

273833



273833

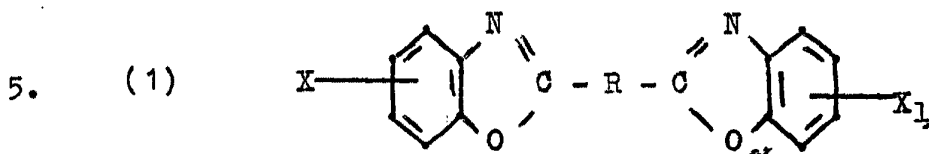
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA ACLARACIÓN ÓPTICA DE MATERIALES A
BASE DE POLIOLEFINAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ
ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que los compuestos de 2,5-di-
-benzoxazolil-(2')-tiofeno de la fórmula.



en que

R representa un radical tiofeno ligado en posición
2 y 5 a los anillos oxazólicos y

10.



273833

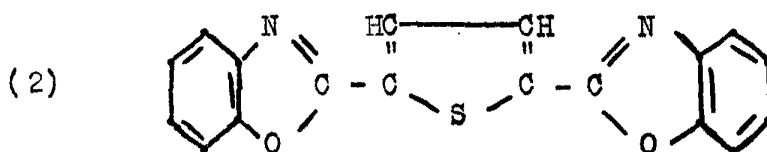
18

X y X₁ son iguales o distintos y significan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

5. sirven de manera ventajosa para la aclaración óptica de materiales a base de poliolefinas, en particular del polietileno o el polipropileno.

Entre los compuestos 2,5-di-benzoxazolil-(2')-7-tiofénico de la fórmula (1) utilizables según este invento, cabe mencionar a título de ejemplo los siguientes:

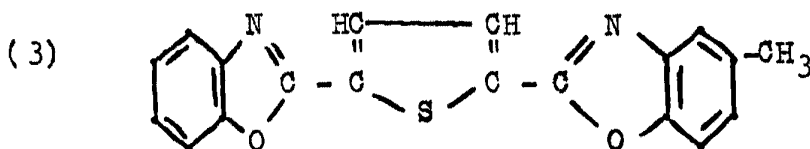
10.



15.

2,5-di-benzoxazolil-(2')-7-tiofeno

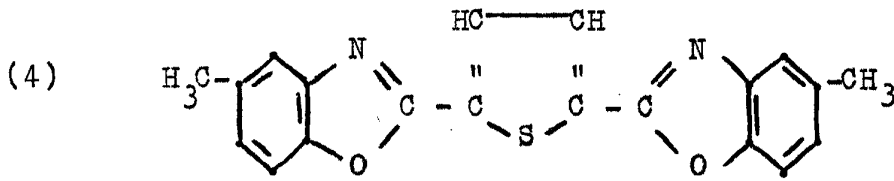
20.



25.

2-benzoxazolil-(2')-7-5-5'-metil-benzoxazolil-
-(2')-7-tiofeno

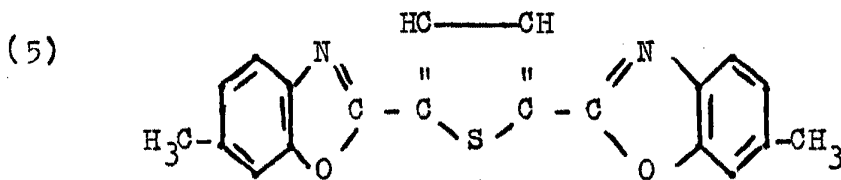
273833



5.

2,5-di- \int 5'-metil-benzoxazolil-(2') \int -tiofeno

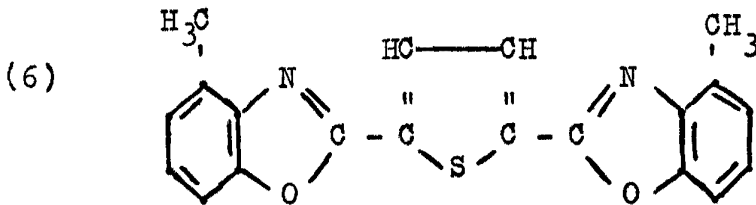
10.



15.

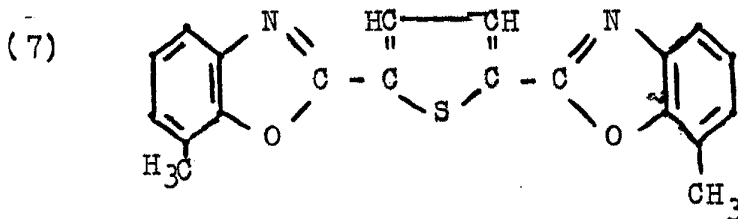
2,5-di- \int 6'-metil-benzoxazolil-(2') \int -tiofeno

20.



2,5-di- \int 4'-metil-benzoxazolil-(2') \int -tiofeno

25.

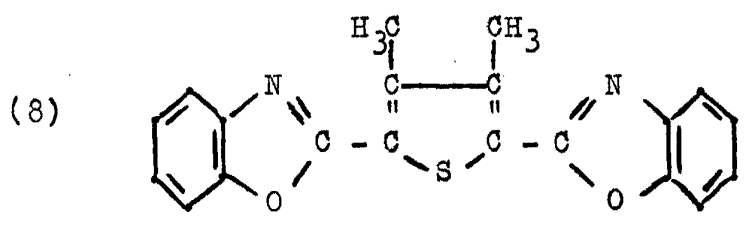


2,5-di- \int 7'-metil-benzoxazolil-(2') \int -tiofeno

30.

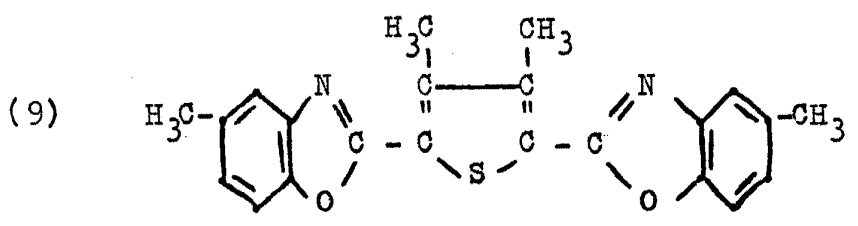


273833



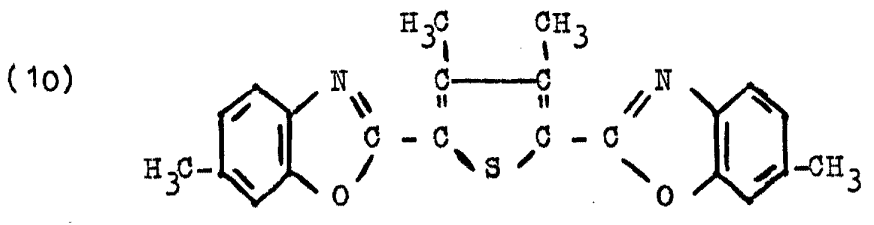
3,4-dimetil-2,5-di- \int benzoxazolil-(2') \int -tiofeno

5.



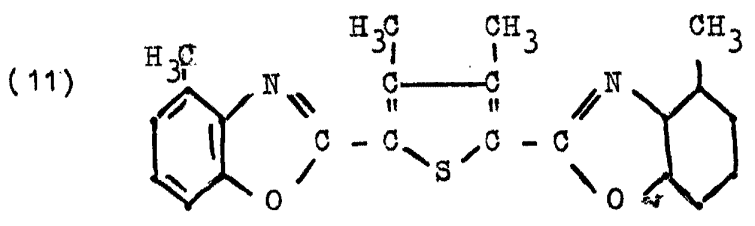
3,4-dimetil-2,5-di- \int 5'-metil-benzoxazolil-(2') \int -tiofeno

10.



3,4-dimetil-2,5-di- \int 6'-metil-benzoxazolil-(2') \int -tiofeno

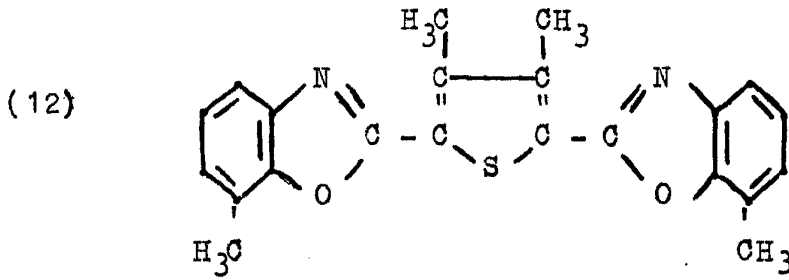
20.



3,4-dimetil-2,5-di- \int 4'-metil-benzoxazolil-(2') \int -tiofeno

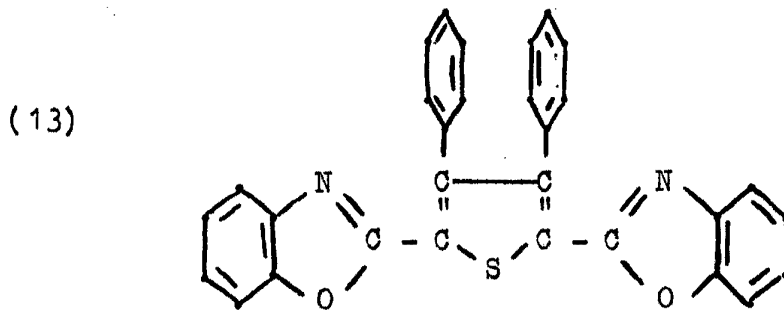
25.

273833



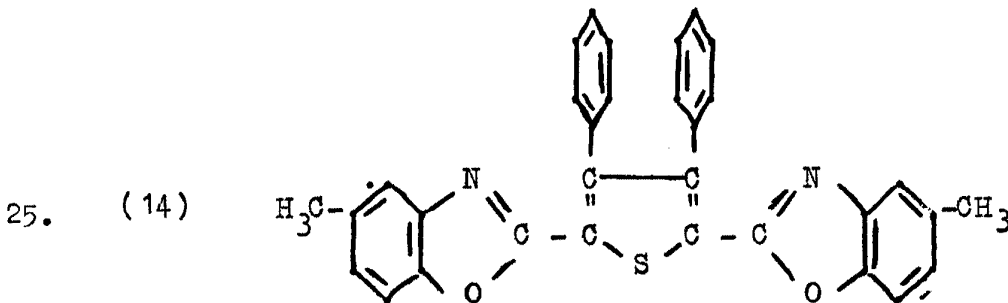
3,4-dimetil-2,5-di- $\overline{7}$ '-metil-benzoxazolil-
-(2') $\overline{7}$ -tiofeno

10.



3,4-difenil-2,5-di- $\overline{7}$ '-benzoxazolil-(2') $\overline{7}$ -tiofeno

20.

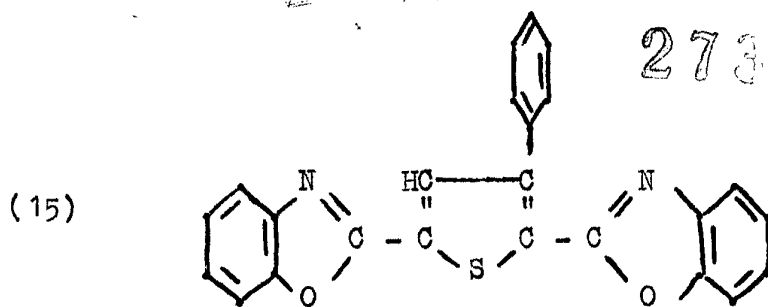


3,4-difenil-2,5-di- $\overline{5}$ '-metil-benzoxazolil-
-(2') $\overline{7}$ -tiofeno.

30.



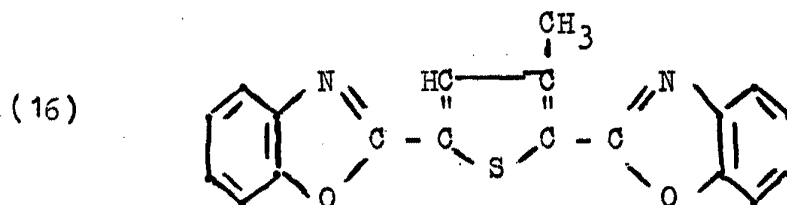
273 833



51=

3-fenil-2,5-di-benzoxazolil-(2')-tiofeno

10.

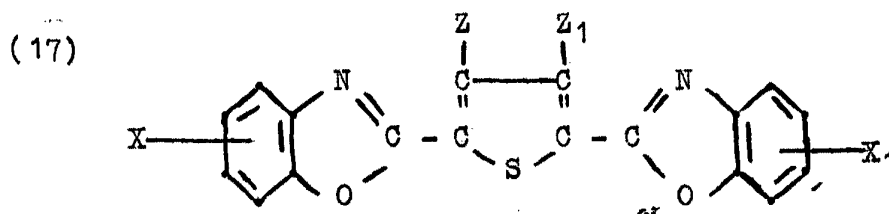


15.

3-metil-2,5-di-benzoxazolil-(2')-tiofeno.

Estos compuestos 2,5-di-benzoxazolil-(2')-tiofénicos corresponden a la fórmula.

20.





273833

en que

X y X₁ son iguales o diferentes y significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y

5. Z y Z₁ son iguales o diferentes y significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metilo o fenilo.

10. El 2,5-di- $\sqrt{\text{benzoxazolil-(2')}}_7$ -tiofeno de la fórmula (2) y el 2,5-di- $\sqrt{5'}$ -metil-benzoxazolil-(2') $\sqrt{7}$ -tiofeno de la fórmula (4) son conocidos.

15. Los derivados tiofenicos de la fórmula (1) utilizables según este invento pueden obtenerse por métodos ya de sí conocidos, haciendo reaccionar o-oxiaminobencenos, que eventualmente pueden llevar además en el núcleo bencénico un grupo metilo como ulterior substituyente, a temperaturas elevadas y de preferencia en presencia de catalizadores, con ácidos dicarboxílicos de la fórmula

20.



25. en que R significa un radical tiofeno ligado en posición 2 y 5 a los grupos carboxilo,

o bien con derivados funcionales de estos ácidos dicarboxílicos.

273833



5. Se puede llegar a compuestos tiofénicos asimétricos de la fórmula (1), en los que ambos radicales benzoxazolílicos son diferentes, haciendo reaccionar por ejemplo 1 mol de cada uno de 2 o-oxiaminobencenos distintos con 1 mol de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, en presencia de catalizadores y a temperaturas elevadas y aislando de la mezcla reaccional obtenida el compuesto asimétrico.

10. Siempre que se trate de aclarar ópticamente según este invento fibras a base de poliolefinas, en particular de polietileno o polipropileno, que pueden presentarse como fibras de hebra o fibras continuas, en estado no trabajado, en forma de madejas o de tejidos, ello se efectúa con ventaja en medio acuoso en el que estén suspendidos los compuestos en cuestión. Eventualmente pueden añadirse en el tratamiento agentes dispersantes, como por ejemplo jabones, éteres poliglicólicos de alcoholes grasos, aminas grasas o alquilfenoles, lejía residual sulfúrica de celulosa o productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos, eventualmente alquilados, con formaldehído. Sumamente conveniente resulta operar en baño neutro, débilmente alcalino o ácido.

15. También es ventajoso que el tratamiento se efectúe a temperaturas elevadas, de alrededor de 50 a 100°, por ejemplo a la temperatura de ebullición del baño o a su proximidad, (unos 90°C). Para el acabado conforme a este invento entran también en consideración soluciones en disolventes orgánicos.

20. Los compuestos 2,5-di-(benzoxazolil-(2'))-7-tiofénicos de la fórmula (1) utilizables según este invento, pueden además añadirse o incorporarse a los materiales a base de poliolefinas antes del moldeo de estos o durante su moldeo. Así, en la preparación de películas, láminas, cintas o cuerpos moldeados se los puede agregar a la masa de prensa o bien

25. 30.



273833

disolver o distribuir finamente en la masa para hilar antes de la hilatura. Asimismo, los derivados tiofénicos de la fórmula (1) pueden añadirse a la masa de polimerización antes de la polimerización de los monómeros o durante ella.

5. La cantidad de los compuestos 2,5-di-benzoxazolil-(2')-7-tiofénicos de la fórmula (1) utilizables según este invento, en proporción al material que se ha de aclarar ópticamente, puede variar dentro de amplios límites. Con cantidades muy pequeñas, en ciertos casos de 0,01% por ejemplo, se puede lograr ya un efecto manifiesto y persistente. Pero también cabe emplear cantidades hasta 1% aproximadamente.
- 10.

En la receta de preparación A y en los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

10.

A

- Una mezcla de 86 partes de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, 148 partes de 1-hidroxí-2-amino-3-metilbenceno y 0,5 partes de ácido bórico se calienta a 230°C en baño de aceite y bajo atmósfera de nitrógeno durante 1 1/2 horas, con lo que se desprende agua y se origina una masa de fusión límpida.
- 20.

- Se disuelve la masa fundida en 300 volúmenes de dimetilformamida hirviente y se precipita el producto por instilación de alcohol.
- 25.

Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se succiona el precipitado que se ha depositado, se le lava con un poco de alcohol y se le seca.

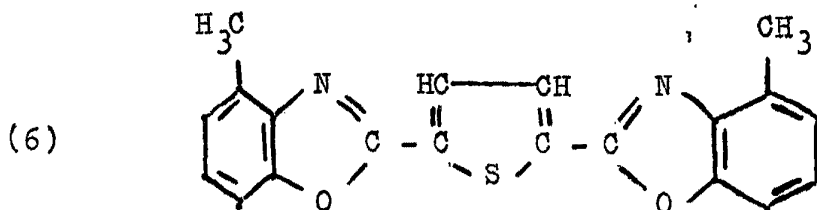
273833

18



Se obtienen unas 166 partes de un polvo rojizo de la formula

5.



10.

que funde a 238-239°C.

Después de recristalización repetida en clorobenceno/etanol con ayuda de carbón activo, se obtienen agujetas afieltradas, de color amarillo verdoso pálido y con punto de fusión en 240-240,5°C.

15.

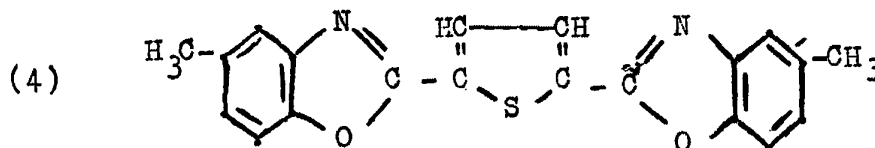
Análisis: $C_{20}H_{14}N_2O_2S$

20.

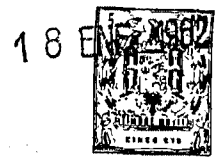
Calculado:	C 69,34	H 4,07	N 8,09
Hallado:	C 69,10	H 4,21	N 8,09

De manera semejante pueden prepararse los compuestos de tiofeno que se mencionan a continuación:

25.



30.



273833

Agujetas amarilloclaras en etanol/agua.

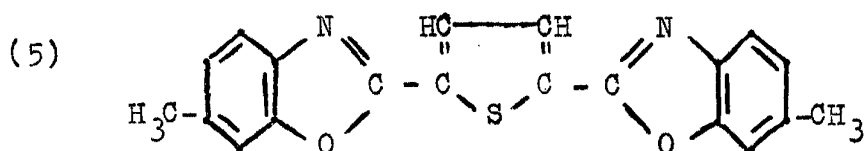
Punto de fusión: 215 a 215,8°C

5. Análisis: $C_{20}H_{14}O_2N_2S$

Calculado: C 69,34 H 4,07 N 8,09

Hallado : C 69,55 H 4,11 N 8,04

10.



15.

Polvo claro, cristalino, de color amarillo verdoso, en clorobenceno/etanol.

20.

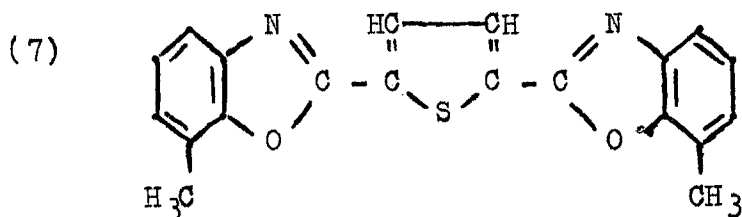
Punto de fusión: 205 a 205,5°C.

Análisis: $C_{20}H_{14}O_2N_2S$

Calculado: C 69,34 H 4,07 N 8,09

Hallado: C 69,56 H 4,06 N 8,03.

25.



30.



273.3.3

Polvo claro, cristalino, de color amarillo verdoso,
en clorobenceno/etanol.

Punto de fusion: 213 a 213,5°C

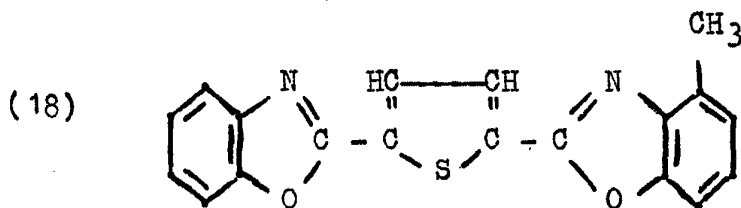
5.

Análisis: $C_{20}H_{14}O_2N_2S$

Calculado: C 69,34 H 4,07 N 8,09

Hallado: C 69,50 H 4,05 N 8,21

10.



15.

Agujetas finas, brillantes, de color amarillo claro,
en percloroetileno.

20.

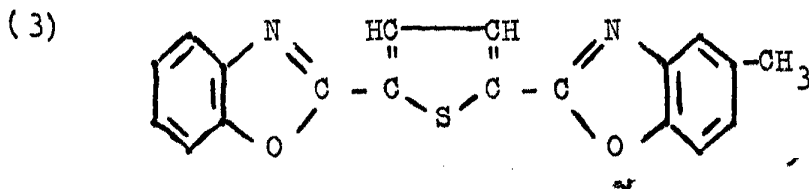
Punto de fusión: 211 a 212°C

Análisis: $C_{19}H_{12}O_2N_2S$

Calculado: C 68,66 H 3,64 N 8,43

Hallado: C 68,72 H 3,67 N 8,46

25.





27383

18

Polvo finamente cristalino, de color amarillo claro, en percloroetileno.

Punto de fusión: 186 a 188,5°C

5.

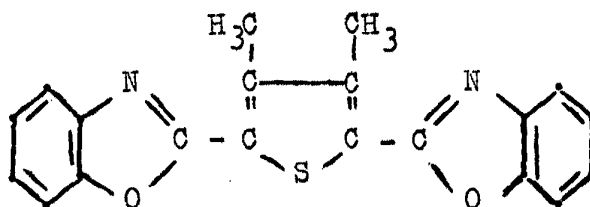
Análisis: $C_{19}H_{12}O_2N_2S$

Calculado: C 68,66 H 3,64 S 9,65

Hallado: C 68,60 H 3,62 S 9,38

10.

(8)



15.

Agujetas de color amarillo claro en dimetilformamida/etanol.

Punto de fusión: 261°C.

20.

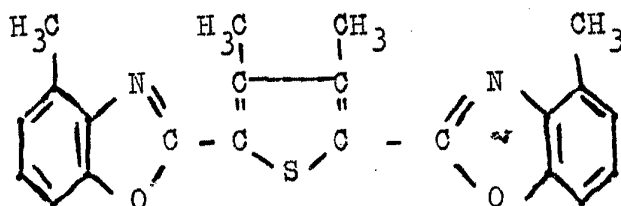
Análisis: $C_{20}H_{14}O_2N_2S$

Calculado: C 69,34 H 4,07 N 8,09

Hallado: C 69,43 H 4,11 N 8,15

25.

(11)



30.

273833 8 ENE



Agujetas de color amarillo verdoso, en dioxano.

Punto de fusión: 271,5 a 272°C

Análisis: $C_{22}H_{18}O_2N_2S$

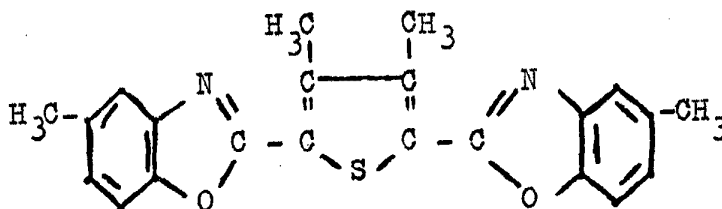
5.

Calculado: C 70,56 H 4,85 N 7,48

Hallado: C 70,66 H 4,88 N 7,55

10.

(9)



Agujetas amarillo claras, en clorobenceno.

Punto de fusión: 253,5 a 254°C

15.

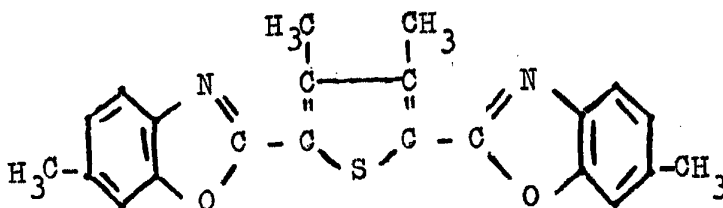
Análisis: $C_{22}H_{18}O_2N_2S$

Calculada: C 70,56 H 4,85 N 7,48

Hallado: C 70,39 H 4,92 N 7,42.

20.

(10)



25.

Agujetas amarillo verdosas, en clorobenceno/etanol.

Punto de fusión: 267 a 268°C



Análisis: $C_{22}H_{18}O_2N_2S$

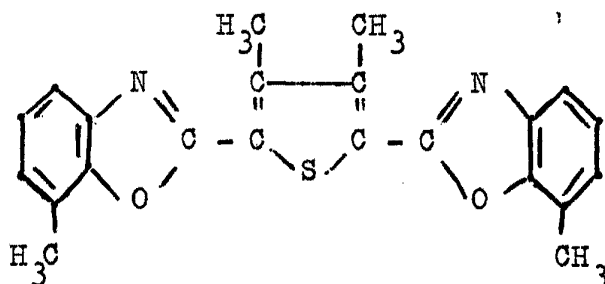
273833

Calculado: C 70,56 H 4,85 N 7,48

Hallado: C 70,77 H 4,70 N 7,21

5.

(12)



10.

Polvo cristalino amarillento, en clorobenceno/etanol

Punto de fusión: 291 a 292°C

15.

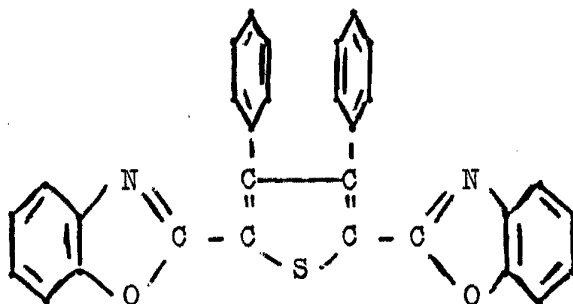
Análisis: $C_{22}H_{18}O_2N_2S$

Calculado: C 70,56 H 4,85 N 7,48

Hallado: C 70,44 H 4,87 N 7,50

20.

(13)



25.

Agujetas amarillas, en dioxano/etanol.

Punto de fusión: 246,5 a 247°C.

30.



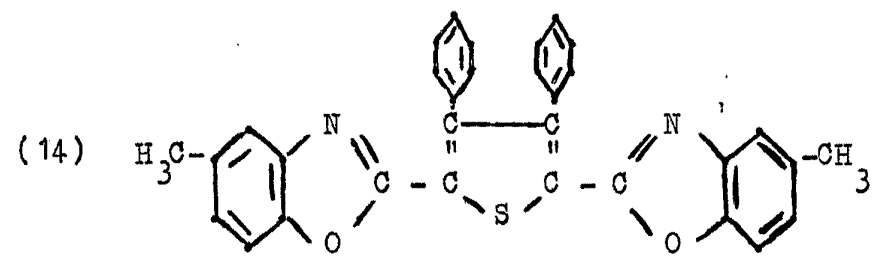
213833

Análisis: $C_{30}H_{18}O_2N_2S$

Calculado: C 76,58 H 3,86 N 5,95

Hallado: C 76,46 H 3,62 N 5,75

5.



10.

Agujetas amarillas, en dioxano/etanol.

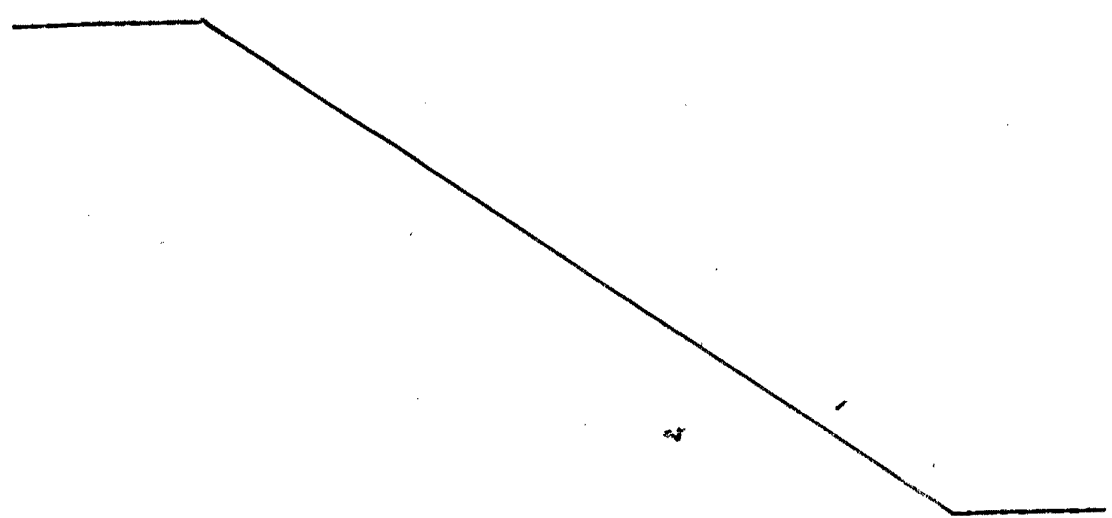
Punto de fusión: 248°C.

Análisis: $C_{32}H_{22}O_2N_2S$

15.

Calculado: C 77,07 H 4,45 N 5,62

Hallado: C 77,25 H 4,21 N 5,40.





273833

EJEMPLO 1.

5. Con una proporción de líquido de 1:40, fibras de polipropileno o fibras de polietileno se tratan durante 60 minutos y a temperatura de 60 a 100°C, con 0,02 a 0,4% de 2,5-di- $\sqrt{\text{benzoxazolil}}-(2')\text{-}\sqrt{\text{tiofeno}}$ de la fórmula (2), en un baño que contiene por litro 5 g de un producto de adición de unos 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol octadecílico y 0,5 g de fosfato trisódico. Luego se enjuaga el material y se le seca. Las fibras poliolefínicas así obtenidas
10. poseen una blancura notablemente mayor que las fibras no tratadas.

Si en lugar de 0,5 g de fosfato trisódico se emplea 1 g de ácido fórmico al 85%, se obtiene un efecto semejante.

EJEMPLO 2.

15. 100 partes de polietileno (Alkathene WNG 14) se laminan en una calandria caliente para formar una lámina homogénea. A esta lámina se incorporan 0,02 partes de 2,5-di- $\sqrt{\text{benzoxazolil}}-(2')\text{-}\sqrt{\text{tiofeno}}$ de la fórmula (2) y 0,5 partes de dióxido de titanio. La lámina desprendida de la calandria se prensa luego entre
20. planchas de acero calentadas a 130-135°C, a fin de obtener una superficie lisa en ambos lados.

La lámina de polietileno opaco que así se obtiene posee una blancura notablemente mayor que una lámina que no contenga el derivado de tiofeno.

25.

EJEMPLO 3.

30. Con una proporción de líquido de 1:40, fibras de polipropileno o fibras de polietileno se tratan durante unos 60 minutos y a temperatura de 50 a 100°C con 0,05% de 2,5-di- $\sqrt{5'}$ -metil-benzoxazolil-(2') $\sqrt{\text{tiofeno}}$ de la fórmula (4)

273833

18 E



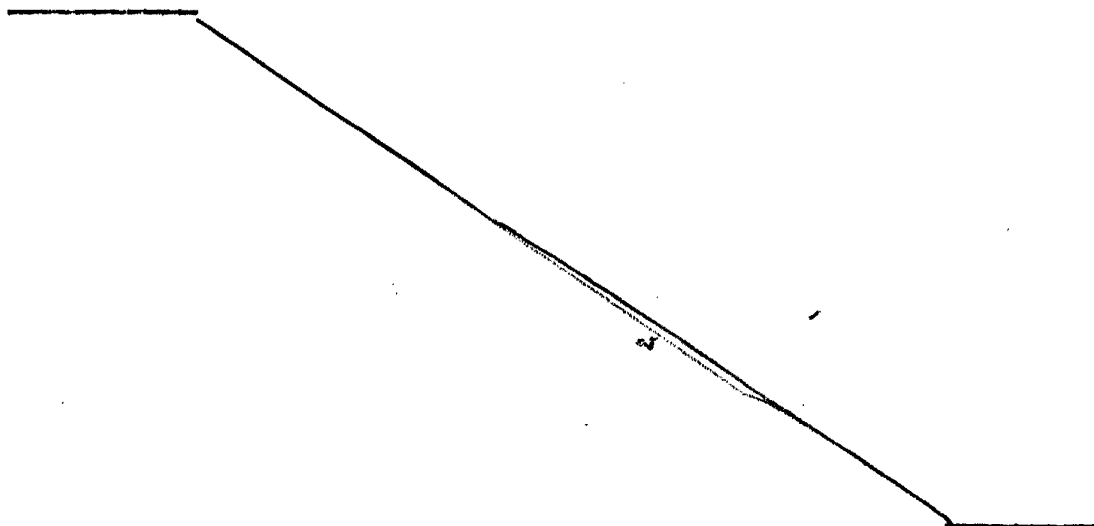
- o 0,05% de 3,4-dimetil-2,5-di- $\sqrt{5}$ '-metil-benzoxazolil-(2') $\sqrt{7}$ -tiofeno de la fórmula (9), en un baño que contiene por litro 2 g de un producto de adición de unos 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol octadecílico. Luego se enjuaga el material y se le seca.
- 5.

Las fibras poliolefínicas así obtenidas poseen una blancura notablemente mayor que las fibras no tratadas.

EJEMPLO 4.

10. 100 partes de polietileno se laminan en una calandria calentada a 130°C para formar una lámina homogénea. A esta lámina se incorporan despacio 0,02 partes de 2,5-di- $\sqrt{5}$ '-metil-benzoxazolil-(2') $\sqrt{7}$ -tiofeno de la fórmula (4) o bien 3,4-dimetil-2,5-di- $\sqrt{5}$ '-metil-benzoxazolil-(2') $\sqrt{7}$ -tiofeno de la fórmula (9) o bien 3,4-difenil-2,5- $\sqrt{6}$ -benzoxazolil-(2') $\sqrt{7}$ -tiofeno de la fórmula (13). Cuando el aclarador óptico se ha distribuido uniformemente, se retira la lamina de la calandria y se la prensa en placas en una prensa caliente a temperatura de 130 a 135°C.
- 15.

- En cada uno de los tres casos se obtienen efectos aclaradores intensos de viso neutro.
- 20.





N O T A

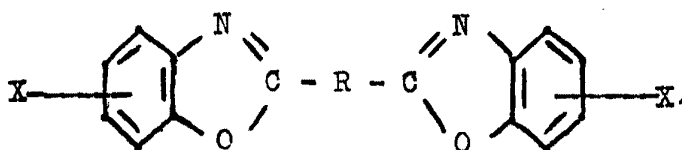
273833

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 639/61 del 19 de enero de 1961 y 12203/61 del 20 de Octubre de 1961, existiendo en ambas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la aclaración óptica de materiales a base de poliolefinas, caracterizado por el hecho de que antes de la polimerización de la olefina o durante ella, se incorporan a la masa de polimerización compuestos de 2,5-di-benzoxazolil-(2')-tiofeno de la fórmula

10.



15.

en que

20.

R representa un radical tiofenico ligado en posición 2 y 5 a los anillos oxazólicos y

X y X₁ son iguales o diferentes y significan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

25.

o bien se fijan tales compuestos de 2,5-di-benzoxazolil-(2')-tiofeno a materiales, en particular fibras, a base de poliolefinas.

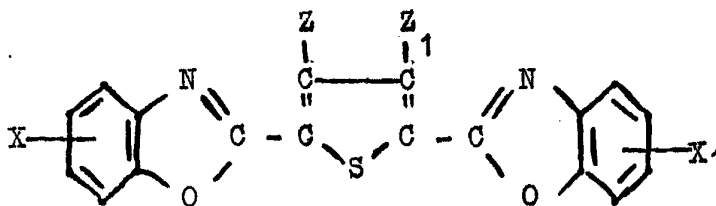


181

273833

2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplean los compuestos de 2,5-di- $\sqrt{\text{benzoxazolil-(2')}}_7$ -tiofeno que corresponden a la fórmula:

5^a



10.

en que

15.

X y X₁ son iguales o diferentes y significan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y

Z y Z₁ son iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 10 átomos de carbono.

20.

3. Procedimiento para la aclaración óptica de materiales a base de poliolefinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 20 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25.

Madrid, a 18 de enero de 1962

CIBA SOCIETE ANONYME

p.a.

JAIMÉ ISEÑ MIRALLES

P.P.