas), así como productos de poliadición (como poliuretanos);
10. -barnices y películas de diversa composición, por ejemplo de acetilcelulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa y mezclas de celulosa (como, por ejemplo, acetato-butirato de celulosa y acetato-propionato de celulosa), así como nitrocelulosa, acetato de vinilo, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, barnices alquídicos, polietileno, polipropileno, poliamidas, poliacrilonitrilo, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos, etc.;
15. -materiales naturales del tipo del caucho, como caucho, bálata y gutapercha; o materiales sintéticos vulcanizables, como policloropropeno, polisulfuros olefínicos, polibutadieno o copolímeros de butadieno-estireno (por ejemplo, Buna S) o de butadieno-acrilonitrilo (por ejemplo, Buna N). que además pueden contener materias de relleno, pigmentos, aceleradores de la vulcanización, etc., y en los que la
- 20.
- 25.

325689

19



adición de las hidroxifenil-1,3,5-triazinas retarda el envejecimiento y por tanto impide la alteración de las propiedades de plasticidad y evita la fragilización:

5. -preparados cosméticos, como perfumes, jabones y aditivos para el baño teñidos y sin teñir, cremas para la piel y para el rostro, polvos, repelentes y, en particular, aceites y cremas antisolares.

Las nuevas aril-1,3,5-triazinas pueden incorporarse

10. se o aplicarse de las más diversas maneras a los sustratos que se han de proteger, según la naturaleza de éstos.

1) Por ejemplo, los agentes protectores pueden incorporarse a las sustancias orgánicas, sintéticas y de peso molecular elevado que se han de proteger, ya en la fase final del proceso de preparación, ya durante el procedimiento de acabado de estos materiales. Por otra parte, también es posible sin más la aplicación a la capa superficial o la incorporación durante la preparación del producto final.

15. 2) El agente protector, puede, por otra parte, incorporarse a un sustrato para proteger una o varias otras materias incorporadas al sustrato, como por ejemplo colorantes, coadyuvantes, etc., con lo cual se logra al mismo tiempo la protección antes expuesta del material orgánico de peso molecular elevado.
- 20.
- 25.

3256891



- Por último, los agentes protectores pueden aplicarse al material que se ha de proteger (en particular cuando se trata de substratos fibrosos de origen natural o sintético) en cualquier fase del acabado final, como apresto,
5. tratamiento para la inarrugabilidad, procedimiento tintóreo, acabado, etc., por un procedimiento de fijación semejante a un proceso tintóreo. Los agentes protectores de este invento tienen también, por lo tanto, considerable importancia para la protección de materiales textiles orgánicos, como por ejemplo
10. tejidos, géneros de punto, velos de fibra, substratos floculados, etc.

- El procedimiento que de esto se deriva para la protección de las sustancias orgánicas de peso molecular elevado contra los efectos nocivos de la luz, el calor y,
15. en particular, las influencias oxidativas, se caracteriza, en consecuencia, por incorporarse al propio material orgánico que se ha de proteger, o aun substrato que contenga este material, o por fijarse a tales materiales, nuevas aril-1,3,5-triazinas de la fórmula (2).

20. Según el tipo del material que se haya de tratar, las exigencias de actividad y persistencia y otros factores, las cantidades del agente de estabilización (y en particular de agente antiactínico) que se han de incorporar a los materiales correspondientes pueden variar dentro de
25. límites bastante amplios; por ejemplo, de un 0,01 a 10%, y

325689

1946



preferentemente de 0,1 a 2%, respecto al material que se ha de proteger directamente contra la acción perniciosa del calor, del aire y, en particular, la radiación ultravioleta.

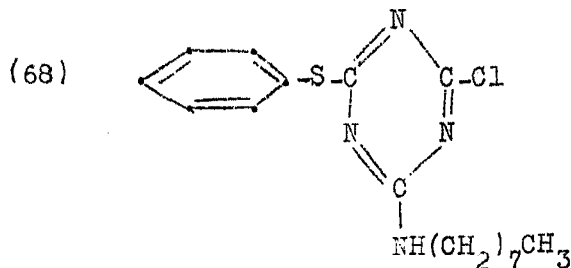
En los ejemplos que siguen, las partes signi-

5. fican, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Los puntos de fusión están sin corregir.

EJEMPLO 1

Se disuelven en 50 partes de benceno 3,51 par-

10. tes del compuesto de la fórmula



(preparado a partir de 2,4-dicloro-6-tiofenoxi-1,3,5-triazina y n-octilamina, en acetona, con lejía 1-n de sosa cáustica como aceptor de ácido; o a partir de 2,4-dicloro-6-tiofenoxi-

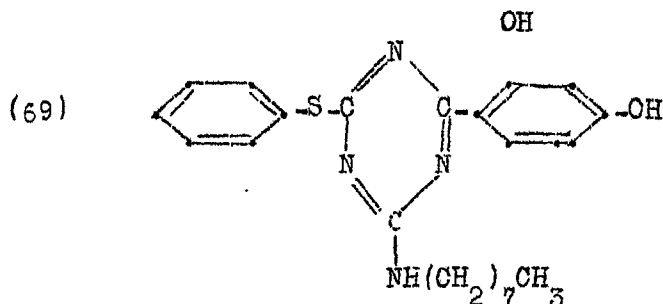
325689



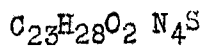
1965

1,3,5-triazina y n-octilmina, en diclorobenceno, en presencia de cloruro de aluminio y a 150°C). A esta solución se añaden 2 partes de resorcina y 1,5 partes de cloruro de aluminio. Se agita la solución reaccional a 50° C durante 16 horas y, para el acabado, se la vierte en agua y se extrae el disolvente con vapor de agua. El producto bruto, de color amarillento, se precipita con un rendimiento de 3,8 partes aproximadamente. Después de dos recristalizaciones en cloroforno/ciclohexano, el producto, de la fórmula

10.



15. funde a 196-197° C y da los siguientes datos analíticos:



calculado: C 65,07 H 6,65 N 13,20

hallado: C 64,84 H 6,64 N 12,96.

325689



EJEMPLO 2

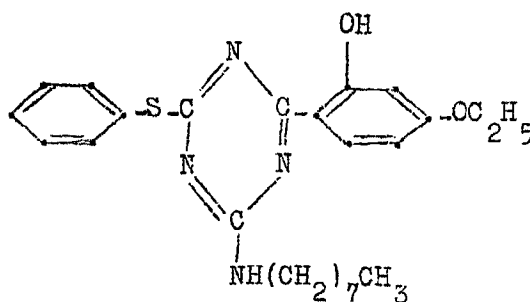
Se disuelven en 40 partes de acetona 8,1 partes del compuesto de la fórmula (69). A esta solución se añade una solución de 20 partes de lejía l-n de sosa cáustica y 1 parte de sosa. La solución roja que se origina se trata a 45° C con 3,41 volúmenes de sulfato de dietilo y se la agita a dicha temperatura durante 19 horas.

Para el acabado, se vierte la mezcla reaccional en 400 partes de agua, se filtra por succión el producto precipitado, se le lava con ácido clorhídrico diluido y a continuación con agua y se lo seca en vacío, a 70° C. Rendimiento: 7,3 partes.

Después de recristalización por dos veces en cloroformo/hexano, el producto de la fórmula

15.

(70)



325689,9



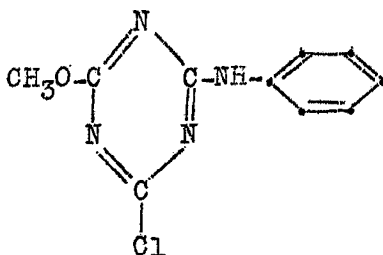
funde a 151,5° C y manifiesta los siguientes datos analíticos:

$C_{25}H_{32}O_2N_4S$ calculado: C 66,54 H 7,13 N 12,88
hallado: C 66,10 H 7,18 N 12,59.

5. EJEMPLO 3

22,3 partes del compuesto de la fórmula

(71)



10.

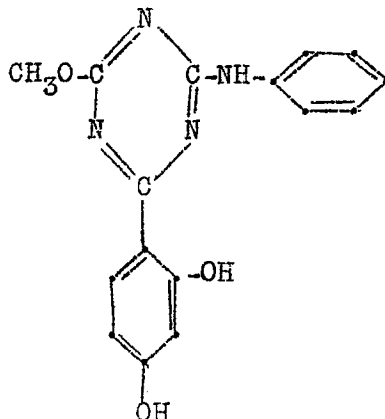
15. (preparado a partir 2,4-dicloro-6-metoxi-1,3,5-triazina y anilina) se agitan con 13,0 partes de resorcina y 26,0 partes de $AlCl_3$ en 150 partes de nitrobenceno, durante 18 horas y a temperatura de 40 a 45° C. Para el acabado, se vierte en agua, se expulsa el nitrobenceno con vapor de agua y se filtra por succión el residuo ligeramente amarillento. Después de secar, se obtienen unas 20 partes del compuesto de
20. la fórmula

325689

1946



(72)



5.

Después de tres recristalizaciones en dimetilformamida/metanol, el producto funde a unos 340°C, con descomposición, y manifiesta los siguientes datos analíticos:

10.

$C_{16}H_{14}O_3N_4 \cdot C_3H_7NO$: calculado: C 59,52 H 5,52 N 18,27
hallado: C 58,94 H 5,19 N 18,45.

EJEMPLO 4

15.

42 partes de 2-(4'-tercibutilfonoxi)-4-tiofenoxi-6-clorotriazina (preparada a partir de 2,4-dicloro-6-tiofenoxi-1,3,5-triazina y p-tercibutilfenol en dioxano, por adición de lejía de sosa cáustica como aceptor de ácido) se disuelven en 220 partes de nitrobeneno con 13,2 partes

325689



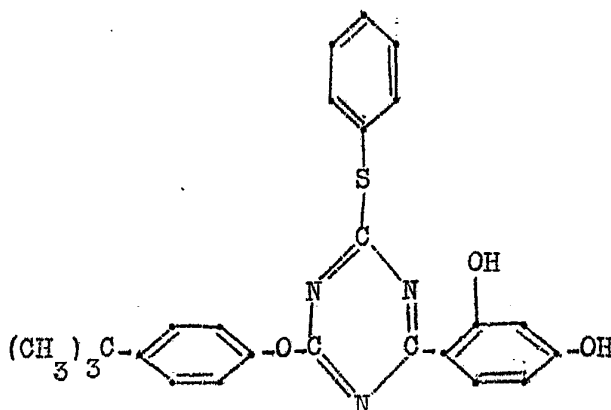
19 ABR 1966

de resorcina. Se añaden a esta solución 32 partes de cloruro de aluminio, en porciones, y se agita el conjunto durante 2 días a temperatura de 18 a 22°C.

5. Después de descomposición en 300 partes de hielo y 500 partes de agua, se decanta de los ácidos la fase orgánica y se separa el nitrobenzeno mediante destilación con vapor de agua. Después de secar, se obtienen 45,1 partes del producto de la fórmula

10.

(73)

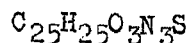


15:

El producto analítico obtenido después de dos recristalizaciones en benceno funde, con lento calentamiento, a 188-191°C; a 160°C, introducido en el aparato de punto de fusión, se funde momentáneamente, se vuelve a solidificar y funde entonces igualmente a temperatura de 188 a 191°C.

20.

325689



calculado: C 67,40 H 5,20 N 9,43

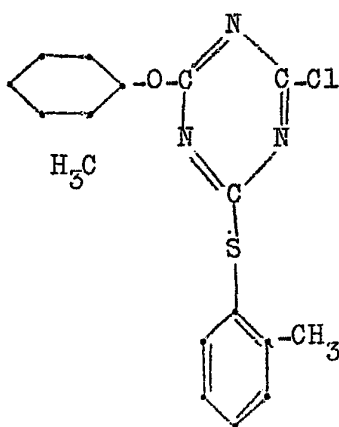
hallado: C 67,47 H 5,14 N 9,27.

EJEMPLO 5

96,4 partes del compuesto de la fórmula

5.

(74)



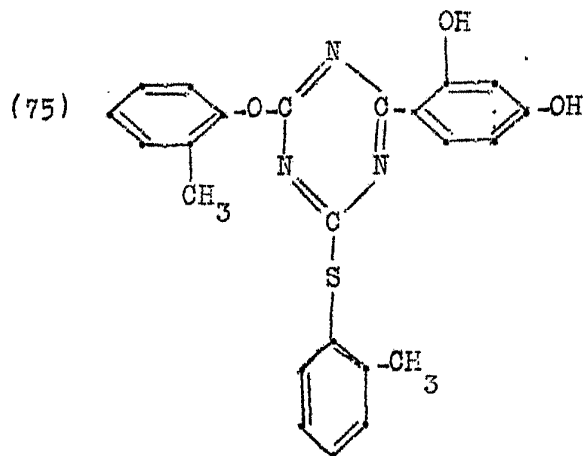
10.

15. (preparado por instilación de un equivalente de lejía l-n de sosa cáustica en una solución acetónica de un equivalente de 2,4-dicloro-6-(2'-metilfenoxi)1,3,5-triazina y un equivalente de 2-metil-tiofonol, a -5° C y con pH de 6,5, y vertimiento consecutivo en agua; punto de fusión: 95 a 97° C) se suspenden junto con 33 partes de resorcina, durante 1/2 hora, en 320 partes de nitrobencono anhidro. A temperatura de 5 a 10° C se incorporan luego, por porciones,



42,6 partes de cloruro de aluminio anhidro. Se agita durante 4 horas a temperatura de 18 a 22°C, durante 3 horas a 35°C y durante 22 horas a temperatura de 50 a 55°C, se enfría hasta la temperatura ambiente y se vierte la mezcla.

5. reaccional en 1200 partes de una mezcla de hielo y agua. Después de tres decantaciones con agua, se elimina el nitrobenzeno mediante destilación con vapor de agua, se filtra por succión el producto precipitado y se le lava con agua. Después de secar, se recristaliza en tolueno y se obtienen así 82,5 partes del compuesto de la fórmula



15.

20. con un punto de fusión de 191 a 192°C y los siguientes datos analíticos:

325689

19



$C_{25}H_{19}O_3N_3S$; 1/7 de tolueno

calculado: C 66,90 H 4,68 N 9,77

hallado: C 66,84 H 4,87 N 10,01.

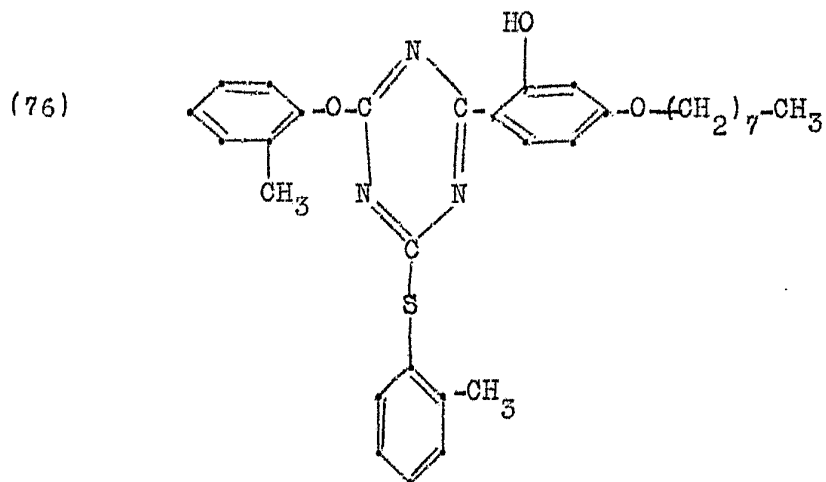
EJEMPLO 6

5. Se disuelven en 15 partes de sulfoxido de dime-
tilo, a temperatura de 18 a 22°C, 8,35 partes del compuesto
de la fórmula (75) y 1,25 partes de hidróxido potásico al
89%. Se añaden luego a la solución 25 partes de alcohol y a
continuación inmediata 4,2 partes de n-bromooctano. Se agi-
ta durante 22 horas a temperatura de 35 a 40° C, se enfría
a continuación en hielo, se filtra por succión el producto
precipitado y se lava el sedimento, primeramente con alcohol,
luego con ácido clorhídrico 1-n y por último con agua. Des-
pués de recristalización en cloruro de metileno/metanol, se
15. obtienen 4,5 partes del compuesto de la fórmula

325689



1945



10. con el punto de fusión de 76 a 77°C y los datos analíticos siguientes:

$C_{31}H_{35}O_3N_2S$

calculado: C 70,29 H 6,66 N 7,93

hallado: C 70,29 H 6,63 N 7,99

EJEMPLO 7

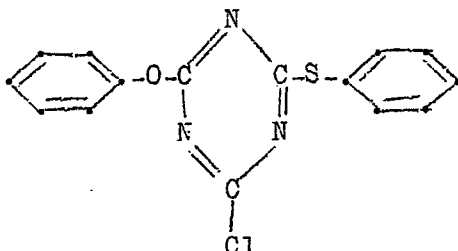
15. 78,75 partes del compuesto de la fórmula

325689

19 ABR. 1955



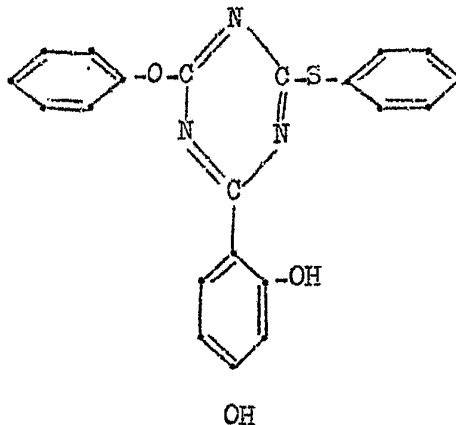
(77)



5. (preparado por instilación de una solución de 20,5 partes de hidróxido sódico, disueltas en 200 partes de agua, en una solución acetónica de 121 partes de 2,9-dicloro-6-fenoxi-1,3,5-triazina y 56 partes de tiofenol, a -5° C y con un pH superior a 7, y vertimiento consecutivo en agua; punto de fusión 52 a 54° C) se disuelven junto con 28,5 partes de resorcina en 280 partes de nitrobencono, a 50° C. Se añaden a esta solución 32 partes de cloruro de aluminio, procediendo de modo que la temperatura no sobrepase de 50° C. Concluída la adición del cloruro de aluminio, se agita durante 12
10. horas a 80° C y a continuación se vierte en agua la mezcla reaccional y se expulsa el nitrobencono con vapor de agua. Recristalizando en clorobenceno, se obtiene, con un rendimiento de 67 partes, el producto de la fórmula



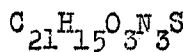
(16)



5.

10.

que tiene un punto de fusión de 202 a 205° C. El análisis elemental manifiesta los datos siguientes:



calculado: C 64,77 H 3,88 N 10,79

hallado: C 64,60 H 4,04 N 10,83.

EJEMPLO 8

15.

11,67 partes del compuesto de la fórmula (16)

y 3,3 partes de anhídrido acético se calientan a temperatura de reflujo en 60 partes de clorobenceno, durante 5 horas.

La solución, que se ha vuelto límpida, se hierve con 1 parte de tierra decolorantes (Tonsil F) y se filtra por succión

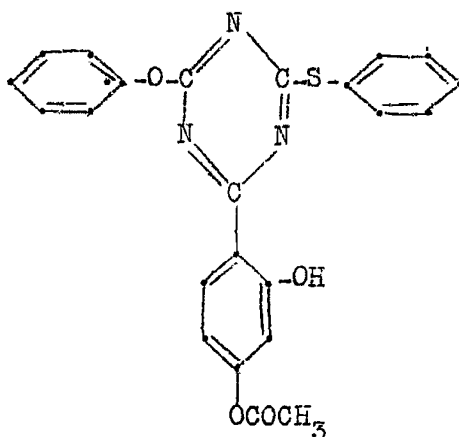
20.

en caliente. El filtrado caliente se trata con 250 partes de metanol y se agita en baño de hielo durante 30 minutos.



El producto precipitado (10,5 partes) se cromatografía una vez, para purificarlo, en óxido de aluminio de actividad III, con benceno. Rendimiento: 10,35 partes del compuesto de la fórmula

5. (78)



10.

Punto de fisión: 159 a 160° C.

15. Datos analíticos: C₂₃H₁₇O₄N₂S

calculado: C 64,03 H 3,97 N 9,74

hallado: C 64,20 H 4,24 N 9,66.

EJEMPLO 9

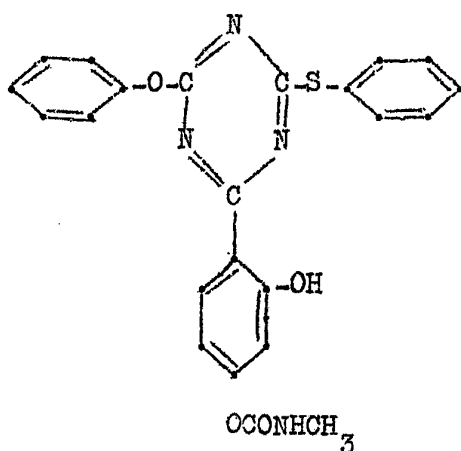
20. Se disuelven en 50 partes de trietilamina 9,7 partes del compuesto de la fórmula (16), se trata la solución durante 5 minutos a temperatura de reflujo. Luego se agi-



ta la solución reaccional en frío, se la trata con 100 partes de éter de petróleo, se separa por succión el producto precipitado, de la fórmula

(26)

5.



10. y se lo lava con éter de petróleo. Rendimiento: 10,95 partes.

Punto de fusión: 172 a 182°C

Datos analíticos: C₂₃H₁₈O₄N₄S

calculado: C 61,87 H 4,06 N 12,55

hallado: C 62,07 H 4,32 N 12,45.

15.

Los compuestos reseñados en la tabla que sigue pueden prepararse de manera análoga a la de los ejemplos anteriores, en particular con la modalidad operatoria que se ha descrito en el ejemplo 1. En la tabla significan:

325689

19



columna I: fórmula nº
columna II: fórmula estructural
columna III: punto de fusión en ° C
columna IV: datos analíticos para C,

5.

H y N;

la línea superior da los
valores calculados,

la línea inferior da los
valores hallados;

10.

debajo de ésta figura la
fórmula aditiva

5

10

15

20

25

I	II	III	IV
79		<p>105 - 107/ 135 - 137</p>	<p>68.48 5.75 8.87 68.66 5.78 9.03</p> <p>$C_{27}H_{27}O_3N_3S$</p>
80		<p>257 - 259</p>	<p>65.10 5.84 10.47 64.77 5.62 10.55</p> <p>$C_{29}H_{31}O_4N_4Cl$</p>

325689 19 APR



325689



5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
81.		187 - 188	<p>66.12 6.27 9.95</p> <p>66.12 6.13 10.02</p> <p>$C_{31}H_{35}O_4N_4Cl$</p>
82.		172 - 174	<p>68.66 7.32 8.66</p> <p>68.99 7.51 8.45</p> <p>$C_{37}H_{47}O_4N_4Cl$</p>

325689



5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
83.		141 - 142	<p>67.40 5.20 9.43</p> <p>67.40 5.28 9.46</p> <p>$C_{25}H_{23}O_3N_3S$</p>
84.		149	<p>67.95 5.48 9.14</p> <p>67.85 5.66 8.94</p> <p>$C_{26}H_{25}O_3N_3S$</p>

325689 19 APR



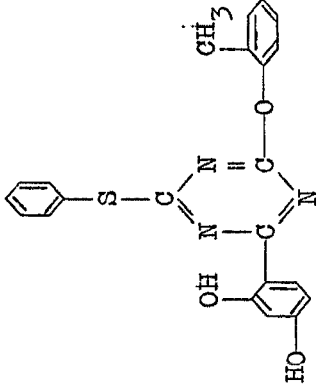
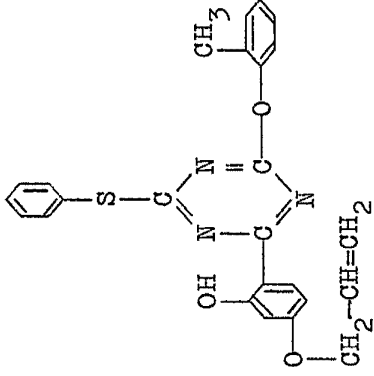
5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
85.		214 - 215	<p>65.49 4.25 10.42</p> <p>65.33 4.27 10.50</p> <p>$C_{22}H_{17}O_3N_3S$</p>
86.		131 - 133	<p>67.70 4.77 9.47</p> <p>68.03 4.97 9.51</p> <p>$C_{25}H_{21}O_3N_3S$</p>

325689



1966

5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
87.		242 - 243	<p>65.65 4.51 13.92</p> <p>65.74 4.78 13.84</p> <p>$C_{22}H_{18}N_4O_2S$</p>
88.		181 - 182	<p>66.33 4.84 13.45</p> <p>66.39 4.95 13.29</p> <p>$C_{23}H_{20}N_4O_2S$</p>

325689¹⁹



5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
89.		88 - 89	<p>67.55 5.67 8.15</p> <p>67.55 5.60 8.18</p> <p>$C_{29}H_{29}O_4N_3S$</p>
90.		86,8 - 87,3	<p>71.42 7.53 6.41</p> <p>71.66 7.69 6.37</p> <p>$C_{39}H_{49}O_4N_3S$</p>

325689 1948 1965
 5
 2
 1
 2
 3
 4
 5
 6
 7
 8
 9
 10
 11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100
 KING LTD

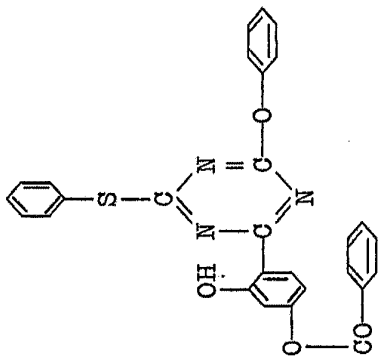
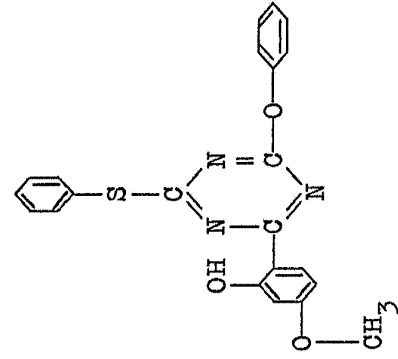
5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
24.		162 - 162,5	<p>68.14 3.88 8.51</p> <p>68.86 3.91 8.44</p> <p>$C_{28}H_{19}O_4N_3S$</p>
91.		124 - 125	<p>65.49 4.25 10.42</p> <p>65.72 4.18 10.24</p> <p>$C_{22}H_{17}O_3N_3S$</p>



325689

5.

10.

15.

20.

I	II	III	IV
23.		130 - 133,5	<p>63.15 4.45 8.84</p> <p>63.33 4.44 8.94</p> <p>$C_{25}H_{21}O_3N_3S$</p>
92.		162,5 - 163,5	<p>70.13 4.41 8.76</p> <p>70.13 4.52 8.46</p> <p>$C_{28}H_{21}O_3N_3S$</p>

325689

19 APR



5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
93.		178 - 179	<p>67.62 6.91 13.72</p> <p>67.60 7.03 13.81</p> <p>$C_{23}H_{28}O_3N_4$</p>
94.		206 - 207	<p>58.70 4.00 12.84</p> <p>58.88 3.98 12.65</p> <p>$C_{16}H_{13}O_3N_3S$</p>

325689



19 NOV 1966

5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
95.		110 - 111,5	<p>60.34 3.68 9.60</p> <p>60.38 3.78 9.44</p> <p>$C_{22}H_{16}O_3N_3S$</p>
43.		153 - 154	<p>61.86 4.33 9.02</p> <p>61.82 4.19 9.05</p> <p>$C_{24}H_{20}O_3N_3S$</p>

325689



5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
96.		170 - 171	<p>65.97 4.20 7.96</p> <p>66.03 4.32 7.99</p> <p>$C_{29}H_{22}O_5N_3ClS$</p>
97.		141 - 142	<p>59.60 4.23 8.02</p> <p>59.67 4.29 8.04</p> <p>$C_{26}H_{22}O_5N_3ClS$</p>

325689.



5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
98.		180,5 - 181,5	<p>61.13 4.01 9.30</p> <p>61.00 3.94 9.10</p> <p>$C_{23}H_{18}O_3N_3SCl$</p>
99.		123 - 127	<p>62.56 4.62 8.75</p> <p>62.81 4.64 8.89</p> <p>$C_{25}H_{22}O_3N_3SCl$</p>

325689



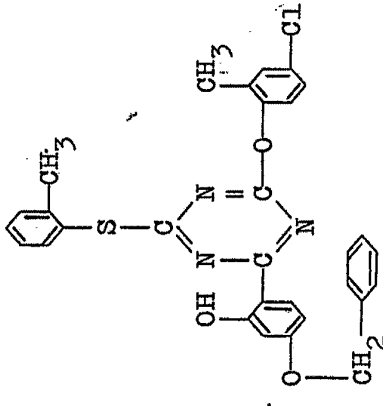
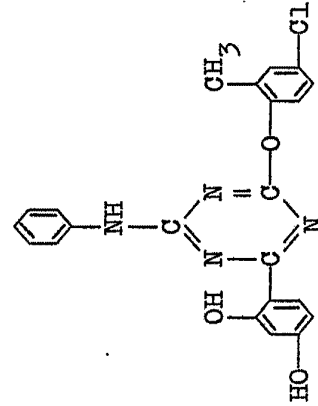
5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
<p>100.</p> 	<p>162 - 163,5</p>	<p>66.47 4.46 7.75 66.55 4.65 7.86 C₃₀H₂₄O₃N₃SCl</p>	<p>63.52 4.40 12.88 63.69 4.50 12.80 C₂₃H₁₉O₃N₄Cl</p>
<p>101.</p> 	<p>186 - 188</p>		

325689  1965

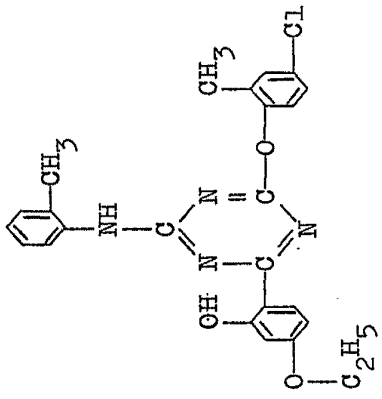
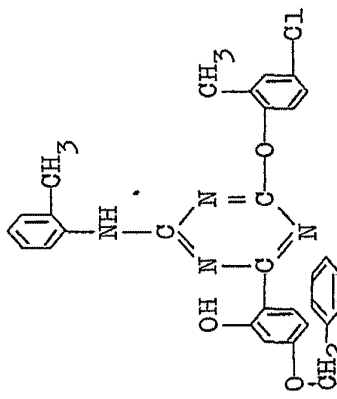
5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
102.		162 - 163	<p>64.86 5.01 12.10</p> <p>64.78 4.88 12.28</p> <p>$C_{25}H_{23}O_3N_4Cl$</p>
103.		135 - 136	<p>68.63 4.80 10.67</p> <p>68.79 4.78 10.56</p> <p>$C_{30}H_{25}O_3N_4Cl$</p>



EJEMPLO 10

5. Se prepara una película de acetilcelulosa de unas 50 micras de espesor por colada de una solución acética de acetilcelulosa al 10% que contiene L₃ (calculado respecto a la acetilcelulosa) del compuesto de la fórmula (94). Después de secar, se obtienen los siguientes valores de permeabilidad luminosa porcentual:

Longitud de onda en milimicras	Permeabilidad a la luz en %	
	sin exposición	con exposición (100 horas en el fadómetro).
10. 260 a 340	0	0
350	3	3
360	26	26
15. 370	70	70
380	85	84
390	89	88

20. De manera análoga se comportan, por ejemplo los compuestos de las fórmulas (16), (78), (26) y (98).



325689

EJEMPLO 11

Se lamina en la calandria, a temperatura de 145 a 150° C, una pasta de 100 partes de cloruro de polivinilo, 59 volúmenes de ftalato de dioctilo y 0,2 partes del compuesto de la fórmula (73), para formar una hoja de 0,5 mm aproximadamente. La hoja de cloruro de polivinilo así formada absorbe por completo en la región ultravioleta de las 280 milimicras a las 360 milimicras.

En lugar del compuesto de la fórmula (73), puede emplearse también, por ejemplo, uno de los compuestos de las fórmulas (69), (75), (16), (24), (75), (78), (80), (81), (82), (83), (84), (86), (89), (90), (92), (97), (102) o (103).

EJEMPLO 12

Se lamina en la calandria una mezcla de 100 partes de polietileno y 0,2 partes del compuesto de la fórmula (16), a temperatura de 130 a 140° C, para formar una hoja que se prensa a 150°C.

La hoja de polietileno así obtenida es prácticamente impermeable a la luz ultravioleta en la región de las 280 a las 360 milimicras.

En lugar del compuesto de la fórmula (16), puede emplearse también, por ejemplo, uno de los compuestos de

32568919



Las fórmulas (69), (73), (75), (81), (83), (84), (86), (99)
o (102).

EJEMPLO 13

- Se elabora un velo en la calandria, a 170°C,
5. con una mezcla de 100 partes de polipropileno y 0,2 partes de uno de los compuestos de las fórmulas (24), (78), (83) o (89). Luego se prensa este velo a temperatura de 230 a 240°C y con presión máxima de 40 kg/cm², para formar una placa de 1 mm.
10. Las placas así obtenidas son impermeables a la luz ultravioleta en la región de las 280 a las 360 milimicras y al cabo de 500 horas de exposición en fadómetro manifiestan una fragilización considerablemente menor que una muestra sin adición de estos compuestos. Lo mismo
15. ocurre con el empleo de los compuestos de las fórmulas (43), (69), (70), (72), (73), (84), (97) y (99).

EJEMPLO 14

- Se disuelven en 1,8 partes de monoestireno
20. 0,2 partes del compuesto de la fórmula (16) y se trata la solución con 0,5 partes de una solución de naftenato de cobalto/monoestireno (que contiene 1% de cobalto). Luego se

325689¹



- añaden 40 partes de una resina de poliéster insaturada, a base de ácido ftálico/ácido maleico/etilenglicol en monoestireno y se agita el conjunto durante 10 minutos. Después de instilar 1,7 partes de una solución catalizadora (peróxido de metiletilcetona en ftalato de dimetilo), se cuele entre dos placas de vidrio la masa bien mezclada y oxenta de aire. Al cabo de unos 20 minutos, la placa de poliéster, de 1 mm de espesor, está tal solidificada que se la puede sacar del molde. Esta placa es impermeable a la luz ultravioleta en la región de la 280 a las 360 milimicras.
- 5.
- 10.

En lugar del compuesto de la fórmula (16) puede emplearse también, por ejemplo, uno de los compuestos de las fórmulas (82) o (83).

= ... =



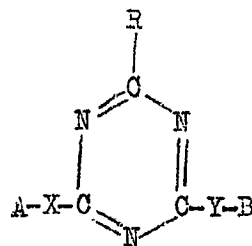
325689

REIVINDICACIONES

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas N° 5439/65 del 20 de abril de 1965 y N° del 29 de marzo de 1966, existiendo en 5. ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la síntesis de nuevos derivados de aril-1,3,5-triazina, de la fórmula

10.



15.

en la que

20.

R representa un sistema cíclico aromático hexagonal, eventualmente substituído, que puede estar anillado con otro sistema cíclico aromático, pentagonal o hexagonal, contiene en posición orto respecto al

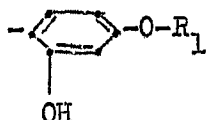


325689

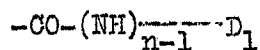
- enlace con el anillo triazínico un grupo hidroxilo y está ligado por un átomo de carbono con el anillo triazínico.
5. X e Y significan agrupaciones bivalentes de heteroátomos, distintas entre sí, de la serie -O-, -S- o -NQ- (donde Q representa un átomo de hidrógeno o un radical alifático inferior unido con el nitrógeno por un átomo de carbono) y
10. A y B representan un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, aralquilo, fenilo o naftilo que contiene un máximo de 20 átomos de carbono, pudiendo estos grupos eventualmente estar substituidos con ulterioridad,
15. que se caracteriza en que, en un haluro de triazánógeno con cloro o bromo como halógeno:
- a) se introduce el radical -X-A por reacción con 1 mol de un compuesto H-X-A,
20. b) se introduce el radical -Y-B por reacción con 1 mol de un compuesto H-Y-B y
- c) se introduce el radical R, de preferencia un radical de la fórmula



325689



5. donde
- R_1 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alqueni-
lo provisto de 9 átomos de carbono a lo sumo, un
grupo alquilo (eventualmente substituido con ulte-
rioridad), un grupo aralquilo o un radical de la
10. fórmula



15. en la que
- n representa 1 a 2 y
- D_1 representa un grupo alquilo o cicloalquilo o un
grupo (eventualmente substituido con ulterioridad)
fenilo
20. por reacción con 1 mol de un compuesto 2,4-dihidroxi-bencé-
nico con una posición as, por lo menos, insubstituida, en
presencia de catalizadores de Friedel-Crafts y en disolventes
orgánicos anhidros, inertes para los componentes de la reac-
ción, pudiendo ser el que se quiera el orden de introducción



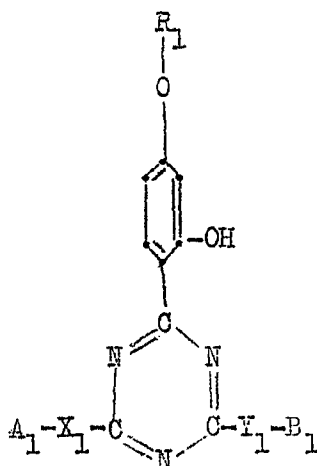
325689

de estos substituyentes y pudiéndose eventualmente eterificar, esterificar o convertir en grupos uretánicos el grupo hidroxilo situado en posición para respecto al anillo triazínico.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, para la síntesis de nuevos derivados de aril-1,3,5-triazina, de la fórmula

10.

15.



20.

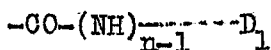
en la que

R_1 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alqueno-
lo provisto de 9 átomos de carbono a lo sumo, un
grupo alquilo (eventualmente substituido con ulte-
rioridad), un grupo aralquilo o un radical de la



325689

fórmula



5.

donde a su vez

n representa 1 a 2 y

D_1 representa un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo (eventualmente substituido con ulterioridad), fenilo,

10.

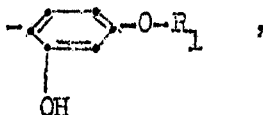
X_1 e Y_1 representan agrupaciones bivalentes de heteroátomos, distintas entre sí, de la serie -O-, -S- y -NH-, mientras que

15.

A_1 y B_1 representan grupo alquilo o fenilo provisto de 20 átomos de carbono a lo sumo, pudiendo el grupo fenilo estar substituido con uno o varios grupos alquílicos o alcoxílicos, provistos de 6 átomos de carbono a lo sumo, o con átomos de halógeno,

20.

caracterizado en que en el cloruro de triclorógeno se introduce primeramente el radical





325689

donde

R_1 tiene el significado ya expuesto, por reacción con 1 mol de un compuesto 2,4-dihidroxi-bencénico con una posición as, a lo menos, insubstituida, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts y en disolventes orgánicos anhidros, inertes para los componentes de la reacción; a continuación se introducen los radicales $-X_1-A_1$ o $-Y_1-B_1$, por reacción con 1 mol, en cada caso, de un compuesto $H-X_1-A_1$ o $H-Y_1-B_1$ (donde X_1 , Y_1 , A_1 y B_1 tienen el significado ya expuesto) y eventualmente se terfifica, esterifica o convierte en grupos uretánicos el grupo hidroxilo situado en posición para respecto al anillo triazínico.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en concepto de catalizadores de Friedel-Crafts, 0,3 a 1,5 moles de cloruro de aluminio anhidro y actuarse, a temperaturas entre 0° y 150°C.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 o 3, caracterizado por efectuarse la reacción con el compuesto $H-X-A$ y/o $H-Y-B$ o $H-X_1-A_1$ y $H-Y_1-B_1$ en un medio acuoso que contiene disolventes orgánicos inertes, miscibles con el agua, y en presencia de aceptores de ácido.

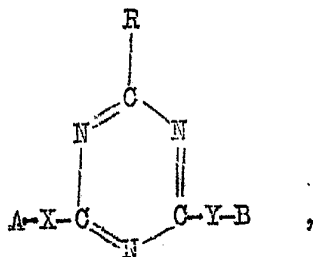


325689

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 o 3, caracterizado por hacerse reaccionar con cloruro de triclorógeno los compuestos H-X-A y H-Y-B o H-X₁-A₁ y H-Y₁-B₁ en medio orgánico anhidro e inerte, a temperaturas entre 80 y 180°C y en presencia de pequeñas cantidades de cloruro de aluminio o un equivalente de un aceptor de ácido.

6. Procedimiento para la protección de materiales orgánicos contra los efectos nocivos de la luz y las influencias oxidantes, caracterizado por incorporarse a los materiales que se han de proteger, o fijarse a la superficie de éstos, derivados de aril-1,3,5-triazina de la fórmula

15.



20.

en la que

R representa un sistema cíclico aromático hexagonal, eventualmente substituído, que puede estar anilla-

25.



1963

3-25689

5. do con otro sistema cíclico aromático, pentagonal o hexagonal, contiene en posición orto respecto al enlace con el anillo triazínico un grupo hidroxilo y está ligado por un átomo de carbono al anillo triazínico,

10. X e Y representan agrupaciones bivalentes de heteroátomos, distintas entre sí, de la serie -O-, -S- o -NQ- (donde Q representa un átomo de hidrógeno o un radical alifático inferior ligado al nitrógeno por un átomo de carbono) y

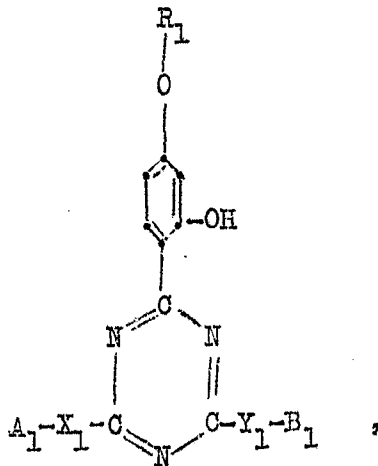
15. A y B representan un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, aralquilo, fenilo o naftilo provisto de 20 átomos de carbono a lo sumo, pudiendo estos grupos, eventualmente, estar substituidos con ulterioridad.

20. 7. Procedimiento para la protección de materiales orgánicos contra los efectos nocivos del aire y de las influencias oxidantes, caracterizado por incorporarse a los materiales que se han de proteger, o fijarse a la superficie de éstos, derivados de aril-1,3,5-triazina de la fórmula



325689

5.



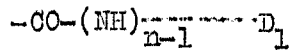
10.

en la que ..

15.

R_1 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alqueni-
lo con 9 átomos de carbono a lo sumo, un grupo al-
quilo (eventualmente substituído con ulterioridad),
un grupo aralquilo o un radical de la fórmula

20.



(donde a su vez

n representa 1 a 2 y

25.

D_1 representa un grupo alquilo o cicloalquilo o un
grupo, eventualmente substituído con ulterioridad,
fenilo),



325689

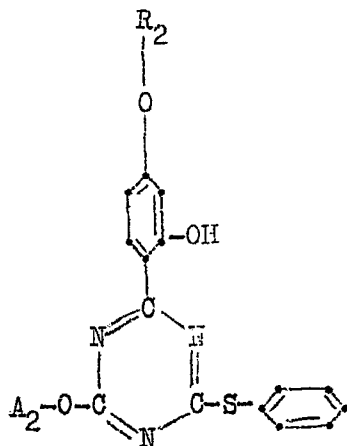
la fórmula principal X_1 e Y_1 representan agrupaciones bivalentes de heteroátomos, distintas entre sí, de la serie -O-, -S- y -NH-, mientras que

5. A_1 y B_1 representan un grupo alquilo con 20 átomos de carbono a lo sumo o un grupo fenilo, pudiendo el grupo fenilo estar substituido por uno o más grupos alquilo o alcoxilo con 6 átomos de carbono a lo sumo o por átomos de halógeno.

10. 8. Procedimiento para la protección de materiales orgánicos contra los efectos nocivos de la luz y las influencias oxidantes, caracterizado por incorporarse a los materiales que se han de proteger, o fijarse a la superficie de éstos, derivados de aril-1,3,5-triazina de la fórmula

15.

20.





19

325689

en la que

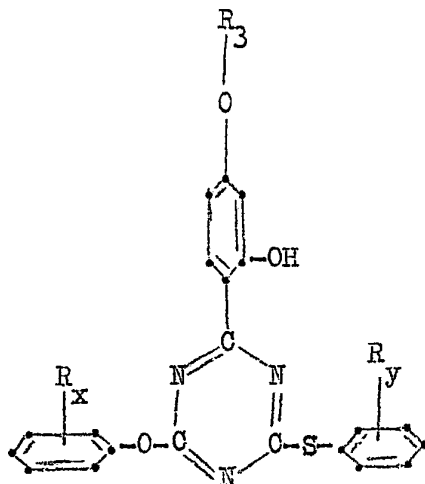
5. R_2 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 18 átomos de carbono a lo sumo, un grupo alilo, un grupo bencilo, un grupo carboalcoxialquilo con 8 átomos de carbono a lo sumo, un grupo-CO-NH-alquilo con 8 átomos de carbono a lo sumo en el grupo alquilo, un grupo -CO-NH-fenilo, un grupo -CO-alquilo o un grupo-CO-arilo y
10. A_2 significa un grupo alquilo con 18 átomos de carbono a lo sumo, un grupo fenilo o un grupo fenilo substituido con átomos de halógeno o con grupos alquilo provistos de 10 átomos de carbono a lo sumo.
15. 9. Procedimiento para la protección de materiales orgánicos contra los efectos nocivos de la luz y las influencias oxidantes, caracterizado por incorporarse a los materiales que se han de proteger, o fijarse a la superficie de éstos, derivados de aril-1,3,5-triazina de la fórmula

20.



325689

5.



10.

en la que

15.

R_3 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 8 átomos de carbono a lo sumo, un grupo alilo, un grupo bencilo, un grupo carboalcoxialquilo con 4 átomos de carbono a lo sumo, un grupo acilo alifático con 18 átomos de carbono a lo sumo o un grupo benzoilo,

20.

R_x significa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo con 6 átomos de carbono a lo sumo o un átomo de halógeno y

R_y significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 4 átomos de carbono a lo sumo o un átomo de halógeno.



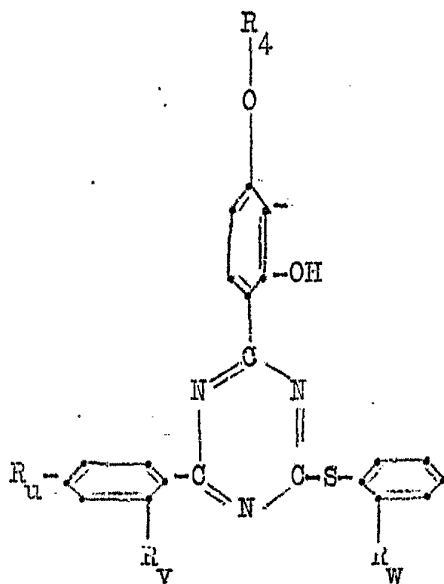
325689

10. Procedimiento para la protección de materiales orgánicos contra los efectos nocivos de la luz y las influencias oxidantes, caracterizado por incorporarse a los materiales que se han de proteger, o fijarse a la superficie de éstos,
5. derivados de aril-1,3,5-triazina de la fórmula

10.

15.

20.



en la que

R₄ significa un átomo de hidrógeno, un grupo etilo, un grupo benzoilo o un grupo $-CO-C_nH_{2n+1}$ con $n=1$ a 17,



325689

R_u representa hidrógeno o un átomo de cloro
 R_v representa hidrógeno o un grupo metilo y
 R_w representa hidrógeno o un grupo metilo.

5. 11. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que, para la protección de polimerizados, poli-condensados o poliaductos, se añaden a las materias de partida los derivados de aril-1,3,5-triazina según una de las reivindicaciones 1 a 9, antes de la polimerización, policondensación o poliadición o durante éstas.

12. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por incorporarse los derivados de aril-1,3,5-triazina a polimerizados de alfa-olefinas.

15.

13. Procedimiento para la síntesis de nuevos derivados de aril-1,3,5-triazina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 82 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 19 de abril de 1966.

p. a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: LUIS REY PADILLA