



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61092

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 p, 10/05

Zgłoszono: 31.I.1967 (P 118 781)

Pierwszeństwo: 01.II.1966 dla zastrz. 3, 4
19.XII.1966 dla zastrz. 1, 2
Szwajcaria

MKP C 07 d, 55/12

Opublikowano: 15.XII.1970

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania hydroksynaftylotriazyn

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania hydroksynaftylotriazyny o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę naftylową związaną w pozycji 1 z pierścieniem triazynowym i posiadającą grupę hydroksylową w pozycji 2, a X oznacza grupę alkilową, cykloalkilową, aryloalkilową, heterocykliczną lub też arylową, która w przypadku gdy oznacza grupę fenyłową lub naftylową nie może być podstawiona grupą hydroksylową w położeniu para- w stosunku do pierścienia triazynowego. Sposób według wynalazku polega na kondensacji dwuchlorowcotriazyny o wzorze ogólnym 2, w którym Hal oznacza atom chlorowca, a X ma wyżej podane znaczenie, w obecności katalizatorów Friedla i Craftsa z 2-hydroksynaftalenem, przy zachowaniu stosunku molowego 1:2, lub na kondensacji trójchlorowcotriazyny w obecności katalizatorów Friedla i Craftsa z 2-hydroksynaftalenem i ze związkiem arylowym nie posiadającym grup hydroksylowych w położeniu α przy zachowaniu stosunku molowego 1:2:1.

Jako produkt wyjściowy stosuje się korzystnie dwuchlorotriazyny o wzorze 2, w którym Hal ma wyżej podane znaczenie a X oznacza grupę arylową zawierającą 1—4 skondensowane pierścienie, na przykład metylocyklopentyl- lub cykloheksylo-
dwuchlorotriazynę, benzylodwuchlorotriazynę, furylo-, tienylo- lub pirydylodwuchlorotriazynę lub zwłaszcza aryldwuchlorotriazynę przy czym grupą arylową może być na przykład grupa fenyłowa, naf-

2

tyłowa, acenaftenyłowa, fenantryłowa, antryłowa, pirenylowa lub perylyłowa, przy czym w szczególności grupy fenyłowa i naftylowa mogą być jeszcze dodatkowo podstawione w położeniu para- w stosunku do grupy triazynowej na przykład atomami chlorowca lub też grupami alkilowymi, alkoksylowymi, alkilotio, fenoksylowymi, fenylotio-, fenylowymi lub fenyloalkilowymi.

Jako 2-hydroksynaftalen stosuje się na przykład niepodstawiony β -naftol. Obok niego należy jednak wymienić również 2-hydroksynaftalen podstawiony w pozycji innej niż 1, na przykład 2-hydroksy-6-chloronaftalen lub 2-hydroksy-6-bromonaftalen, 2-hydroksy-4-metylnaftalen lub 2,7-dwuhydroksynaftalen.

Jako związki aryłowe stosuje się na przykład naftalen, β -naftol, acenaften, fenantren, antracen, piren, perylen, lub podstawiony benzen, jak toluen, m-ksylen, chlorobenzen lub anizol.

Jako katalizatory Friedla i Craftsa stosuje się najkorzystniej chlorek glinu w stosunku 1 mol chlorku na 1 mol substancji wprowadzanej do triazyny.

Reakcję prowadzi się najlepiej w podwyższonej temperaturze i przy mieszaniu, najkorzystniej w obecności nieaktywnego rozpuszczalnika organicznego, na przykład dwusiarczku węgla, benzenu, chlorowcobenzenu jak chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen lub trójchlorobenzenem, chlorowcoalkanów w szczególności czterochloroetanu.

Następnie mieszaninę reakcyjną wprowadza się korzystnie do rozcieńczonego kwasu solnego. Rozpuszczalnik usuwa się przez ekstrakcję lub destylację z parą wodną. Ze względu na to, że uzyskuje się produkty reakcji o doskonałej czystości, dalsze oczyszczanie na przykład przez krystalizację jest z reguły zbędne.

Wytworzone hydroksynaftylotriazyny stanowią wartościowe barwniki żółte z odcieniem zielonym nadające się do barwienia różnych materiałów. Dzięki ich dużej odporności na wysokie temperatury nadają się one zwłaszcza do barwienia mas przedzalnicznych w stanie stopionym, na przykład polichlorku winylu, poliolefin jak polietylenu, polipropylenu, poliestrów jak politereftalanu etylenu i poliamidów jak na przykład otrzymanych z ϵ -kaptoprolaktamu sześciometylenodwuaminy i kwasu adypinowego lub kwasu ω -aminoundekanowego. Uzyskuje się czyste wybarwienie o dużej odporności na światło. Ponadto te nowe barwniki działają jako stabilizatory w wysokich temperaturach, absorbują światło nadfioletowe oraz wykazują własności grzybobójcze.

Również wytrzymałość na rozerwanie włókna poliamidowego wybarwionego tymi barwnikami nie zmienia się nawet po długotrwałym używaniu.

Jak dotychczas oprócz trudno dostępnej „Fluorubin” nie było innych żółtych pigmentów organicznych nadających się do barwienia poliamidów w masie. Nieorganiczne żółte pigmenty natomiast są słabo barwiące, nieodporne na chlorowanie, często toksyczne i dają na ogół jedynie wybarwienie pokryciowe. Omawiane barwniki wypełniają tę od dawna już istniejącą lukę.

Polimery, które mają być poddane wybarwieniu najkorzystniej w formie proszku, ziarenek lub krawanki miesza się mechanicznie z suchym barwnikiem w proszku, w taki sposób aby powierzchnia cząstek była powleczone warstwą barwnika. Najlepiej jest gdy barwnik znajduje się w formie subtelnie rozproszony. Szczególnie dobre wyniki uzyskuje się stosując preparaty barwnikowe, będące subtelnie rozdrobnionym materiałem, podlegającym wybarwieniu, w którym znajduje się równomiernie rozproszony barwnik. Preparaty te można otrzymać na przykład zgodnie z wynalazkiem według belgijskiego opisu patentowego nr 567953 przez rozproszenie pigmentu w roztworze poliamidu w kwasie mrówkowym i wytrącenie poliamidu wraz z pigmentem przez dodanie wody.

Tak otrzymane powleczone cząstki tworzywa sztucznego poddaje się stopieniu, a następnie w znany sposób poddaje się procesowi przedzenia lub też na przykład przerabia na folie. Tworzywa sztuczne można barwić również przez dodanie barwnika przed, podczas, lub bezpośrednio w końcowej fazie procesów polikondensacji monomerów. Otrzymany w ten sposób wybarwiony materiał przerabia się dalej tak jak niewybarwiony, zarówno sam bez domieszek, jak i w mieszaninie z innym wybarwionym lub niewybarwionym materiałem.

Wybarwioną stopioną masę otrzymaną sposobem według wynalazku można przerabiać dalej na postaci formowane, w szczególności prząść na włókno. Tak otrzymane wybarwione włókno odznacza

się bardzo cenną żywą zielonkawo żółtą barwą o nadzwyczajnej odporności na światło i wilgoć.

W stosunku do znanych z opisu patentowego Stany Zjednoczone Ameryki nr 1566742 dwu i trój- (hydroksynaftylotriazyn barwniki wytworzone sposobem według wynalazku posiadają tę wyższość że wybarwione nimi włókno ma znacznie większą odporność na światło i wilgoć.

W przytoczonych poniżej przykładach części, o ile nie jest podane inaczej, oznaczają części wagowe, procenty oznaczają procenty wagowe a temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 72 części β -naftolu i 31 części chlorku cyjanu zmieszano w 500 częściach objętościowych czterochloroetanu. Następnie dodano 67 części sproszkowanego chlorku glinowego i mieszaninę reakcyjną mieszało przez 4 godziny w temperaturze 140–145°. Po ochłodzeniu dodano rozcieńczony kwas solny i rozpuszczalnik usunięto przez destylację z parą wodną. Pozostałość ekstrahowano za pomocą 4 n lugu sodowego, do ekstraktu dodano rozcieńczony kwas solny i odsączono wytrącony żółty osad. Po przemyciu do reakcji obojętnej i wysuszeniu otrzymano około 80 części żółtego barwnika o wzorze 3.

Barwnik ten barwi Nylon 6 na kolory żółte w procesie powlekania.

Przykład II. 57,6 g β -naftolu zmieszano w 600 częściach objętościowych czterochloroetanu z 45,2 częściami 2-fenyl-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny. Po dodaniu 53 części chlorku glinowego mieszaninę mieszało przez 4 godziny w temperaturze 140–145°. Po dalszej normalnej przeróbce otrzymano z niemal ilościową wydajnością żółtooliwkowy barwnik. Po przekrystalizowaniu z chloroformu otrzymany barwnik o wzorze 4 stanowił cytrynowożółty proszek, który barwi Nylon 66 na kolory żółte w procesie przedzenia ze stopu.

Przykład III. Postępowano jak w przykładzie II z tym, że 45,2 części 2-fenyl-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny zastąpiono 52,1 częściami 2-(p-chlorofenyl)-4,6-dwu-chloro-1,3,5-triazyny i otrzymano żółty związek o wzorze 5. Barwnik barwi Nylon 66 na kolory żółte o bardzo dobrej odporności na światło.

Przykład IV. Postępowano jak w przykładzie II z tym, że 45,2 części 2-fenyl-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny zastąpiono 70,2 częściami 2-pirenylo-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny (wytworzonej według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 232 871, lub 80 częściami 2-peryliło-4,6-dwu-chloro-1,3,5-triazyny (wytworzonej według opisu patentowego Stany Zjednoczone Ameryki nr 2 232 871 lub 75,2 częściami 2-chryzyl-4,6-dwu-chloro-1,3,5-triazyny lub 70 częściami 2-fluorantylo-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny lub 65,2 częściami 2-antracylo-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny lub 65,2 częściami 2-fenantrylo-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny i otrzymywano również żółte barwniki o podobnej budowie i podobnych własnościach barwiących.

Przykład V. 23,2 części 2-(tienylo-2')-4,6-dwu-chloro-1,3,5-triazyny i 30,3 części β -naftolu zmieszano w temperaturze pokojowej z 400 częściami objętościowymi czterochloroetanu. W ciągu 5 minut

5 dodano 29,4 części chlorku glinowego przy czym temperatura wzrosła od 18 do 30°. Całą mieszaninę mieszano w ciągu 5 godzin w temperaturze 80 do 85° i po ochłodzeniu do 20° wylano na лёд, a następnie czterochloroetan odpędzono z parą wodną. Żółtą pozostałość zalkalizowano, odsączono, prze-
 myło do reakcji obojętnej i przekrystalizowano z toluenem. Żółty barwnik o wzorze 6 barwi poliamid na kolory żółte.

Kiedy 23,2 części 2-(fenylo-2')-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny zastąpiono 21,6 częściami 2-(furylo-2')-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny, otrzymano żółty barwnik o wzorze 7 wykazujący podobne własności barwiące.

Przykład VI. 29 części 4-(2',4'-dwuchloro-1',3',5'-triazynylo-6')-(1-metylnaftalenu) wytworzonego według brytyjskiego opisu patentowego nr 1 001 713 i 28,8 części β-naftolu zmieszano w 400 częściach objętościowych czterochloroetanu, w temperaturze pokojowej. W ciągu 5 minut wprowadzono 27 części chlorku glinowego przy czym temperatura wzrosła od 20 do 30°. Mieszaninę mieszano w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po normalnej przeróbce i po przekrystalizowaniu z toluenu otrzymano żółty barwnik o wzorze 8.

Przy zastosowaniu odpowiedniej ilości 1-(2',4'-dwuchloro-1',3',5'-triazynylo-6')-2,6-dwumetylnaftalenu otrzymano żółty barwnik o podobnej budowie.

Tak uzyskane barwniki barwią poliester na kolory żółte.

Przykład VII. 26,5 części 5-(2',4'-dwuchloro-1',3',5'-triazynylo-6')-acenaftenu i 25,3 części β-naftolu zmieszano w temperaturze pokojowej w 400 częściach objętościowych czterochloroetanu.

Po dodaniu 24 części chlorku glinowego ogrzano mieszaninę do 85° i w tej temperaturze mieszano przez 4 godziny. Po normalnej dalszej przeróbce otrzymano żółty barwnik o wzorze 9.

Barwnik ten wybarwiał na przykład polipropylen na żółte kolory. Wybarwienie odznaczało się dobrą odpornością na działanie światła i wilgoci.

Przykład VIII. 15,8 części 1-metoksynaftalenu zmieszano z 18,5 częściami chlorku cyjanuru w 75 częściach objętościowych benzenu, w temperaturze pokojowej. W przeciągu 20 minut wprowadzono 13,4 części chlorku glinowego i zawieszinę mieszano przez 16 godzin w temperaturze 20—25°. Zawieszinę o temperaturze 0—10° wprowadzono do 120 części objętościowych metanolu, odsączono osad i prze-
 myło lekko metanolem. Pozostałość przeniesiono do zimnego rozcieńczonego kwasu solnego, odsączono, przemycło do reakcji obojętnej i wysuszono.

30 części tak otrzymanej pochodnej triazynowej mieszano w 500 częściach objętościowych benzenu z 28,8 częściami β-naftolu aż do uzyskania roztworu. W ciągu 20 minut wprowadzono 27 części chlorku glinowego i ciemnoczerwoną mieszaninę reakcyjną mieszano przez 15 godzin w temperaturze 20—25°. Mieszaninę przeniesiono do 1500 części objętościowych metanolu, odsączono pozostałość i przeniesiono do zimnego rozcieńczonego kwasu solnego. Żółty osad odsączono, przemycło i wysuszono. Żółty barwnik o wzorze 10 wykazywał temperaturę topnienia 280—281°.

Przykład IX. 22,6 części 2-fenylo-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny zmieszano z 33,6 częściami 2,7-dwuhydroksynaftalenu w 600 częściach objętościowych czterochloroetanu. Po dodaniu 30 części chlorku glinowego mieszaninę ogrzano do 140° i mieszano pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny. Po normalnej obróbce otrzymano barwnik o wzorze 11, który krystalizuje z nitrobenzenu w postaci żółtych igieł.

Kiedy 22,6 części triazyny zastąpiono 29,2 częściami 2-(2'-hydroksynaftylo-1')-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny otrzymano żółty barwnik o wzorze 12.

Barwnik ten barwi poliamid na kolory żółte.

Przykład X. 23,2 części 2-cykloheksylo-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny, 30,2 części β-naftolu i 30 części chlorku glinowego zmieszano w 600 częściach objętościowych czterochloroetanu, w temperaturze 80°, przez 4 godziny. Po normalnej przeróbce wyodrębniono żółty barwnik o wzorze 13.

Wybarwienie przeprowadzone tym barwnikiem wykazywało dużą odporność na światło i wilgoć.

Przykład XI. 18,5 części chlorku cyjanuru, 20,2 części pirenu i 15 części chlorku glinowego zmieszano przez 17 godzin w temperaturze 20—25° w 200 częściach objętościowych czterochloroetanu. Po dodaniu 30 części β-naftolu, 27 części chlorku glinowego i 100 części objętościowych czterochloroetanu masę mieszano przez 4 godziny w 140°. Wyodrębniony po normalnej obróbce barwnik odpowiadający pod każdym względem barwnikowi opisanemu w przykładzie IV.

Przykład XII. 16,4 części 2-metylo-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny i 30 części β-naftolu rozpuszczono w temperaturze pokojowej w 500 częściach objętościowych czterochloroetanu. Do roztworu dodano 28 części chlorku glinowego, przy czym temperatura wzrosła do 30°. Ciemny roztwór reakcyjny ogrzano do 80° i w tej temperaturze mieszano przez 4 godziny. Po normalnej przeróbce otrzymano 37 części żółtego barwnika o wzorze 14.

Kiedy metyldwuchlorotriazynę zastąpiono 24 częściami 2-benzylo-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny otrzymano żółty barwnik o wzorze 15.

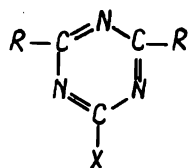
Żółte wybarwienie uzyskane za pomocą tych barwników wykazuje dobrą odporność na światło i wilgoć.

Zastrzeżenia patentowe

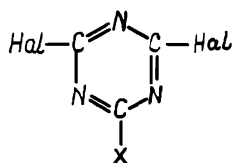
1. Sposób wytwarzania dwu-(hydroksynaftylo)-triazyn o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę naftyłową związaną w pozycji 1 z pierścieniem triazynowym poprzez węgiel 1 i posiadającą grupę hydroksylową w pozycji 2, a X oznacza grupę alkilową, cykloalkilową, aryloalkilową lub heterocykliczną, lub też aryłową, która w przypadku gdy oznacza grupę fenyłową lub naftyłową nie może być podstawiona grupą hydroksylową w położeniu para w stosunku do grupy triazynowej, **znamienny tym**, że dwuchlorowcotriazynę o wzorze ogólnym 2, w którym Hal oznacza atom chlorowca, a X ma wyżej podane znaczenie kondensuje się w obecności katalizatorów Friedla i Crafts'a z 2-hydroksynaftalenem, zachowując stosunek molowy

1:2 lub też trójklorowco-1,3,5-triazynę kondensuje się w obecności katalizatorów Friedla i Craftsa z 2-hydroksynaftalenem oraz związkiem arylowym nie posiadającym podstawnika hydroksylowego w położeniu α, zachowując stosunek molowy 1:2:1.

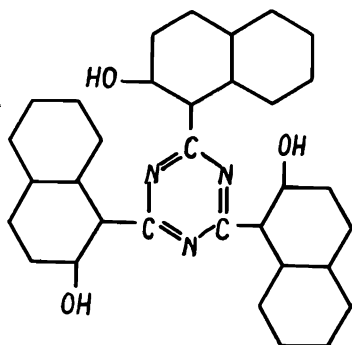
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się dwuchlorotriazynę o wzorze 2, w którym Hal ma znaczenie podane w zastrz. 1 a X oznacza



Wzór 1



Wzór 2

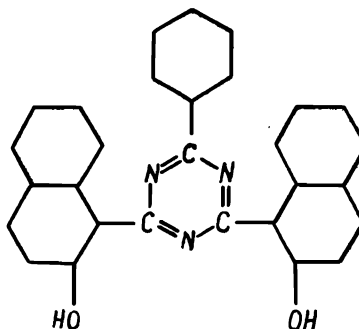


Wzór 3

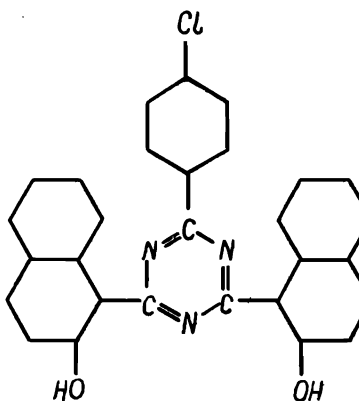
grupę arylową, zawierającą 1—4 skondensowane pierścienie.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako katalizator Friedla i Craftsa stosuje się chlorek glinowy.

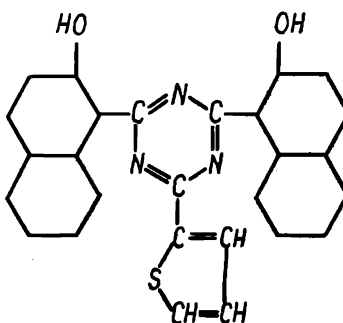
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku nieaktywnego rozpuszczalnika organicznego.



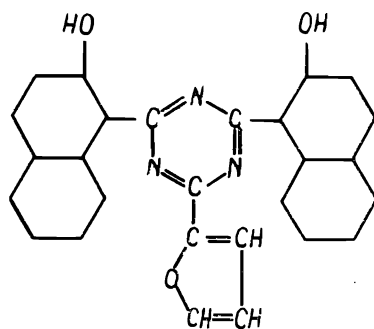
Wzór 4



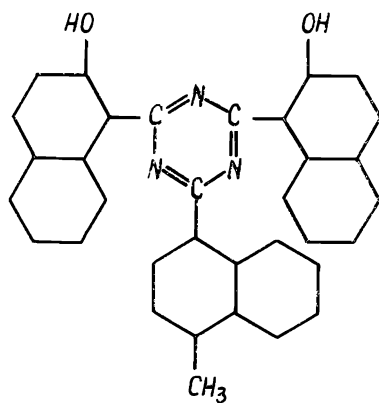
Wzór 5



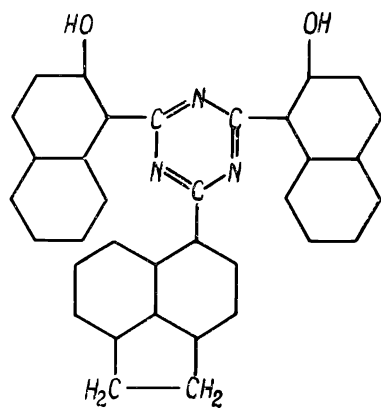
Wzór 6



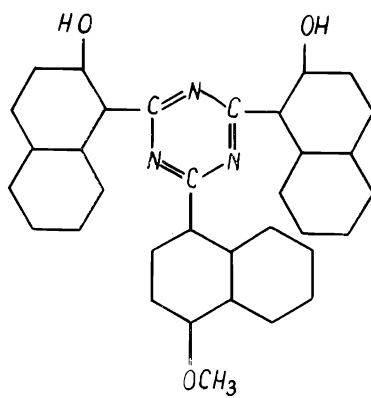
Wzór 7



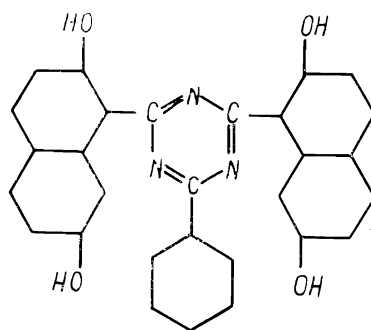
Wzór 8



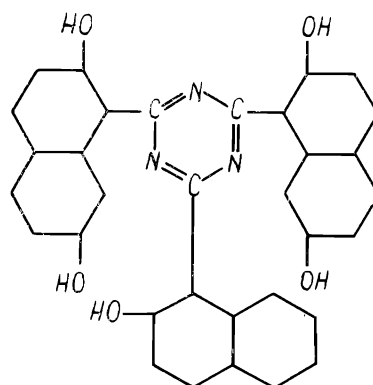
Wzór 9



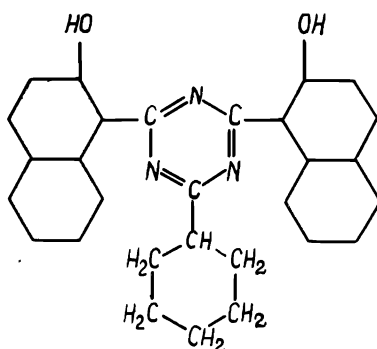
Wzór 10



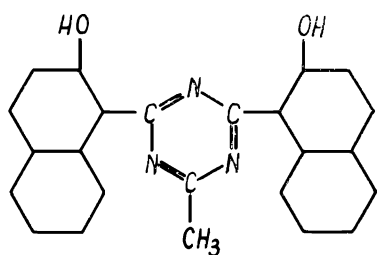
Wzór 11



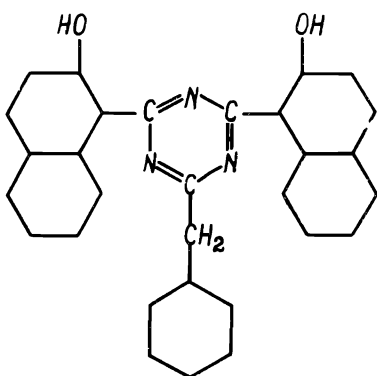
Wzór 12



Wzór 13



Wzór 14



Wzór 15