

273834



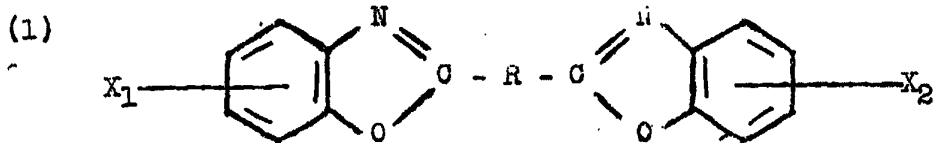
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA ACLARACION OPTICA DE MATERIALES ORGANICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere al empleo de nuevos derivados del tiofeno, que corresponden a la fórmula general



en que

R significa un radical tiofeno ligado en posición

- 2 - 273834 10



2 y 5 a los anillos oxazólicos,

X₁ significa un radical hidrocarburo no aromático con 22 átomos de carbono a lo sumo, y

X₂ significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un radical hidrocarburo no aromático con 22 átomos de carbono a lo sumo, mientras

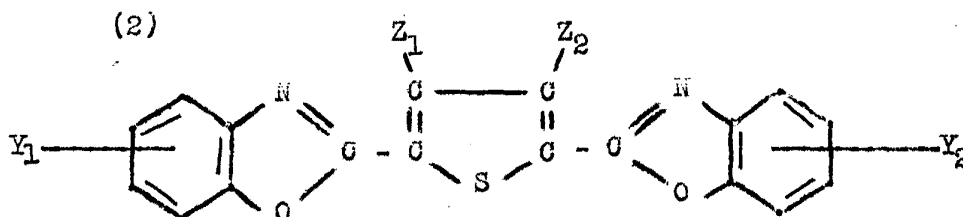
5.

X₁ y X₂ juntos contienen 4 átomos de carbono por lo menos,

como aclaradores ópticos.

10.

Entre los nuevos derivados de tiofeno de la composición expuesta, son sumamente importantes los que corresponden a la fórmula



en que

Y₁ significa un radical hidrocarburo no aromático saturado, con 12 átomos de carbono a lo sumo, e

15.

Y₂ significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un radical hidrocarburo no aromático saturado, con 12 átomos de carbono a lo sumo, mientras

Y₁ y Y₂ juntos contienen 4 átomos de carbono por lo menos, y

20.

Z₁ y Z₂ son iguales o diferentes y representan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metilo, etilo, butilo terciario, fenilo,

273834

102



tolilo, bencilo o ciclohexilo.

En concepto de radicales hidrocarburos no aromáticos saturados cabe mencionar los grupos alquilo de cadena recta o ramificados de la fórmula

(3)



5. en que

n representa un número entero por valor de 2 a 22, de preferencia 2 a 12,

y también los grupos cicloalquilo, como en particular el ciclohexilo.

10.

Se llega a los nuevos derivados del tiofeno que corresponden a la fórmula general (1) antes expresada si, a temperaturas elevadas y de preferencia en presencia de catalizadores, se hace reaccionar en la proporción molecular de 2:1 un o-oxi-aminobenceno, por lo menos, con un ácido

15.

dicarboxílico de la fórmula

(4)



en que

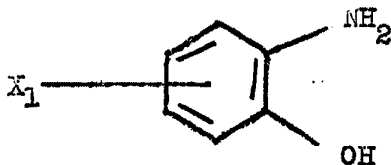
R significa un radical tiofeno ligado en posición 2 y 5 a los grupos carboxílicos,

o con un derivado funcional de este ácido dicarboxílico, en

20.

cuyo caso se emplean o-oxibencenas de las fórmulas

(5)



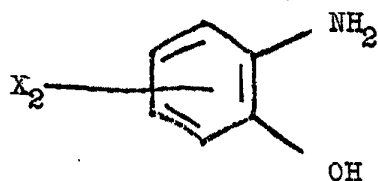
- 4 -

273834

18



(6)



en que

X_1 significa un radical hidrocarburo no aromático con 22 átomos de carbono a lo sumo y

X_2 significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un radical hidrocarburo no aromático con 22 átomos de carbono a lo sumo, mientras

5.

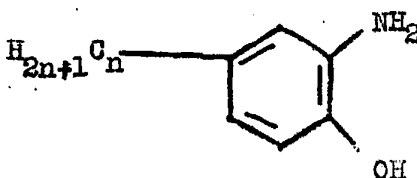
X_1 y X_2 juntos contienen 4 átomos de carbono por lo menos.

Materiales de partida muy apropiados son, por ejemplo,

10.

los o-oxiaminobencenos que como ulterior substituyente presentan un radical hidrocarburo no aromático saturado, con por lo menos 2 (por ejemplo 4, 6, 8 o 12) átomos de carbono. Cabe mencionar a título de ejemplo los 1-amino-2-hidroxi-5-alkuilbencenos que corresponden a la fórmula

(7)



15.

en que

n significa un número entero por valor de 2 a 22, de preferencia 2 a 12,

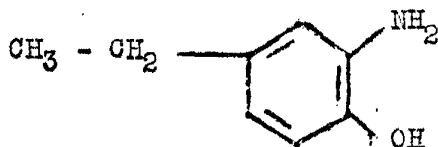


273834

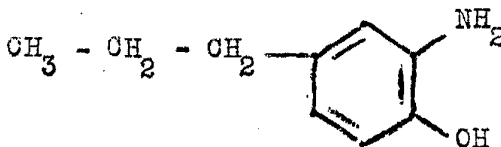
18 EN

y cuyo grupo alquilo puede ser de cadena recta o ramificado,
como por ejemplo los compuestos de las fórmulas siguientes:

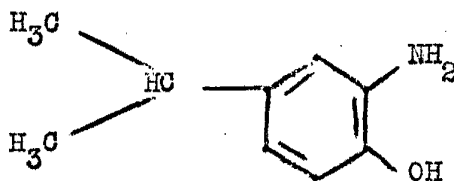
(8)



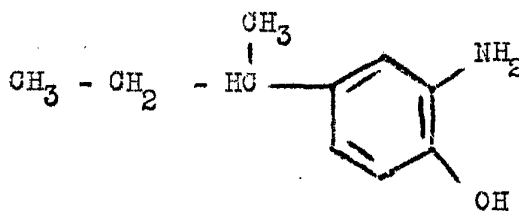
(9)



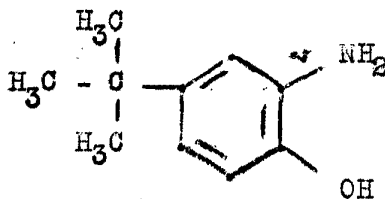
(10)



(11)



(12)



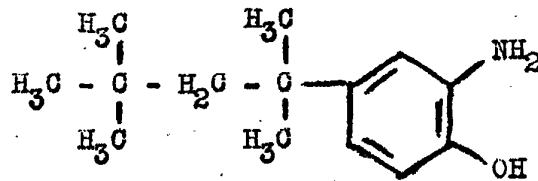
- 6 -

273834

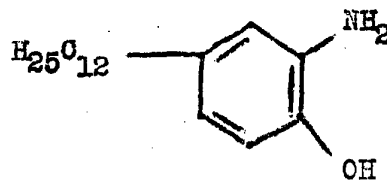
18



(13)



(14)



y además los 1-amino-2-hidroxi-cicloalquil-bencenos, como en particular el 1-amino-2-hidroxi-5-ciclohexil-benceno.

5. Como otro material de partida se emplean un ácido dicarboxílico de la fórmula (4), por ejemplo el ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, el ácido 3,4-dimetil-tiofen-2,5-dicarboxílico, el ácido 3,4-difenil-tiofen-2,5-dicarboxílico o el ácido monometil- o monofenil-tiofen-2,5-dicarboxílico, o bien un derivado funcional de dicho ácido dicarboxílico, por ejemplo un dinitrilo o un éster. Entre los ésteres entran particularmente en consideración los formados con alcoholes alifáticos de peso molecular bajo, por ejemplo el éster dimetílico o el éster dietílico.
- 10.

15. La reacción entre los respectivos componentes se efectúa por calentamiento a temperaturas elevadas, por ejemplo a 160-260° C, para mayor ventaja en un gas inerte, por ejemplo en una corriente de nitrógeno. La reacción se desarrolla de preferencia en presencia de un catalizador. Catalizadores apropiados son, por ejemplo, el ácido bórico,

273834

13 EN



- el cloruro de zinc, el ácido p-toluensulfónico y además los ácidos polifosfóricos, incluyendo el ácido pirofosfórico. Si se actúa con ácido bórico como catalizador, es ventajoso emplearlo en cantidad de 0,5 a 5 % aproximadamente con relación al peso total de la masa reaccional. También pueden emplearse conjuntamente disolventes orgánicos polares de punto de ebullición elevado, como por ejemplo la dimetilformamida, y compuestos oxi alifáticos, eventualmente etericificados, como por ejemplo el propilenglicol, el éter monoetilico de etilenglicol o el éter dietílico de dietilenglicol.

- Los nuevos derivados de tiofeno de la composición que se ha descrito al principio poseen en estado de disolución o de distribución fina una fluorescencia más o menos pronunciada. Se los puede emplear para la aclaración óptica de los más diversos materiales, en particular materiales orgánicos. Se logran buenos resultados, por ejemplo, en la aclaración de lacas de resina acrílica, lacas de resina alquídica, lacas de ésteres de celulosa, como por ejemplo las lacas de acetilcelulosa, o lacas de ésteres de nitrocelulosa. Sobre todo son aptos los nuevos derivados de tiofeno para la aclaración óptica de fibras sintéticas, por ejemplo a base de ésteres de celulosa como el propionato de celulosa o la acetilcelulosa (diacetato de celulosa o triacetato de celulosa; seda de acetato), poliamidas (por ejemplo, nylon) o a base de poliolefinas como el polietileno y el polipropileno, así como de películas, láminas, cintas o cuerpos moldeados hechos a base de estos materiales o de otros materiales como el poliestireno, el alcohol polivinílico o ésteres polivinílicos de ácidos orgánicos, como por ejemplo

-8-

273834

18



el acetato de polivinilo.

Siempre que se trate de aclarar ópticamente según este invento fibras sintéticas, que pueden presentarse como fibras de hebra o fibras continuas, en estado no elaborado,

5. en forma de madejas o de tejidos, ello se realiza con ventaja en medio acuoso en que estén suspendidos los compuestos en cuestión. Eventualmente pueden agregarse 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. Muy conveniente resulta trabajar en baño neutro, débilmente alcalino o ácido. También es ventajoso que el tratamiento acontezca a temperaturas elevadas, de 50 a 100° C aproximadamente, por ejemplo a la temperatura de ebullición del baño o cerca de ella (alrededor de 90° C). Para el acabado según este invento entran también en consideración las soluciones en disolventes orgánicos.
- 10.
- 15.
20. Los nuevos derivados de tiofeno utilizables según este invento pueden asimismo añadirse o incorporarse a los materiales antes de su moldeo o durante éste. Así, en la preparación de películas, láminas, cintas o cuerpos moldeados se los puede agregar a la masa de prensa o disolver o distribuir finamente en la masa para hilar antes de la hilatura. Los nuevos derivados de tiofeno pueden también añadirse a las mezclas reaccionales antes de la policondensación para formar, por ejemplo, poliamidas, o durante esa policondensación, o a las masas de polimerización antes de la polimerización de monómeros, como por ejemplo el acetato
- 25.
- 30.

273834

18 ENE



de vinilo, o durante esa polimerización.

La cantidad de los nuevos derivados de tiofeno utilizables según este invento, con relación al material que se ha de aclarar ópticamente, puede variar dentro de amplios

5. límites. Con cantidades muy pequeñas, en ciertos casos por ejemplo de 0,01 %, puede lograrse ya un efecto manifiesto y perdurable. Pero también pueden emplearse cantidades hasta el 2 % aproximadamente.

10. Los nuevos derivados de tiofeno, útiles como agentes aclaradores, pueden utilizarse asimismo de la manera siguiente:

- a) En mezcla con colorantes o pigmentos, o como aditivo a baños tintóreos, pastas para estampar, pasta de mordentar o pastas de reserva. Asimismo para tratamiento ulterior de tinturas, estampados o estampados mordentados.
15. b) En mezclas con blanqueadores químicos o como aditivo a los baños de blanqueo.
- c) En mezcla con agentes aprestantes, como el almidón o aprestos asequibles por vía sintética. Los productos de este invento pueden añadirse también, por ejemplo, a los líquidos utilizados para lograr un acabado inarrugable.
20. d) En combinación con detergentes. Los detergentes y el aclarador pueden añadirse por separado a los baños de lavado que se han de utilizar. También es ventajoso emplear detergentes que contengan mezclados los aclaradores. Como detergentes son apropiados, por ejemplo, los jabones, las sales de detergentes de sulfonato, como verbigracia de bencimidazoles sulfonados substi-
- 25.
- 30.

- 10 - 273834 10 ENG



5. tuídos en el segundo átomo de carbono por radicales de alquilo superior; sales de ésteres monocarboxílicos del ácido 4-sulfoftálico con alcoholes grasos superiores, sales de sulfonatos de alcoholes grasos, ácidos alquilarilsulfónicos o productos de condensación de ácidos grasos superiores con ácidos oxi- o aminosulfónicos alifáticos. También puede recurrirse a detergentes desionizados, como por ejemplo los éteres poliglicólicos que se derivan del óxido de etileno y alcoholes grasos superiores, alquifenoles o aminas grasas.
- 10.

- Si el procedimiento de este invento se combina con otros métodos de tratamiento o de acabado, el tratamiento combinado se efectúa ventajosamente con ayuda de preparados adecuados. Los preparados estables se caracterizan por el hecho de que contienen compuestos de la fórmula (1) indicada al principio, así como agentes dispersantes, detergentes, colorantes, pigmentos o agentes aprestantes.
- 15.

- Los compuestos de la fórmula (1) indicada al principio pueden además emplearse fijados a un material de soporte que se presente en distribución fina.
- 20.

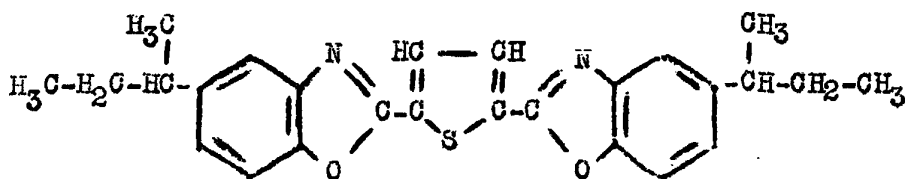
En las recetas de preparación A a F que siguen, así como en los Ejemplos, las partes significan en tanto no se exprese otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.



273834

A

- Una mezcla de 370 partes de 1-hidroxi-2-amino-4-(1'-metil-propil)-benceno, 172 partes de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y 6 partes de ácido bórico se calienta a 230° C durante 1 1/2 horas, en baño de aceite y con corriente de nitrógeno, con lo que se desprende agua y se origina una masa de fusión homogénea. Después de enfriar hasta menos de 100° C, se añaden 2000 volúmenes de alcohol etílico, con lo que se obtiene al calor una solución oscura. Esta solución se hace afluir, agitando, a 10000 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 4 %. El precipitado depositado se succiona, se lava con agua hasta neutralidad y se recubre con metanol. Después de secar se obtienen unas 343 partes del compuesto de la fórmula



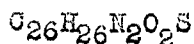
(15)

- en forma de un polvo de color beige claro, que funde a temperatura de 104 a 105° C.

Después de recrystalizar cuatro veces en alcohol etílico, se obtienen hojuelas brillantes, de color amarillo claro y con punto de fusión en 105,5 a 106°, que presentan los siguientes valores analíticos

12.

273834

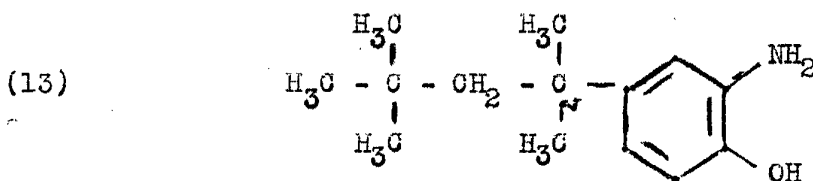
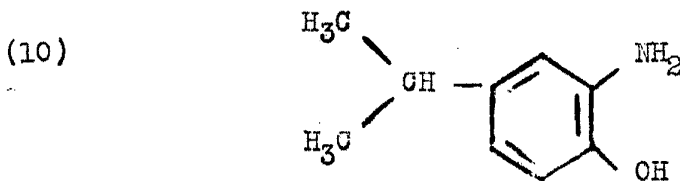
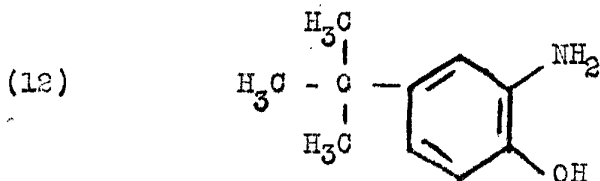


Calculado: C 72,53 H 6,09

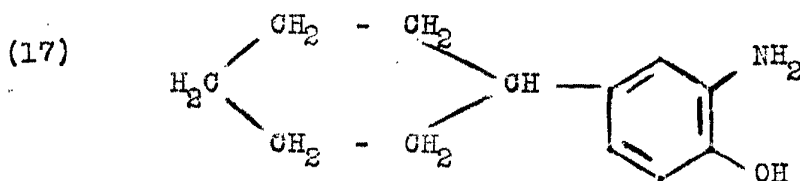
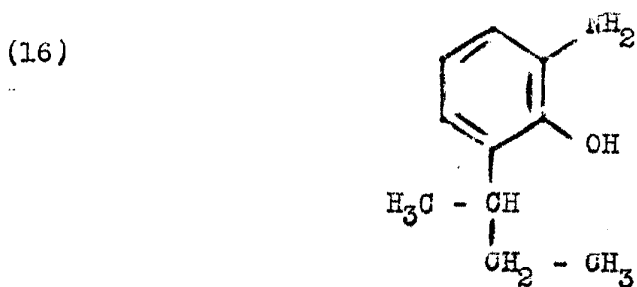
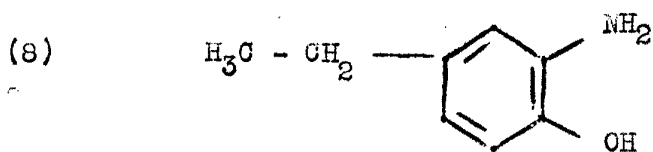
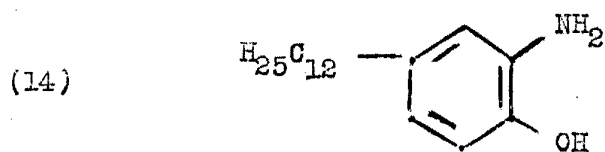
Hallado : C 72,42 H 6,23 .

El compuesto de la fórmula (15) puede emplearse para la aclaración óptica de materiales a base de poliolefinas, por ejemplo polietileno.

Si en la formulación anterior, que explica la preparación del compuesto de la fórmula (15), se reemplaza el 1-hidroxi-2-amino-4-(1'-metil-propil)-benceno por la cantidad correspondiente de uno de los compuestos de las fórmulas siguientes:



273834 18



se obtienen por condensación análoga, con un rendimiento más o menos igual, los compuestos respectivos de las fórmulas siguientes:

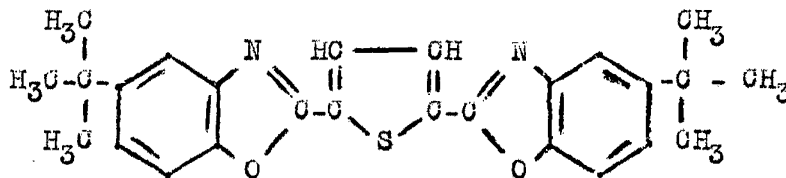
-14-

2733

18

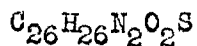


(18)



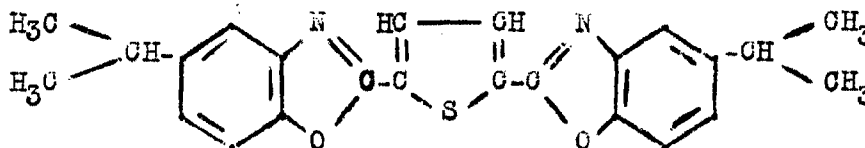
Agujetas amarillentas, en dioxano/etanol.

Punto de fusión: 199 a 200° C.



Calculado: C 72,53 H 6,09

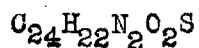
Hallado : C 72,73 H 6,17 .



(19)

Hojuelas amarillentas, en dioxano/etanol.

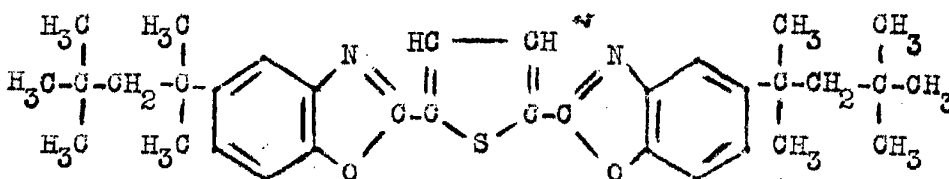
Punto de fusión: 142 a 142,5° C.



5.

Calculado: C 71,61 H 5,51 N 6,96

Hallado : C 71,34 H 5,42 N 6,97 .



(20-



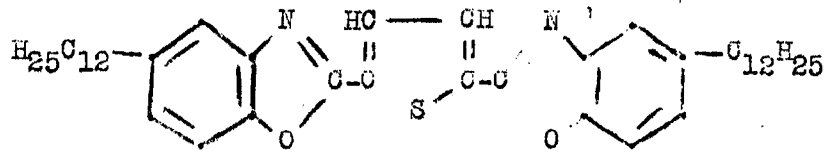
2738

187

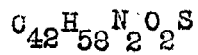
Polvo cristalino amarillento, en dioxano/etanol.

Punto de fusión: 200 a 201° C.

(21)



Producto resinoso amarillento, después de cromatografía repetida en óxido de aluminio.

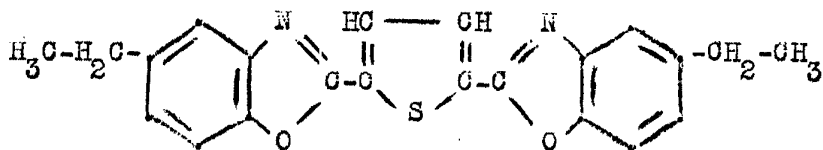


5.

Calculado: C 77,02 H 8,92 N 4,28

Hallado : C 77,35 H 9,10 N 4,26

(22)



Precipitado cristalino amarillento, en dioxano/etanol.

Punto de fusión: 147 a 147,5° C.

-16-

18



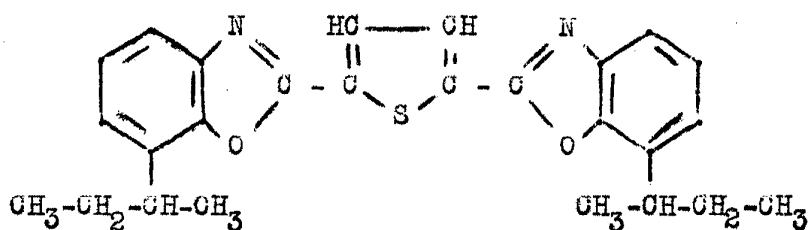
273834

Análisis: $C_{22}H_{18}N_2O_2S$

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

Hallado : C 70,44 H 4,84 N 7,21 .

(23)



Agujetas cristalinas amarillentas, en ciclohexano/etanol.

5.

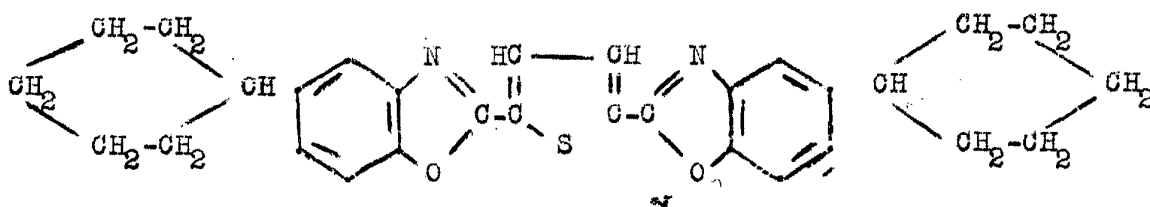
Punto de fusión: 144 a 144,5° C.

Análisis: $C_{26}H_{26}N_2O_2S$

Calculado: C 72,53 H 6,09 N 6,51

Hallado : C 71,99 H 6,11 N 6,48

(24)



273834

18 E



Pajuelas de color amarillo claro, en dioxano.

Punto de fusión: 233 a 233,5° C.

Análisis: $C_{30}H_{28}N_2O_2S$

Calculado: C 74,97 H 5,87

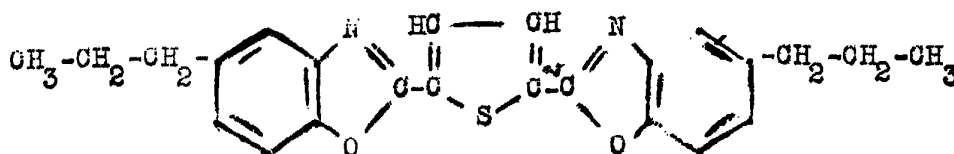
Hallado : C 75,13 H 6,11 .

Los compuestos de las fórmulas (18) a (24) pueden

- 5. emplearse para la aclaración óptica de acetilcelulosa o polietileno, por ejemplo.

B

- 10. En un baño de aceite se calientan a 160° C, con agitación y en corriente de nitrógeno, 86 partes de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico con 151 partes de 3-amino-4-hidroxi-1-n-propilbenceno en 1000 partes de 1,2-propilenglicol. A la solución que se origina se añaden 2 partes de cloruro de zinc anhidro y se aumenta la temperatura del baño para que en el curso de 6 horas se destilen 900 partes de propilenglicol con el agua desdoblada. Se enfría luego a menos de 110° C y se instilan 400 partes de ácido fórmico. El precipitado que se origina se succiona a temperatura ambiente y se lava con un poco de metanol. Después de secar, se obtienen unas 115 partes del compuesto de la fórmula



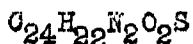
(25)



273834

en forma de un polvo amarillento, que funde a 149,5-150,5°C.

Por recristalización en etanol se obtienen agujetas muy finas, de color amarillo pálido y punto de fusión 151° C, con los siguientes datos analíticos:



5.	Calculado:	C	71,61	H	5,51	N	6,96
	Hallado :	C	71,46	H	5,22	N	7,00 .

El compuesto de la fórmula (25) puede emplearse para la aclaración óptica del polietileno.

9

10.

Una mezcla de 6 partes de ácido 3,4-dimetiltiofen-2,5-dicarboxílico, 12,5 partes de 1-hidroxi-2-amino-4-terci-butyl-benceno y 0,5 partes de ácido bórico se calienta a temperatura de 230° C a 240° C durante 1 1/2 horas en baño de aceite y bajo atmósfera de nitrógeno, con lo que se desprende agua y se origina una masa de fusión límpida. Esta masa de fusión se disuelve en 20 volúmenes de dimetilformamida y se precipita el producto de la reacción por instilación de alcohol. Después del enfriamiento se filtra por succión, se exprime y se lava con metanol.

15.

20.

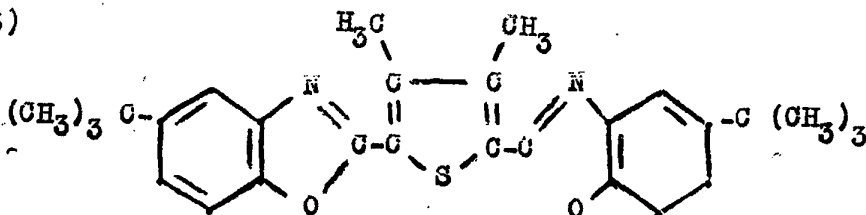
Una vez secado el producto, se obtienen unas 8,5 partes del compuesto de la fórmula



27383A

18 E

(26)



en forma de un polvo de color beige, que funde a temperatura de 236 a 236,5° C. Por recristalización en clorobenceno/etanol, se obtienen agu jetas afieltradas amarillentas, con punto de fusión en 237 a 237,5° C.



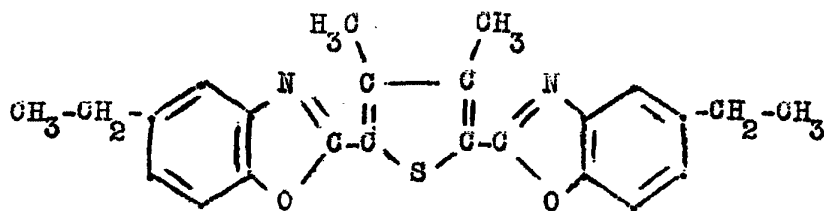
5.

Calculado: C 73,33 H 6,59 N 6,23

Hallado : C 73,38 H 6,64 N 6,11 .

Si en la formulación anterior se reemplaza el 1-hidroxi-2-amino-4-tercibutil-benceno por la cantidad correspondiente de 1-hidroxi-2-amino-4-etil-benceno, se obtiene

10. por condensación análoga, con un rendimiento más o menos igual, el compuesto de la fórmula



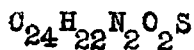
(27)

-20- 27383A

18 EN



Agujetas amarillentas, en dioxano, de punto de fusión 195 a 196° C.

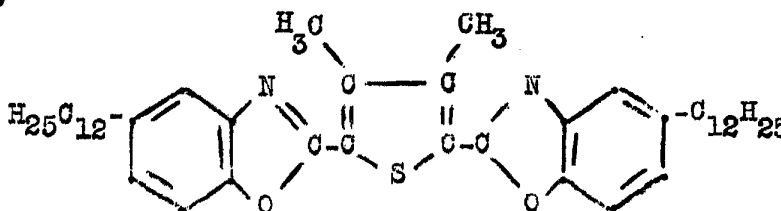


Calculado: C 71,61 H 5,51 N 6,96

Hallado : C 71,49 H 5,51 N 7,07 .

5. Si en este Ejemplo se reemplaza el 1-hidroxi-2-amino-4-tercibutil-benceno por la cantidad correspondiente de 1-hidroxi-2-amino-4-dodecylbenceno, se obtiene por condensación análoga el compuesto de la fórmula

(28)



10. Resina amarillenta, no fluente a la temperatura ambiente, después de cromatografía por varias veces en óxido de aluminio.



Calculado: C 77,37 H 9,18 N 4,10

Hallado : C 77,35 H 9,30 N 3,82 .

15. Los compuestos de las fórmulas (26), (27) y (28) pueden emplearse para la aclaración óptica del polietileno.



273834

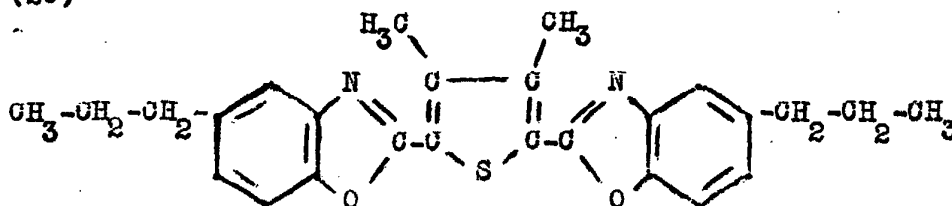
p

5. 6 partes de ácido 3,4-dimetil-tiofen-2,5-dicarboxílico y 9 partes de 1-hidroxi-2-amino-4-n-propilbenceno se calientan a 160° C en 50 volúmenes de 1,2-propilenglicol, bajo atmósfera de nitrógeno, en baño de aceite y agitando. Se obtiene una solución límpida. Después de añadir 1,5 partes de cloruro de zinc anhidro, se aumenta la temperatura de baño de aceite tan intensamente, que en un período de 6 horas se evaporen con el agua de reacción originada 45 partes de propilenglicol.

A la mezcla reaccional se instilan entonces 20 volúmenes de ácido fórmico concentrado. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se aspira el precipitado y se le lava con metanol.

15. Después del secado, se obtienen unas 5 partes del compuesto de la fórmula

(29)

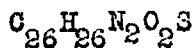


en forma de un polvo amarillo, que funde a 179-180° C.

Por recristalización en dioxano/etanol, se obtienen prismas amarillentos, con punto de fusión en 180 a 180,5° C.



18 E



Calculado: C 72,53 H 6,09 N 6,51

Hallado : C 72,60 H 6,10 N 6,53 .

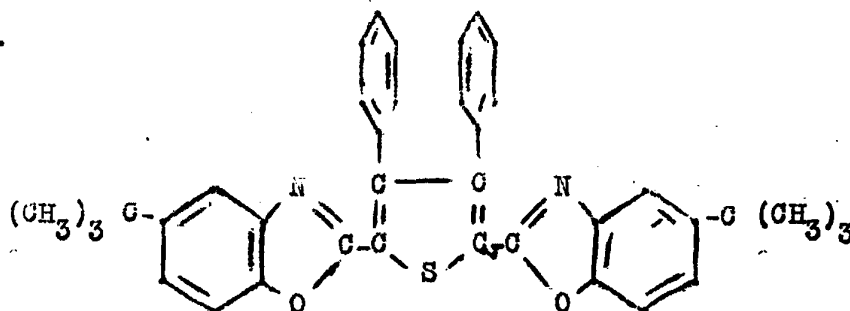
El nuevo compuesto puede emplearse como aclarador óptico para el polietileno.

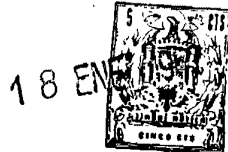
5.

E

6,5 partes de ácido 3,4-difenil-tiofen-2,5-dicarboxílico se mezclan con 10 partes de 1-hidroxí-2-amino-4-tercibutil-benceno y 0,2 partes de ácido bórico y se calienta a 250° C durante 1 1/2 horas en baño de aceite y bajo atmósfera de nitrógeno, con lo que se desprende agua y se origina una masa de fusión límpida. Esta se disuelve en 15 volúmenes de dimetilformamida. Después de agregar 35 volúmenes de etanol, se enfría hasta temperatura ambiente, se filtra por succión y se lava con metanol. Luego de secar se obtienen unas 10 partes del compuesto de la fórmula

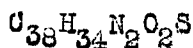
(30-





273 834

en forma de un polvo amarillo, que funde a 255-258° C. Por cristalización repetida en clorobenceno/etanol, se obtienen agujetas amarillas, de punto de fusión 262,5 a 263° C.



Calculado: C 78,32 H 5,88 N 4,81

Hallado : C 78,41 H 5,90 N 4,78

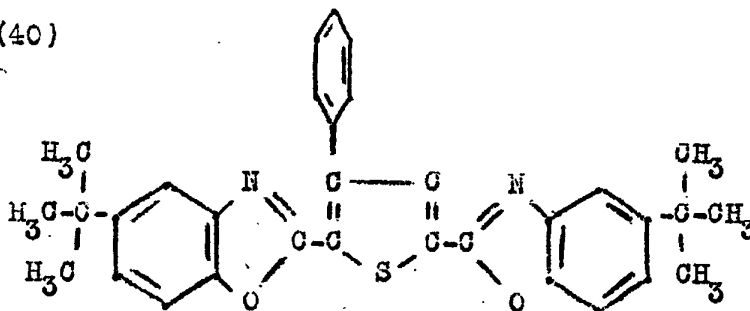
5.

El compuesto de la fórmula (30) puede emplearse, por ejemplo, para la aclaración óptica del polietileno.

De manera semejante pueden hacerse reaccionar 24,8 partes de ácido 3-fenil-tiofen-2,5-dicarboxílico, 38 partes de 1-hidroxi-2-amino-4-tercibutil-benceno y 1 parte de ácido bórico para formar el compuesto de la fórmula

10.

(40)



Rendimiento: 25 partes de un polvo cristalino amarillo, que funde a 176,5-178,5° C. Por recrystalización en ciclohexano se obtiene un polvo finamente cristalino, de color amarillo claro, con punto de fusión en 179 a 180° C.

15.

24-

18



273834

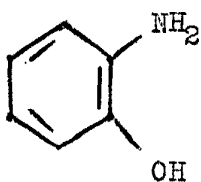
Análisis: $C_{32}H_{30}O_2N_2S$

Calculado: C 75,86 H 5,97 N 5,53

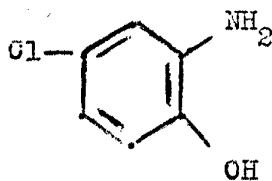
Hallado : C 75,87 H 6,03 N 5,26 .

F

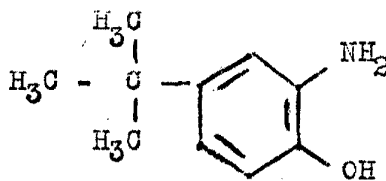
(31)



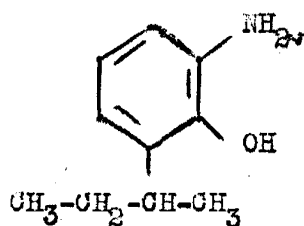
(32)



(12)



(33)

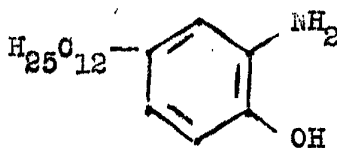


273834

181



(14)



5. 0,115 moles de cada uno de los compuestos (31) y (12), o bien de los compuestos (31) y (33), o bien de los compuestos (31) y (14), o bien de los compuestos (32) y (12), se mezclan bien con 0,1 mol de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y 1g de ácido bórico, se calientan a 240-250° C durante unos 45 minutos y se agita a esta temperatura durante unas 2 horas, con lo que se destila agua. Se pulveriza la masa de fusión, se la extrae con 200 a 400 cc de tetracloruro de carbono caliente y el extracto se separa en sus componentes

10. con óxido de aluminio del grado 1 de actividad cromatográfica (según Brockmann).

15. Empleando como eluente tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, cloroformo y mezclas de estas materias, se obtienen en esencia, además de productos secundarios resinosos y tenidos, 2 productos simétricos y 1 producto asimétrico, cada vez, de las fórmulas explyadas en la Tabla I.

Los rendimientos y los eluentes están expuestos en la Tabla II.

26- 27383418 E



T A B L A I

Nº	Compuestos obtenidos	Análisis y purificación	Punto de fusión
34		<p>calculado: C 67,91 H 3,17 N 8,80 hallado : C 67,96 H 3,11 N 8,92 4 x percloroetileno</p>	<p>216- 217°C</p>
35		<p>calculado: C 70,56 H 4,85 N 7,48 hallado : C 70,19 H 4,80 N 7,30 4 x percloroetileno</p>	<p>188- 189°C</p>
18		<p>calculado: C 72,53 H 6,09 hallado : C 72,73 H 6,17 3 x dioxano/etanol</p>	<p>199- 200°C</p>
36		<p>calculado: C 70,56 H 4,85 N 7,48 hallado : C 70,62 H 4,74 N 7,47 4 x percloroetileno</p>	<p>136- 137°C</p>



273834

<p>23</p>	<p>CH₃-CH₂-CH-CH₃ CH₂-CH-CH₂-CH₃</p>	<p>calculado: C 72,53 H 6,09 N 6,51 hallado: C 71,99 H 6,15 N 6,66 3 x ciclohexano</p>	<p>144- 144,5°C</p>
<p>37</p>	<p>C₁₂H₂₅ C₁₂H₂₅</p>	<p>calculado: C 74,04 H 7,04 N 5,76 hallado: C 73,93 H 6,97 N 5,86 4 x éter de petróleo</p>	<p>97- 99°C</p>
<p>21</p>	<p>H₂₅C₁₂ C₁₂H₂₅</p>	<p>calculado: C 77,02 H 8,93 N 4,28 hallado: C 77,35 H 9,10 N 4,26</p>	<p>Producto resinoso amarillento después de cromatografía por varias veces en óxido de aluminio</p>
<p>38</p>	<p>Cl Cl</p>	<p>calculado: C 55,83 H 2,08 N 7,23 hallado: C 56,21 H 1,94 N 7,33 3 x dioxano</p>	<p>297- 299°C</p>
<p>39</p>	<p>H₃C H₃C-C H₃C</p> <p>Cl</p>	<p>calculado: C 64,62 H 4,19 S 7,84 hallado: C 64,48 H 4,18 S 7,80 3 x percloroetileno</p>	<p>226- 227°C</p>



273834

o-aminofenoles utilizados, de las fórmulas	Compuesto obtenido, de la fórmula	Eluyente	Rendimiento	
			en gramos	%
(31) + (12)	(18)	CCl_4	8,6	20,0
	(35)	CH_2Cl_2	9,4	25,1
	(34)	CHCl_3	2,0	6,3
(31) + (33)	(23)	$\text{CCl}_4:\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 9:1$	3,6	8,4
	(36)	$\text{CCl}_4:\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:1$	9,2	24,6
	(34)	CH_2Cl_2	5,6	17,6
(31) + (14)	(21)	CCl_4	8,0	12,4
	(37)	CH_2Cl_2	22,0	45,0
	(34)	CHCl_3	6,1	18,6
(32) + (12)	(18)	Eluido todo con CHCl_3 . Al extraer el eluato con CCl_4 , queda el com- puesto de la fór- mula (39)	2,3	5,6
	(39)			
	(38)			

Los compuestos de las fórmulas (35), (36), (37) y (39), así como las mezclas de los compuestos de las fórmulas (18), (35), (34) o respectivamente (23), (36), (34) o respectivamente (21), (37) y (34), pueden emplearse como aclaradores ópticos para poliamidas, acetilcelulosa y polietileno.



E J E M P L O 1.

5. Con una proporción de líquido de 1:40 se tratan fibras de polipropileno, durante 60 minutos y a temperatura de 60 a 100° C, con 0,1 % del compuesto de la fórmula (18), 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, más 0,5 g de fosfato trisódico. Luego se enjuaga el material y se le seca. Las fibras de polipropileno que así se obtienen poseen una blancura notablemente mayor que las fibras no tratadas.
- 10.

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

E J E M P L O 2.

15. Con una proporción de líquido de 1:40, se tratan fibras de polietileno, durante 60 minutos y a temperatura de 60 a 100° C, con 0,1 % del compuesto de la fórmula (19), 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, más 0,5 g de fosfato trisódico. Luego se enjuaga el material y se le seca. Las fibras de polietileno así obtenidas poseen una blancura notablemente mayor que las fibras no tratadas.
- 20.

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

25. E J E M P L O 3.

30. 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 del compuesto de la fórmula (19). La lámina desprendida de la calandria se prensa luego entre planchas de acero calentadas

- 30 - 273834

18 EN



a temperatura de 130 a 135° C, con el fin de obtener una superficie lisa en ambos lados.

La lámina de polietileno así obtenida posee una blancura notablemente mayor que una lámina que no contenga el compuesto de la fórmula (19).

5.

Si en lugar del compuesto de la fórmula (19) se emplea la misma cantidad del compuesto de la fórmula (25) o del compuesto de la fórmula (27), se obtienen efectos aclaradores semejantes.

10.

E J E M P L O 4.

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 a 0,08 partes del compuesto de la fórmula (18) y 0,5 partes de dióxido de titanio. La lámina desprendida de la calandria se prensa luego entre planchas de acero, calentadas a temperatura de 130 a 135° C, para obtener una superficie lisa en ambos lados.

15.

La lámina de polietileno opaco que así se obtiene posee una blancura considerablemente mayor que una lámina que no contenga el compuesto de la fórmula (18).

20.

E J E M P L O 5.

100 partes de polietileno (Alkathene WNG 14) se laminan en una calandria a 130° C, para formar una lámina homogénea. A esta lámina se incorporan despacio 0,02 partes del compuesto de la fórmula (29) o bien 0,02 partes del compuesto de la fórmula (27). Al cabo de 5 minutos se retira la lámina de la calandria y se la prensa en una prensa calentada a temperatura de 130 a 135° C, para formar una placa.

25.

30.

El material polietilénico así obtenido posee una



273834

blancura considerablemente mayor que ese material cuando no contiene el compuesto de la fórmula (29) o (27).

Se logra un efecto aclarador semejante si, en lugar de los compuestos de las fórmulas (29) y (27), se emplea la misma cantidad del compuesto de la fórmula (26) o de la fórmula (30).

5.

EJEMPLO 6.

Con una proporción de líquido de 1:10 a 1:40, en un baño que contiene por litro 1 g de un producto de adición de unos 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol octadecílico, se tratan fibras de acetilcelulosa, durante 60 minutos y a temperatura de 60 a 100° C, con 0,02 a 0,2 % de 2,5-di- $\sqrt{5}$ '-tercibutil-benzoxazolil-(2') $\sqrt{7}$ -tiofeno de la fórmula (18).

10.

15.

Después de enjuagar con agua fría y secar, las fibras de acetilcelulosa presentan una blancura notablemente superior a la de las fibras no tratadas.

EJEMPLO 7.

A una solución acetilcelulósica para hilar, compuesta de 100 partes de acetilcelulosa (2 1/2-acetato) y 300 partes de acetona, se añaden 0,05 a 0,2 partes de 2,5-di- $\sqrt{5}$ '-tercibutil-benzoxazolil-(2') $\sqrt{7}$ -tiofeno de la fórmula (18), disuelto en acetona caliente o dimetilformamida, y se hila de la manera ordinaria la mezcla bien agitada, para formar hilos.

20.

25.

Los hilos obtenidos poseen una blancura considerablemente mayor que los hilos que no contienen el compuesto de la fórmula (18).



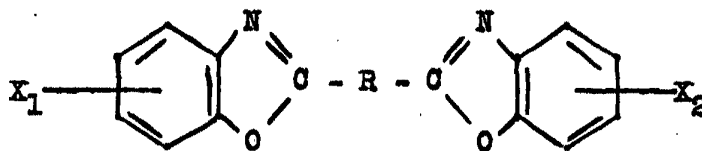
NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes suizas núms. 640/61, del 19 de Enero de 1.961, y 12146/61, del 20 de octubre de 1.961, existiendo en ambas unidades de invención:

5.

1. Procedimiento para la aclaración óptica de materiales orgánicos, caracterizado por el hecho de que se incorporan a los materiales compuestos de 2,5-di- $\sqrt{\text{benzoxazolil}}$ - $(2')\sqrt{\text{tiofeno}}$ de la fórmula

10.



15.

en que

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

20.

X₁ significa un radical hidrocarburo no aromático, con 22 átomos de carbono a lo sumo, y

X₂ significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un radical hidrocarburo no aromático, con 22 átomos de carbono a lo sumo, mientras que

25.

X₁ y X₂ juntos contienen 4 átomos de carbono por lo menos,



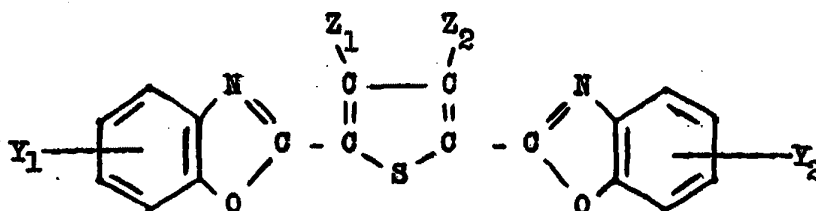
2730

1807

o bien por el hecho de que estos compuestos de 2,5-di-benzoxazolil-(2')-tiofeno se aplican a los materiales.

2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplean compuestos de 2,5-di-benzoxazolil-(2')-tiofeno de la fórmula
- 5.

10.



15.

en que

Y_1 significa un radical hidrocarburo no aromático saturado, con 12 átomos de carbono a lo sumo, e

Y_2 significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un radical hidrocarburo no aromático saturado,

20.

con 12 átomos de carbono a lo sumo, al mismo tiempo que

Y_1 e Y_2 juntos contienen 4 átomos de carbono por lo menos y

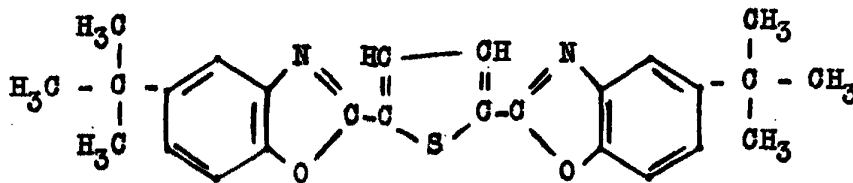
Z_1 y Z_2 son iguales o diferentes y representan cada

25.

uno un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 10 átomos de carbono.

3. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplea el compuesto de la fórmula

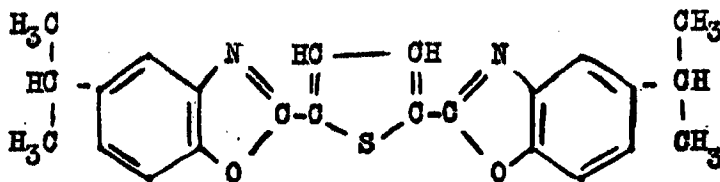
26- 73834



5.

4. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplea el compuesto de la fórmula

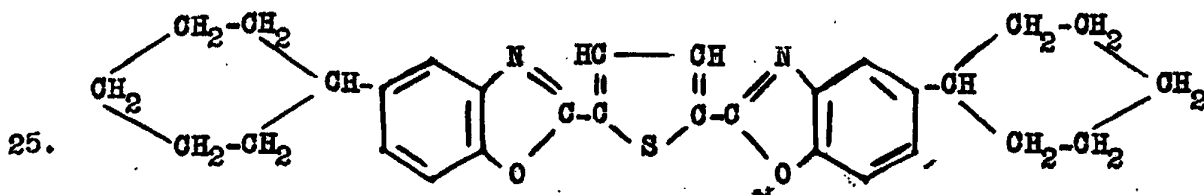
10.



15.

5. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplea el compuesto de la fórmula

20.



25.

6. Procedimiento a que se refiere la reivindicación

30.

273834

18

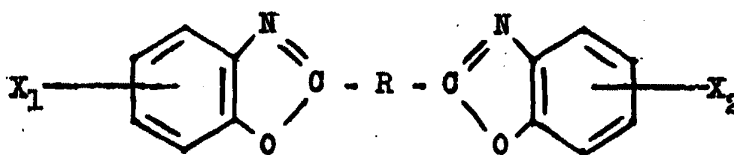


ción 1, en el que una alternativa de realización está caracterizada por el hecho de que, para la aclaración óptica de polimerizados o policondensados, se añaden a los materiales de partida los compuestos de 2,5-di- $\sqrt{\text{benzoxazolil-(2')}}\sqrt{\text{-tiefeno}}$.

5.

7. Procedimiento, para preparar nuevos derivados de tefeno que corresponden a la fórmula general

10.



15.

en que

R significa un radical tefeno ligado en posición 2 y 5 a los anillos oxazólicos,

20.

X₁ significa un radical hidrocarburo no aromático con 22 átomos de carbono a lo sumo y

X₂ significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un radical hidrocarburo no aromático con 22 átomos de carbono a lo sumo, al mismo tiempo que

25.

X₁ y X₂ juntos contienen 4 átomos de carbono por lo menos,

caracterizado, por el hecho de que, a temperaturas elevadas y de preferencia en presencia de catalizadores, se hace reaccionar en la proporción molecular 2:1 un o-xi-aminoben-

30.

ceno, por lo menos, con un ácido dicarboxílico de la fórmula

273834 18 EN



HOOO - R - OOOH

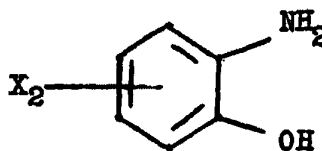
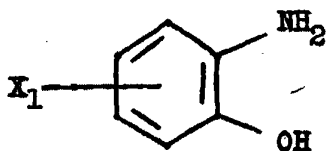
273834

en que

R significa un radical tiefeno ligado en posición 2 y 5 a los grupos carboxílicos,

- 5. o bien con un derivado funcional de dicho ácido dicarboxílico, en cuyo caso se emplean o-oxibencenos de las fórmulas

10.



15.

en que

X₁ significa un radical hidrocarburo no aromático con 22 átomos de carbono a lo sumo y

X₂ significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un radical hidrocarburo no aromático con 22 átomos de carbono a lo sumo, en tanto que

20.

X₁ y X₂ juntos contienen 4 átomos de carbono por lo menos.

8. Procedimiento para la aclaración óptica de materiales orgánicos.

25.

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

Madrid, a 18 de Enero de 1.962.

p. a. JAIME ISEÑ NUNALLES
P.P.