

267848

267848



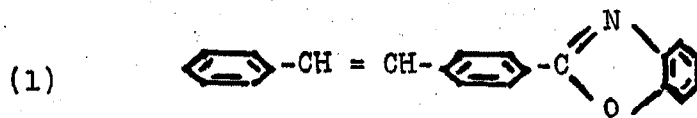
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "METODO PARA LA OBTENCION DE AGENTES ACLARADORES OPTICOS",  
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada  
en BASILEA (Suiza).

= . =

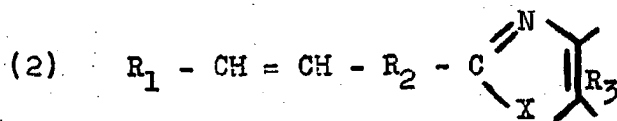
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere al empleo de nuevos com-  
puestos azólicos como aclaradores ópticos. Estos nuevos  
compuestos azólicos corresponden, como por ejemplo al com-  
puesto de la fórmula



5. a la fórmula general

267848



en la que

- 5.  $R_1$  y  $R_2$  significan sendos radicales bencénicos,
- $R_3$  significa un radical bencénico o naftalínico condensado con el anillo azólico en la forma indicada por las rayas de valencia, y
- X significa el complemento del anillo azólico.

- 10. Los nuevos compuestos azólicos de la fórmula (2) que se han de emplear conforme a este invento, pueden ser compuestos tiazólicos (X = S), compuestos oxazólicos (X = O) o compuestos imidazólicos. Los compuestos imidazólicos contienen como grupo X ya sea un grupo -NH, ya sea un grupo



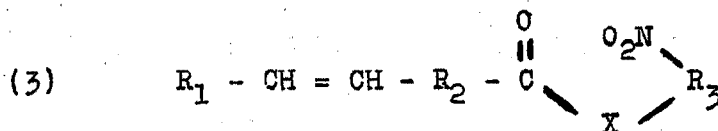
- 15. en el que A representa un substituyente, por ejemplo un grupo de alkilo, alkenilo u oxialkilo de peso molecular bajo, con 4 átomos de carbono a lo sumo, o un radical aralkilo como el bencilo. El anillo bencénico o naftalínico  $R_3$  está condensado con el anillo azólico de la manera indicada por las rayas de valencia, o sea que 2 átomos de carbono son al mismo tiempo eslabones cíclicos del anillo aromático y del anillo heterocíclico. Los radicales  $R_1$  y  $R_3$  pueden con-
- 20. tener otros substituyentes más, por ejemplo grupos alkilo



5. como metilo, etilo, isopropilo o butilo terciario, grupos alcoxi como metoxi o etoxi, átomos de halógeno como cloro, o grupos de nitrilo. Además pueden contener un grupo fenilo o un grupo cicloalkilo, como el ciclohexilo, o grupos acuoso-solubilizantes ácidos como los grupos de ácido carboxílico y ácido sulfónico. El radical  $R_2$  representa de preferencia el radical fenileno de la fórmula

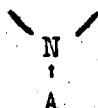


10. Los compuestos azólicos de la fórmula (2) que se han de emplear de acuerdo con este invento, pueden prepararse tratando con agentes desdobladores de agua y reductores compuestos de la fórmula



en la que

15.  $R_1$  y  $R_2$  tienen el significado indicado antes,  
 $R_3$  significa un radical bencénico o naftalínico al que están unidos en posición contigua los grupos  $O_2N-$  y  $-OC-X-$ , y  
 $X$  significa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo

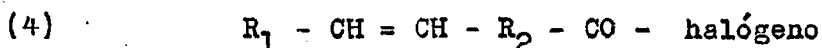




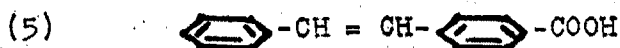
207348

en que A representa, por ejemplo, un átomo de hidrógeno, un grupo de alkilo, alkenilo u oxialkilo de peso molecular bajo, con 4 átomos de carbono a lo sumo, o un radical aralkilo como el bencilo.

5. Los ésteres, tioésteres o amidas de ácido carboxílico de la fórmula (3) que sirven en ese caso de materiales de partida, pueden obtenerse por reacción de haluros de ácido carboxílico, de preferencia cloruros de ácido carboxílico de la fórmula



10. en la que  $R_1$  y  $R_2$  tienen el significado indicado antes, con oxi-, mercapto- o aminobencenos o -naftalinas que contienen un grupo nitro en posición contigua al substituyente que acaba de mencionarse. Los haluros de ácido de la fórmula (4) pueden prepararse de manera ordinaria a base de los correspondientes ácidos carboxílicos, por ejemplo del conocido ácido estilben-4-carboxílico de la fórmula



20. Como agentes desdobladores de agua y reductores para la preparación de los azoles a base de los compuestos nitro de la fórmula (3), puede emplearse con ventaja una mezcla de dicloruro de estaño y ácido clorhídrico. La reacción se desarrolla convenientemente en un disolvente orgánico inerte, por ejemplo en éter monometílico de etilen-

25.

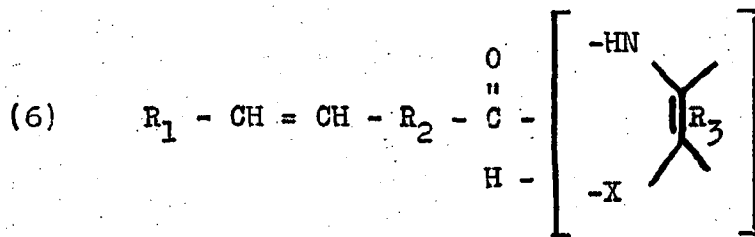


267848

glicol.

Los compuestos azólicos de la fórmula (2) que se han de emplear conforme a este invento se pueden preparar también disociando agua (con lo que se cierra el anillo azólico) de los compuestos de la fórmula

5.



en la que

$R_1$  y  $R_2$  tienen el significado indicado al principio,

$R_3$  significa un radical bencénico o naftalínico al que están unidos en posición contigua -HN- y -X-, y

10. X significa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo



en que A representa, por ejemplo, un átomo de hidrógeno, un grupo de alkilo, alkenilo u oxialkilo de peso molecular bajo, con 4 átomos de carbono a lo sumo, o un radical aralkilo como el bencilo.

15.



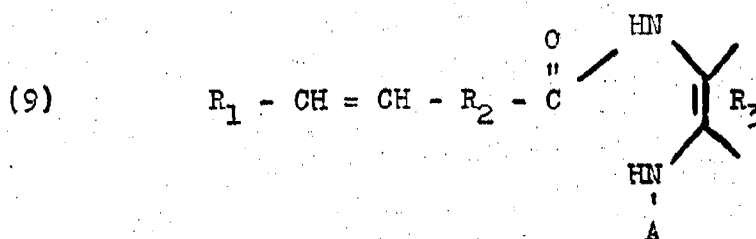


287848

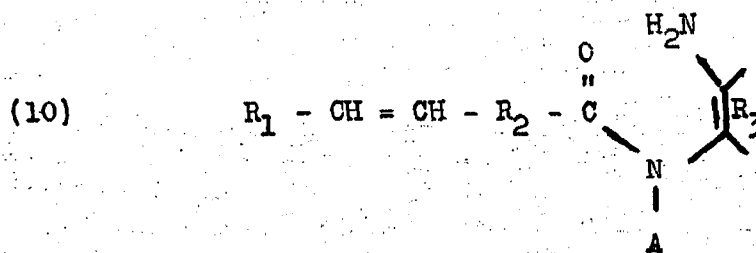
- amidas carboxílicas ulteriormente substituídas en el radical  $R_3$  por un grupo



perdurable en posición orto, de la fórmula



5. - amidas carboxílicas ulteriormente substituídas en el radical  $R_3$  por un grupo  $H_2N$  perdurable en posición orto, de la fórmula



En las fórmulas (7) a (10),  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y A tienen el significado ya indicado. Si A representa un átomo de hidrógeno, resultan según las fórmulas (9) y (10) las mismas amidas carboxílicas.



257848

También los compuestos de las fórmulas (6) o .  
respectivamente (7) a (10) pueden prepararse por métodos  
corrientes, ya de sí conocidos, por ejemplo a base de  
haluros de ácido de la fórmula (4) o los correspondientes  
ácidos y compuestos aminoarilo de la fórmula

5.



Según la índole de los materiales de partida y  
las condiciones de la reacción se originan aquí las amidas  
carboxílicas o los ésteres o tioésteres carboxílicos.

10. Si el sustituyente de  $\text{R}_3$  unido a H contiene  
nitrógeno, de modo que los compuestos presenten un átomo  
básico de nitrógeno, como ocurre en los compuestos de  
las fórmulas (8), (9) y (10), pueden emplearse también,  
en lugar de las bases libres, sales de adición con ácidos,  
de preferencia los cloruros de dichas bases.

15. La disociación de agua de los compuestos de la  
fórmula (6) se efectúa convenientemente en un disolvente  
orgánico inerte y a temperatura elevada. Se emplea con ven-  
taja un agente desdoblador de agua. Como ejemplo de éste  
cabe mencionar el bicloruro de estaño, y como ejemplo de  
20. disolvente inerte, el éter monometílico de etilenglicol.

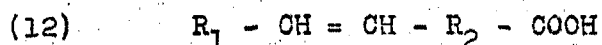
Además, merecen mencionarse también como agentes  
desdobladores de agua el cloruro de cinc y los ácidos poli-  
y pirofosfóricos.



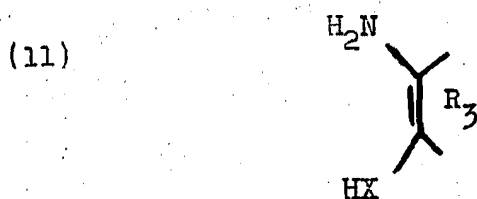
31  
267848

Por último, para la preparación de los compuestos azólicos de la fórmula (2) que han de emplearse conforme a este invento se pueden emplear, en lugar de los compuestos acilo de la fórmula (5), las correspondientes mezclas de ácidos carboxílicos de la fórmula

5.



y compuestos aminoarilo de la fórmula



en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y X tienen el significado ya indicado, y, sin separación de productos intermedios de la fórmula (6), efectuar la condensación y el cierre del anillo.

10.

En los compuestos imidazólicos de la fórmula (2), cuyos anillos imidazólicos contienen un átomo de hidrógeno ( $A = H$ ) unido a un átomo de nitrógeno, pueden introducirse aún en este punto, si se desea, los sustituyentes ya mencionados, por medio del tratamiento de éstos compuestos con agentes alquilantes, alkenilantes, oxialkilantes o aralkilantes.

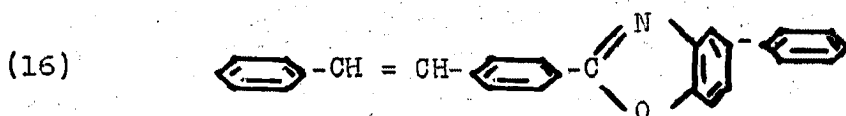
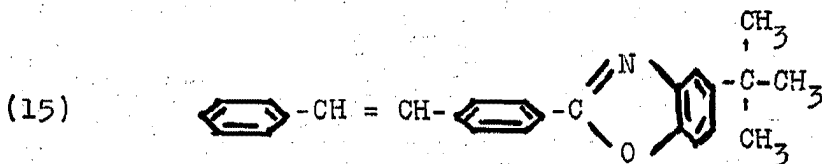
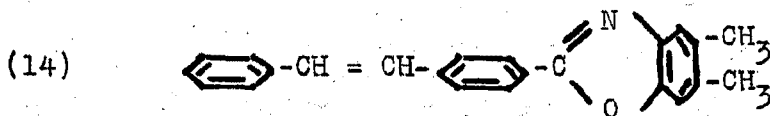
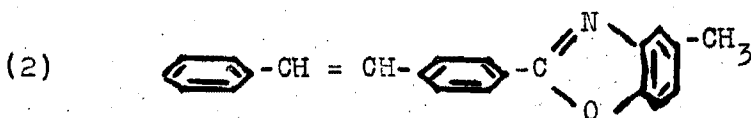
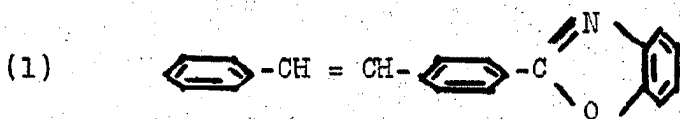
15.

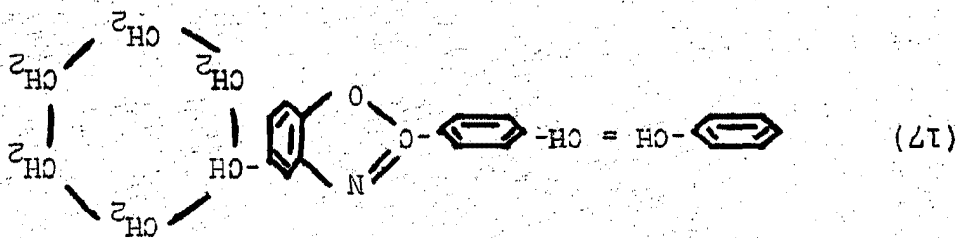
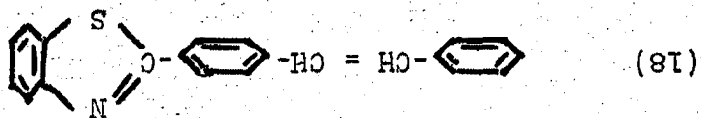
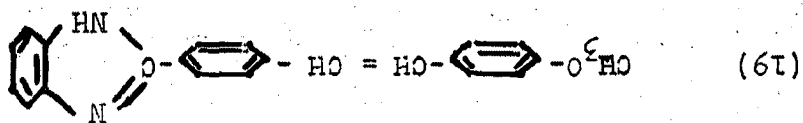
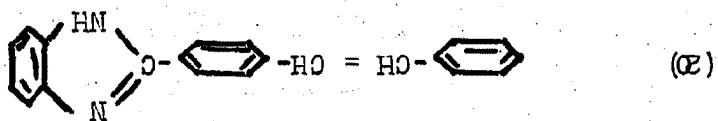
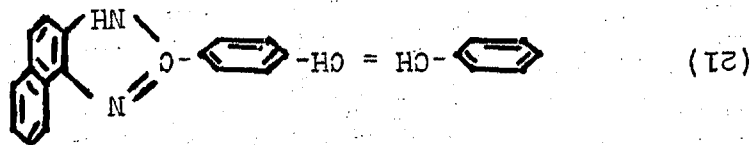
Además, los compuestos azólicos pueden también sulfonarse o, siempre que contengan átomos de nitrógeno terciario cuaternizables, transformarse en compuestos amónicos cuaternarios, por ejemplo compuestos de imidazolio.

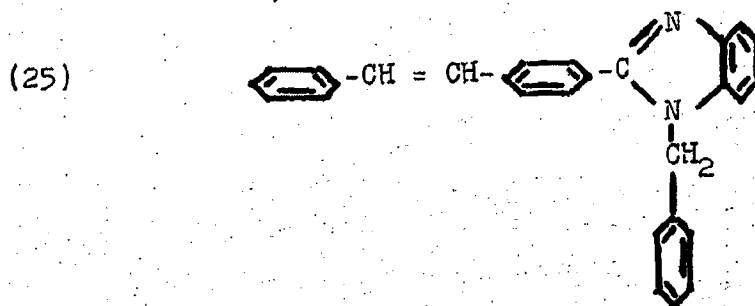
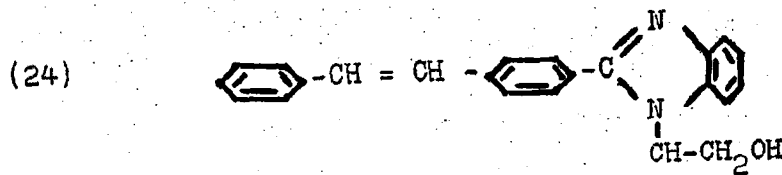
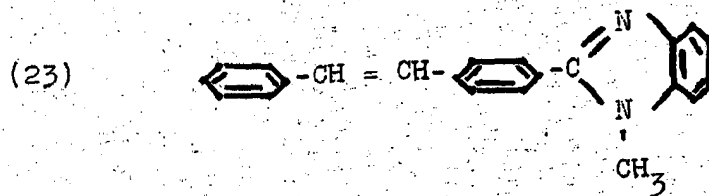
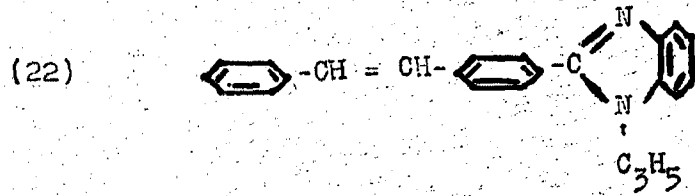
267848



Como ejemplos de compuestos azólicos de la fórmula (2) para emplear conforme a este invento y que pueden prepararse por el procedimiento descrito, cabe mencionar los siguientes:



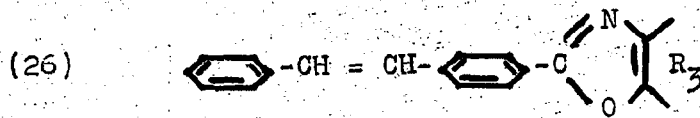




Según este invento, los nuevos compuestos azó-  
licos de la fórmula (2) pueden emplearse como aclara-  
dores ópticos para materiales orgánicos de la más diver-  
sa índole, por ejemplo para masas plásticas, resinas,

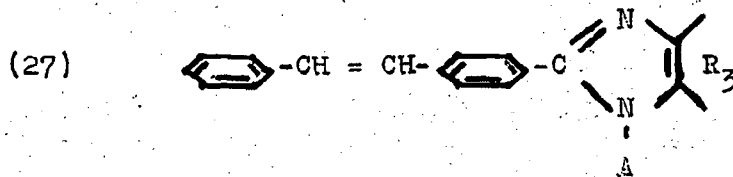


lacas y materiales de fibra. Los nuevos compuestos azólicos resultan sobre todo valiosos para aclarar las fibras sintéticas. Así, los compuestos oxazólicos de la fórmula (2), por ejemplo los de la fórmula



5. en la que  $R_3$  tiene el significado indicado antes,

aplicados a las fibras de poliéster, por ejemplo, y los compuestos imidazólicos de la fórmula (2), por ejemplo los de la fórmula



10. en la que  $R_3$  y A tienen el significado indicado antes, representando A, por ejemplo, un átomo de hidrógeno,

aplicados en particular a las fibras de poliatrilonitrilo por los métodos usuales, ya de sí conocidos, producen efectos aclaradores sumamente valiosos. Los aclaradores pueden fijarse convenientemente a las fibras en baños acuosos de temperatura elevada, por ejemplo entre 50 y 90°. Si con-

15.



viene, por ejemplo cuando los compuestos azólicos no pueden distribuirse con facilidad en forma fina y regular en los baños de tratamiento, cabe emplear agentes dispersantes,

Además, según el invento los nuevos compuestos

5. azólicos de la fórmula (2) pueden añadirse o incorporarse a los materiales que se han de aclarar ópticamente tanto antes como durante el moldeo de estos. Así, en la preparación de películas, láminas, bandas o cuerpos moldeados
10. se les puede agregar a la masa de prensa o bien disolver o distribuir finamente, antes de la hilatura, en la masa para hilar, por ejemplo en la de una poliamida sintética lineal.

15. La cantidad de los nuevos compuestos azólicos que se ha de emplear según el invento, en relación al material que se ha de aclarar ópticamente, puede variar dentro de amplios límites. Ya con cantidades muy pequeñas, en ciertos casos por ejemplo de 0,01%, puede lograrse un efecto perceptible y persistente. Las cantidades de más del 3%, aproximadamente, no resultan por lo general des-
20. ventajosas, pero no ofrecen tampoco ventajas en comparación con las cantidades normales.

Además, los nuevos compuestos azólicos pueden emplearse también como aclaradores, conforme a este invento, de la manera siguiente:

25. a) En mezcla con colorantes o como adición a baños tintóreos, pastas de estampar, mordentar o reservar. También para el tratamiento ulterior de tinturas, estampados o mordentados.



267843

5.

b) En mezcla con agentes de apresto, como el almidón o aprestos obtenibles por vía sintética. Los compuestos azólicos que se han de emplear conforme a este invento pueden añadirse también, por ejemplo, a los baños utilizados para obtener un apresto inarrugable.

10.

c) En combinación con detergentes. Los detergentes y los aclaradores pueden añadirse por separado a los baños de lavado que se han de utilizar.

15.

También es ventajoso emplear detergentes que contengan en mezcla el agente aclarador. Como detergentes son aptos, por ejemplo, los jabones, las sales de detergentes de sulfonato, como por ejemplo de bencimidazoles sulfonados, substituídos

20.

en el 2º átomo de carbono por radicales de alquilo superior, además de sales de ésteres monocarboxílicos del ácido 4-sulfoftálico con alcoholes grasos superiores, aparte de sales de sulfonatos de alcoholes grasos, ácidos alkilarilsulfónicos o

25.

productos de condensación de ácidos grasos superiores con ácidos alifáticos oxí- o amino-sulfónicos. También pueden utilizarse detergentes exentos de iones, por ejemplo los éteres poliglicólicos que se derivan del óxido de etileno y

30.

de alcoholes grasos superiores, fenoles alquílicos o aminas grasas.

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso, en tanto no se indique otra cosa; las temperaturas están registradas en grados Celsius.

267848



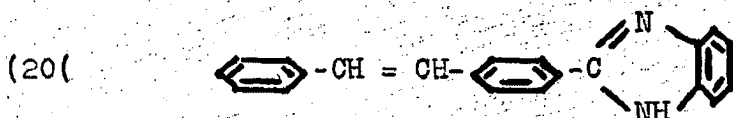
EJEMPLO 1.

50 partes de tejido de fibra de poliacrilonitrilo se tratan durante 30 minutos y a temperatura de 85 a 95° en un baño compuesto de:

1500 partes de agua,

2 partes de ácido fórmico al 85%,

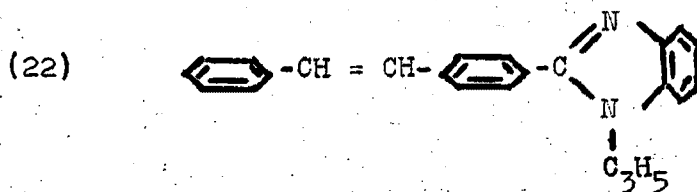
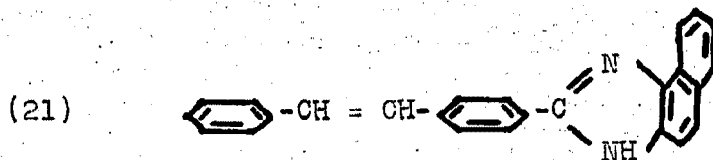
0,01 parte del compuesto imidazólico de la fórmula



5. y luego se enjuagan y secan. El material así tratado es más blando que el que se trata sin la adición del compuesto imidazólico.

Se obtienen efectos semejantes si, en lugar del compuesto imidazólico de la fórmula (20), se emplea uno de los dos compuestos imidazólicos siguientes:

10.





267848

También se obtienen efectos aclaradores ópticos empleando hilo artificial a base de fibras termoestables de cloruro de polivinilo.

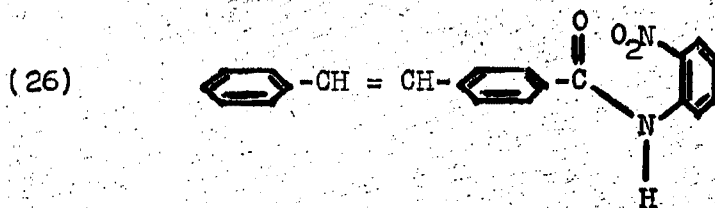
Los compuestos imidazólicos utilizados en este ejemplo pueden prepararse de la manera siguiente:

5.

Compuesto imidazólico de la fórmula (20)

6,05 partes de cloruro del ácido estilben-4-carboxílico se agitan a 140°, durante 2 horas, con 3,4 partes de o-nitroanilina. Se añaden 50 partes de dimetilformamida, se enfría hasta temperatura ambiente y se precipita el compuesto de la fórmula

10.



con 100 partes de agua. Se filtra por succión y se lava finalmente con 50 partes de agua, con lo que se obtienen 8,5 partes aproximadamente de cristales amarillos que funden a temperatura de 167 a 168°.

15.

4 partes del compuesto anterior, de la fórmula (26), se disuelven en 150 partes de éter monometílico de etilenglicol y se tratan a 80° con 11 partes de bicloruro de estaño disuelto en 20 partes de ácido clorhídrico al 36%. Se prosigue la agitación durante 3 horas, a 110°, y luego se trata la solución con 400 partes de solución al 10% de hidróxido sódico, con lo que se precipita el

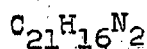
20.



compuesto de la fórmula (20) en forma de cristales ligeramente amarillos.

Rendimiento: 3,3 partes aproximadamente.

5. Un producto de análisis, recristalizado por cuatro veces en alcohol/agua, funde a temperatura de 267,5 a 128,5° y presenta los siguientes datos analíticos:

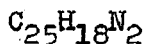


Calculado: C 85,11 H 5,44 N 9,34

Hallado: C 84,81 H 5,41 N 9,38.

Compuesto imidazólico de la fórmula (21)

10. Se agita durante 1 hora, a temperatura de 100 a 110° y bajo corriente de nitrógeno, 15,8 partes de 1,2-diamino-naftalina, 22,4 partes de ácido estilben-4-carboxílico, 80 partes de glicerina y 0,5 partes de ácido bórico. Luego se remonta la temperatura hasta 200-210° en el curso de una hora y se mantiene dicha temperatura durante 5 horas más. Se enfría hasta 100° y se trata la mezcla con 200 partes de agua, con lo que precipita el producto de la fórmula (21) en forma de cristales amarillos. Después de recristalización por cuatro veces en alcohol/agua, el producto funde a 220° y presenta los siguientes datos analíticos:





267848

Calculado: C 86,67 H 5,24 N 8,09;

Hallado: C 86,56 H 5,08 N 8,03.

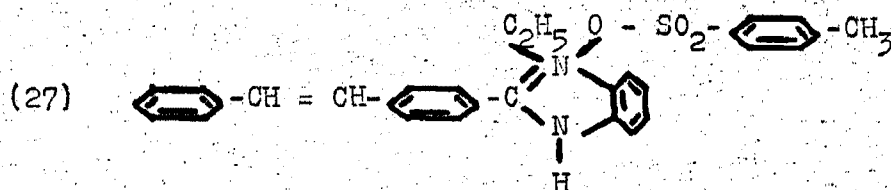
Compuesto imidazólico de la fórmula (22)

5. 15 partes de estilbenilbencimidazol de la fórmula (20) se disuelven en 150 partes de alcohol absoluto que contiene 1 parte de hidróxido sódico y se tratan durante 1/2 hora a 75° con 10 partes de bromuro de alilo. Se prosigue la agitación durante una hora y luego se trata la solución con 500 partes de agua, con lo que se precipita el producto de la fórmula (22) en forma de agujas amarillentas.

Rendimiento: unas 17 partes. Punto de fusión: >330°

10. Si se substituye el bromuro de alilo por la cantidad correspondiente de cloruro de bencilo, etilenclorhidrina, glicerinclorhidrina o sulfato de dimetilo, se obtienen los correspondientes bencimidazoles substituidos en el nitrógeno, que también tienen acción aclaradora sobre las fibras de poliacrilonitrilo.

15. Igualmente se obtiene un efecto aclarador sobre las fibras de poliacrilonitrilo si en este ejemplo, en lugar del compuesto imidazólico de la fórmula (20), se emplea el compuesto de la fórmula



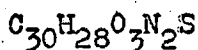


# 267848

que puede prepararse de la manera siguiente:

5. Se agita a 150° durante 1 hora 15 partes del compuesto imidazólico de la fórmula (20), 22 partes de éster etílico del ácido p-toluensulfónico y 50 partes de etilenglicol. Después se enfría hasta temperatura ambiente (unos 18°), se trata con 80 partes de alcohol y se filtra por succión el producto de la fórmula (27).

Rendimiento: unas 25 partes. Punto de fusión: 273-274°



Calculado: C 72,53 H 5,68

Hallado: C 72,40 H 5,44

### EJEMPLO 2.

10. Con una relación de baño de 1:30, se lavan a 50° durante 1/2 hora algodón, seda de acetato de fibras de poliamida con 5 partes por litro de un jabón que contiene 0,1% del compuesto imidazólico de la fórmula (21). Luego se enjuaga y se seca. Los materiales así tratados son más blancos que los que se han tratado sin adición del compuesto imidazólico.

15.

### EJEMPLO 3.

20. 100 partes de un tejido de fibras de poliéster a base de ácido tereftálico y etilenglicol, por ejemplo "Terylene", se tratan durante una hora a temperatura de 60 a 90° en un baño de la composición siguiente:



2678

- 3000 partes de agua,
- 6 partes de ácido fórmico al 85%,
- 0,7 partes del compuesto oxazólico de la fórmula (1) que se describe más abajo,

y luego se enjuaga y se seca.

El material así tratado tiene un contenido de blancura superior al material tratado en las mismas circunstancias, pero sin adición del compuesto oxazólico.

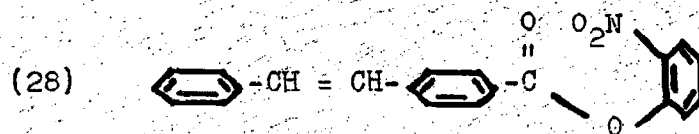
5.

El compuesto oxazólico de la fórmula (1) empleado en este ejemplo, puede obtenerse como sigue:

Se agita en corriente de nitrógeno, a temperatura de 110 a 120° y durante 5 horas, 6,5 partes de cloruro de ácido estilben-4-carboxílico y 3,5 partes de

10.

e-nitrofenol. Se añaden 50 partes de dimetilformamida, se enfría a temperatura ambiente y se precipita el compuesto de la fórmula



con 100 partes de agua. Se filtra por succión y se lava finalmente con 100 partes de agua. Se obtienen así unas 8 partes de producto amarillo, que funde a 230°.

15.

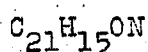
4 partes de este compuesto se disuelven en 100 partes de éter monometílico de etilenglicol y se tratan



5. a 80° con 15 partes de bicloruro de estaño que está disuelto en 26 partes de ácido clorhídrico al 36%. Se prosigue la agitación durante 3 horas, a 110°, y luego se trata la solución con 400 partes de solución de hidróxido sódico al 10%, con lo que precipita el compuesto de la fórmula (1) en forma de cristales amarilloclaros.

Rendimiento: unas 3,5 partes.

Un producto de análisis recristalizado por dos veces en alcohol funde a temperatura de 195,6 a 197,2° y presenta los datos analíticos siguientes:

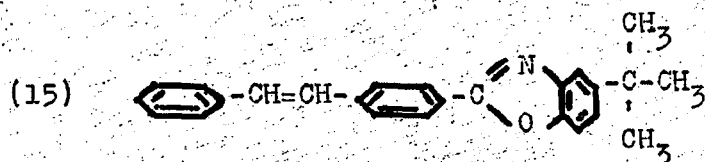


Calculado: C 84,82 H 5,09 N 4,71;

Hallado: C 84,60 H 5,03 N 4,68.

10. EJEMPLO 4.

100 partes de polietileno se laminan en una calandria caliente para formar una lámina homogénea. A esta lámina se incorporan 0,08 partes del compuesto azólico de la fórmula



15. y 0,5 partes de dióxido de titanio, La lámina desprendida de la calandria se prensa luego entre placas de acero calentadas a temperatura de 130 a 135°, para obtener una



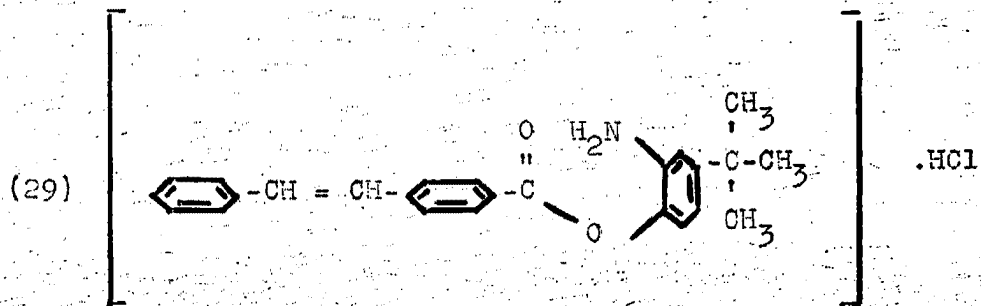
267848

superficie lisa por ambos lados.

La lámina opaca de polietileno así obtenida posee un contenido de blancura notablemente mayor que una lámina que no contenga el compuesto azólico.

5. El compuesto azólico de la fórmula (15) puede prepararse de la manera siguiente:

10. 3,3 partes de 1-oxi-2-amino-4-butilterciario-benceno se agitan durante una hora y a temperatura de 100° con 4,9 partes de cloruro de ácido estilben-4-carboxílico en 50 partes de xileno. Se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra por succión la substancia amarilla precipitada y se lava finalmente con 50 partes de benceno. Se obtienen así unas 7,5 partes del compuesto de la fórmula



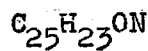
15. que funde a temperatura de 182 a 183°. 5 partes de este compuesto se disuelven en 10 partes de éter monometílico de etilenglicol, se trata con 30 partes de ácido clorhídrico al 36% que contiene 2 partes de dicloruro de estaño y se agita durante 3 horas a 110°. Después del enfriamiento se trata, tal como se ha descrito en el ejemplo 1, con solución de hidróxido sódico y se filtra por succión

20.



el producto precipitado. Se obtiene aproximadamente 4,5 partes del compuesto de la fórmula (15), que funde a temperatura de 70 a 71°. Un producto de análisis recristalizado por cuatro veces en mezcla de alcohol y agua funde a temperatura de 74,6 a 75,2° y presenta los datos analíticos siguientes:

5.



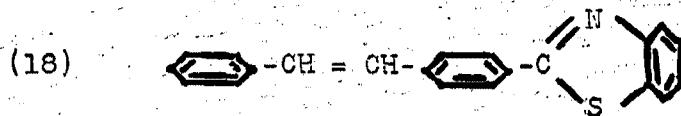
Calculado: C 84,95      H 6,56      N 3,96;

Hallado:    C 84,68      H 6,42      N 4,14.

E J E M P L O 5.

Se lamina en una calandria, a temperatura de 150 a 155°, para formar una lámina, una pasta compuesta de 100 partes de cloruro de polivinilo, 3 partes de estabilizador, 2 partes de dióxido de titanio, 59 volúmenes de ftalato de dioctilo y 0,08 partes del compuesto azólico de la fórmula (15) o del compuesto azólico de la fórmula

10.



La lámina opaca de cloruro de polivinilo así obtenida posee un contenido de blancura notablemente superior al de una lámina que no contenga el compuesto azólico.

15.



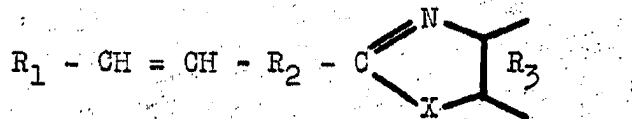
NOTA

267848

5. Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades de las patentes suizas Nº 6329/60 del 2 de Junio de 1.960 y Nº 4680/61 del 21 de abril de 1.961, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Método para la obtención de agentes aclaradores ópticos, caracterizado por el empleo de compuestos azólicos de la fórmula

10.



en la que

15.

$R_1$  y  $R_2$  significan sendos radicales bencénicos,  
 $R_3$  significa un radical bencénico o naftalínico condensado con el anillo azólico de la manera indicada por las rayas de valencia, y

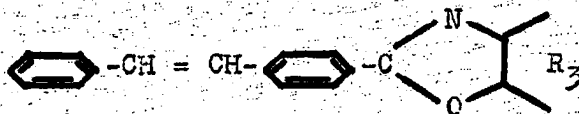
20.

$X$  significa el complemento del anillo azólico, como agentes aclaradores ópticos.

2. Método en el que los compuestos azólicos de la composición indicada en la reivindicación 1, se emplean como aclaradores ópticos para fibras sintéticas.

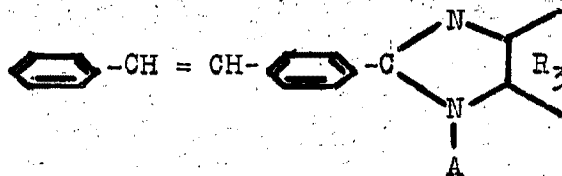
25.

3. Método en el que los compuestos azólicos según las reivindicaciones 1 o 2, que corresponden a la fórmula



5. en la que  $\text{R}_3$  significa un anillo bencénico condensado con el anillo azólico en la forma indicada por las rayas de valencia, se emplean como aclaradores ópticos para fibras de poliéster.

10. 4. Método en el que los compuestos azólicos según las reivindicaciones 1 o 2, que corresponden a la fórmula



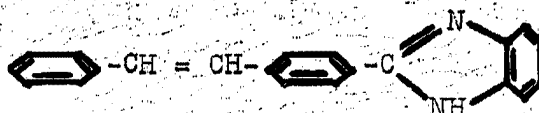
15. en la que

$\text{R}_3$  significa un radical bencénico o naftalínico condensado con el anillo azólico en la forma indicada por las rayas de valencia y

20. A significa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo, alqueno u oxialquilo de peso molecular bajo o un radical bencilo,

se emplean como aclaradores ópticos para las fibras de poli-acrilonitrilo.

25. 5. Método en conformidad con la reivindicación 4, en el que como aclaradores ópticos para las fibras de poli-acrilonitrilo, se emplea el compuesto de la fórmula



30.



20:343.

6. Método para la obtención de agentes aclaradores ópticos.

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

5.

Madrid, a 31 de mayo de 1.961.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

J. IME ISERN MIRALLES  
P.P.

R/mr/pp.  
tr:sb.