

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA ENNOBLECER MATERIALES A BASE DE POLIACRILONITRILO O DE CLORURO DE POLIVINILO, EN CUANTO A SUS PROPIEDADES ÓPTICAS", a favor de CIBA, SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para ennoblecen materiales a base de poliacrilonitrilo o de cloruro de polivinilo, en cuanto a sus propiedades ópticas.

5. Se ha encontrado que los materiales a base de poliacrilonitrilo, o a base de cloruro de polivinilo, pueden ser ennoblecidos, con valiosos resultados, en cuanto a sus propiedades ópticas, si se trata estos materiales con compuestos sin carácter de colorante, no cuaternarios, incoloros hasta a lo sumo ligeramente coloreados, exentos de grupos ácidos que forman sales y presentan poder hidrodisolvente, los cuales en disolución o aplica-

10.

226700 14



- dos en un substrato presentan fluorescencia azul verdosa hasta violeta, en la luz natural o en la ultravioleta y que contienen a lo menos un heteroanillo de cinco eslabones consistente en dos átomos de carbono vecinos que, simultáneamente, son eslabones de anillo de un anillo aromático, en un átomo de nitrógeno enlazado con uno de los dos átomos de carbono mencionados, en un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, enlazado con el otro de los mencionados átomos de carbono y en un átomo de carbono enlazado con ambos heteroátomos, el cual está enlazado, además, con un radical que presenta a lo menos tres enlaces dobles conjugados que se encuentran también en conjugación con el enlace $>C=N-$ del heteroanillo.
- 5.
- 10.

- Los materiales a ennoblecer según el presente procedimiento pueden estar presentes en cualquier estado de elaboración, a cuyo efecto, como es natural, no conviene tratarlos del modo indicado, sino después de un tratamiento que pudiese eliminar otra vez los medios a utilizar según la invención, o ejercer una influencia desfavorable en los mismos. Los medios pueden ser, por ejemplo, adicionados a los materiales a ennoblecer antes o después de su configuración. Así pueden ser adicionados en la elaboración de hojas o cuerpos moldeados, a la masa de prensado, o disolverlos o dispersarlos finamente, antes de la hilatura, en la masa de hilar.
- 15.
- 20.

- Como particularmente ventajoso se muestra el procedimiento para el ennoblecimiento de fibras textiles de la composición indicada.
- 25.

- Las fibras de poliacrilonitrilo pueden estar constituidas por ejemplo a base de poliacrilonitrilo sólo, o bien de mezclas de fibras que presentan una porción considerable de fibras de poliacrilonitrilo, o a base de fibras de poliacrilonitrilo en las
- 30.

226700

14 F



que estén incorporados, mediante polimerización, aun otros compuestos.

5. Entre las fibras de cloruro de polivinilo son de interés, ante todo, aquéllas que contienen incorporada por polimerización aun una reducida cantidad de materias copolimerizables con cloruro de vinilo tal como en el caso de, por ejemplo, el producto conocido bajo el nombre de "Thermovyl".

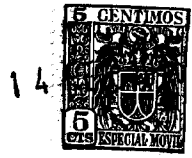
10. Los compuestos que sirven para el ennoblecimiento de los materiales citados tienen que corresponder a las condiciones mencionadas al principio. No deben contener grupos ácidos que formen sales y presenten poder hidrodisolvente, por lo tanto ningún grupo de ácido sulfónico ni de ácido carboxílico. Además deben ser a lo sumo débilmente coloreados y no deben presentar tampoco carácter de colorante, es decir no deben teñir, en las concentraciones de empleo usuales, al material a tratar. Los compuestos, por regla general, presentan carácter básico, pudiendo utilizarse con el presente procedimiento como bases libres o, siempre que sean aptos para formarlas, como sales. Como ya se ha indicado, no obstante, queda excluido el empleo de las sales cuaternarias (compuestos de imidazolio, de oxazolio, o de tiazolio), obtenibles a base de estos compuestos.

15. Los compuestos a aplicar según la invención absorben una parte de los rayos ultravioletas de la luz ordinaria y de este modo surten el efecto de que el material tratado resulta menos permeable, o del todo impermeable, para estos rayos. Así, en los casos en que los rayos ultravioletas producen una acción perjudicial sobre los materiales, éstos pueden ser protegidos. La protección de otros objetos, por ejemplo de comestibles, resulta posible también tratando los materiales de envase, o envolturas, a base de materiales de la composición indicada.

20.

25.

30.



226700

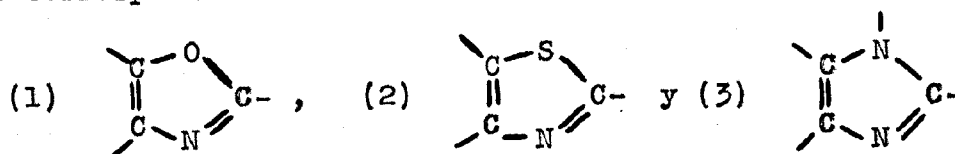
Ahora bien, el ennoblecimiento según la invención del material de la naturaleza reseñada tiene por finalidad, no sólo volver el material impermeable a los rayos ultravioletas, sino particularmente aclarar material de esta naturaleza. Como medios aclaradores, aunque no todos ellos se prestan, resultan utilizables un número muy grande de los compuestos que en luz ultravioleta presentan fluorescencia azul verdosa hasta violeta, de la naturaleza indicada al principio.

5.

Como resulta visible de los datos anteriores, además,

10.

los compuestos que sirven para el ennoblecimiento contienen a lo menos uno, por ejemplo uno sólo, o preferentemente, dos heteroanillos de cinco eslabones, y estos anillos presentan un esqueleto que corresponde a una de las fórmulas



15.

siendo resumidos químicamente bajo la denominación de anillos azólicos. Los dos átomos de carbono vecinos son simultáneamente eslabones de anillo, de un anillo aromático, y el átomo de carbono situado entre los heteroátomos, está enlazado con un radical que contiene a lo menos tres enlaces dobles conjugados, los cuales se encuentran en conjugación, asimismo con el enlace $-N=C-$

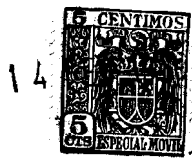
20.

del heteroanillo. Pero al efecto no es necesario, tampoco con los enlaces dobles conjugados externos, que los enlaces dobles estén situados en una cadena abierta; igualmente un radical benceno enlazado con el mencionado átomo de carbono del heteroanillo ha de considerarse, en este sentido, como un radical que contiene

25.

tres enlaces conjugados.

En todo caso, cuando se trata de la configuración indicada en último lugar, o más generalmente, en el caso de que exis-



226700

tan sólo tres enlaces dobles conjugados en el mencionado radical, resulta ventajoso que este radical aun contenga ulteriores agrupaciones atómicas que intensifiquen la fluorescencia.

Como resulta de lo antes expuesto, con el presente procedimiento se utiliza, ventajosamente, compuestos de fórmula

5.



en la cual significan

A un radical aromático condensado con el heteroanillo del modo indicado por los trazos indicadores de valencia;

10.

R un substituyente con a lo menos tres enlaces dobles conjugados que también están en conjugación con el enlace $>C=N-$ del heteroanillo, y

B un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, o el grupo



R₁ representa un átomo de hidrógeno o un substituyente.

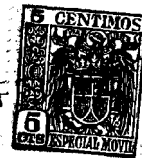
15.

Como ya se ha dado a entender, al existir cuatro y más enlaces dobles conjugados en el radical R, no hace falta la existencia de agrupaciones atómicas que intensifiquen la fluorescencia, mientras que su presencia es conveniente si solamente existen tres enlaces dobles conjugados en el radical R. Por la expresión, agrupaciones atómicas que intensifican la fluorescencia,

20.

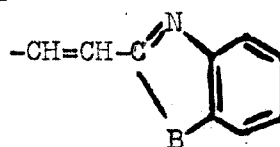
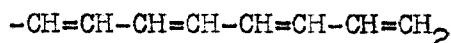
han de entenderse grupos amino alquilados y acilados, grupos oxo y alcoxi, siempre que estén enlazados con un átomo de carbono, situado en el sistema de los enlaces dobles conjugados. Generalmente se logra buenos resultados con aquellos compuestos de fórmula (4), cuyo radical R es un radical aromático de la serie de los bencenos o un radical estirilo, enlazado por un átomo de car-

25.

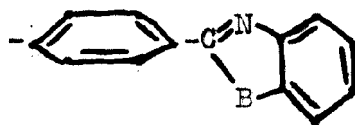


226700^{14 F}

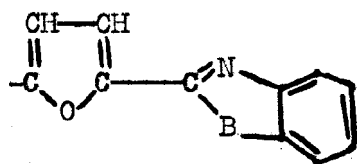
bono de anillo con el heteroanillo que contiene uno o dos núcleos bencénicos y a lo menos una agrupación atómica que intensifica la fluorescencia. Agrupaciones atómicas que contienen a lo menos tres ^{dobles} enlaces/conjugados y que pueden estar enlazados directamente con el átomo de carbono que se encuentra en posición 2 del heteroanillo de la fórmula general (4) antes indicada, son por ejemplo los siguientes:



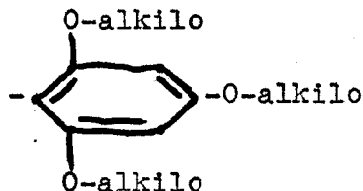
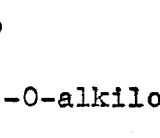
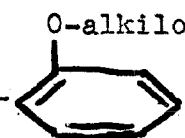
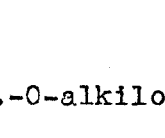
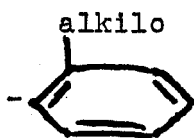
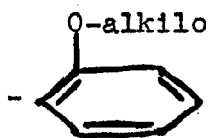
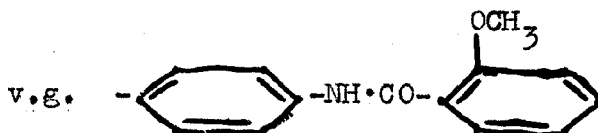
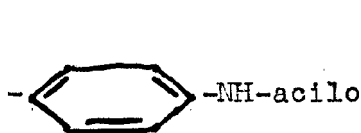
B = O, S, N-R₁
 (R₁ = H, alkilo, arilo, aralkilo)



B = O, S, N-R₁
 (R₁ = H, alkilo, arilo, aralkilo)



B = O, S, NR₁
 (R₁ = H, alkilo, arilo, aralkilo)



Si B, en la fórmula (4), como eslabón de anillo contiene un átomo de nitrógeno, entonces éste además está enlazado, ya sea con un átomo de hidrógeno, ya sea con cualquier radical. Es-

14



26700

tos radicales R_1 pueden ser, por ejemplo, radicales alquilo, como radicales metilo, etilo, isopropilo, o butilo; además radicales oxialquilo, como radicales oxietilo, o radicales aralkilo, como radicales bencilo o menaftilo. En general se muestran como ventajosos los radicales alifáticos de bajo peso molecular, particularmente los que tienen hasta cinco átomos de carbono, o radicales aralkilo, preferentemente radicales bencilo.

5.

10.

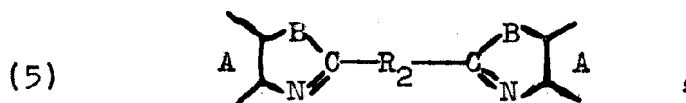
15.

20.

25.

Como los enlaces dobles del radical arileno A de las fórmulas generales antes citadas, están en conjugación con el enlace doble del heteroanillo, por apropiada substitución de este radical A también puede lograrse aún una intensificación de la fluorescencia. El radical A puede ser mono- o polinuclear. El anillo heterocíclico puede estar conectado por ejemplo a un sistema de anillo de naftalina, de difenilo, de difenilsulfona, o de estilbeno. No obstante, preferentemente está conectado con un anillo bencénico y los compuestos a utilizar según la invención, representan benzoxazoles, benzotiazoles o bencimidazoles. Como substituyentes en el radical A entran en consideración grupos alquilo, alcoxi, alquilamino o acilamino, o átomos de halógeno.

La condición de que el radical R contenga a lo menos tres enlaces dobles conjugados y que también estén en conjugación con el enlace doble del heteroanillo, es satisfecha de modo particularmente conveniente, si dos radicales heterocíclico-aromáticos de la naturaleza indicada están enlazados entre sí mediante un radical, por sus átomos de carbono situados en posición 2, de tal modo que existe una cadena continua de enlaces dobles conjugados. Tales compuestos corresponden a la fórmula



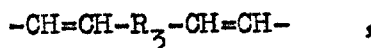
226700

14

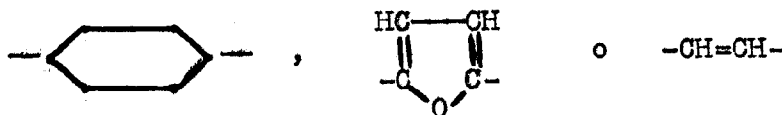


en la cual A y B tienen la significación indicada, y R₂ significa un radical que contiene a lo menos dos átomos de carbono, y ambos heteroanillos juntamente con el radical R₂ contienen una cadena continua de enlaces dobles conjugados.

- 5. En estos compuestos, el radical R₂ puede ser, por ejemplo un radical que consiste en uno o varios radicales etileno conjugados, por ejemplo un radical de fórmula -CH=CH-CH=CH-, un radical 1,1'-difenilo enlazado en posición 4 y 4' con los heteroanillos, un radical de fórmula



- 10. en la cual R₃ significa un núcleo bencénico enlazado en posición para con los grupos etileno, o un anillo de tiofeno enlazado en posición 2 y 5 con los heteroanillos. Conducen^a/resultados particularmente buenos, los compuestos de fórmula (5), cuyo radical R₂ presenta la composición



- 15. Muchos de los compuestos a utilizar con el presente procedimiento, son conocidos y pueden ser preparados por lo demás, según métodos en sí conocidos.

- 20. Mientras que según el presente procedimiento han de ennoblarse fibras textiles que pueden estar presentes como filamentos cortados o como filamentos continuos, en estado no elaborado, en forma de madejas o tejidos, esto tiene lugar ventajosamente en medio acuoso, en el cual los compuestos respectivos están disueltos o suspendidos. Eventualmente se puede adicionar al tratamiento dispersantes, como por ejemplo jabones, éter poliglicólico de alcoholes o aminas grasos, lejía residual de sulfi-
- 25.



226700

to celulósica, o productos de condensación de ácidos naftalin-sulfónicos, eventualmente alquilados, con formaldehido.

Se muestra como particularmente conveniente, especialmente si el tratamiento de las fibras tiene lugar exclusivamen-

5. te para el ennoblecimiento en las propiedades ópticas, operar en medio ligeramente alcalino hasta ácido, preferentemente ligeramente ácido, es decir, por ejemplo en baño acético o fórmico. También es ventajoso llevar a cabo el tratamiento a temperatura aumentada, por ejemplo a temperatura de ebullición del baño
10. o en sus cercanías (aproximadamente 90°). Los compuestos de la composición transcrita al principio presentan, sorprendentemente una buena afinidad para las fibras, pudiendo fijarse de modo parecido a como lo son los colorantes. Al efecto hay que hacerse cargo de que con estas fibras sintéticas no son útiles muchos medios de ennoblecimiento y aclaradores que son bien utilizables
15. para otros materiales fibrosos, ya que aquí no se dejan fijar o no presentan el efecto deseado. También la solidez a la luz de los materiales tratados según el presente procedimiento es buena, el efecto se conserva incluso después de prolongada exposición
20. a la luz.

- La cantidad de los medios de ennoblecimiento, referida al material a tratar, puede oscilar dentro de vastos límites. Ya con cantidades muy reducidas, en ciertos casos se puede lograr un efecto perceptible y estable con cantidades de 0,01% por ejemplo.
25. Si bien las cantidades de algo más de alrededor del 3% en general no se muestran como desventajosas, no obstante, tampoco ofrecen ventajas frente a las cantidades normales.

- Como ya se ha dado a entender, el presente procedimiento puede ser combinado ventajosamente con otros métodos de tratamiento. Así, los compuestos a utilizar según la invención pueden utili-
- 30.



226700¹⁴ FE 5

zarse también como sigue:

5. a) En mezcla con colorantes o como adición a baños tintóreos, a pastas de estampación, substractivas o de reserva. Además, también para el tratamiento posterior de coloraciones, estampaciones, o estampaciones substractivas (particularmente con el llamado enjabonado). Así, por ejemplo, se puede teñir y simultáneamente mejorar las fibras de poliacrilonitrilo en sus propiedades ópticas, si se las trata según el presente procedimiento en medio ácido, y si se tiñe a la vez,
10. aun en el mismo baño, con azocolorantes exentos de grupos de ácido sulfónico que presentan grupos amino como grupos que forman sales, y que, con ácidos y en medio ácido, forman sales a lo sumo parcialmente hidrolizables, a cuyo efecto estos colorantes son fijados sobre la fibra en forma de sus sales.
15. b) En mezcla con medios de blanqueo químicos, o como adición a baños de blanqueo.
- c) En mezcla con medios de apresto, como almidón o aprestos sintéticamente accesibles. Los productos según la invención pueden ser adicionados, por ejemplo, asimismo a los baños utilizados para el logro de un apresto contra el arrugamiento.
20. d) En combinación con productos de lavado: Los productos de lavado y medios aclaradores pueden adicionarse por separado a los baños de lavado a utilizar. También es ventajoso emplear productos de lavar que contienen los medios aclaradores incorporados en su mezcla. Como medios de lavado son apropiados por ejemplo jabones, sales de productos de lavar sulfonados, como por ejemplo bencimidazoles sulfonados, substituídos en el átomo de carbono 2 por radicales alkilo supe-
- 25.
- 30.



- riores, además sales de ésteres monocarboxílicos del ácido 4-sulfoftálico con alcoholes grasos superiores; además, sales de sulfonatos de alcoholes grasos, ácidos alkilarilsulfónicos o productos de condensación de ácidos grasos superiores con ácidos oxi- o amino sulfónicos alifáticos. Además, se puede recurrir a productos de lavar exentos de iones, por ejemplo ésteres poliglicólicos que se derivan de óxido de etileno y alcoholes grasos superiores, alkilfenoles, o aminas grasas.
- 5.
10. Los productos de lavar de la naturaleza antes reseñada, pueden contener también las usuales adiciones a productos de lavado, como carbonatos alcalinos, fosfatos, pirofosfatos, polifosfatos, metafosfatos, silicatos, perboratos, o percarbonatos, siempre que los medios aclaradores sean afines para adiciones de esta naturaleza. También es posible preparar productos de lavado que consisten sólo o preponderantemente en compuestos de efecto purificador, inorgánicos, y en los medios aclaradores. La preparación de las mezclas a base de los productos de lavado y los medios aclaradores ópticos tiene lugar de manera sencilla por mezclado y/o molido de los componentes.
- 15.
20. Al efecto puede ser ventajoso utilizar uno u otro componente para la más fácil distribución, en estado disuelto o fundido. De los medios de ennoblecimiento ópticos basta en general una reducida adición a los productos de lavado. Entran en consideración por ejemplo cantidades de 0,1 a 5% referidas al producto de lavado. También pueden adicionarse cantidades más pequeñas, por ejemplo 0,01% o aun menos. También se puede utilizar mezclas con otros medios aclaradores conocidos.
- 25.
30. El empleo de los productos de lavado tiene lugar con los

226700 14



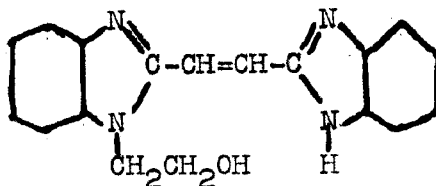
procedimientos de lavado usuales. De este modo, los materiales a limpiar pueden, simultáneamente ser lavados y aclarados.

5. Si el presente procedimiento es combinado con otros métodos de tratamiento o de ennoblecimiento, por ejemplo con los indicados bajo a) a d), entonces el tratamiento combinado se efectúa ventajosamente con ayuda de preparaciones apropiadas. Estas preparaciones estables se caracterizan porque contienen compuestos de la composición indicada al principio, por ejemplo los de la fórmula (4), así como otros medios de tratamiento textil, por ejemplo colorantes, medios de blanqueo químicos, medios de apresto o, particularmente, productos de lavado.

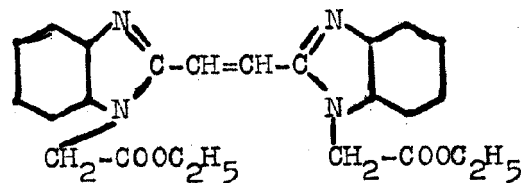
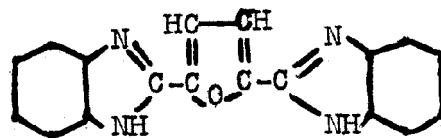
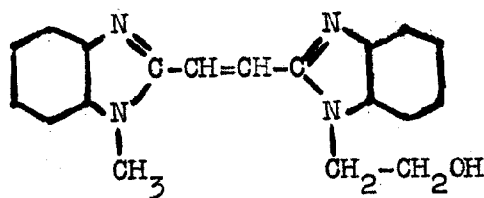
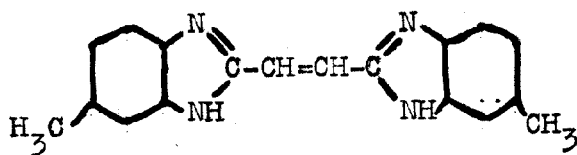
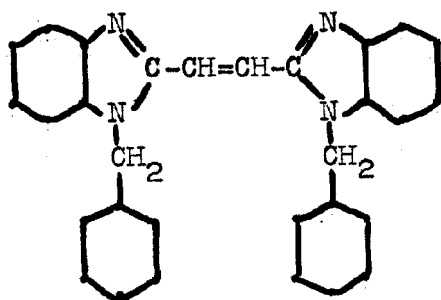
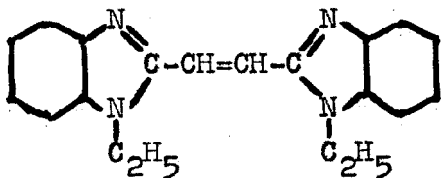
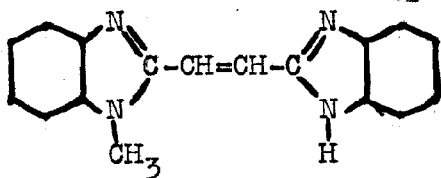
10. En los siguientes ejemplos, mientras que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los tantos por ciento porcentajes en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

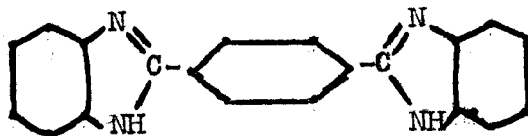
15. Se trata tejido de poliacrilonitrilo, por ejemplo "Orlon", con una proporción de baño de 1:50 con 0,01% de alfa,beta-di-bencimidazol-(2)-etileno, durante 30 minutos a aproximadamente 90°, en un baño que contiene 1 g de ácido fórmico al 85% por litro. Seguidamente el material es enjuagado y secado. El tejido así obtenido presenta un contenido blanco más elevado que el material no tratado. Se obtiene efectos similares, si se utiliza en lugar del alfa,beta-di-bencimidazol-(2)-etileno los diimidazoles de las siguientes fórmulas:



226700 4 F



226700



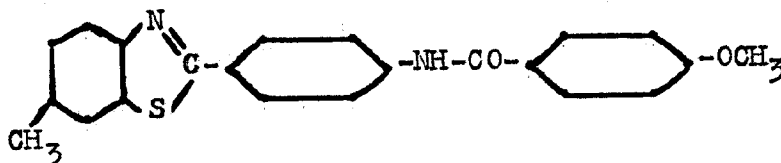
14

EJEMPLO 2.

5. Se opera según las indicaciones del ejemplo 1, pero en vez de 0,01% de alfa,beta-di-[bencimidazol-(2)]-etileno, se utiliza 0,01% de alfa,beta-di-[benzoxazolil-(2)]-etileno. El tejido obtenido presenta un contenido blanco más elevado que el material no tratado. Un efecto similar es obtenido con fibras de "Thermovyl".

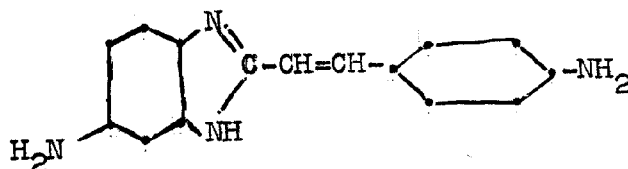
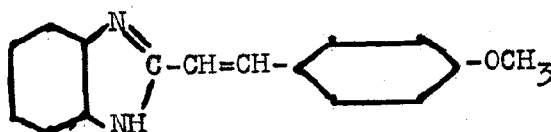
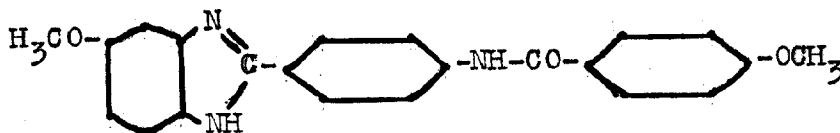
EJEMPLO 3.

10. Se trata tejido a base de poliacrilonitrilo, por ejemplo "Orlon" en un baño con 0,3% de 2-[4'-(4"-metoxi-benzoil)-amino-fenil]-6-metilbenzotiazol de fórmula

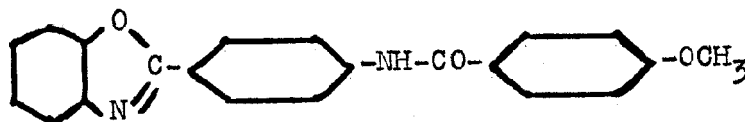


15. y 5% de ácido fórmico al 85% durante 30 minutos a 90 - 95°, con una proporción de baño de 1:40. Seguidamente se enjuaga y se seca. El tejido así tratado parece más blanco que el material no tratado.

Se puede obtener igualmente efectos blancos, del modo antes reseñado, con los compuestos de las fórmulas



2267 14



E J E M P L O 4

5. 30 partes de alfa,beta-di- \overline{N} -metil-bencimidazil-(2) \overline{J} -etileno son molidos en un utillaje mezclador y de moler, con 60 partes de bisulfato sódico y 910 partes de un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído, en un fino polvo homogéneo.

10. Fibras de poliacrilo, por ejemplo "Orlon", son tratadas durante 30 minutos a 90 - 95^o, con 0,5% de este polvo, con una proporción de baño de 1:30, en un baño que contiene 1,5 g de ácido fórmico al 85% por litro, seguidamente son enjuagadas y secadas. La fibra de "Orlon" así tratada, presenta un contenido blanco más elevado que el material no tratado.

E J E M P L O 5

15. Se prepara un jabón que contiene 1% de alfa,beta-di- \overline{N} -metil-bencimidazil-(2) \overline{J} -etileno. Las fibras de poliacrilo, por ejemplo "Orlon", lavadas del modo usual con este jabón presentan un aspecto más claro que el material lavado solamente con jabón.

Se obtiene un efecto parecido, si en vez del jabón se utiliza un producto de lavado de la siguiente composición:

20. 33,3% de jabón
 11,0% de carbonato sódico anhidro
 14,0% de pirofosfato sódico
 7,0% de perborato sódico
 3,0% de silicato de magnesio
25. 30,7% de agua
 1,0% de alfa,beta-di- \overline{N} -metilbencimidazil-(2) \overline{J} -etileno,
 o en lugar de fibras de poliacrilo, materiales de "Thermovyl".

E J E M P L O 6

Un tejido mixto a base de fibras de poliacrilo y lana



228700 14 F

es tratado durante 20 minutos a 80 - 90°, con 2% del polvo obtenido según el ejemplo 4, con una proporción de baño de 1:40, en un baño que contiene 1 g de ácido fórmico al 95% por litro. El material así obtenido presenta un contenido blanco más elevado que el tejido no tratado.

5.

E J E M P L O 7

Se trata a 80 - 90° durante una hora, hilo de "Thermovyl" con 1% del polvo descrito en el primer párrafo del ejemplo 4, con una proporción de baño de 1:30, en un baño que contiene 1 cc de amoníaco por litro, siendo seguidamente enjuagado y secado. El hilo así tratado presenta un contenido blanco más elevado que el material no tratado.

10.

E J E M P L O 8

Un tejido mixto a base de fibras de poliacrilo y polivinilo con las propiedades de "Dynel" es tratado durante 30 minutos a 90 - 95°, con 0,1% de alfa,beta-di- $\sqrt{\text{benzoxazolil-(2)}}$ -etileno con una proporción de baño en un baño que contiene 2 cc de ácido fórmico al 85% por litro, siendo seguidamente enjuagado y secado. El material presenta un contenido blanco más elevado que el tejido no tratado.

15.

20.

E J E M P L O 9

50 g de tejido "Orlon" son tratados en un baño que consiste en

1500 cc de agua

3 g de ácido fórmico al 85%

3 g de clorito sódico

0,005 g de alfa,beta-di- $\sqrt{\text{benzoxazolil-(2)}}$ -etileno,

durante 30 minutos a 80 - 95°, seguidamente enjuagados y secados.

El material así tratado es más blanco que aquél que fue tratado sin la adición de alfa,beta-di- $\sqrt{\text{benzoxazolil-(2)}}$ -etileno.

30.

Se obtiene un efecto similar empleando hilo artificial "Thermovyl".

226700 14



La invención, en su esencialidad puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

- . -

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 16048 del 15 de Febrero de 1955.

10. 1. Procedimiento para el ennoblecimiento de materiales a base de poliacrilonitrilo o de cloruro de polivinilo, en cuanto a sus propiedades ópticas, caracterizado porque se trata estos materiales con compuestos no cuaternarios sin carácter de colorante, no coloreados, hasta a lo sumo ligeramente coloreados,
15. exentos de grupos ácidos que forman sales y grupos de poder hidrodisolvente, los cuales aplicados en solución o sobre un substrato presentan fluorescencia azul verdosa hasta violeta en la luz natural o en luz ultravioleta, y que contienen a lo menos un heteroanillo de cinco eslabones que consiste en dos átomos de
20. carbono vecinos que son simultáneamente eslabones de anillo de un anillo aromático, en un átomo de nitrógeno enlazado con uno de los dos átomos de carbono mencionados, en un átomo de oxígeno, de azufre, o de nitrógeno, enlazado con el otro de los átomos de carbono mencionados, y en un átomo de carbono, enlazado con ambos
25. heteroátomos, el cual además está enlazado con un radical que

22670014 F



presenta a lo menos tres enlaces dobles conjugados que se encuentran también en conjugación con el enlace $>C=N-$ del heteroanillo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata los materiales con compuestos de fórmula



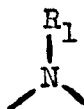
5. en la cual significan

A un radical aromático, condensado con el heteroanillo del modo indicado por los trazos indicadores de valencias.

R un sustituyente con a lo menos tres enlaces dobles conjugados que se encuentran también en conjugación con el enlace $>C=N-$ del heteroanillo, y

10.

B un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, o el grupo



a cuyo efecto representa

R₁ un átomo de hidrógeno o un sustituyente.

15.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se trata los materiales con los compuestos de la fórmula indicada, cuyo radical A constituye un radical benceno condensado del modo indicado con el heteroanillo.

20.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 3, caracterizado porque se trata los productos con compuestos de la fórmula indicada, cuyo eslabón de anillo B es un átomo de oxígeno.

25.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 3, caracterizado porque se trata los materiales con compuestos de la fórmula indicada, cuyo eslabón de anillo B es un átomo de azufre.

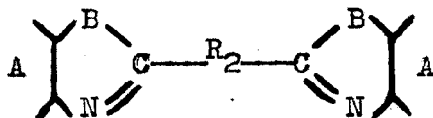


226700

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 3, caracterizado porque se trata los materiales con compuestos de la fórmula indicada, cuyo eslabón de anillo B es un átomo de nitrógeno que está enlazado aún con un átomo de hidrógeno, con un radical alifático de bajo peso molecular, particularmente uno que tiene a lo sumo cinco átomos de carbono, o con un radical aralkilo, particularmente un radical bencilo.

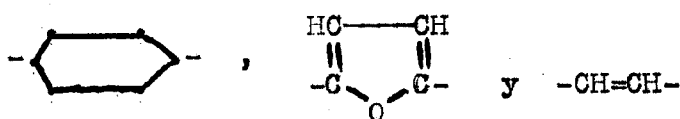
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque se trata los materiales con compuestos de la composición indicada, cuyo radical R significa un radical aromático de la serie de los bencenos, enlazado por un átomo de carbono de anillo con el heteroanillo, el cual contiene uno hasta dos núcleos bencénicos y a lo menos una agrupación atómica que intensifica la fluorescencia, o un radical estirilo.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque se trata los materiales con compuestos de la composición indicada que corresponden a la fórmula



en la cual R₂ significa un radical que contiene a lo menos dos átomos de carbono, y los dos heteroanillos contienen juntamente con el radical R₂ una cadena continua de enlaces dobles conjugados.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se trata los materiales con compuestos de la composición indicada, cuyo radical R₂ corresponde a una de las fórmulas



226700¹⁴



10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se trata materiales a base de poliacrilonitrilo del modo indicado.

5. 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se trata materiales a base de cloruro de polivinilo, preferentemente aquéllos que contienen aún una cantidad reducida de materias copolimerizables con cloruro de vinilo, del modo indicado.

10. 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se trata fibras textiles del modo indicado.

15. 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se lleva a cabo el tratamiento en medio acuoso, preferentemente, ligeramente alcalino hasta ácido, y a temperatura aumentada.

14. Procedimiento para ennoblecer materiales a base de poliacrilonitrilo o de cloruro de polivinilo, en cuanto a sus propiedades ópticas.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de veinte hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 14 de Febrero de 1956

CIBA, SOCIÉTÉ ANONYME

p.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES

P. P.

tr:jpt
mo/mr.