



Case 5860/E

336269

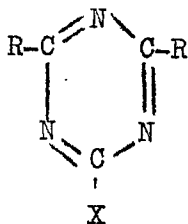
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DI-(HIDROXINAFTIL)-
-TRIACINAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME,
domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a di-(hidroxinaftil)-
triacinas de lá fórmula



5. en la que



= 3 = 336269

molar 1:2:1 y en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts.

5. En concepto de materias de partida se emplean, por ejemplo, metil-, ciclopentil- o ciclohexil-diclorotriacina, bencildiclorotriacina, furil-, tienil- o piridil-diclorotriacina, o en particular, arildiclorotriacinas, en las que el radical arílico representa por ejemplo un radical bencénico, naftalínico, acenafténico, fenantrénico, antracénico, pirénico o perilénico y en las que los radicales bencénicos y naftalínicos, en particular, pueden presentar todavía substituyentes (como átomos de halógeno o grupos alquílicos, alcoxílicos, alkilmercaptícos, fenoxílicos, fenilmercaptícos, fenílicos o fenilalquílicos), por ejemplo en posición para respecto al radical triacínico.
10. En concepto de 2-hidroxinaftalina entra preferentemente en consideración el beta-naftol insubstituído. Pero también cabe señalar las 2-hidroxinaftalinas substituídas en otra posición que la 1, por ejemplo la 2-hidroxi-6-cloro- o -bromo-naftalina, la 2-hidroxi-4-metilnaftalina o la 2,7-dihidroxinaftalina.
15. En concepto de compuestos arílicos se emplean por ejemplo la naftalina, el beta-naftol, el acenafteno, el fenantreno, el antraceno, el pireno, el perileno o los bencenos substituídos, como el tolueno, el m-xileno, el clorobenceno o el anisol.
20. En concepto de compuestos arílicos se emplean por ejemplo la naftalina, el beta-naftol, el acenafteno, el fenantreno, el antraceno, el pireno, el perileno o los bencenos substituídos, como el tolueno, el m-xileno, el clorobenceno o el anisol.
25. En concepto de compuestos arílicos se emplean por ejemplo la naftalina, el beta-naftol, el acenafteno, el fenantreno, el antraceno, el pireno, el perileno o los bencenos substituídos, como el tolueno, el m-xileno, el clorobenceno o el anisol.



= 4 =

336269

En concepto de catalizador de Friedel-Crafts se emplea preferentemente cloruro de aluminio, de conveniencia en proporción de 1 mol por 1 mol del radical que se ha de introducir en el radical triacínico.

5. La reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico inerte, por ejemplo sulfuro de carbono, benceno, bencenos halogenados (como el clorobenceno, el o-diclorobenceno o el triclorobenceno) o halogenalcános (en particular, el tetracloroetano), de conveniencia a temperatura elevada y agitando.
- 10.

- La elaboración final se efectúa ventajosamente virtiendo la mezcla reaccional en ácido clorhídrico diluído. El disolvente se elimina de conveniencia por extracción o por destilación con vapor de agua. Dado que los productos se presentan con pureza excelente, huelga, por lo general, la ulterior purificación (mediante recristalización, por ejemplo).
- 15.

- Las di-(hidroxinaftalin)-triacinas obtenibles constituyen valiosos colorantes de matiz amarillo verdoso, los cuales pueden emplearse para teñir los más diversos materiales. Gracias a su gran resistencia al calor, se prestan particularmente para teñir en la fusión masas hilables, por ejemplo cloruro de polivinilo, poliolefinas como el polietileno y el polipropileno, poliésteres como
- 20.



= 5 =

336269

- el tereftalato de polietileno y poliamidas, por ejemplo las de épsilon-caprolactamo, hexametildiamina y ácido adípico o ácido omega-aminoundecánico. Se obtienen tinturas límpidas de gran solidez a la luz. Además, los nuevos colorantes actúan de estabilizadores para el calor y de absorbedores de la radiación ultravioleta y manifiestan asimismo propiedades fungicidas. Por otra parte, la resistencia al desgarramiento de las fibras de poliamida teñidas con los nuevos colorantes se mantiene prácticamente invariable aún después de uso prolongado.

- Hasta ahora no existía, aparte de la fluorubina, difícilmente asequible, ningún pigmento amarillo orgánico utilizable para teñir poliamidas en la masa. Los pigmentos amarillos inorgánicos son flojos de colorido, sin resistencia al cloro, a menudo tóxicos y la mayoría de las veces no dan más que tinturas opacas. Los nuevos colorantes colman por lo tanto una laguna que existía desde hace tiempo.

- Los polímeros que se han de teñir, de conveniencia en forma de polvo, grancos o recortes, se rebozan o empanan con el polvo seco del colorante, es decir, se mezclan mecánicamente de manera que la superficie de estas partículas quede recubierta de una capa del colorante. El colorante se utiliza ventajosamente en forma de división fina. A resultados sumamente buenos conduce el empleo de



= 6 =

336269

preparados de colorante constituidos por un polvo fino del material que se ha de teñir, el cual recibe el colorante en distribución uniforme. Tales preparados pueden obtenerse, por ejemplo, según la patente belga nº 567.953,

5. por dispersión de un pigmento en la solución de una poliamida en ácido fórmico y precipitación, mediante adición de agua, de la poliamida pigmentada.

10. Las partículas de material sintético rebozadas que así se obtienen se funden luego y se hilan según procedimiento conocido o se moldean de algún otro modo, por ejemplo en láminas. Los materiales sintéticos pueden también teñirse por adición del colorante antes de la policondensación de los monómeros, durante ella o inmediatamente al final de ella. El material teñido que así se obtiene se moldea a continuación igual que un material no teñido, por sí solo o en mezcla con otro material teñido o no teñido.
- 15.

20. La fusión teñida obtenible según este procedimiento puede elaborarse en forma de estructuras moldeadas, y particularmente hilarse en fibras. Las fibras teñidas que se obtienen se distinguen por un matiz amarillo verdoso muy apreciado, de buen brillo y extraordinarias propiedades de solidez a la luz y a la mojadura.



= 7 =
336269

5. Comparados con las di- y tri-(hidroxinaftil)-triacinas conocidas por la patente norteamericana 1 566 742, los colorantes obtenibles conforme a este invento ofrecen la ventaja de dar fibras teñidas de mejor resistencia a la luz y a la humedad.

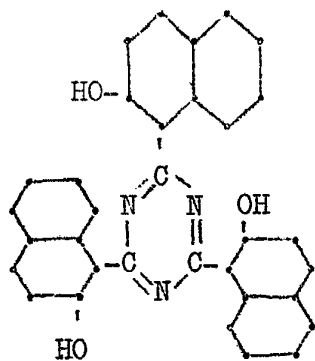
En los ejemplos que siguen, las partes significan, siempre que no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

10. EJEMPLO 1.

15. Se deslicen en 500 volúmenes de tetracloroetano 72 partes de beta-naftol y 31 partes de cloruro de tricianógeno, se añaden 67 partes de cloruro de aluminio en polvo y se agita la mezcla reaccional durante 4 horas a temperatura de 140 a 145°. Después del enfriamiento, se añade ácido clorhídrico diluido y se elimina el disolvente mediante destilación con vapor de agua. Se extrae el residuo con lejía 4-n de sosa cáustica, se precipita el extracto con ácido clorhídrico diluido y se separa por filtración el precipitado amarillo. Después de lavar hasta neutralidad
20. y de secar, se obtienen alrededor de 80 partes del colorante amarillo de la fórmula



336269

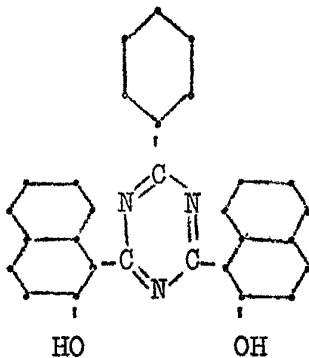


5. Este colorante tñe el Nylon 6, por el procedimiento de empanación, con tonos amarillos.

EJEMPLO 2.

10. Se disuelven 57,6 g de beta-naftol y 45,2 partes de 2-fenil-4,6-dicloro-1,3,5-triacina en 600 volúmenes de tetracloroetano, y después de añadir 53 partes de cloruro de aluminio, se agita durante 4 horas a temperatura de 140 a 145°. Con la elaboración final acostumbrada, se obtiene, en rendimiento casi cuantitativo, un colorante amarillo oliváceo. Reprecipitado en cloroformo, este colorante, de

15. la fórmula





= 9 =

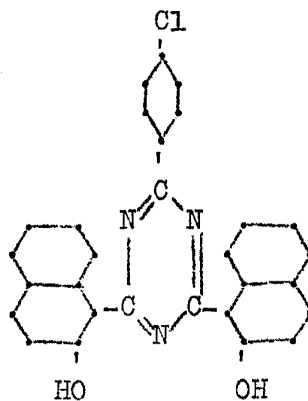
336269

constituye un polvo de color amarillo limón, que tiñe el Nylon 66, por el procedimiento de hilatura en parrilla, con tonos amarillos.

EJEMPLO 3.

5. Si en el ejemplo 2 se reemplazan las 45,2 partes de 2-fenil-4,6-dicloro-1,3,5-triacina por 52,1 partes de 2-(p-clorofenil)-4,6-dicloro-1,3,5-triacina, se obtiene el compuesto amarillo de la fórmula

10.



15.

Este colorante tiñe el Nylon 66, siguiendo las indicaciones del ejemplo 13, con tonos amarillos de muy buena solidez a la luz.



= 10 =

336269

EJEMPLO 4.

Si en el ejemplo 3 se reemplazan las 45,2 partes de 2-fenil-4,6-dicloro-1,3,5-triacina por 70,2 partes de 2-pirenil-4,6-dicloro-1,3,5-triacina (preparada según la patente norteamericana 2 232 871, Ejemplo 1) o por 80 partes de 2-parilenil-4,6-dicloro-1,3,5-triacina (preparada según la patente norteamericana 2 232 871, Ejemplo 4) o por 75,2 partes de 2-crisenil-4,6-dicloro-1,3,5-triacina o por 65,2 partes de 2-antracenil-4,6-dicloro-1,3,5-triacina o por 65,2 partes de 2-fenan-trenil-4,6-dicloro-1,3,5-triacina, se obtienen igualmente colorantes amarillos de estructura y propiedades tintóreas análogas.

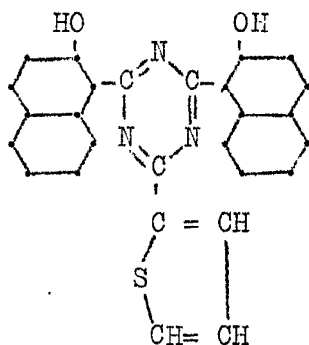
EJEMPLO 5.

15. Se deslién a la temperatura ambiente en 4⁰⁰ volúmenes de tetracloroetano 23,2 partes de 2-tienil-(2')-4,6-dicloro-1,3,5-triacina (preparada según la patente alemana 1 215 713) y 30,3 partes de beta-naftol. Se añaden, en el curso de 5 minutos, 29,4 partes de cloruro de aluminio, lo que hace que la temperatura se remonte de 18^o a 30^o. Se agita toda la masa durante 5 horas a temperatura de 80 a 85^o y, después del enfriamiento hasta 20^o, se la vierte en hielo y se expulsa el tetracloroetano por medio de vapor de agua. Se alcaliniza el residuo amarillo, se filtra, se lava hasta neutralidad y se recristaliza en 25. tolueno. El colorante amarillo, de la fórmula



= 11 =

336269



5.

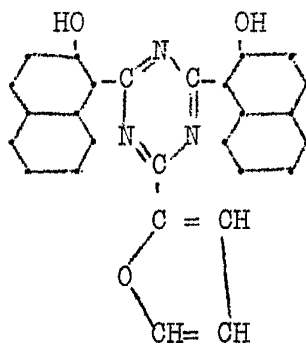
10.

tiñe la poliamida, según las indicaciones del ejemplo 13, con tonos amarillos.

15.

Si las 23,2 partes de 2-tienil-(2')-4,6-dicloro-1,3,5-triacina se reemplazan por 21,6 partes de 2-furil-(2')-4,6-dicloro-1,3,5-triacina, se obtiene el colorante amarillo de la fórmula

20.



que presenta propiedades tintóreas semejantes.

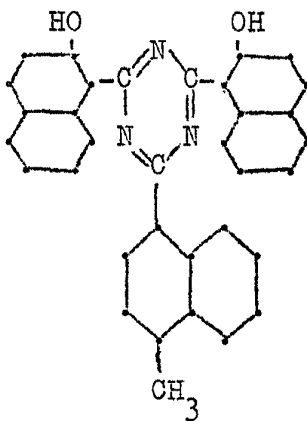


336269

EJEMPLO 6.

Se deslién a la temperatura ambiente, en 400...
 volúmenes de tetracloroctano, 29 partes de 4-(2',4'-di...
 -cloro-1',3',5'-triacin-6'-il)-1-metilnaftalina (preparada
 5. según la patente inglesa 1 001 713, Ejemplo 1) y 28,8 par-
 tes de beta-naftol. Se añaden, en el curso de 5 minutos,
 27 partes de cloruro de aluminio, lo que hace que la tem-
 peratura se remonte de 20 a 30º, y se agita la masa en
 reflujo durante 4 horas. Después de la elaboración final
 10. ordinaria y de recristalización en tolueno, se obtiene el
 colorante amarillo de la fórmula

15.



20.

Emplcando una cantidad correspondiente de
 1-(2',4'-dicloro-1',3',5'-triacin-6'-il)-2,6-dimetilnaf-
 25. talina, se obtienen un colorante amarillo de estructura aná-
 loga.



= 13 = **336269**

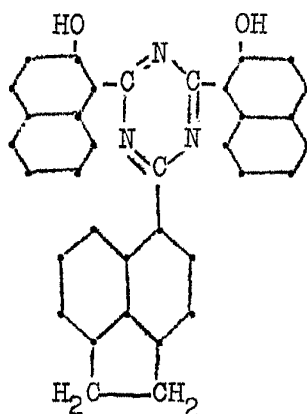
Los colorantes así sintetizados tiñen el poliéster, según las indicaciones del ejemplo 4, con tonos amarillos.

EJEMPLO 7

Se deslían en 400 volúmenes de tetracloroetano,

5. a la temperatura ambiente, 26,5 partes de 5-(2',4'-dicloro-1',3',5'-triacin-6'-il)-acenafteno y 25,3 partes de beta-naftol. Después de añadir 24 partes de cloruro de aluminio, se calienta hasta 85° y se agita a esta temperatura durante 4 horas. Con la elaboración final acostumbrada, se obtiene
10. el colorante amarillo de la fórmula

15.



20.

Este colorante, siguiendo las indicaciones del ejemplo 15, tiñe el polipropileno, por ejemplo, con tonos amarillos. La tintura se distingue por buenas propiedades de solidez a la luz y a la humedad.



336269

EJEMPLO 8.

Se deslían a la temperatura ambiente 15,8 partes de 1-metoxinaftalina con 18,5 partes de cloruro de triclanógeno en 75 volúmenes de benceno. Se incorporan, en el curso de 20 minutos, 13,4 partes de cloruro de aluminio y se agita la suspensión durante 16 horas a temperatura de 20 a 25°. A temperatura de 0 a 10°, se vierte la suspensión en 120 volúmenes de metanol, se separa el precipitado por filtración, y se le lava un poco con metanol. Se vierte el residuo en ácido clorhídrico diluído, frío, se filtra, se lava hasta neutralidad y se seca.

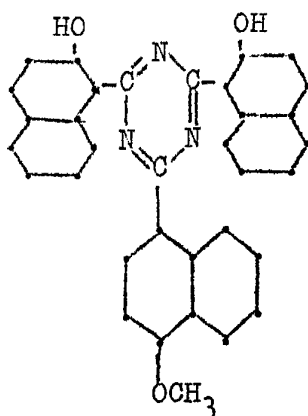
30 partes del derivado triacínico así obtenido se agitan en 500 volúmenes de benceno con 28,8 partes de beta-naftol, hasta disolución. Se añaden, en el curso de 20 minutos, 27 partes de cloruro de aluminio y se agita la masa reaccional, de color rojo oscuro, a temperatura de 20 a 25° durante 15 horas. Se vierte la masa en 1500 volúmenes de metanol, se filtra y se deslía el residuo en ácido clorhídrico diluído, frío. Se separa por filtración el precipitado amarillo, se lo lava y se le seca. El colorante amarillo, de la fórmula



= 15 =

336269

5.



10.

funde a temperatura de 280 a 281°.

EJEMPLO 9.

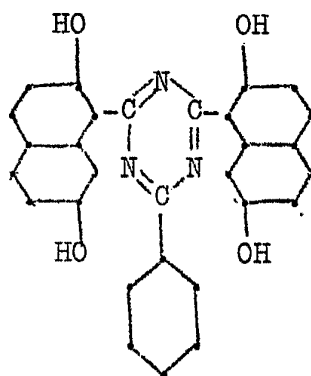
15.

Se deslién en 600 volúmenes de tetracloroetano 22,6 partes de 2-fenil-4,6-dicloro-1,3,5-triacina con 33,6 partes de 2,7-dihidroxinaftalina. Después de la adición de 30 partes de cloruro de aluminio, se calienta la masa a 140° y se la agita durante 3 horas en reflujo. El colorante que se obtiene después de la elaboración final, de la fórmula



= 16 =

336269

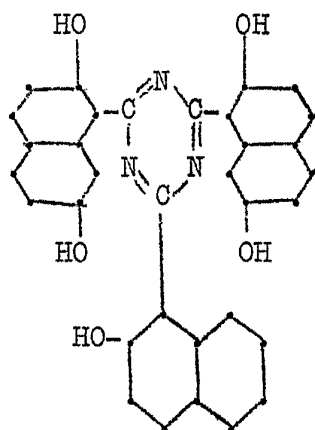


5.

cristaliza de nitrobenzono en agujetas amarillas.

10. Si las 22,6 partes de triacina se reemplazan por 29,2 partes de 2-(2'-oxinaftil-1')-4,6-dicloro-1,3,5-triacina, se obtiene un colorante amarillo de la fórmula

15.



20.

Estos colorantes tiñen la poliamida, procediendo según el ejemplo 13, en tonos amarillos.



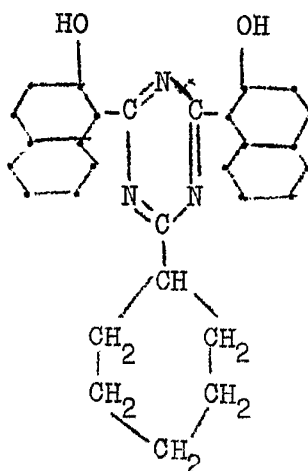
= 17 =

336269

EJEMPLO 10.

Se agitan a 80° durante 4 horas, en 600 volúmenes de tetracloroetano, 23,2 partes de 2-ciclohexil-4,6-dicloro-1,3,5-triacina, 30,2 partes de beta-naftol y 30 partes de cloruro de aluminio, Después de la elaboración final acostumbrada, puede aislarse el colorante amarillo de la fórmula

10.



15.

20.

La tintura realizada con este colorante procediendo conforme al ejemplo 13 manifiesta buenas propiedades de solidez a la luz y a la humedad.



= 18 =

336269

EJEMPLO 11

Se agitan durante 17 horas a temperatura de 20 a 25°, en 200 volúmenes de tetracloroetano, 18,5 partes de cloruro de triclorógeno, 20,2 partes de pireno y 15 partes de cloruro de aluminio. Después de añadir 30 partes de beta-naftol, 27 partes de cloruro de aluminio y 100 volúmenes de tetracloroetano, se agita la masa a 140° durante 4 horas. El colorante aislado después de la elaboración final acostumbrada corresponde en todos los aspectos al colorante que se ha descrito en el ejemplo 4.

EJEMPLO 12.

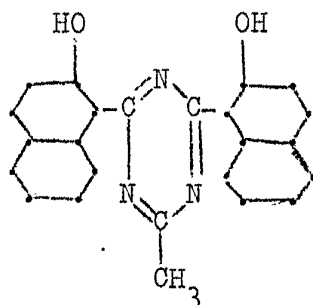
A la temperatura ambiente, se disuelven en 500 volúmenes de tetracloroetano 16,4 partes de 2-metil-4,6-dicloro-1,3,5-triacina y 30 partes de beta-naftol. Se añaden a esta solución 28 partes de cloruro de aluminio, y ello hace que la temperatura se remonte hasta 30°. Se calienta a 80° la solución reaccional, oscura, y se la agita a dicha temperatura durante 4 horas. Después de la elaboración final acostumbrada, se obtienen 37 partes del colorante amarillo de la fórmula



= 19 =

336269

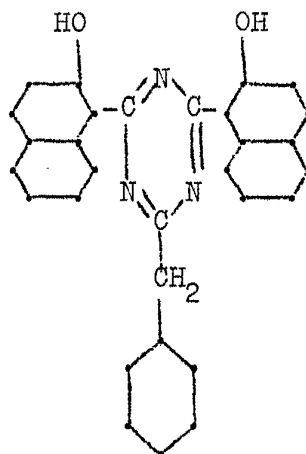
5.



10.

Si se reemplaza la metildiclorotriacina por 24 partes de 2-bencil-4,6-dicloro-1,3,5-triacina, se obtiene el colorante amarillo de la fórmula

15.



Las tinturas amarillas efectuadas con estos colorantes procediendo conforme al ejemplo 14 presentan buenas propiedades de solidez a la luz y a la humedad.



= 20 =

356269

EJEMPLO 13.

5. En un tambor giratorio se mezclan 100 partes de una poliamida en forma de recortes, preparada de manera conocida a partir de caprolactamo, con 1 parte del colorante de los ejemplos 1 a 4. Los recortes así obtenidos se hilan, como es corriente para la poliamida 6, por el procedimiento de hilatura en fusión. Los hilos amarillos de poliamida que así se obtienen manifiestan muy buena solidez a la luz.

10.

EJEMPLO 14.

15. 100 partes de recortes de un tereftalato de polietileno preparado de manera conocida a partir de ácido tereftálico y glicol se empolvan con 1 parte del colorante del ejemplo 2. Los recortes así obtenidos se convierten en hilos hilándolos a unos 270° de la manera ordinaria. Las fibras amarillas de poliéster que se obtienen manifiestan buenas propiedades de solidez.

20.

EJEMPLO 15.

25. Se mezclan 100 partes de recortes de polipropileno ("Moplen") con 1 parte del colorante del ejemplo 3, y los recortes empolvados se hilan en las condiciones ordinarias por el procedimiento de hilatura en fusión. Los filamentos amarillos que así se obtienen muestran muy buenas propiedades de solidez.



= 21 =

336269

EJEMPLO 16.

5. Con una pasta de 100 partes de cloruro de polivinilo, 50 volúmenes de ftalato de dioctilo y 0,3 partes del colorante preparado según el ejemplo 1 se lamina una hoja en la calandria, a temperatura de 150 a 155°. La hoja de cloruro de polivinilo, de color amarillo, que así se obtiene presenta buena solidez a la luz.



= 22 =

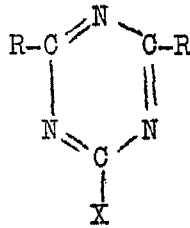
335269

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes suizas nº 1.398/66 del 1.2.66. y nº 18.126/66 del 19.12.66., existiendo en ambas unidad de invención:

5.

1. Procedimiento para la preparación de di-(hidroxinaftil)-triacinas, de la fórmula



en la que

10.

R significa un radical naftalínico ligado en posición 1 al anillo triacínico y que presenta en posición 2 un grupo hidroxílico, pero que



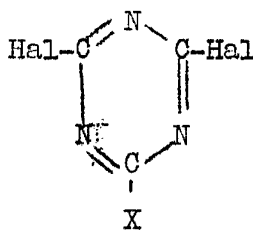
= 23 =

336269

en lo demás puede contener todavía otros sustituyentes, y

5. X significa un radical alquílico, cicloalquílico, aralquílico o heterocíclico o un radical arílico que, siempre que se trate de un radical bencénico o naftalínico, no debe presentar ningún grupo hidroxílico en posición para respecto al radical triacínico, pero que en lo demás puede estar substituído como se quiera,

10. caracterizado por condensarse una dihalogenotriacina de la fórmula



15. con una 2-hidroxinaftalina (que puede estar todavía ulteriormente substituída, salvo en la posición 1), en la proporción molar 1:2 y en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts; o bien una trihalogen-1,3,5-triacina con una 2-hidroxinaftalina y un compuesto arílico carente de grupos hidroxílicos situados en alfa, en la proporción molar 1:2:1 y en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts
- 20.



= 24 =

356269

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de una diclorotriacina de la fórmula indicada en la que X significa un radical arílico de 1 a 4 núcleos.
5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por emplearse, en concepto de catalizadores de Friedel-Crafts, cloruro de aluminio.
10. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por actuarse en presencia de un disolvente orgánico inerte.
5. 5. Procedimiento para la preparación de di-(hidroxinaftil)-triacinas.
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 24 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 31 de enero de 1967

p.a.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ