

PATENTE DE INVENCION  
=====

Case 1671

288794



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de nuevos derivados  
fluorescentes, 1,2,3-triazólicos de la 3-fenil-  
cumarina".

-----

*Solicitante:*

S A N D O Z, A.G. entidad suiza,  
residente en Basilea, Suiza.

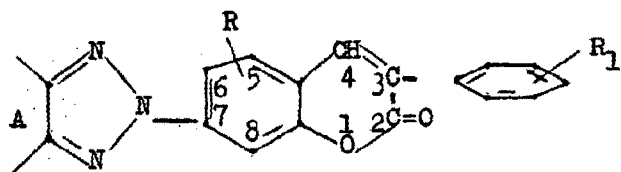
-----

La presente invención se refiere a  
un procedimiento para la obtención de derivados  
1,2,3-triazólicos incoloros, o casi incoloros,  
de la 3-fenilo-cumarina, que corresponden a la  
fórmula general

5.

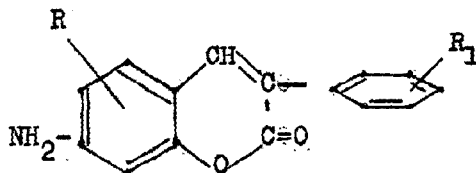
288794

-2-



donde A representa un resto dihidrocarílico ligado en 2 átomos de C contiguos con los átomos de N del anillo triazólico, en caso dado no-ionógenamente sustituido, y R y R<sub>1</sub> hidrógeno o un sustituyente no-ionógeno, caracterizado, porque un amina primaria de fórmula

5.



donde R y R<sub>1</sub> tienen el significado de arriba, se diazoa, la sal diazónica formada se reúne con un amina aromática primaria copuladora vecinal a un grupo amínico primario y el colorante o-aminoazoico formado se transforma por oxidación en el correspondiente compuesto 1,2,3-triazólico.

10.

Los nuevos compuestos fluorescen violeta hasta azul verdoso, Son excelentemente adecuados como aclaradores.

15.

Los sustituyentes R y R<sub>1</sub> en el esqueleto fenil-cumarínico pueden ser un átomo de hidrógeno, además un grupo alquílico bajo con 1-5 átomos de C- tal como un grupo metílico, etílico

288794



-3-

- o propílico, un grupo alcoxi, tal como metoxi ó etoxi, un grupo ciano, un átomo de halógeno, preferentemente F ó Cl, además un grupo alquilosulfonílico, por ejemplo, metilosulfonílico, arilosulfonílico o un grupo de sulfonamida.
5. El diazoado de las 7-amino-3-fenilcumarinas se efectúa según métodos en sí conocidos en suspensiones acuosas o en ácido sulfúrico concentrado o en medio acuoso orgánico, por ejemplo, en ácido acético diluido, en formamida dimetílica o sulfóxido dimetílico mediante un nitrito alcalínico o un nitrito orgánico, por ejemplo, nitrito amílico, por lo general en presencia de ácido mineral.
10. La reunión de los componentes de copulación se efectúa por lo general sin aislamiento de la sal diazónica mediante neutralización del exceso de ácido de la mezcla de diazoación mezclada con el componente de copulación, por ejemplo, con lejía alcalina, sosa, acetato sódico o bases nitrogenosas terciarias, tales como piridina o homólogos de las mismas, preferentemente a 20-60°C.
15. En los componentes que contienen grupos sulfónicos se disocia simultáneamente el grupo sulfónico o sulfometílico.
20. Como componentes de copulación entran por ejemplo en consideración:
- Los aminobenzoles, tales como:
- 1-amino-4-metilo-5-metoxibenzol
- 1-amino-4-cloro-5-metoxibenzol
- 30.

288794



-4-

1-amino-4,5-dimetoxibenzol

4,4'-diamino-2,2'-dimetoxidifenilo

Los diaminobenzoles, tales como:

m-fenilenodiamina

5.

m-toluilenodiamina(2,4-diamino-1-metilobenzol)

1,3-diamino-4-metoxibenzol

1,3-diamino-4-clorobenzol

Las aminonaftalinas, tales como:

10.

2-aminonaftalina

2-amino-5-metoxinaftalina

2-amino-6-metoxinaftalina

2-amino-7-metoxinaftalina

1-amino-4-metilonaftalina

15.

1-amino-4-metoxinaftalina

1-amino-5,8-dicloronaftalina

1-amino-5-metilosulfonilonaftalina

El amida N-dimetilica del ácido 1-amino-naftalin-5-sulfónico ó

20.

sus derivados que contienen grupos sulfónicos, tales como:

ácido 2-aminonaftalin-1-sulfónico

ácido naftil-2-sulfámico

ácido naftil-2-metilamino- $\omega$ -sulfónico.

25.

Estos últimos compuestos muestran, en comparación con los correspondientes compuestos libres de grupos sulfónicos, la ventaja de menos peligrosidad fisiológica. Los grupos sulfónicos, o los grupos sulfométlicos, se eliminan durante la formación del colorante. Otros componentes de

30.

288794



-5-

copulación utilizables son:

Los aminoacenaftenos, tales como:

- 4- y 5-aminoacenafteno
- 6-cloro-5-aminoacenafteno
- 5. 6-metoxi-5-aminoacenafteno

Los aminobenzotriazoles, tales como:

- 2-fenilo-5-(6)-aminobenzotriazol
- 2-naftilo-5-(6)-aminobenzotriazol
- 2-(p-clorofenilo)-5-amino-benzotriazol
- 10. 2-(p-tolilo)-5-amino-benzotriazol
- 2-(p-cianofenilo)-5-amino-benzotriazol
- 2-(p-metoxifenilo)-5-amino-benzotriazol
- 2-fenilo-6-halógeno-5-amino-benzotriazol
- 2-fenilo-6-alquilo-5-amino-benzotriazol
- 15. 2-fenilo-6-alcoxi-5-amino-benzotriazol

Los aminopirazoles, tales como:

- 1-fenilo-3-metilo-5-amino-pirazol
- 1-p-clorofenilo-3-metilo-5-amino-pirazol
- 1-p-tolilo-3-metilo-5-amino-pirazol

20. Los aminoindazoles, tales como:

- 6-aminoindazol
- 5-aminoindazol

etc.

- Si como componente de copulación se emplea poliamina, entonces se recomienda acilar los grupos amínicos que sobran después de la triazolización del colorante azoico formado, o retirarlos mediante diazoación y ulterior ebullición, o sustituir los grupos amínicos diazoados
- 25.
  - 30. por sustituyentes no-ionógenos, ya que los grupos

288794 JUN



-6-

amínicos libres reducen la solidez a la luz del aclarador.

5. La oxidación de los colorantes o aminoazoicos se efectúa, debido a la insolubilidad de los mismos en agua, convenientemente en presencia de disolventes orgánicos sólidos a la oxidación. Entran en consideración por ejemplo, formamida dimetílica, piridina, halogeno-hidrocarburos, tales como clorobenzol, etc.
10. Como medios de oxidación son por ejemplo adecuados:
- Los alcali-hipohalogenitos, preferentemente Na-hipoclorito
15. Los complejos de sal cúprica de sales cúpricas inorgánicas u orgánicas, tales como sulfato de cobre, carbonato de cobre, acetato de cobre, naftenato de cobre, etc. y las bases de nitrógeno, tales como amoniaco, aminas, piridina, etc.
20. Los compuestos obtenidos según la presente invención se limpian convenientemente disolviendo y precipitando de un disolvente orgánico, en caso dado bajo adición de carbón activo o de mezclas de disolventes orgánicos con agua, en caso
25. dado bajo adición de una pequeña cantidad de hidrosulfito alcalino, Las 7-triazolil-cumarinas representan un polvo amarillo claro, hasta amarillo castaño que es insoluble en agua, pero que se disuelve en disolventes orgánicos, tales como hidrocarburos, alcoholes, cetonas, ésteres, así como tam-
- 30.

288794



-7-

bién en los demás reblandecedores empleados usualmente en la elaboración de materiales sintéticos, bajo producción de una fluorescencia intensa azul-violeta hasta azul verdosa.

5. Son excelentemente adecuados como medios aclaradores para materiales orgánicos ligeramente teñidos, por ej. folios, prensados o fibras de materiales sintéticos polímeros y policondensados, tales como poliésteres, poliamidas, poliuretanos, nitrilo poliacrílico, cloruro polivinílico, cloruro polivinilidénico, polietileno, polipropileno así como también los copolímeros de los materiales sintéticos mencionados, además seda de acetato, triacetato de celulosa, poliamidas naturales y finalmente también para grasas, aceites, ceras, parafinas, etc.
- 10.
- 15.

Se pueden emplear para marcar los aceites, tales como petróleo y destilados del mismo.

20. Especialmente valiosas son las triazolumarinas, obtenibles según la presente invención, sin embargo, para la aclaración de fibras de poliéster del tipo del tereftalato poliglicólico, tal como terilene, dacron, etc.

25. Las 7-aminocumarinas ya se conocen desde hace tiempo como aclaradores para los distintos substratos.

30. Sin embargo, hasta ahora no se han dado a conocer los derivados 1,2,3-triazólicos de la 3-fenilo-cumarina que se pueden obtener según el

288794

-8-



procedimiento de la presente invención.

Esto tiene probablemente su razón debido a que el anillo cumarínico, primeramente no se considera sólido a la oxidación y segundo como fácilmente dissociable con álcali.

5.

Bajo las condiciones de la oxidación de un colorante o-aminoazoico al 1,2,3-triazol era de esperar que el anillo cumarínico se abriese por el álcali existente en tales oxidaciones y fuese totalmente destruído por el medio de oxidación.

10.

Sin embargo, se ha descubierto sorprendentemente que las 7-aminocumarinas 3-fenil-sustituídas se pueden transformar, sin destrucción digna de mención y con buenos rendimientos, en las 7-triazolil-3-fenil-cumarinas.

15.

Al sustituir los grupos amínicos en los derivados diaminoestilbénicos por anillos 1,2,3-triazólicos se presenta, en la mayoría de los casos, un desplazamiento ligeramente verde de la fluorescencia. Era de esperar que en el presente caso la tonalidad de fluorescencia de por ej. las 7-amino-3-fenilcumarinas fluorescentes en alcohol, en un azul tirando a verde, al triazolizar, se desplazaría fuertemente hacia verde. Esto, sorprendentemente no se presentó.

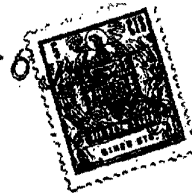
20.

25.

Por otra parte es también sorprendente la intensidad de la fluorescencia, si se tiene en consideración que de las 7-aminocumarinas no sustituídas en la posición 3 por restos

30.

288794



-9-

- fenílicos, al diazoar, copular y oxidar en forma análoga al procedimiento según la presente invención -tal y como se ha descubierto- sólo se obtienen productos de fluorescencia extraordinariamente débil y sin aplicación técnica.
5. Las presentes 7-triazolil-3-fenilcumarinas se caracterizan, sobre fibras de poliéster, por una tonalidad fluorescente azul neutro hasta azul tirando a verde, mientras que todos los aclaradores actualmente en el mercado que desarrollan sobre fibras de poliéster un efecto apropiado, dan aclaraciones destacadamente azul tirando a rojo.
10. Era una necesidad evidente el producir aclaraciones azul neutro hasta azul tirando a verde sobre estas fibras, lo que hasta ahora no fué posible en forma satisfactoria, de manera que los presentes compuestos representan un enriquecimiento de la técnica.
15. Las triazolilcumarinas presentes son sólidas a los medios de oxidación (se obtienen en presencia de tales) y, por lo tanto, se pueden emplear en el baño de blanqueado clorítico. Además muestran una solidez muy elevada a la luz y al lavado.
20. Los compuestos obtenidos según la presente invención se pueden emplear solos o en combinación con aclaradores conocidos, pudiendo emplearse además para corregir la tonalidad de aclarados demasiado tirando a rojo.
- 25.
- 30.

288794



-10-

5. Su aplicación se puede efectuar en un baño acuoso, preferentemente en presencia de medios de dispersión o disolventes y sobre fibras de poliéster en presencia de un medio auxiliar denominado "Carrier", además también en baños de lavado.

10. Pero también es posible elaborar los compuestos obtenidos según la presente invención dentro de los materiales sintéticos, por ej. fibras sintéticas, mediante fusión o disolución en resblandecedores o introduciéndolos en las soluciones de los substratos (es decir, en las soluciones de hilado o masas).

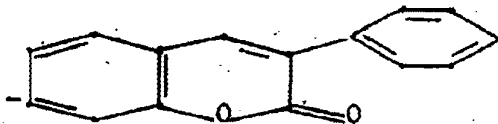
15. Además se pueden emplear los nuevos aclaradores también según el procedimiento "Foulardtherm" en el cual, mediante inmersión fría (Foulard), en una suspensión acuosa, el aclarador aplicado igualmente sobre el material a aclarar se fija mediante un ulterior tratamiento  
20. térmico (secado o con vapor).

Los siguientes ejemplos explican la invención. Las partes indicadas significan partes en peso, las temperaturas están indicadas en grados Centígrados.

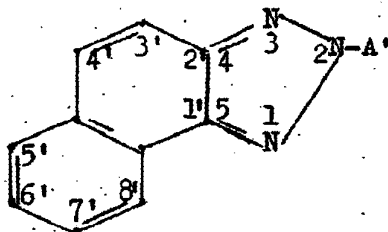
25. En las fórmulas siguientes significa A' el resto:

288794-6

-11-



EJEMPLO 1 -



- 28,6 partes de hidrocloreuro de la 3-fenil-7-amino-cumarina (contenido amínico = 83%) se diazoan a 15-20° en una mezcla de 136 partes de ácido sulfúrico concentrado y 6,9 partes de nitrito sódico.
5. Después de agitar brevemente ha terminado la reacción. La mezcla de reacción se vierte sobre 390 partes de hielo, la suspensión obtenida del compuesto diazótico se agita hasta homogeneizarla después de lo cual se agrega a 8° una solución de
10. 22,3 partes de ácido 2-amino-naftalin-1-sulfónico y 4 partes de hidróxido sódico en 150 partes de agua y se efectúa la copulación mediante calentamiento a 50-60°. El colorante obtenido se filtra,
15. se lava con agua, después con amoníaco al 1% y finalmente con agua.

288794



-12-

- El colorante, aún húmedo, (124 partes) se disuelve en 800-1000 partes de piridina a 55°. Después de enfriar a 22° se gotean 170 partes de una solución acuosa -aprox. al 17%- de hipoclorito sódico en el plazo de 30 minutos a la solución del colorante. Después de agitar durante varias horas el colorante ha desaparecido en su mayor parte. Se calienta brevemente a 95° y se deja enfriar. Después de enfriar con hielo-agua se filtra la precipitación cristalina formada, se lava primeramente con una mezcla de piridina y agua (1:1 partes en volumen) y después con agua. Mediante tratamiento con carbón activo y recristalización de 10 veces la cantidad de clorobenzol se puede limpiar la 3-fenilo-7-naftotriazolil-cumarina.
- 5.
- 10.
- 15.

El compuesto es insoluble en agua, pero se disuelve en muchos disolventes orgánicos, tales como formamida dimetílica, piridina, clorobenzol, éter monometílico del glicol etilénico, dioctil ftalato.

20.

El mismo compuesto se obtiene si, en el ejemplo anterior, el ácido 2-amino-naftalin-1-sulfónico se sustituye por 14,3 partes de 2-amino-naftalina ó por 22,3 partes de ácido naftil-2-sulfamínico o 23,7 partes de ácido 2-naftilo-amino-metano-sulfónico

25.

Compuestos con propiedades similares se obtienen si, en el ejemplo de arriba, el ácido 2-amino-naftalin-1-sulfónico se sustituye por 17,3 partes de 2-amino-5-metoxi-naftalina, resp. 17,3 partes de 2-amino-6-metoxi-naftalina, resp.

30.

288794<sup>6</sup>

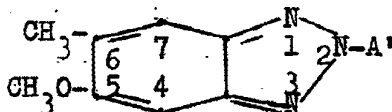


-13-

17,3 partes de 2-amino-7-metoxi-naftalina, resp. 17,3 partes de 1-amino-4-metoxi-naftalina y, por lo demás, se procede en forma igual.

5. Todos los productos mencionados fluorescen en disolventes orgánicos a la luz del día intensamente azul y son, empleados en dispersión acuosa, valiosos aclaradores ópticos para las fibras sintéticas, especialmente las fibras de poliéster de ácido tereftálico y glicol. Los compuestos se pueden emplear en el baño blanqueador clorítico y se caracterizan por una solidez a la luz inesperadamente elevada.
- 10.

EJEMPLO 2 -



15. 28,6 partes de hidrocioruro de la 3-fenilo-7-amino-cumarina (contenido amínico = 83%) se diazoan como descrito en el Ejemplo 1, y a 8-10° se mezcla con una solución de 13,7 partes de 1-amino-4-metilo-5-metoxi-benzol en 100 partes de piridina y se calienta a 50-60°. El colorante o-aminoazoico obtenido se filtra y se lava neutro.
- 20.

25. Para la oxidación se disuelve la torta de colorante aún húmeda en 800-1000 partes de piridina mediante calentamiento a 75°. A esta temperatura se agregan 50 partes de acetato de cobre en el plazo de 30 minutos hasta que se disuelva el colorante. Después de hervir durante varias horas

288794<sup>6</sup>



-14-

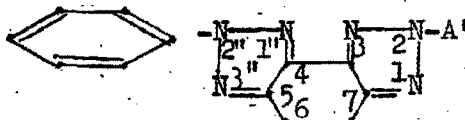
al reflujó ha desaparecido el colorante. Se enfría y la precipitación se separa, se lava con una mezcla de piridina y agua (1:1) y finalmente aún con agua.

5. El producto en bruto se limpia mediante tratamiento con carbón activo y mediante recristalización de o-diclorobenzol.

10. Productos con propiedades muy similares se obtienen si, en el ejemplo de arriba, se sustituye el 1-amino-4-metilo-5-metoxi-benzol por 15,75 partes de 1-amino-4-cloro-5-metoxi-benzol, o por 15,3 partes de 1-amino-4,5-dimetoxi-benzol ó por 12,2 partes de 4,4'-diamino-2,2'-dimetoxi-difenilo.

15. Los compuestos mencionados son valiosos aclaradores para fibras de poliéster de ácido tereftálico y glicol.

EJEMPLO 3 -



20. 28,6 partes de hidrocóloruro de la 3-fenilo-7-amino-cumarina (contenido amínico = 83%) se diazoan como descrito en el Ejemplo 1. A la suspensión diazoica se agregan a 8-10° una solución de 21 partes de 2-fenilo-5(6)-amino-benzotriazol en 180 partes de piridina y la copulación se termina mediante calentamiento a 50-60°. El colorante obtenido se disuelve
- 25.

288794

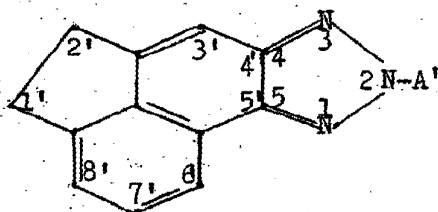
-15-



- en piridina, como descrito en el Ejemplo 1, se oxida con hipoclorito sódico y el producto de oxidación, de difícil solubilidad, se lava. Mediante tratamiento con carbón activo y recristalización de o-diclorobenzol se obtiene un polvo cristalino amarillo pálido.
- 5.

- Un compuesto de propiedades similares se obtiene si, en el ejemplo de arriba, se sustituye el 2-fenilo-5(6)-amino-benzotriazol por 26 partes de 2-naftilo-5(6)-amino-benzotriazol.
- 10.
- Los compuestos forman polvos tirando a amarillo que, en disolventes orgánicos, fluorescen intensamente azul y se pueden emplear como aclaradores para fibras sintéticas.

15. EJEMPLO 4 -



- Una pasta, compuesta de 33,5 partes de hidrogenosulfato de 3-fenilo-7-amino-cumarina (contenido amínico = 71%) y 51,2 partes de ácido sulfúrico del 75%, se mezcla intensamente con 267 partes de agua. Después de agregar 134 partes de hielo desmenzado se diazoa inmediatamente con 6,9 partes de nitrito sódico, disuelto
- 20.

288794

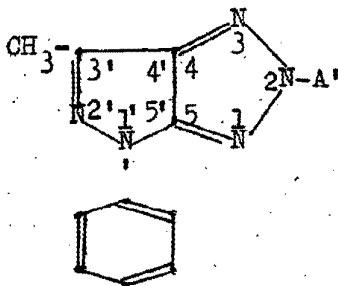


-16-

- en 20 partes de agua. Es preciso agitar durante varias horas para terminar la reacción. A 8-10° se copula con una solución de 17,0 partes de 5-amino-acenafteno en piridina. Calentando a 50-60° se completa la formación del colorante. El colorante filtrado y lavado neutro se agita con 750 partes de clorobenzol, la mezcla se mezcla a 70° con una solución de tetramina de cobre compuesta de 60 partes de sulfato de cobre cristalizado, 120 partes de amoníaco acuoso concentrado y 100 partes de agua, y se hierve al reflujo agitando fuertemente durante varias horas hasta que haya desaparecido el colorante. La mezcla se enfría a 5°, la precipitación se filtra, se lava con ácido clorhídrico al 10% y con agua. El producto marrón rojizo se libera de los compuestos de cobre mediante recristalización de clorobenzol y se limpia.

- El compuesto da, aplicado en dispersión acuosa, a las fibras de poliéster de ácido tereftálico y glicol una tonalidad blanca brillante y neutra de excelente solidez a la luz.

EJEMPLO 5 -



288794



-17-

- La suspensión del compuesto diazoico obtenida de 33,5 partes de hidrogenosulfato de 3-fenilo-7-amino-cumarina (contenido amínico = 71%) como en el Ejemplo 4 se mezcla a 8-10° con 17,3 partes de 1-fenilo-3-metilo-5-amino-pirazol, que están disueltos en ácido acético glacial, y la copulación se termina mediante calentamiento a 50-60°. El colorante precipitado se separa por filtración y se lava neutro. Se agita entonces con 750 partes de clorobenzol y se calienta a 75°. A esta temperatura se gotea una solución de 127,14 partes de naftenato de cobre (contenido en cobre = 10%) en 150 partes de clorobenzol y 63,2 partes de piridina en el plazo de 30 minutos. La mezcla se agita bajo calor hasta que el colorante haya desaparecido. Se filtra en caliente de los compuestos insolubles, se lava con clorobenzol caliente y al enfriar se obtiene el nuevo compuesto del filtrado como cristales finos que se pueden limpiar mediante tratamiento con carbón activo y por recristalización de clorobenzol.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

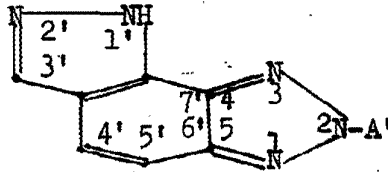
- Compuestos con propiedades muy similares se obtienen si, en el ejemplo de arriba, el 1-fenilo-3-metilo-5-amino-pirazol se sustituye por 20,76 partes de 1-(p-clorofenilo)-3-metilo-5-amino-pirazol, ó bien 18,7 partes de 1-(p-tolilo)-3-metilo-5-amino-pirazol y lo demás se procede en forma idéntica. Los compuestos arriba mencionados son medios aclaradores ópticos sólidos al clorito para fibras de poliéster. Son también excelente-
- 25.
- 30.



mente adecuados para aclarar distintos materiales orgánicos, especialmente poliestirol, polietileno y resinas de poliéster insaturadas.

EJEMPLO 6 -

5.



23,7 partes de 3-fenilo-7-amino-cumarina se diazoan a 15-20° en una mezcla de 140 partes de ácido sulfúrico concentrado y 6,9 partes de nitrito sódico. La solución se mezcla con 390 partes de hielo y se agita hasta formar una suspensión homogénea. Se agregan a 8-10° una solución de 13,3 partes de 6-aminoindazol en piridina y agitando se calienta a 50-60°. Terminada la copulación se filtra el colorante y se lava neutro con agua.

15. El colorante disuelto en clorobenzol se oxida con 127,14 partes de naftenato de cobre (contenido en cobre = 10%) y 48,75 partes de amina monoetanólica análogo al ejemplo 5 al cuerpo 1,2,3-triazólico.

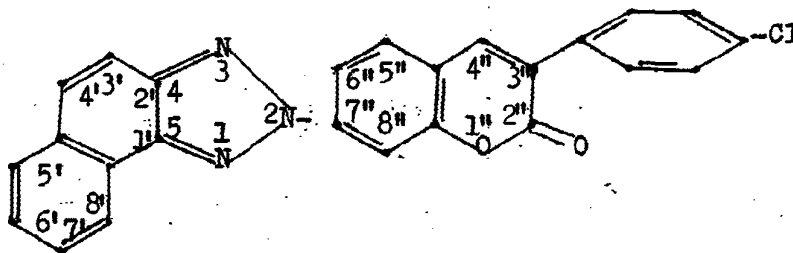
20. En lugar del 6-aminoindazol empleado en el ejemplo de arriba se pueden utilizar 13,3 partes de 5-aminoindazol con lo que se obtiene un producto final con propiedades prácticamente idénticas.

25. Los compuestos son, debido a sus propiedades, valiosos medios aclaradores para fibras



sintéticas de poliamidas, ésteres de celulosa o poliésteres de ácido tereftálico y glicol.

EJEMPLO 7 -



5. 27,15 partes de 3-(p-clorofenilo)-7-amino-cumarina se diazoan, como descrito en el ejemplo 6, con nitrato sódico en ácido sulfúrico concentrado. La suspensión del compuesto diazoico se mezcla a 10° con una solución de 22,3 partes de ácido 2-aminonaftalín-1-sulfónico y 4 partes de hidróxido sódico en
10. 150 partes de agua y la copulación se termina calentando a 50-60°.

15. El colorante o-amino-azoico se separa por filtración y se lava neutro. La solución del colorante en piridina se oxida a 20-22° con 170 partes de una solución acuosa aprox. al 17% de hipoclorito sódico, como indicado en el Ejemplo 1.

20. Después de recristalizar de clorobenzol se obtiene un cristalato claro cuya solución alcohólica fluoresce azul-verdosa a la luz del día.

288794



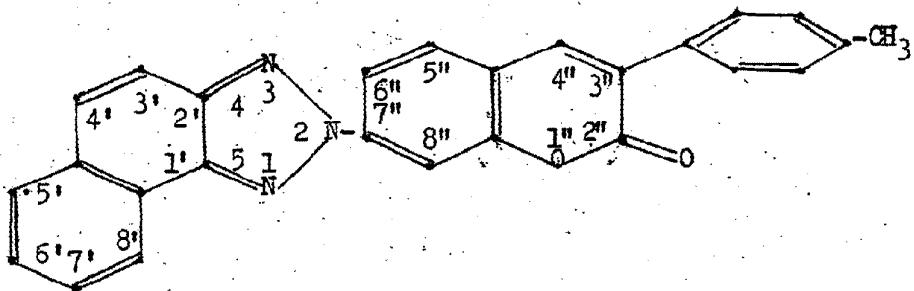
-20-

El compuesto es excelentemente adecuado para aclarar fibras de poliéster de ácido tereftálico y glicol y también para otras fibras sintéticas.

5. Se obtienen compuestos con propiedades muy similares si el ácido 2-amino-naftalín-1-sulfónico se sustituye por 15,7 partes de amino-4-metilonaftalina ó 22,1 partes de 1-amino-naftalín-5-metilosulfon ó 25 partes
10. de amida dimetilica del ácido 1-amino-naftalín-5-sulfónico ó 13,7 partes de 1-amino-4-metilo-5-metoxibenzol y, por lo demás, se procede igual.

Todos estos compuestos de efecto similar son un polvo más o menos amarillo.

15. EJEMPLO 8 -



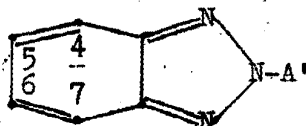
- 12,55 partes de 3-(p-tolilo)-7-amino-cumarina se diazoan a 15-20° en 90 partes de ácido sulfúrico concentrado y 3,45 partes de nitrito sódico. La mezcla de reacción se agita con 270 partes de hielo a una suspensión homogénea. Se agregan entonces a 8-10° una solución de 7,15 partes de 2-amino-
- 20.

288794



-21-

- naftalina en 50 partes de piridina y la copulación se termina mediante calentamiento a 50-60°. Se neutraliza con amoníaco y se agregan 375 partes de piridina técnica. En caso necesario se le agrega sal común a la mezcla hasta que se presenta una separación de capas. La solución del colorante en piridina se mezcla a 75° en el plazo de 30 minutos con 63,57 partes de naftenato de cobre (contenido en cobre = 10%) y la oxidación al compuesto triazólico se termina hirviendo durante varias horas al reflujo. Después de enfriar se filtra la precipitación cristalina y se limpia mediante recristalización de una solución de formamida dimetílica acuosa.
- 5.
- 10.
15. En dispersión acuosa muestra el nuevo compuesto una capacidad de aplicación buena sobre fibras de poliéster de ácido teréftálico y glicol. Con ella se logran tonalidades blancas muy brillantes que son sólidas al clorito y poseen una solidez a la luz inesperadamente elevada.
20. Si en el ejemplo de arriba se sustituye el componente de copulación por 6,85 partes de 1-amino-4-metilo-5-metoxibenzol, entonces se obtiene un compuesto de eficacia muy similar.
25. EJEMPLO 9 -



288794

-22-



- La suspensión del compuesto diazoico obtenida de 33,5 partes de hidrogenosulfato de 3-fenilo-7-amino-cumarina (contenido amínico = 71%) según el ejemplo 4 se reúne a 3 - 5<sup>a</sup> con
5. una solución de 10,8 partes de 1,3-diaminobenzol en 500 partes de agua. Terminada la copulación se filtra el colorante o-aminoazoico, se lava bien y se disuelve, en caliente, en 500 partes de piridina técnica.
10. A 75<sup>a</sup> se agregan 50 partes de acetato de cobre. A continuación se agita la mezcla a temperatura de ebullición hasta que el colorante haya desaparecido totalmente. Después de enfriar a 0<sup>a</sup> se filtra la precipitación y se recristaliza de una mezcla de piridina-agua 1:1.
15. Del 5-amino-2-(3'-fenilo-cumarinil-7')-1,2,3-benzotriazol obtenido se disuelven 17,7 partes en formamida dimetilica y agregando agua, hielo y 12,5 partes de ácido clorhídrico concentrado a 0-5<sup>a</sup> se diazoa con 3,45 partes de nitrito sódico. Se sigue agitando durante una hora, se precipita el compuesto diazoico totalmente mediante adición de cloruro sódico y se filtra.
20. El compuesto diazoico aún húmedo se agrega en porciones a 500 partes de alcohol hirviendo y la mezcla se calienta hasta que haya terminado la reacción diazoica. Se deja enfriar, se filtra y el residuo se disuelve en clorobenzol caliente bajo adición de carbón activo y se vuelve a filtrar. Al enfriar el filtrado cristaliza un
- 25.
- 30.

288794



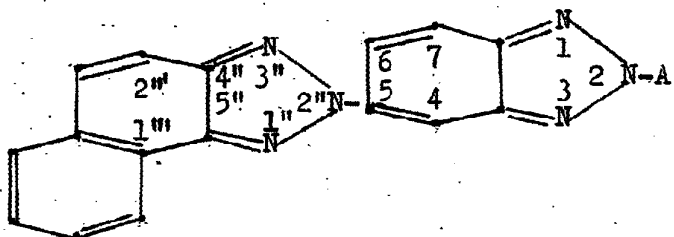
-23-

polvo amarillo pálido que, disuelto en alcohol, a la luz del día fluoresce fuertemente azul.

Otros productos más con propiedades similares se obtienen si en el ejemplo de arriba el 1,3-diaminobenzol se sustituye por 12,2 partes de 4-metilo-1,3-diaminobenzol ó 13,8 partes de 4-metoxi-1,3-diaminobenzol, ó 14,25 partes de 4-cloro-1,3-diaminobenzol y por lo demás se procede igual.

10. Todos los compuestos forman valiosos aclaradores para los substratos orgánicos de la clase ya mencionada.

EJEMPLO 10 -



15. 35,4 partes de 5-amino-2-(3'-fenilo-cumarinil-7')-1,2,3-benzotriazol (según el ejemplo 9) se diazoan en ácido sulfúrico concentrado con 6,9 partes de nitrato sódico a 15-20°. La mezcla se vierte a tanto hielo desmenuzado hasta que se forme un ácido sulfúrico de aprox. un 25%. Inmediatamente se copula mediante adición de 14,3 partes de 2-amino-naftalina que está disuelta en 100 partes de piridina, y a continuación se calienta a 50-60°.

El colorante o-aminoazoico se filtra,

288794-6



-24-

- se lava neutro con mucha agua y después se suspende en 500 partes de piridina. Ventajosamente se agregan aún 0,1 parte de un medio de dispersión no-ionógeno y el colorante se oxida a 25° en 30 minutos mediante goteado de 150-170 partes de una solución aprox. al 17% de hipoclorito sódico.
- 5.
- La oxidación se termina mediante calentamiento a 70-80°. El producto marrón claro, de difícil solubilidad, se precipita, se lava bien con agua y después se seca. Mediante tratamiento con carbón activo y recristalización de o-diclorobenzol se obtiene un polvo cristalino claro. Disuelto en disolvente orgánico muestra una fuerte fluorescencia azul. Es excelentemente adecuado como aclarador para fibras y cuerpos de poliésteres, poliamidas, nitrilos poliacrílicos, ésteres de celulosa, poliuretanos, poliolefinas y otros.
- 10.
- 15.
20. Un compuesto de efecto similar se obtiene si, en el ejemplo de arriba, se sustituye el 2-amino-naftalina por 13,7 partes de 1-amino-4-metilo-5-metoxibenzol y por lo demás se procede igual.
25. EJEMPLO 11 -
- Se mezclan 10 partes de 3-fenilo-7-naftotriazolil-cumarina (ejemplo 1) con 20 partes de sodio ácido dioctilfenilpoliglicoléteroacético con 40 grupos de etenoxi en la molécula y 70 partes de agua, en forma tal, que se forma una
- 30.



dispersión fina (masa).

- 100 partes de tejido de poliéster, por ej. terileno o dioleno se tratan durante una hora a 60-90° en un baño que muestra la siguiente composición: 3000 partes de agua, 6 partes de ácido fórmico (85%), 6 partes de clorito sódico y 0,8 parte de la masa arriba mencionada. Entonces se enjuaga y se seca. El tejido así tratado muestra un mayor grado de blancura que uno blanqueado comparativamente sin la adición del derivado triazólico bajo condiciones por lo demás idénticas.

15. Sustituyendo en este ejemplo el clorito sódico y el ácido fórmico por 15 partes de ácido peracético al 40% se obtiene un efecto similar.

EJEMPLO 12 -

20. 50 partes de un tejido mixto de algodón y poliéster (dioleno) se tratan en proporción de flota 1:30 con 0,4 parte de la masa mencionada en el ejemplo 11 durante una hora a 60-100°. Ventajosamente se le agregan al baño aún 0,5 parte por litro de flota de un medio dispersión no ionógeno. Finalmente se enjuaga y se seca. El tejido aparece más blanco y más luminoso que el sin tratar.

25. En lugar de la 3-fenilo-7-naftotriazolil-cumarina se puede emplear en este ejemplo también el 6-metilo-5-metoxi-2-(3'-fenil-cumarinil-7')-1,2,3-benzotriazol (ejemplo 2) como aclarador.

288794



-26-

EJEMPLO 13 -

5. A una solución de 150 partes de un polvo de nitrilo poliacrílico (orlon) en 1000 partes de formamida dimetílica se le agregan 0,3 parte de 3-fenilo-7-naftotriazolil-cumarina (ejemplo 1), disueltas en 4 partes de formamida dimetílica. Los folios o hilos obtenidos de esta solución tiene una apariencia más blanca que los obtenidos como comparación sin aclarador.

10. EJEMPLO 14 -

15. Un tejido de poliéster (Terilene, dacron) se impregna a temperatura de ambiente al Foulard con una solución que en 1000 partes de agua contiene 0,5 parte de medio aclarador óptico según el ejemplo 4 y una parte de sodio ácido dioctilfenilpoliglicoléteroxiacético. Se exprime a una recepción de 80% de líquido, se seca durante 30 minutos a 60° y después se somete durante 10 minutos a otro tratamiento térmico a 130°. El tejido se aclara fuertemente de esta manera. El aclarador es por lo menos tan fuerte como aquél que se puede obtener por un tratamiento correspondiente del tejido en el baño hirviendo.

20. EJEMPLO 15 -

25. Un tejido de seda de acetato, que se lava durante 30 minutos a 90° con 5 g/l de un jabón que contiene 0,2% de 3-fenilo-7-naftotriazolil-cumarina, muestra un blanco mayor que uno tratado con jabón corriente.

30. En lugar de jabón se pueden emplear

288794



-27-

también detergentes sintéticos.

EJEMPLO 16 -

5. 100 partes de tejido de poliéster (terilene, dioleno) se tratán en una proporción de flota de 1:30 con 0,6 parte de una fina dispersión, que se obtuvo de 10 partes de 3-fenilo-7-naftotriazolil-cumarina, 10 partes de éter oleilpoliglicólico con 20 grupos de etenoxi en la molécula y 80 partes de agua, durante 30-60 minutos a 120° en un aparato de teñido a alta temperatura. El tejido enjuagado y secado muestra, en comparación con el sin tratar, una aclaración más viva de tonalidad neutra.

10. Faltando el aparato arriba mencionado se puede tratar el tejido hirviéndole durante una hora. Un mejor aprovechamiento del baño se logra sin embargo si a la flota se agregan 2 - 5 g/l de un medio esponjador de fibras por ejemplo a base de triclorobenzol y el tejido se trata durante aprox. una hora a 90-95°. Después de este tratamiento se saponifica convenientemente el tejido durante 10 minutos a 60-70° (2 g de detergente sintético neutro/l, proporción de flota 1:40). Después de enjuagar y secar, muestra el tejido una tonalidad blanca brillante de excelente solidez a la luz.

N O T A

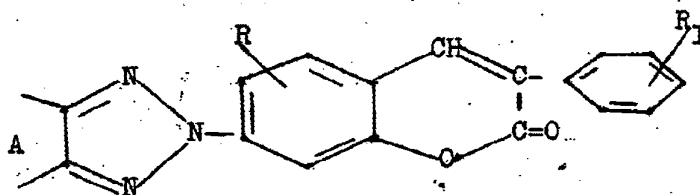
30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las



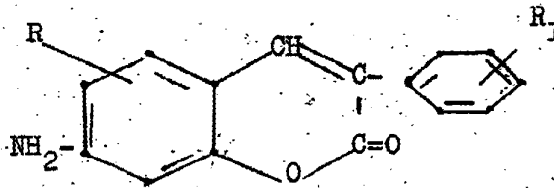
disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud

5. de Patente presentada en Suiza nº 6887/62 de fecha 7 de junio de 1962 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo
10. que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NUEVOS DERIVADOS FLUORESCENTES, 1,2,3-TRIAZOLICOS DE LA 3-FENIL-CUMARINA"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1ª - Procedimiento de obtención de nuevos derivados fluorescentes, 1,2,3-triazólicos de la 3-fenil-cumarina, incoloros o casi incoloros, que corresponden a la fórmula general



20. donde A representa un resto dihidroarílico ligado en 2 átomos de C contiguos con los átomos de N del anillo triazólico, en caso dado no-ionógenamente sustituido, y R y R<sub>1</sub> hidrógeno o un sustituyente no-ionógeno, caracterizado, porque un amina primaria de fórmula



5. donde R y R<sub>1</sub> tienen el significado de arriba, se diazoa, la sal diazónica formada se reúne con un amina aromática primaria copuladora vecinal a un grupo amínico primario y el colorante o-amino-azoico formado se transforma por oxidación en el correspondiente compuesto 1,2,3-triazólico.

10. 2<sup>a</sup> - Procedimiento, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque para la obtención de colorante o-amino-azoico se emplea un componente de copulación que contiene un grupo sulfónico que se disocia bajo las condiciones de reacción.

15. 3<sup>a</sup> - Procedimiento, según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, caracterizado porque la oxidación al 1,2,3-triazol se efectúa en un disolvente orgánico con ayuda de un complejo de una sal de cobre II de un ácido carbónico y de una base de nitrógeno orgánica.

20. 4<sup>a</sup> - Procedimiento de obtención de nuevos derivados fluorescentes, 1,2,3-triazólicos de la 3-fenil-cumarina, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

288794



-30-

Esta Memoria consta de treinta hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 6 JUN. 1963

S A N D O Z, A.G.,

J. GÓMEZ REBO Y MODEV