

CASE 4888/2/E/V-

294732

294732



1963

C E R T I F I C A D O  
D E  
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 279.467,  
por PROCEDIMIENTO PARA LA ACLARACION OPTICA DE MATERIALES  
ORGANICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME,  
domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

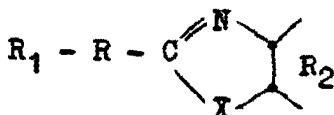
MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la solicitud de patente nº 279.467  
es un procedimiento para la aclaración óptica de materiales  
orgánicos, que se caracteriza porque se incorpora en  
los materiales, compuestos de azolil-tiofeno de la fór-  
5. mula



294732

(1)



5.

en la que

$R_1$  representa un radical de benceno o naftaleno y

10.

$R$  representa un radical tiofeno enlazado a  $R_1$  en posición 2 y enlazado al anillo azol en posición 5,

15.

$X$  significa el complemento para el anillo azol, y  $R_2$  significa un radical de benceno o naftaleno condensado con el anillo azol de la manera indicada por las líneas de valencia,

o bien por el hecho de que estos compuestos azolil-tiofeno se aplican sobre los materiales.

20.

Ahora se ha observado, que para la aclaración óptica de materiales orgánicos, son especialmente valiosos aquellos compuestos de la fórmula (1), que contienen por lo menos un grupo de ácido carboxílico conteniendo oxígeno, eventualmente alterado funcionalmente, enlazado



1963

294732

zado directamente en un átomo de carbono de un anillo hexagonal aromático.

- Este grupo de ácido carboxílico puede ser un grupo de ácido carboxílico libre o un grupo de ácido carboxílico alterado funcionalmente, en el que también este último debe contener el átomo de oxígeno. Entre los grupos de ácido carboxílico alterados últimamente son de citar sobre todo los grupos de éster de ácido carboxílico y entre estos los grupos de alquiléster; además grupos de alquiléster, ariléster y aralquiléster. Además, pueden entrar en consideración, grupos de amida e hidrácida de ácido carboxílico en donde en ambos casos los átomos de nitrógeno pueden llevar todavía sustituyentes. Los grupos de ácido carboxílico, eventualmente alterados funcionalmente, están enlazados asimismo en razón de la buena accesibilidad de tales compuestos, de preferencia en el radical  $R_2$ .

- Como los compuestos azolil-tiofeno a utilizar de acuerdo con la solicitud de patente nº 279.467,
20. los nuevos compuestos a utilizar aquí, pueden ser asimismo compuestos imidazolil-tiofeno, compuestos tiazolil-tiofeno o de preferencia compuestos oxazolil-tiofeno. Sobre todo son de citar los compuestos oxazolil-tiofeno de la fórmula



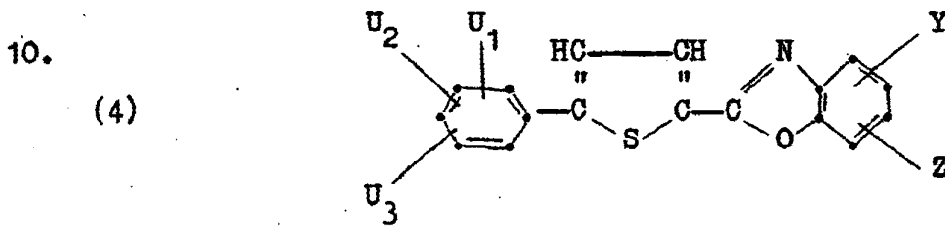


294732

Z significa un grupo de ácido carboxílico, de amida de ácido carboxílico o de éster de ácido carboxílico.

También el radical R<sub>1</sub> puede contener sustituyentes,

5. de forma que los nuevos compuestos azolil-tiofeno a utilizar de acuerdo con la invención, corresponden por ejemplo a la fórmula



15. en la que

U<sub>1</sub> y U<sub>2</sub> significan átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

20. U<sub>3</sub> significa un átomo de hidrógeno o un grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

25. Y significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y



294732

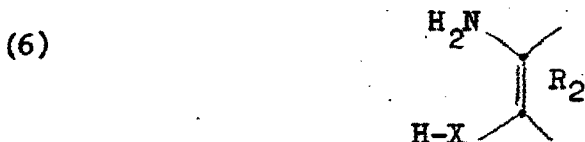
Z significa un grupo de ácido carboxílico, de amida de ácido carboxílico o de éster de ácido carboxílico.

Los nuevos compuestos azolil-tiofeno de la com-

- 5. posición indicada, a utilizar de acuerdo con la invención, se dejan preparar según métodos usuales de por sí conocidos. Los que contienen el grupo de ácido carboxílico eventualmente alterado, en el radical R<sub>2</sub> de la fórmula (1), se pueden preparar al hacer reaccionar
- 10. ácido monocarboxílico de la fórmula



- a temperaturas elevadas y de preferencia en presencia
- 15. de catalizadores, con compuestos amino de la fórmula



- 20. en las que

R<sub>1</sub>, R, R<sub>2</sub> y X tienen la significación indicada y el radical R<sub>2</sub> contiene un grupo de éster de ácido carboxílico,

- 25.

294732



y en donde se saponifica, eventualmente en los productos obtenidos, el grupo de éster de ácido carboxílico y/o se transforma en otro grupo de ácido carboxílico alterado funcionalmente.

5. Los ácidos monocarboxílicos, aquí utilizados como materia de partida de la fórmula (5) y ésteres de ácido amino-carboxílico de la fórmula (6) son o conocidos o pueden obtenerse según métodos de por sí conocidos. Las reacciones pueden realizarse usual-
10. mente según las indicaciones de la patente nº 279.467. Además se obtiene primero el éster, de preferencia alquiléster, con grupos alquilo de peso molecular inferior, por ejemplo metiléster. Este se deja, por ejemplo, trans-esterificar o saponificar y de los ácidos
15. carboxílicos libres así obtenidos, pueden prepararse en forma usual los haluros de ácido, y de estos últimos amidas de ácido o hidracidas de ácido.

- Los nuevos compuestos azolil-tiofeno de acuerdo con la invención, de la composición indicada, pueden utilizarse, como en el caso de la patente nº 279.467,
20. como aclaradores ópticos para materiales orgánicos de diferente clase, por ejemplo, para masas plásticas, resinas, lacas y materiales fibrosos. Se obtienen buenos resultados, por ejemplo en el aclarado de poliolefinas, como
25. por ejemplo, polietileno, o polipropileno, u otros polimeri-



294732

- zados, como poliacrilonitrilo, cloruro de polivinilo y poliestirol, y para aclarado de acetilcelulosa y de resinas alquídicas o lacas de nitrocelulosa. Los nuevos compuestos azolil-tiofeno, se muestran sobretodo como valiosos para el aclarado de fibras sintéticas en especial de fibras de poliéster y de poliamida. Los aclaradores pueden fijarse sobre estas fibras convenientemente en baños acuosos a temperaturas superiores, por ejemplo entre 50 y 90° C. Eventualmente por ejemplo si estos nuevos compuestos no se dejan llevar fácilmente a una distribución fina y uniforme pueden utilizarse dispersantes, por ejemplo jabones, éteres de poliglicol de alcoholes grasos, aminas de grasas o fenoles alquilados, lejía sulfúrica de celulosa o productos de condensación de ácidos naftalen sulfónicos eventualmente alquilados con formaldehído.
5. do de fibras sintéticas en especial de fibras de poliéster y de poliamida. Los aclaradores pueden fijarse sobre estas fibras convenientemente en baños acuosos a temperaturas superiores, por ejemplo entre 50 y 90° C. Eventualmente por ejemplo si estos nuevos compuestos no se dejan
  10. llevar fácilmente a una distribución fina y uniforme pueden utilizarse dispersantes, por ejemplo jabones, éteres de poliglicol de alcoholes grasos, aminas de grasas o fenoles alquilados, lejía sulfúrica de celulosa o productos de condensación de ácidos nafta-
  15. len sulfónicos eventualmente alquilados con formaldehído.

- Los nuevos compuestos de azolil-tiofeno que se emplean de acuerdo con la invención, pueden adicionarse además a introducir en materiales orgánicos antes o durante su transformación. Pueden añadirse en la preparación de películas, láminas, cintas o cuerpos moldeados o disolventes antes de hilar en la masa de hilar o distribuirlos muy finamente. Los nuevos compuestos tiofeno de la fórmula citada pueden añadirse también a las mezclas de reacción en especial an-
20. tes o durante su transformación. Pueden añadirse en la preparación de películas, láminas, cintas o cuerpos moldeados o disolventes antes de hilar en la masa de hilar o distribuirlos muy finamente. Los nuevos compuestos tiofeno de la fórmula citada pueden añadirse también a las mezclas de reacción en especial an-
  25. dirse también a las mezclas de reacción en especial an-

294732



tes o durante la policondensación o polimerización para llegar a los poliésteres o poliamidas de las mezclas de reacción.

La dosis de los nuevos compuestos de azolil-tiofe-

5. no que deben emplearse, en relación al material a aclarar ópticamente, como en la patente principal, pueden oscilar dentro de límites muy extremos. Con dosis muy pequeñas, en ciertos casos por ejemplo con el 0,01% puede lograrse un efecto de aclarado muy estable y fuerte.
10. te.

En general las dosis de más del 3% no se muestran desventajosas pero tampoco ofrecen ninguna ventaja frente a dosis normales.

Además pueden emplearse los nuevos compuestos

15. de azolil-tiofeno como aclaradores en la forma siguiente:

- a) En una mezcla con colorantes o como adición a baños tintóreos, pastas para estampar, pastas de mordentar o pastas de reserva. También para el tratamiento
20. posterior de tintes, estampados o estampados mordentantes.
- b) En mezclas con agentes apretantes como el almidón o aprestos asequibles por vía sintética. Los productos de acuerdo con la invención pueden adicionarse



294732

también por ejemplo, a los líquidos que sirven para obtener un acabado inarrugable.

- c) En combinación con detergentes. Los detergentes y el aclarado 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 muy adecuados, por ejemplo, los jabones, las sales de detergentes de sulfonato, como por ejemplo de bencimidazoles sulfonados,
5. sustituidos en el segundo átomo de carbono por radicales alquilo superiores, y además sales de ésteres monocarboxílicos del ácido 4-sulfoftálico con alcoholes grasos superiores, sales de sulfonatos de alcoholes grasos, ácidos alquilaril sulfónicos o productos de
  10. condensación de ácidos grasos superiores o con ácidos oxi- ó aminosulfónicos alifáticos. Además, pueden emplearse detergentes exentos de iones, por ejemplo los éteres de poliglicol, que se derivan de óxido de etileno y alcoholes grasos superiores, alquilfenoles o aminas
  15. grasas.
  20. grasas.

En las recetas de preparación siguientes A a G, en donde se describe la preparación de algunos compuestos a utilizar de acuerdo con la invehción, y en los

294732



ejemplos las partes, mientras no se indique lo contrario, significan partes en peso, y los porcentajes tantos por ciento sobre el peso.

- A. 51 partes de ácido 5-feniltiofen-2-carboxílico,
5. 40 partes de metiléster del ácido 4-hidroxi-3-aminobencen-1-carboxílico y 2 partes de ácido bórico se deslien en corriente de nitrógeno con 150 partes en volumen de dietiléter de dietilenglicol. En el término de una hora se calienta la mezcla reaccional de 185 a 190°C, con
  10. lo que se origina una solución oscura turbia y se desprende agua. Se agita de una a dos horas a esta temperatura y luego se evapora lentamente el disolvente. La mezcla reaccional, se convierte en una masa fundida turbia y oscura, que se agita durante dos horas a 260°C,
  15. Luego se deja enfriar, se disuelve la masa fundida solidificada en 1000 partes en volumen de dimetilformamida caliente, se filtra del residuo no disuelto, se concentra fuertemente y precipita el producto reaccional con metanol. Después del enfriado se filtra por succión
  20. el precipitado, se exprime y se lava la torta del nuche con alcohol metílico.

El residuo recristaliza en dioxano y se obtienen unas 50 partes de un polvo de color beige claro de la



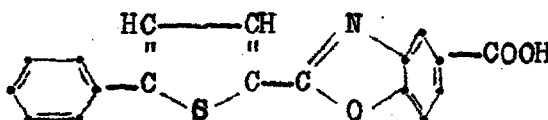
294732



puesto recristalizado varias veces en diclorobenceno,  
de la fórmula

5.

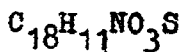
(8)



10.

se obtiene como polvo amarillento de punto de fusión  
281 a 283,5° C.

15.



Calculado: C 67,28% H 3,45% N 4,36%

Hallado : C 67,26% H 3,50% N 4,34%.

20.

B. 30 partes de ácido 5-(4'-metoxifenil)-tiofen-2-  
-carboxílico se hierven a reflujo durante 12 horas con  
100 partes de cloruro de tionilo, con lo que se despren-  
de gas de ácido clorhídrico y se origina una solución  
clara. Acto seguido se evapora en vacío el cloruro  
de tionilo excedente. A continuación se disuelve el clo-  
ruro de ácido que permanece en 400 partes en volumen  
de xilol seco, se añaden a temperatura ambiente 21

294732

20

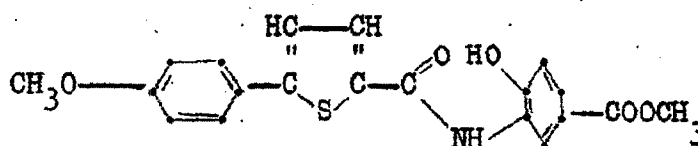


partes de metiléster finamente pulverizado, del ácido 4-hidroxi-3-aminobenzoico y se calienta a temperatura de reflujo con lo que se desprende ácido clorhídrico. Después de refluir durante 24 horas, se deja enfriar,

5. se filtra por succión y el residuo se lava con metanol. Después del secado, se obtienen unas 37 partes de un polvo beige claro de la fórmula

10.

(9)



15.

que funde a 258-260°C.

37 partes del compuesto de la fórmula 9 se trituran con 1,5 partes de ácido bórico y se calientan a 230-240°C, durante una hora en corriente de nitrógeno, con lo que se desprende agua y se origina una masa

20.

fundida oscura. Se deja enfriar, la masa fundida solidificada se disuelve en cloruro de metileno, se filtra mediante 200 partes de óxido de aluminio activado y luego se lava con cloruro de metileno. Se evapora hasta sequedad y cristaliza en acetona. Después del

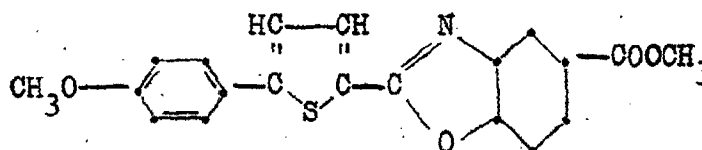
294732



secado se obtienen unas 16 partes del compuesto de la fórmula

5.

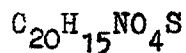
(10)



10.

como pequeñas agujas de color amarillo claro y de punto de fusión de 179 a 180°C. El preparado de análisis destilado al alto vacío funde entre 184 y 185°C.

15.



Calculado: C 65,74% H 4,14% N 3,83%

Hallado : C 65,44% H 4,04% N 3,75%.

20.

6,7 partes del compuesto de la fórmula (10) se hierven a reflujo durante 2 horas con una solución de 2,2 partes de hidróxido sódico en 50 partes y 50 partes en volumen de metanol, con lo que se origina una suspensión espesa de color amarillo claro. Se filtra por succión y el residuo se lava con agua. Acto seguido

25.

se suspende en 150 partes en volumen de dimetilformamida, se sitúa ácido con ácido acético diluido, se filtra por succión el precipitado de color amarillo claro y

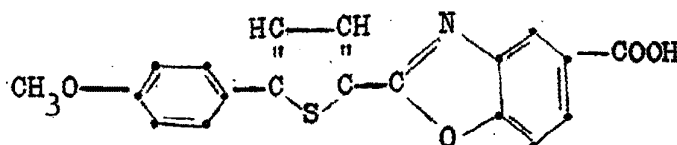


294732 20 dic 1953

se lava neutro con agua. Después de recristalización en abundante acetona, se obtienen unas 4 partes de un polvo cristalino de color amarillo claro del compuesto de la fórmula

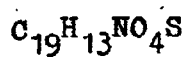
5.

(11)



que funde desde 291 a 292°. El preparado de análisis

15. sublimado al alto vacío desde 293 a 294°C.



Calculado: C 64,95% H 3,73% N 3,99%

Hallado : C 64,64% H 3,62% N 4,21%.

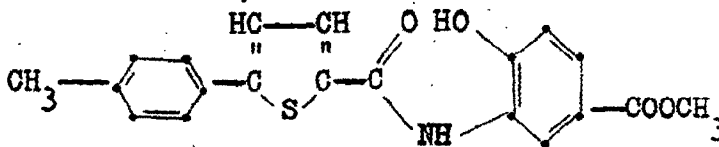
294732



C. 4 partes de ácido 5-(4'-metilfenil)-tiofen-2-carboxílico se hierven a reflujo durante 12 horas con 20 partes en volumen de cloruro de tionilo, con lo que se desprende gas clorhídrico y se origina una solución clara. Acto seguido se evapora en vacío el cloruro de tionilo excedente. Se disuelve el residuo de color amarillo en 100 partes en volumen de xilol seco y se introducen 3,1 partes de metiléster del ácido 4-hidroxi-3-amino-1-benzoico. Se calienta a reflujo con lo que se desprende gas clorhídrico. Después de 18 horas finaliza el desprendimiento de ácido clorhídrico. Se refrigera a temperatura ambiente, se filtra por succión y se lava con metanol.

Después del secado se obtienen unas 4 partes de polvo de color pardo claro, del compuesto de la fórmula

20. (12)





294732

de punto de fusión 264 a 276°C.

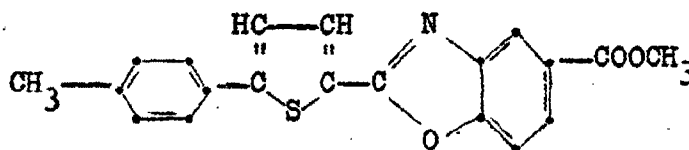
4 partes del compuesto de la fórmula (12), se calientan a 230-235°C, durante una hora y media en corriente de nitrógeno, con 0,2 partes de ácido bórico

5. y 3 partes en volumen de dimetiléter de trietilenglicol, con lo que se origina una solución oscura. Se deja enfriar y se diluye con algo de metanol, se filtra por succión y se seca. Se obtienen unas 2 partes del compuesto de la fórmula

10.

(13)

15.



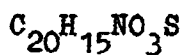
como polvo de color beige claro, de punto de fusión 168 a 170° C.

20.

Mediante recristalización en toluol/metanol, y decoloración con carbón activo se obtienen pequeñas agujas incoloras de punto de fusión 175 a 176°C.



294732



Calculado: C 68,75% H 4,33% N 4,01%

Hallado : C 68,74% H 4,34% N 4,14%

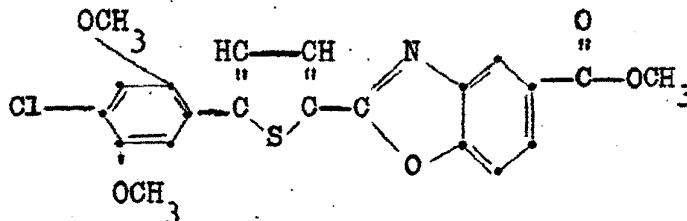
Se sustituye el ácido 5-(4'-metilfenil)-tiofen-

5. -2-carboxílico por una dosis equivalente de ácido 5-(4'-cloro-2'-5-dimetoxi)-tiofen-2-carboxílico y la condensación se realiza de igual forma. Se obtiene en rendimiento y pureza análogos el compuesto de la fórmula

10.

(14)

15.



20. como pequeñas agujas de color amarillo en dioxano, de punto de fusión 228 a 229° C.



294732

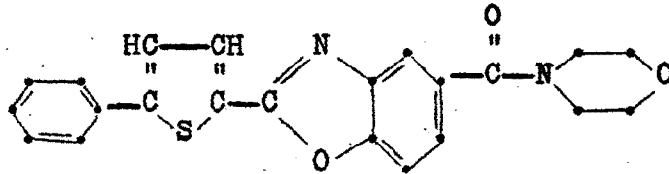
$C_{21}H_{16}NO_5SCl$       Calculado: C 58,68% H 3,75% N 3,26%  
Hallado : C 58,24% H 3,76% N 3,28%.

D.      9,6 partes del compuesto de la fórmula (8), se hierven a reflujo durante 12 horas con 30 partes en 5. volumen de cloruro de tionilo, con lo que se desprende gas clorhídrico y se origina una solución. Acto seguido se evapora en vacío el cloruro de tionilo excedente. Al residuo húmedo, se adicionan 30 partes en volumen de piridina seca y se añade gota a gota a la 10. suspensión obtenida bajo refrigeración 4,5 partes de morfolina. Acto seguido se calienta durante 3 horas a ebullición. Tras enfriado se diluye con 50 partes en volumen de metanol, se filtra por succión y por último se lava el residuo con metanol. Recristalizando dos 15. veces en metanol bajo decoloración con carbono activo se forman unas 7,2 partes del compuesto de la fórmula

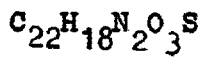


294732

(15)  
5.



como lentejuelas de color amarillento, de punto de fusión 189,5 a 190,5° C.



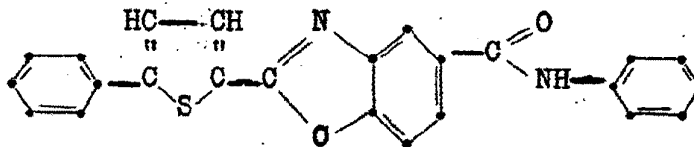
Calculado: C 67,67% H 4,65% N 7,17%

Hallado : C 67,38% H 4,83% N 7,26%

15. Se sustituye la morfolina por una dosis equimolar de anilina y la condensación se realiza en forma análoga y se obtiene en pureza y rendimiento aproximadamente iguales, el compuesto de la fórmula

20.

(16)





294732

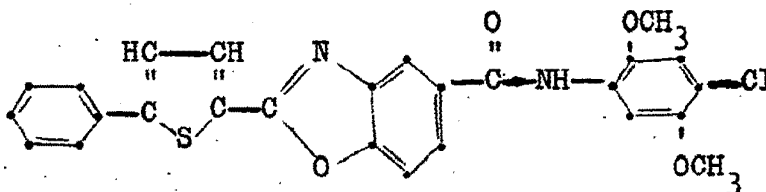
como hojuelas incoloras, en dioxano, de punto de fusión a 241º C.

5.  $C_{24}H_{16}N_2O_2S$       Calculado: C 72,71% H 4,07% N 7,07%  
 Hallado : C 72,62% H 3,96% N 6,96%

La condensación se realiza con 4-cloro-2,5-dimetoxianilina en lugar de morfolina y se obtiene en benceno el compuesto de la fórmula

10.

(17)



15.

como polvo cristalino incoloro de punto de fusión 200 a 201º C.

20.

$C_{26}H_{19}N_2O_4S$       Calculado: C 63,61% H 3,90% N 5,71%  
 Hallado : C 63,79% H 3,86% N 5,61%.

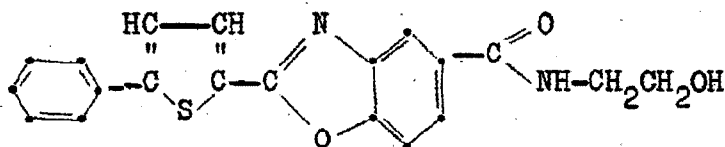
294732



La condensación se realiza con 1-hidroxi-2-amino-  
-etano, y se obtiene en metanol el compuesto de la fór-  
mula

5.

(18)



10.

como precipitado cristalino incoloro de punto de fusión  
217,5 a 218° C.

15.

$C_{20}H_{16}N_2O_3S$       Calculado: C 65,92% H 4,63% N 7,69%  
                         Hallado : C 65,91% H 4,61% N 7,85%

La condensación se realiza con alilamina, y se ob-  
tiene en dioxano el compuesto de la fórmula

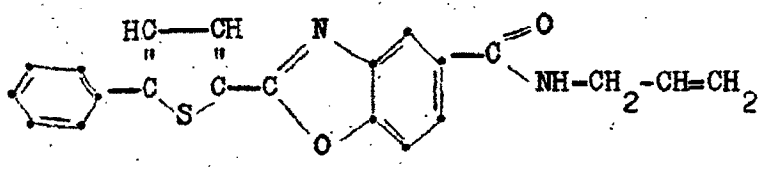
20.



294732

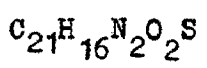
(19)

5.



como prismas de color amarillento, de punto de fusión 222 a 223° C.

10.



Calculado: C 69,98% H 4,47% N 7,77%

Hallado : C 69,71% H 4,50% N 7,91%.

E. 10 partes del compuesto de la fórmula 8, se hierven a reflujo con 30 partes en volumen de cloruro

15. de tionilo, hasta que ya no se desprende gas clorhídrico. Después de la evaporación en vacío de cloruro de tionilo excedente, se disuelve el residuo húmedo en 75 partes en volumen de cloruro de metileno y se hace pasar bajo agitación gas de amoníaco, con lo que

20. la amida precipita como polvo fino. Se evapora hasta sequedad, se pulveriza el residuo y se hierve con agua.

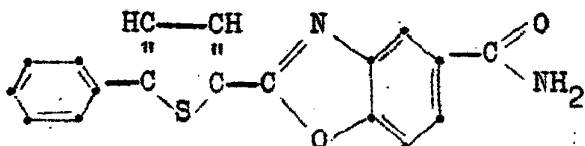
La cristalización en dioxano/acetato de etilo da unas 8 partes de polvo cristalino de color beige

25. claro, del compuesto de la fórmula



294732

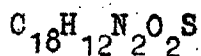
(20)



5.

de punto de fusión 238 a 240° C. El preparado de análisis recristalizado de nuevo en dioxano/acetato de etilo, funde de 239 a 241° C.

10.



Calculado: C 67,48% H 3,78% N 8,74%

Hallado : C 67,51% H 4,02% N 8,94%.

15.

F. 32 partes del compuesto de la fórmula (8), se hierven a reflujo durante 12 horas con 100 partes en volumen de cloruro de tionilo, con lo que se desprende gas clorhídrico y se origina una solución. Acto seguido se evapora en vacío el cloruro de tionilo excedente y el residuo húmedo se deslie con 100 partes en volumen de piridina seca. Luego se añaden gota a gota bajo

20.

refrigeración 10 partes de alcohol alílico y la mezcla reaccional se deslie a 100° C durante dos horas. A continuación se deja enfriar, se vierte en agua, se filtra el precipitado de color pardo y se lava con agua.

294732

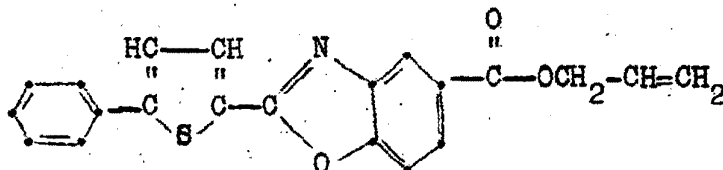


Después del secado, se disuelve el producto de reacción en cloruro de metileno, se filtra mediante 400 partes de óxido de aluminio activado, y se enjuaga con cloruro de metileno. Tras fuerte concentrado,

5. se precipita del eluato el producto mediante adición de metanol. Después del secado se obtienen unas 28 partes del compuesto de la fórmula

10.

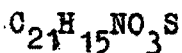
(21)



15.

como precipitado cristalino de color amarillo, de punto de fusión 151 a 152° C. La cristalización en ciclohexano, da pequeñas agujas de color amarillento, de punto de fusión 155,5 a 156,5° C.

20.



Calculado: C 69,79% H 4,18% N 3,88%

Hallado : C 70,10% H 4,34% N 3,90%

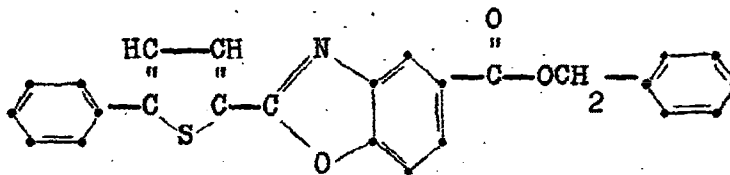


294732

Se reemplaza el alcohol alílico por alcohol bencílico y la condensación se realiza en forma análoga, y se obtiene en rendimiento y pureza aproximadamente iguales el compuesto de la fórmula

5.

(22)



10.

como polvo cristalino incoloro, en acetona, de punto de fusión 167 a 168° C.

15.

$C_{25}H_{17}NO_3S$       Calculado: C 72,97% H 4,16% N 3,40%  
Hallado : C 72,88% H 4,30% N 3,45%.

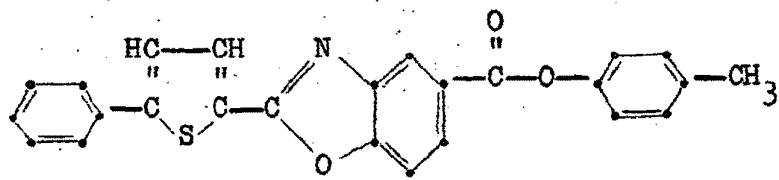
20.

La condensación se realiza en forma análoga con 4-hidroxi-1-metil-benceno, y se obtiene el compuesto de la fórmula



294732

(23)  
5.

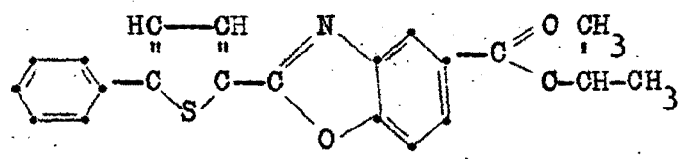


10. como pequeñas agujas incoloras, en clorobenceno/alcohol,  
de punto de fusión 207,5 a 208,5°C.

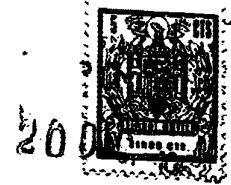
$C_{25}H_{17}NO_3S$       Calculado:    C 72,97%    H 4,16%    N 3,40%  
                         Hallado :    C 72,71%    H 4,08%    N 3,43%

15. la condensación se realiza con 2-hidroxipropano, y se  
obtiene el compuesto de la fórmula

(24)  
20.





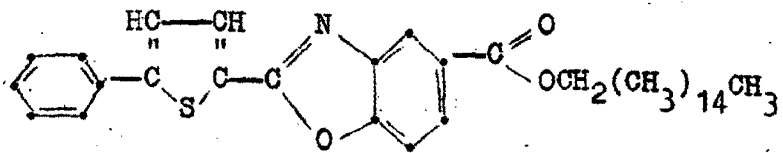


294732

La condensación se realiza con 1-hidroxi-hexadecano y se obtiene el compuesto de la fórmula

5.

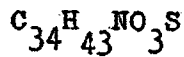
(26)



10.

como polvo cristalino incoloro de punto de fusión 106 a 108° C.

15.



Calculado: C 74,82% H 7,84% N 2,57%

Hallado : C 74,78% H 7,99% N 2,52%

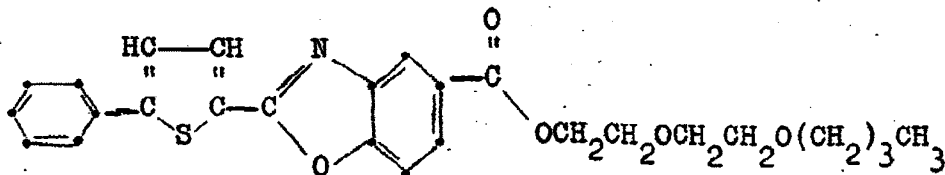
La condensación se realiza con mono-n-butiléter de dietilenglicol, y se obtiene el compuesto de la fórmula

20.



294732

(27)



5.

como precipitado céreo incoloro, en cloruro de metileno/éter de petróleo.

10.

$C_{26}H_{27}NO_5S$       Calculado: C 67,08% H 5,85% N 3,01%  
Hallado : C 67,01% H 5,86% N 2,98%

G. A 0,95 partes de hidróxido cálcico en 500 par-

15. tes de agua se adiciona 8 partes finamente trituradas del compuesto de la fórmula (8) y se agita durante 6 horas desde 80 a 85° C. Acto seguido se deja enfriar, se filtra por succión a temperatura ambiente y se lava a fondo con agua. Mediante rápida dilución

20. con 200 partes en volumen de dioxano hirviente, se elimina el ácido carboxílico todavía libre. Se succiona caliente del residuo y se lava con algo de dioxano caliente.

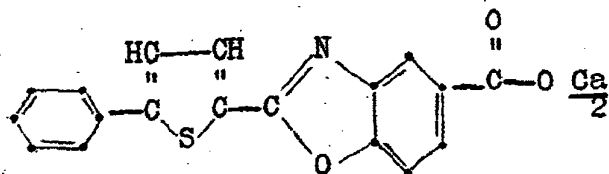
294732



Después del socado se obtienen unas 7,9 partes del compuesto de la fórmula

5.

(28)



10.

como polvo amarillento que no funde por debajo de 320° C.

EJEMPLO 1.

15.

100 partes de granulado de poliéster de éster de etilenglicol del ácido politereftálico se mezclan íntimamente con 0,05 a 0,1 partes del compuesto de la fórmula (8) y se funde bajo agitación a 285°C. Después

20.

del estirado de la masa hilable mediante toberas de hilar usuales, se obtienen fibras de poliéster fuertemente claras.

El compuesto de la fórmula (8), también puede adicionarse antes o durante la policondensación al poliéster de la mezcla reaccional.

294732



Se alcanzan efectos igualmente luminosos al utilizar en lugar del compuesto de la fórmula (8) uno de los compuestos de las fórmulas (7), (10), (11) y (13) a (28).

5.

EJEMPLO 2.

10. 10.000 partes de una poliamida preparada en forma conocida de adipato de hexametilendiamina, se mezcla durante doce horas en un recipiente giratorio y en forma de recortes con 30 partes de dióxido de titanio (modificación Rutil) y 10 partes del compuesto de la fórmula (8).

15. Los recortes así tratados, se funden en una caldera calentada de 300 a 310° C, con vapor de aceite o de difenilo tras desplazamiento del oxígeno del aire y se agita durante una media hora. La masa fundida se exprime bajo presión de nitrógeno de 5 atmósferas mediante una tobera de hilar y el filamento enfriado e hilado de tal forma se bobine sobre una bobinadora.

20. Los hilos originados muestran un efecto aclarador característico estable a la termofijación de buena solidez al lavado y a la luz.



294732

20 DIC 1951

El compuesto de la fórmula (8) también puede adicionarse a la poliamida de la mezcla reaccional antes o durante la policondensación.

Si se utiliza en lugar del compuesto de la fórmula (8) uno de los compuestos de las fórmulas (7) (10), (11) y (13) a (28), se obtienen efectos de aclaración similares.

= . =



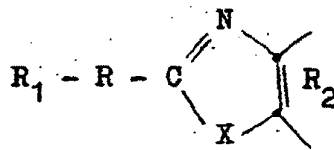
294732

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas núm. 15058/62, depositada el 21 de Diciembre de 1.962, y 5. núm. , depositada el 18 de Noviembre de 1.963, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 279.467, por Procedimiento para la aclaración óptica de materiales orgánicos, caracterizadas porque compuestos azolil-tiofeno, que corresponden a la fórmula

15.





294732

en la que

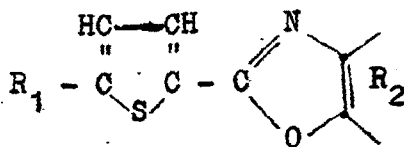
- 5.  $R_1$  representa un radical de benceno o naftaleno, y
- $R$  representa un radical de tiofeno enlazado a  $R_1$  en posición 2 y enlazado al anillo azol en posición 5,
- $X$  significa el complemento para el anillo azol, y
- 10.  $R_2$  significa un radical de benceno o naftaleno condensado con el anillo azol de la manera indicada por las líneas de valencia,

15. y que contiene por lo menos un grupo de ácido carboxílico conteniendo oxígeno, eventualmente alterado funcionalmente, enlazado directamente en un átomo de carbono de un anillo hexagonal aromático, se incorpora en los materiales o se aplica sobre los materiales estos compuestos azolil-tiofeno.

20. 2. Mejoras según lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas porque se utiliza compuestos azolil-tiofeno de la fórmula



294732



5.

en la que

$R_1$  significá un radical de benceno y

10.

$R_2$  significa un radical de benceno condensado

con el anillo oxazol en la forma indicada

mediante las líneas de valencia, y el ra-

dical  $R_2$  muestra enlazado directamente en el

anillo de benceno, grupos de ácido carboxí-

lico, de éster de ácido carboxílico, de

15.

amida de ácido carboxílico o de hidracina de

ácido carboxílico.

3. Mejoras, según lo definido en las reivindi-

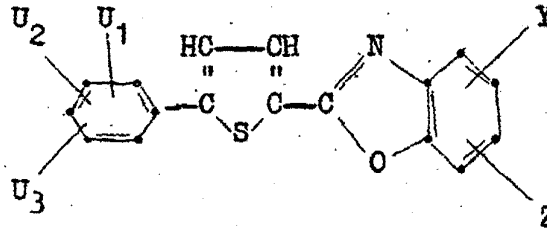
20.

caciones precedentes, caracterizadas porque se utilizan

compuestos azolil-tiofeno de la fórmula



294732



5.

en la que

10.

$U_1$  y  $U_2$  significan átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

$U_3$  significa un átomo de hidrógeno o un grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

15.

Y significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

20.

Z significa un grupo de ácido carboxílico de amida de ácido carboxílico o de éster de ácido carboxílico.



294732

4. Mejoras, según lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque para la aclaración óptica de los policondensados o polimerizados, en especial de poliésteres o poliamidas, se adicionan los
5. compuestos azolil-tiofeno de la composición indicada antes o durante la policondensación o polimerización de las mezclas de reacción.
5. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 279.467, por Procedimiento para la aclaración óptica de materiales orgánicos.
- 10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 39 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15. Madrid, a 20 de Diciembre de 1.963

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

JANÉ ISEPN MIRALLES

R.P.