

318940



CASE 5563/E.

318940

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CUERPOS PERFILADOS ACLARADOS OPTICAMENTE CON COMPUESTOS OXAZOLICOS", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONYME, residente en BALE (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

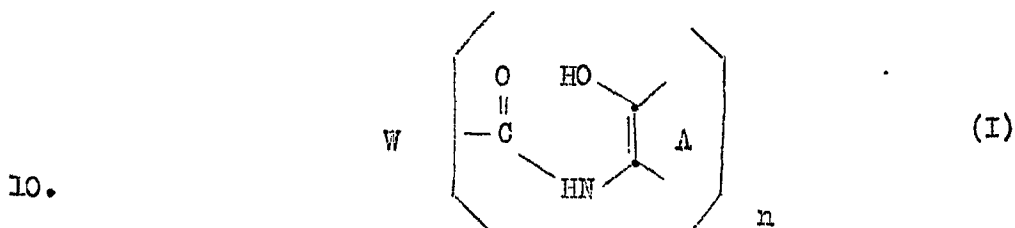
- Se ha descubierto que de manera sumamente sencilla y ventajosa se llega a cuerpos perfilados aclarados ópticamente con compuestos oxazólicos, si las materias que dan los cuerpos perfilados se calientan, por lo menos una
5. vez, a temperaturas de más de 150° C (y de conveniencia de más de 200° C la mayoría de las veces), en presencia de un compuesto acilamínico capacitado para formar, por cierre del anillo que constituye un anillo oxazólico, un aclarador óptico y provisto de un grupo  $-CO-NH-$ , por lo menos cuyo
10. átomo de carbono está ligado a un átomo de carbono cíclico

**POOR  
QUALITY**



y cuyo átomo de nitrógeno está ligado a un núcleo aromático que presenta, en posición vecina a este enlace, un grupo hidroxílico.

Los compuestos acilamínicos que entran en consideración según este invento son, por ejemplo, los compuestos o-oxiacilamínicos de la fórmula general



donde

A significa un radical arílico,

W significa un radical cíclico con una cadena de enlaces dobles conjugados, ligado por n átomos de carbono cíclicos a n grupos -CO-HN-, y n significa un número entero por valor de 2 a lo sumo.

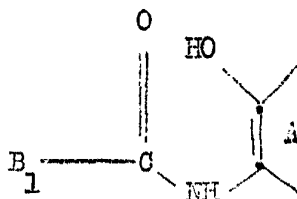
La modalidad de realización del invento que es esencial para la práctica consiste aquí en un procedimiento para preparar cuerpos perfilados, aclarados ópticamente, a base de materias polímeras orgánicas sintéticas, procedimiento que se caracteriza por calentarse a temperaturas de 150 a 300° C materias polímeras orgánicas sintéticas, o sus mezclas de formación, con compuestos acilamínicos que presentan una vez por lo menos el elemento estructural

25.

318940



- 3 -

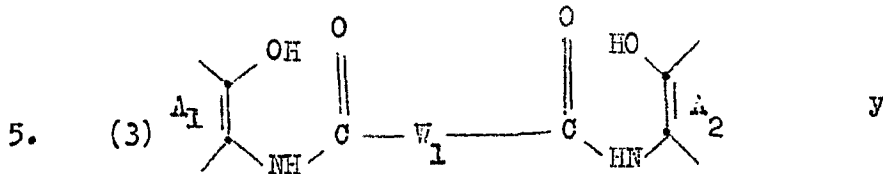


(2)

5. donde
- A denota un radical bencénico y
- B<sub>1</sub> denota un radical provisto de sistema cíclicos de carácter aromático de 5 a 6 miembros y que presenta de 5 a 11 enlaces dobles que se hallan en conjugación tanto unos respecto a otros como respecto al grupo carbonílico de la fórmula y que pertenecen a radicales fenílicos, fenilénicos, 2,5-tionilénicos, 2,5-furcilénicos, benzoxazolidícos, naftoxazólicos, bentriazólicos o naftotriazólicos o a enlaces dobles etilénicos conjugados con radicales fenílicos,
- 10.
15. y que por lo demás carecen de grupos cromóforos.
- Por materias polímeras orgánicas sintéticas
20. deben entenderse en el cuadro de esta descripción de patente tanto las substancias orgánicas llamadas totalmente sintéticas como las semisintéticas que se obtienen por la vía de la polimerización, la policondensación o la poliadición o respectivamente por degradación de substancias polímeras naturales.
25. Entre los compuestos o-oxiacilamínicos de la



fórmula (1) cabe citar, por ejemplo, los compuestos o-oxi-  
acilamínicos de la fórmula



donde

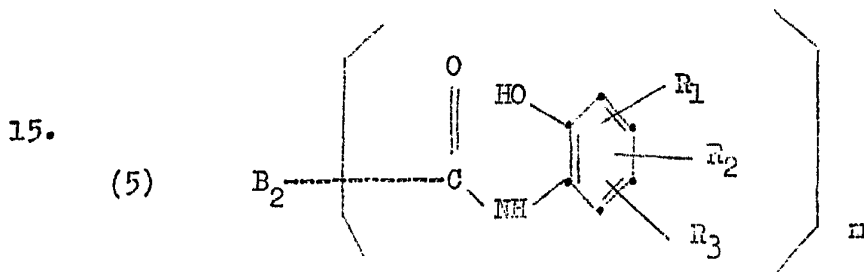
15.  $A_1$  y  $A_2$  significan radicales arílicos,  
 $W_1$  significa un radical cíclico con una cadena corrida de enlaces dobles conjugados entre ambos grupos  $-CO-$ , ligado por átomos de carbono cíclicos a los grupos  $-CO-HN-$ , y
20.  $W_2$  significa un radical cíclico con una cadena corrida de 5, por lo menos, enlaces dobles conjugados conectada al grupo  $-CO-$ , radical que está ligado por un átomo de carbono cíclico al grupo  $-CO-HN-$ .

De preferencia, en las fórmulas (3) y (4) antes expuestas  $A_1$  y  $A_2$  significan radicales bencénicos,  $W_1$  significa un radical bencénico ligado en posición 1,4 a los grupos  $-CO-$ , un radical estilbénico ligado en posición 4,4'

25.

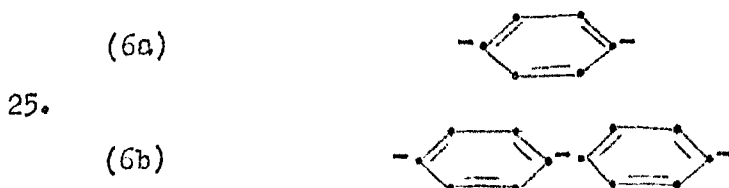


- a los grupos -CO-, un radical tiofónico o furónico ligado en posición 2,5 a los grupos -CO-; un radical 1,4-di- $\sqrt{\text{benzoxazolil-(2',2'')}}\sqrt{\text{-benecónico}}\sqrt{\text{ligado en posición 6',6''}}$  a los grupos -CO-, o un radical 2- $\sqrt{\text{fenil-(1')}}\sqrt{\text{-benzoxazolflico}}$
5. ligado en posición 6,4', a los grupos -CO-.  $W_2$  significa, por ejemplo, un radical estilbénico ligado en posición 4 al grupo -CO-, un radical 5-feniltiofónico ligado en posición 2 al grupo -CO- o un radical 4'- $\sqrt{\text{benzoxazolil-(2'')}}\sqrt{\text{-estilbénico}}\sqrt{\text{ligado en posición 4 al grupo -CO-}}$ .
10. De los compuestos o-oxiacilamínicos utilizables conforme al invento cabe destacar principalmente los que corresponden a la fórmula (5):



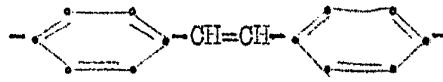
En esta fórmula,

20.  $\underline{n}$  representa un número entero por valor de 1 a 2 y  $B_2$  representa, en el caso de que  $\underline{n} = 2$ , un radical bivalente de la serie

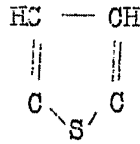




(6c)

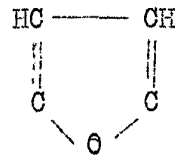


(6d)



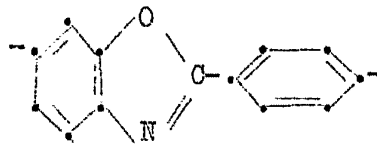
5.

(6e)

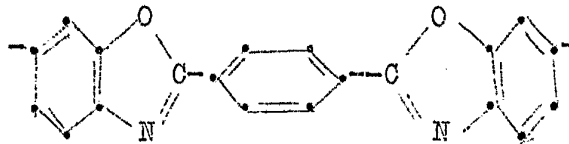


10.

(6f)



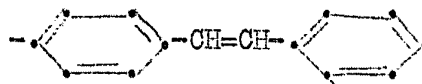
15. (6g)



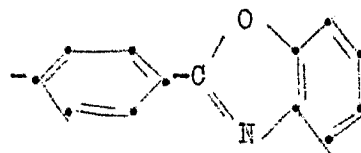
20.

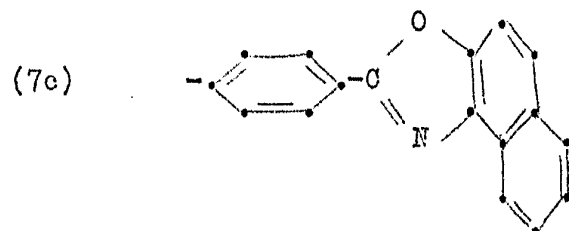
y en el caso de que  $n = 1$  un radical monovalente de la serie

(7a)

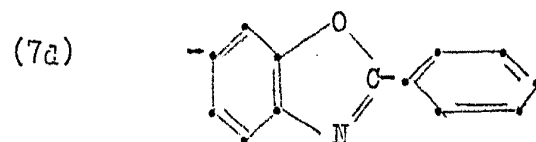


25. (7b)

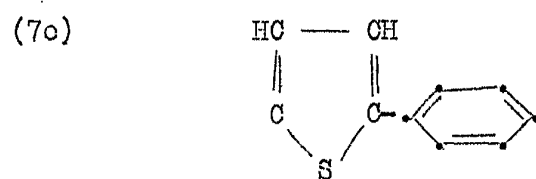




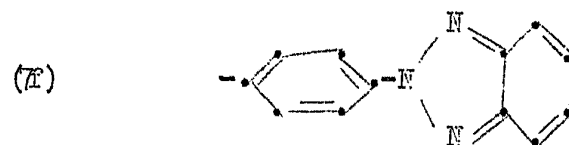
5.



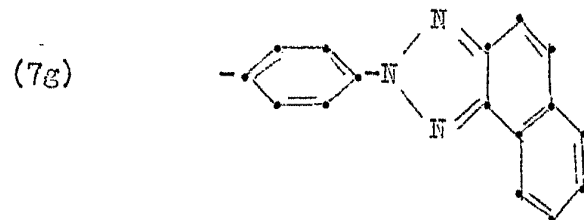
10.



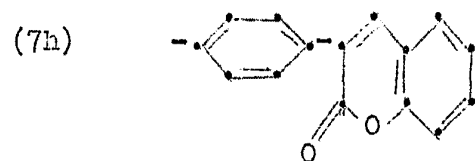
15.

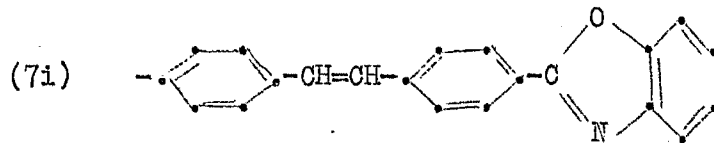


20

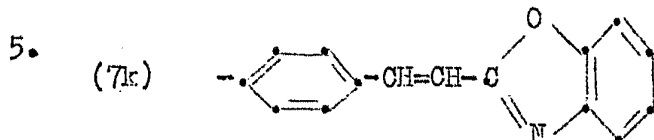


25.



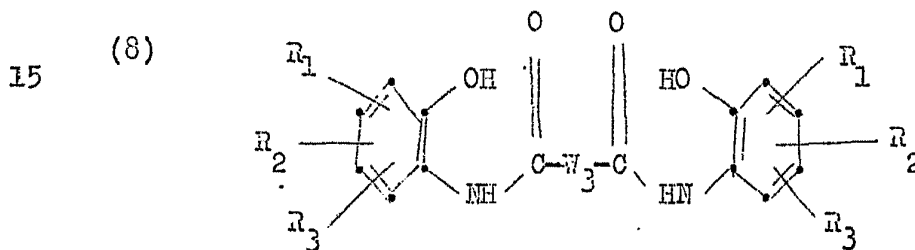


y

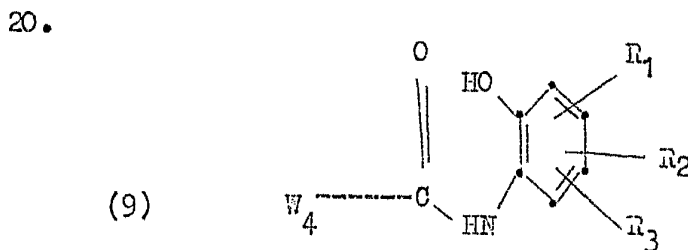


(Respecto al significado de  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , véase lo que sigue).

10. Los compuestos de la fórmula (5) pueden también subdividirse en dos tipos de compuestos, a los que corresponden entonces las fórmulas



y

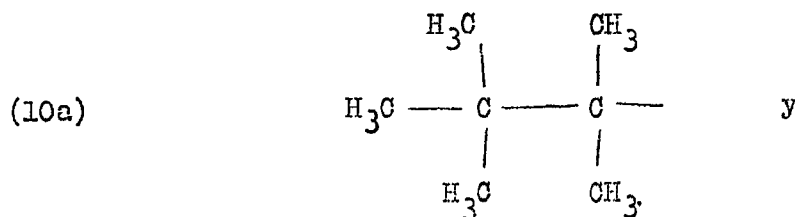


25.

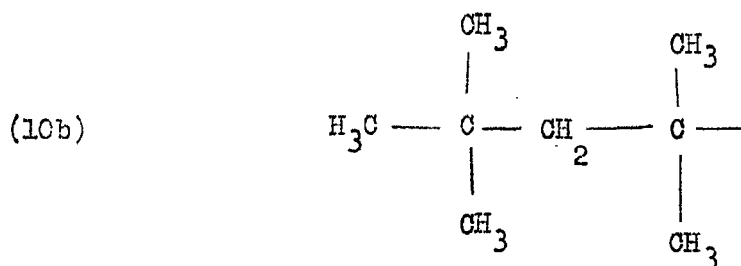


- En estas fórmulas (8) y (9), el radical bivalente  $W_3$  corresponde a los miembros puentes expuestos en las fórmulas (6a) a (6g), mientras que el radical  $W_4$  corresponde a los radicales expuestos en las fórmulas (7a) a (7k). En las fórmulas (5), (8) y (9), compete a los substituyentes  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  el significado siguiente: ( $R_1$  y  $R_2$  pueden ser iguales o diferentes y denotar lo que sigue: cada uno un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno (como flúor, bromo, o en particular, cloro), un grupo alquílico de cadena recta o ramificada con 18 átomos de carbono a lo sumo, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo terciario, isoamilo, n-hexilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo, n-dodecilo, n-ctadecilo o un radical de las fórmulas

15.



20.



25.

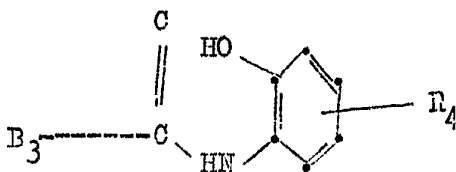


- un grupo cicloalquílico con 5 a 6 miembros cíclicos (como, en particular, ciclohexilo), un grupo fonialquílico (como, por ejemplo, bencilo o cumilo), un grupo arílico (como, por ejemplo, fonilo, metilfonilo, clorofonilo, metoxifenilo, etoxifenilo, isopropoxifenilo, o n-octoxifenilo), un grupo alquénfilico, un grupo hidroxialquílico, alcoxialquílico o halogenalquílico, un grupo hidroxílico, un grupo alcofílico con 18 átomos de carbono, a lo sumo (como, por ejemplo, un grupo metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi; n-butoxi, isobutoxi, butoxi, terciario, amoxi, isoamoxi, hexoxi, octoxi, nonoxi o n-octadecoxi), un grupo aralcoxi, un grupo fonoxi (como, por ejemplo, fonoxi o clorofonoxi), un grupo nitrílico o xianoalquílico (como, por ejemplo, cianoctilo,) un grupo carboxílico, un grupo de éster carboxílico con 18 átomos de carbono a lo sumo (como, por ejemplo, grupos de éster alquílico, alcoxialquílico, alquénfilico, arílico o aralquílico de ácido carboxílico), un grupo carbonamido (eventualmente substituido por grupos de alquilo, aralquilo, cicloalquilo o arilo) un grupo carbohidracido, un grupo carboxialquílico o carboalcoxialquílico con 12 átomos de carbono a lo sumo, como por ejemplo carboxietilo, carboxiisopropilo o carbonotoxietilo, un grupo de ácido sulfónico, un grupo de éster sulfónico con 18 átomos de carbono a lo sumo (como, por ejemplo, grupos de éster alquílico o arílico de ácido sulfónico), un grupo sulfonamido con 12 átomos de carbono a lo sumo (eventualmente substituido por grupos alquílicos y arílicos), un



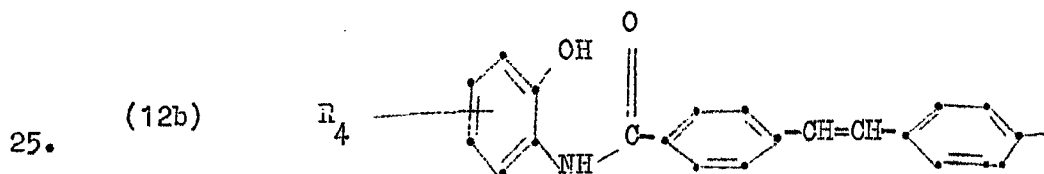
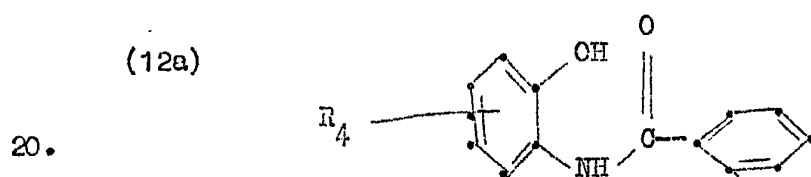
- grupo alquilsulfónico o arilsulfónico (como, por ejemplo metilsulfona o fenilsulfona) o un grupo amínico (eventualmente substituido por radicales alquílicos, hidroxialquílicos o acílicos) pudiendo  $R_1$  y  $R_2$  junto con dos átomos de carbono contiguos de anillo bencénico, formar un anillo alicíclico de seis miembros; y  $R_3$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular bajo, con 1 a 4 átomos de carbono.

- En el primer plano del interés práctico se hallan, de estos compuestos, los de la fórmula general



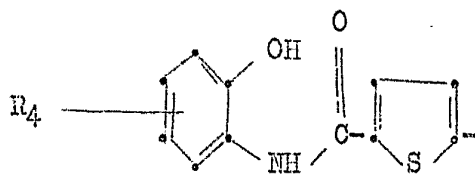
15. donde

$B_3$  significa un radical del grupo



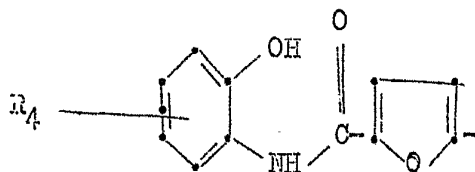


(12c)



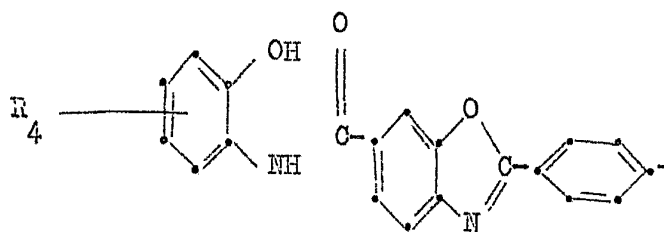
5.

(12d)



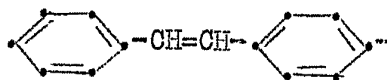
10.

(12e)



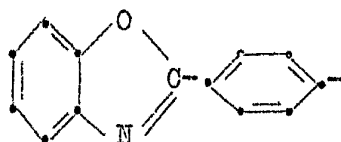
15.

(12f)



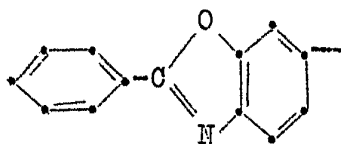
20.

(12g)



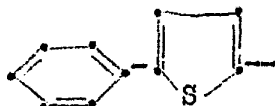
25.

(12h)



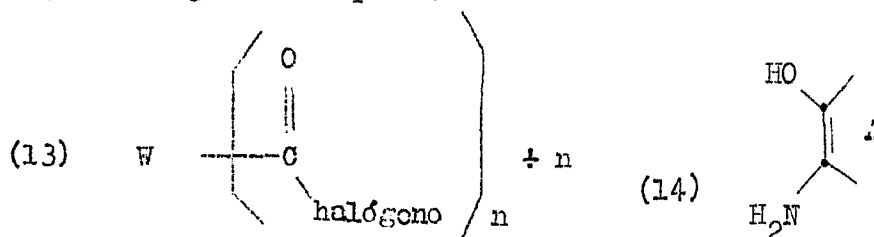


(12i)



5. y  $R_4$  significa un átomo de hidrógeno, un grupo fenílico, un grupo alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo de éster carboxialquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la agrupación alquímica o una agrupación fenialquímica con 4 átomos de carbono, a los sumo, en la agrupación alquímica.

10. Los compuestos o-oxiacilamínicos de la fórmula general (1) pueden prepararse por métodos ya conocidos. Un procedimiento de preparación de empleo general consiste, por ejemplo, en hacer reaccionar un haluro de ácido carboxílico de la fórmula (13), y en particular un cloruro de ácido carboxílico, con  $n$  compuestos o-anínicos de la fórmula (14), según el siguiente esquema:

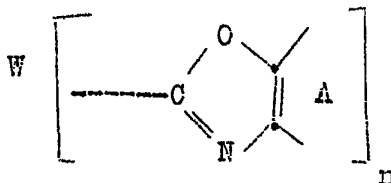






(15)

5.



donde W, A y  $n$  asumen el significado expuesto al principio.

10. Los compuestos oxazólicos obtenibles de este modo poseen, en estado de disolución o de división fina, una fluorescencia más o menos marcada y pueden por lo tanto emplearse como aclaradores ópticos.

15. Según el invento, la transformación de los compuestos o-oxiacilamínicos de la fórmula (1) en los compuestos oxazólicos de la fórmula (15) se llevan a cabo directamente en los sustratos, es decir, en los materiales polí-  
 20. meros orgánicos sintéticos o sus mezclas de formación, por calentamiento de estos sustratos o de sus mezclas de formación, después de la incorporación y la división homogénea y lo más fina posible de los compuestos o-oxiacilamínicos de la fórmula (1), a temperaturas de 150° C por lo menos, y, preferen-  
 25. temente, de 250 a 300° C. (En un número considerable de casos se salta ya del paso con temperaturas de 200° C por lo menos). Los tiempos de reacción presentan, según la reactividad y la termoestabilidad de los compuestos de partida, amplio margen de ajuste; por lo general se hallan entre algunos



- minutos y unas 20 a 30 horas. A tenor de la naturaleza de la materia orgánica sintética a que se haya recurrido, el necesario tratamiento térmico puede realizarse en diversos momentos de la preparación del artículo perfilado. Así, con
5. los materiales sintéticos termoplásticos la operación de deformación (por ejemplo, fusión para hilar, extrusión, calendrado, laminado, prensado, fundición inyectada), siempre que en ella se alcance el límite de temperatura preciso, puede utilizarse al mismo tiempo como operación para formar
  10. la sustancia ópticamente aclaradora. Ejemplos de tales termoplásticos son las materias naturales modificadas, como los diversos ésteres y ésteres mixtos de celulosa (acetato de celulosa), el éter de celulosa, policondensados, como los poliésteres saturados (teroftalato de polietileno),
  15. poliamidas (adipato de polihexametilendiamina, policaprolactamo), plásticos de resina y anilina, policarbonatos, polimerizados como las poli-alfa-olefinas (polietileno, polipropileno y sus polimerizados mixtos), poliestireno, cloruro de polivinilo y cloruro de polivinilideno, poliisobutileno,
  20. poliacrilatos (en particular también sus polimerizados mixtos), poliacrilonitrilo, polifluoroolefinas, polioximetileno, poliaductos como el poliuretano lineal. Así pues, los compuestos o-oxiacilamínicos citados más abajo pueden, para la preparación de películas, láminas, cintas, cables, envolturas, etc., añadirse a las masas de prensa o
  25. de elaboración, procurarse que se distribuyen finalmente y

318940



- 17 -

- luego deformarse. (Disolución en la masa, espolvoreo de un granulado, agitación y fusión). Para los duroplastos, la manera de actuar, mas conveniente consiste en la incorporación homogénea de los compuestos acilamínicos utilizables según este invento a la mezcla de las materias de partida para estos materiales sintéticos, antes de su endurecimiento, También aquí puede prescindirse (siempre que se alcance, desde luego, la necesaria temperatura mínima durante el proceso de endurecimiento) de un tratamiento técnico aparte, que en otras circunstancias es preciso hacer seguir en cualquier forma.
- 5.
- 10.

- Como ejemplos de duroplastos aclarables por el procedimiento de este invento cabe citar, para materias naturales modificadas, por ejemplo los materiales sintéticos de caseína; para policondensados, las materias sintéticas de resina alquídica, resina de malcinato, resina fenólica, resina carbanídica y resina melamínico siliconas, para polimerizados, materiales sintéticos de resina de éster alílico y resinas insaturadas de poliéster; para poliaductos, los materiales sintéticos de resina epóxida o los poliuretanos reticulados. Los compuestos o-hidroxiacilamínicos del tipo que se ha descrito pueden así añadirse, por ejemplo, antes o en el curso de la homo- o la co-polimerización de monómeros a las masas de polimerización; y antes o en el curso de la policondensación o poliadiación, a las mezclas de reacción. Sobre todo en el último caso, o sea cuando la
- 15.
- 20.
- 25.



- adición se efectúa antes o en el curso de una policondensación o poliadición, tal modo de actuar entra únicamente en consideración, como es lógico, cuando los componentes de la policondensación o la poliadición o las materias auxiliares de la reacción carecen de grupos reactivos que puedan reaccionar, a temperaturas de 150 a 300° C, con grupos hidroxílicos amínicos libres.
- 5.

En la formación y la deformación de toda una serie de materiales sintéticos, en particular los de poliésteres, poliamidas y poliolefinas, es desde luego necesario un calentamiento a temperaturas superiores a 200° C, de modo que el procedimiento aquí expuesto para la preparación de cuerpos perfilados hechos de dichos materiales y aclarados ópticamente con compuestos oxazólicos constituye una simplificación esencial del proceso de preparación. La última etapa de la síntesis para los compuestos oxazólicos de la fórmula (15) requiere por lo demás un considerable dispendio técnico, como temperaturas de reacción elevadas, disolventes particularmente apropiados, catalizadores escogidos y, a menudo, operaciones de purificación tediosas, que con el procedimiento aquí expuesto quedan excluidas. Por último, el rendimiento de esta etapa de la síntesis, en el caso de la preparación aparte de los compuestos oxazólicos puros, dista mucho de ser cuantitativo. Tanto más sorprendente resulta que, con el empleo concomitante de los compuestos o-hidroxiaclaurínicos de la fórmula (1) en las condiciones

10

15

20

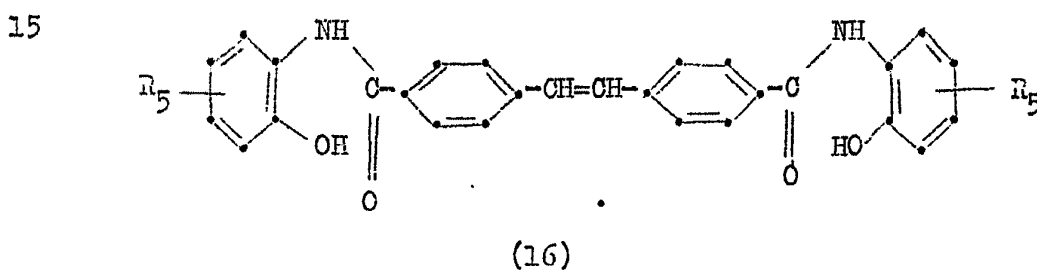
25



- 19 - 318940

que se han indicado, pueda no solamente lograrse una formación del anillo oxazólico sin trastornos, sino llegarse a efectos de aclaración óptica incluso prácticamente equivalentes a los que se obtienen con la adición de compuestos oxazólicos de la fórmula (15) formados previamente de modo definitivo.

Por el procedimiento aquí expuesto, para los poliésteres saturados, las poliamidas o las poli-alfa-olefinas pueden emplearse muy en general, con particular ventaja (en cantidades de 0,005 a 1,5, y preferentemente de 0,005 a 0,2, % en peso respecto a la cantidad de material que se ha de aclarar), los compuestos acilamínicos que corresponden a la fórmula



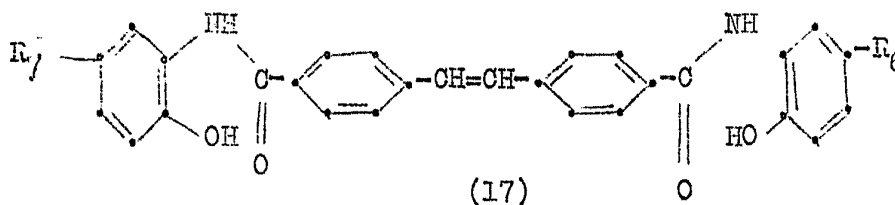
20 donde  $R_5$  significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en la agrupación alquímica.

Particular importancia práctica tiene el procedimiento aquí expuesto para la preparación de cuerpos perfilados (en particular, materiales fibrosos) aclarados óp-

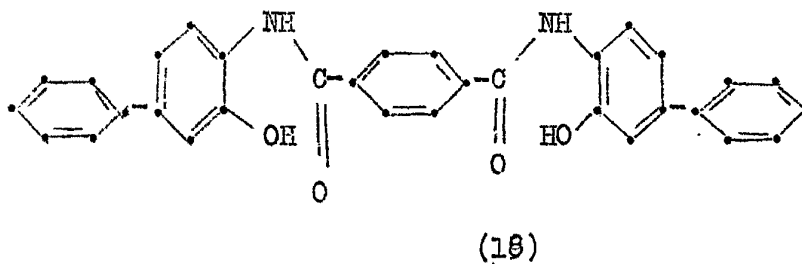


ticamente y hechos a base de poliésteres aromáticos saturados, como en particular los tereftalatos de polietileno, y para ello se emplean con preferencia los compuestos acilamínicos que corresponden a una fórmula del grupo

5.

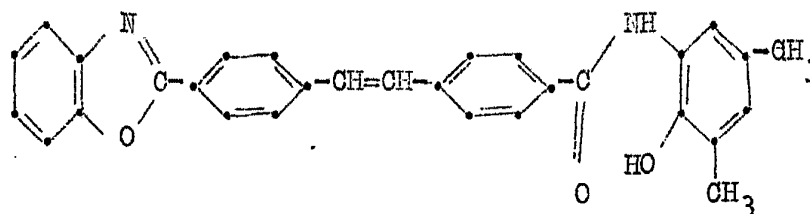


10.



15.

20



donde  $R_6$  significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo de éster carboxialquílico provisto de 1 a 4 átomos de

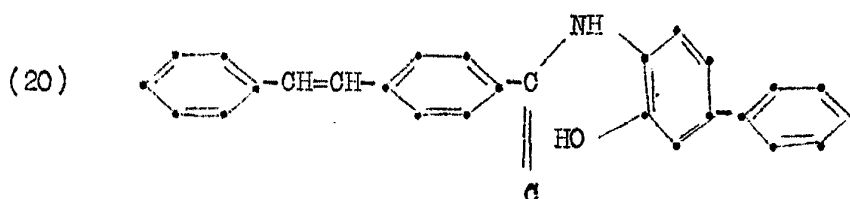
25.



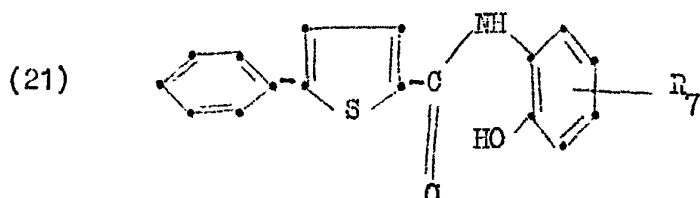
carbono en la agrupación alquímica.

Apenas menos importante es la aclaración óptica de las poliamidas sintéticas, como por ejemplo los adipatos de hexametildiamina o los policaprolactanos (sobre todo en forma de substratos fibrosos), con compuestos oxazólicos del tipo general de la fórmula (1). Sumamente favorables han resultado ser para el último caso los compuestos acilamínicos que corresponden a una fórmula del grupo

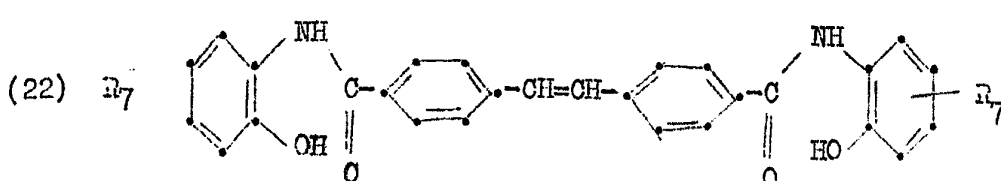
10



15.



20



25. donde R7 significa un grupo de éster carboxialquímico con 1 a 4 átomos decarbono en la agrupación alquímica.



En el cuadro de la combinación de componentes ologida precedentemente, los compuestos acilamínicos, en particular los de las fórmulas 16 a 22, se utilizan en mezcla con las materias polímeras ya citadas preferentemente para el procedimiento de hilatura en fusión para estas materias polímeras, a temperaturas de unos 200 a 300° C. Esto no excluye en absoluto como es lógico, el empleo de estas combinaciones, por otros procedimientos, por ejemplo la preparación de láminas por los procedimientos de calandrado o soplado.

La cantidad de los compuestos o-hidroxiacilamínicos utilizables según este invento, respecto al material que se ha de aclarar ópticamente, puede variar dentro de amplios límites. Ya con cantidades muy pequeñas, en ciertos casos por ejemplo de 0,005%, puede lograrse un efecto manifiesto y persistente. Pero también pueden emplearse cantidades hasta un 0,5% y más. En general, tienen interés práctico las cantidades entre 0,005 y 0,2% en peso respecto a la cantidad en peso del material que se ha de aclarar.

Por otra parte, los compuestos o-hidroxiacilamínicos del tipo que se ha descrito pueden usarse también en mezcla con colorantes para conseguir tonos al pastel brillantes con pigmentos blancos, agentes antiactínicos, antioxidantes y estabilizadores térmicos.

En las recetas de preparación que siguen se describe la manera de preparar los compuestos o-hidroxiacil-

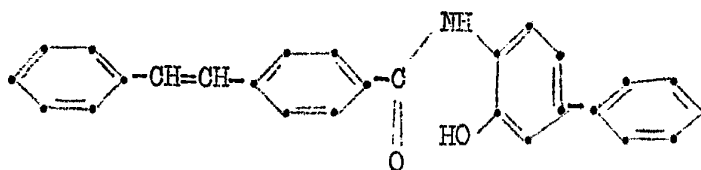


arínicos, y a continuación, en los ejemplos, se describe su empleo conforme al invento, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso; los porcentajes, porcentajes en peso; y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

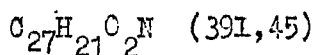
Recetas de preparación

A

En 150 volúmenes de tolueno anhidro se suspenden 7,3 partes de cloruro de ácido estilben-4-carboxílico con 5,6 partes de 1-amino-2-hidroxi-4-fenilbenzono. Se calientan luego durante 4 horas a temperatura de reflujo; al final, se termina el desdoblamiento de ácido clorhídrico. Se filtra por succión a temperatura ambiente la suspensión de color beige claro y se lava el residuo con metanol. Después de secar, se obtienen unas 8,7 partes de la amida de la fórmula 20.



en forma de un polvo de color beige claro, que funde a 250° con descomposición. Doscristalizaciones en dioxano dan agujetas de color amarillo pálido, que funden a 256° con descomposición.



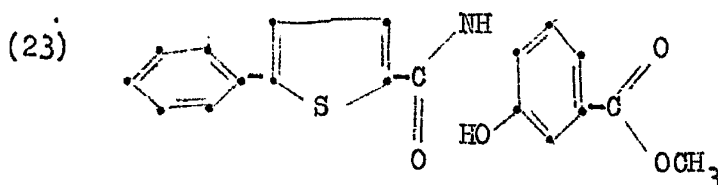
25	calculado:	C	82,84%	H	5,41%	N	3,58%
	hallado:	C	82,55%	H	5,37%	N	3,36%.

318940



B

Después de 4 horas de ebullición en reflujo en 500 volúmenes de xileno seco, 33,4 partes de cloruro de ácido 5-fenil-tiofen-2-carboxílico y 25 partes de éster metílico de ácido 4-amino-3-hidroxibenzoico dan unas 49,5 partes de la anida de la fórmula



10.

en forma de un polvo de color beige claro, que funde a 267° con descomposición. Dos cristalizaciones en dioxano dan haces de agujetas de color amarillo pálido, que funden a 268° con descomposición.

15.

$C_{19}H_{15}O_4NS$  (353,33)

Calculado:	C 64,58%	H 4,28%	N 3,96%
Hallado	C 64,82%	H 4,36%	N 3,83%

C.

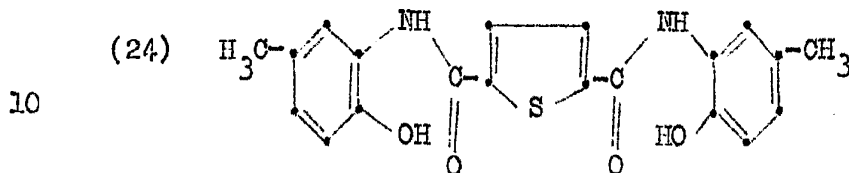
20.

Se suspenden en 250 volúmenes de xileno anhidro 4,2 partes de cloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico con 5 partes de l-hidroxi-2-amino-4-metilbencono. Se calienta a temperatura de reflujo en el curso de una hora, y ello hace que se inicie un fuerte desprendimiento de ácido clorhídrico.

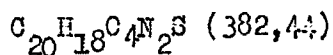
25.



Al cabo de 6 horas de ebullición en reflujo, el desprendimiento de ácido clorhídrico queda terminado. Se enfría la suspensión, amarilla y densa, hasta la temperatura ambiente (unos 20°) y luego se filtra por succión y se lava el residuo con metanol. Después de secar, se obtienen unas 7 partes de la dianida de la fórmula



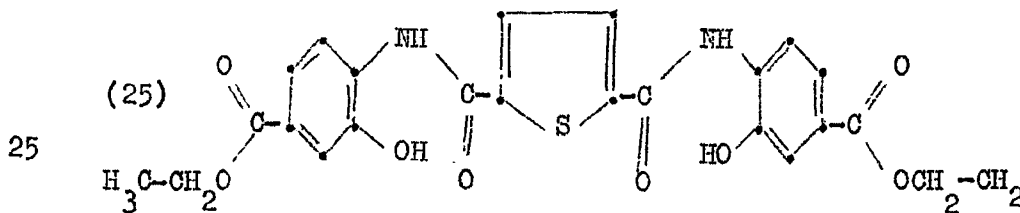
en forma de un polvo amarilloverdoso, que funde a 284°, con descomposición. La cristalización en dimetilformamida/agua de agujetas de color pardo claro, con el mismo punto de fusión.



Calculado: C 62,81% H 4,74% N 7,33%

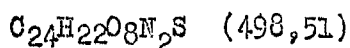
Hallado: C 62,68% H 4,89% N 7,60%.

20 De manera análoga puede prepararse, a partir del éster etílico de ácido 4-amino-3-hidroxi-benzoico, la dianida siguiente:





Polvo finamente cristalino, virando al amarillo, después de cristalización en dimetilformamida; funde a 310°, con descomposición.



5.

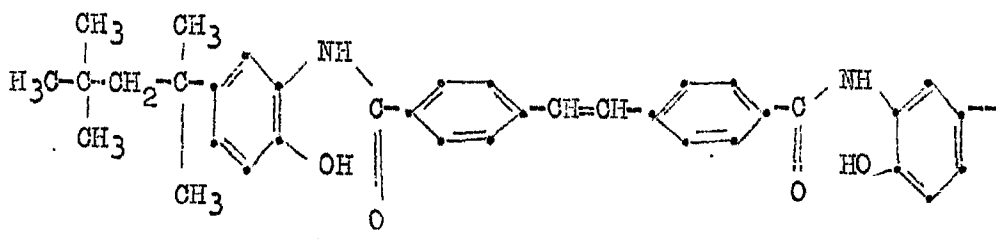
Calculado: C 57,83% H 4,45% N 5,62%

Hallado: C 57,73% H 4,38% N 5,57%.

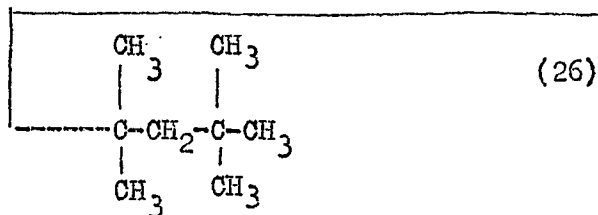
D

Se suspenden 6,1 partes de cloruro de ácido estilbendicarboxílico con 8,9 partes de 4-hidroxi-3-amino-  
10 (1',1'',3',3''-tetranetil-butil)-benceno en 250 volúmenes de xileno anhidro. Se calienta durante 1 hora a temperatura de reflujo lo que hace que se inicie desprendimiento de ácido clorhídrico. Al cabo de 6 horas de ebullición, el desdoblamiento del ácido clorhídrico está terminado. Se enfría entonces la suspensión tenue y de color beige claro hasta la  
15 temperatura ambiente (unos 20°), se filtra por succión y se lava el residuo con metanol. Después de secar, se obtienen unas 12,1 partes de la diamida de la fórmula

20.



25



(26)

318940



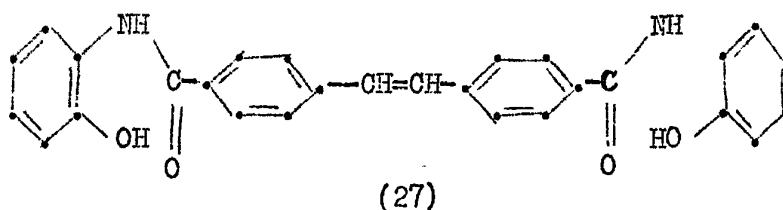
en forma de un polvo de color beige claro, que funde a 315<sup>o</sup>, con descomposición. Dos cristalizaciones en dimetilformamida-alcohol dan agujetas de color amarillo mate, que funden a 318<sup>o</sup>, con descomposición.

5 C<sub>44</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (674,89)

calculado: C 78,30% H 8,07% N 4,15%

hallado: C 78,31% H 8,18% N 4,13%.

De manera análoga pueden prepararse, a partir de los correspondientes compuestos 1-amino-2-hidroxi-ben-  
10 cónicos, las diamidas siguientes:



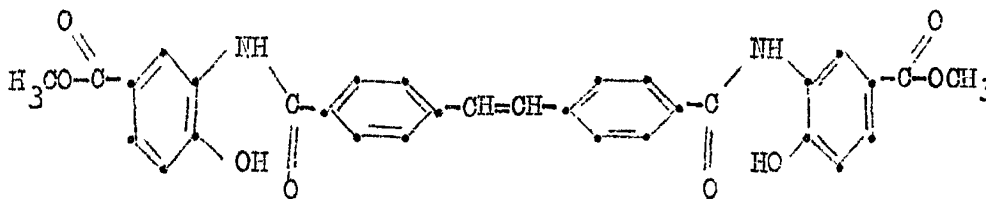
15

Hojuelas incoloras a partir de dimetilformamida-alcohol, que funden a 310<sup>o</sup> con descomposición.

20 C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (450,47)

calculado: C 74,65% H 4,92% N 6,22%

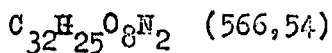
hallado: C 74,35% H 4,95% N 6,14%.



25



Polvo cristalino, de color amarillo claro, a partir de dimetilformamida-alcohol, que funde a 335°, con descomposición.



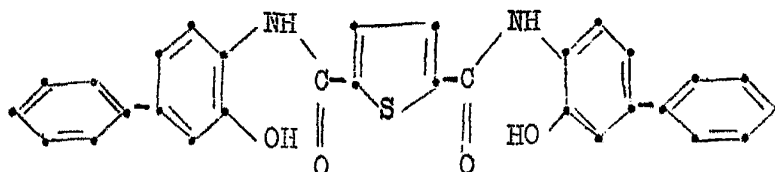
calculado: C 67,84% H 4,63% N 4,95%

5 hallado : C 67,46% H 4,65% N 5,07%.

E

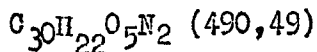
Se calientan en reflujo durante 10 horas 9,6 partes de cloruro de ácido furan-2,5-dicarboxílico con 18,5 partes de l-amino-2-hidroxi-4-fenilbenceno en 600 volúmenes de xileno. Se enfría luego hasta la temperatura ambiente (unos 20°), se filtra por succión y se lava el residuo con metanol. Desp ués de secar, se obtienen unas 18,7 partes de la diamida de la fórmula

15



(29)

20 en forma de polvo verdiamarillo, que funde a 320°, con descomposición. La cristalización en dimetilformamida-alcohol da agujetas amarillas finas, que funden a 335°, con descomposición.



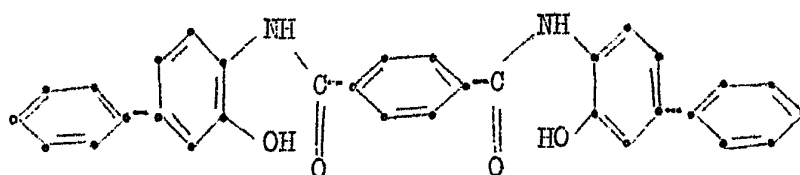
25 calculado: C 73,46% H 4,52% N 5,71%

hallado: C 73,60% H 4,42% N 5,75%.



De manera análoga puede prepararse, a partir de bicloruro de ácido tereftálico, el siguiente compuesto diazídico:

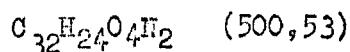
5



(18)

Hojuelas de color amarillo obscuro, a partir de dimetilformamida, que funden a 345°, con descomposición.

10



calculado: C 76,78% H 4,83% N 5,60%.

Hallado: C 76,71% H 4,79% N 5,64%.

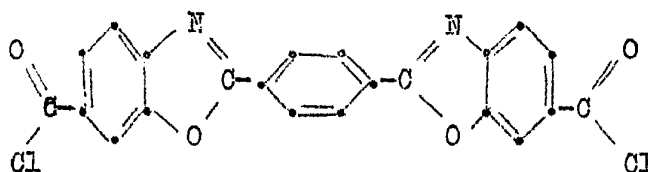
F

15

Se hierven en reflujo durante 4 horas 6,5 partes de cloruro de ácido 1,4-bibenzoxazolil-(2',2'')-bencen-6',6''-dicarboxílico de la fórmula

20

(30)

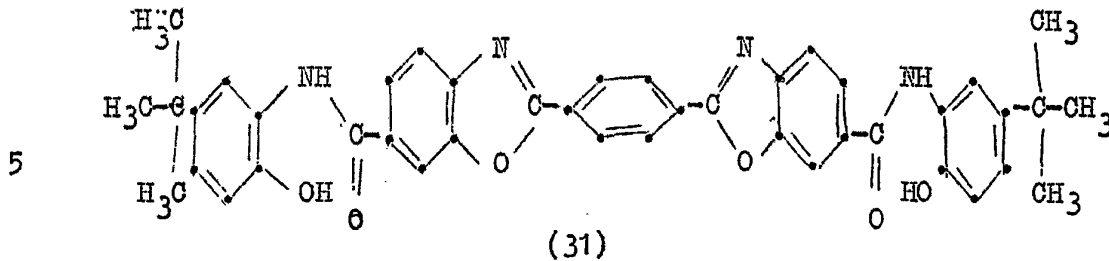


25

con 5 partes de 1-amino-2-hidroxi-4-tercibutil-benceno en 150 cc de xileno anhidro, y al final queda terminado el desdoblamiento de ácido clorhídrico. Después de filtrar por succión a la temperatura ambiente, lavar con metanol, y secar,



se obtienen unas 9,8 partes de la diamida de la fórmula



en forma de polvo de color beige claro, que funde por encima  
de 350°. Dos cristalizaciones en dimetilformamida dan hojue-  
10 las romas amarillas, que funden por encima de 350°.

$C_{42}H_{38}O_6N_4$  (694,76)

calculado: C 72,60% H 5,51% N 8,06%

Hallado: C 72,34% H 5,34% N 8,12%

15 El cloruro de ácido 1,4-dibenzoxazolil-(2',2'')-  
benzen-6',6''-dicarboxílico de la fórmula (30) empleado como  
material de partida puede prepararse por métodos conocidos.  
Se hace reaccionar bicloruro de ácido torefáltico en xilono  
anhidro con éster metílico de ácido 4-amino-3-hidroxiben-  
20 zoico, para formar la correspondiente diamida. Después del  
cierre de anillo consecutivo, se saponifica el correspon-  
diente éster metílico de ácido dibenzoxazolildicarboxílico  
y se transforman el ácido dicarboxílico, con cloruro de tio-  
nilo, en el cloruro de ácido dicarboxílico de la fórmula (30).

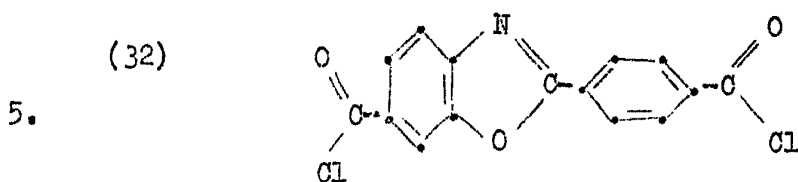
G

25

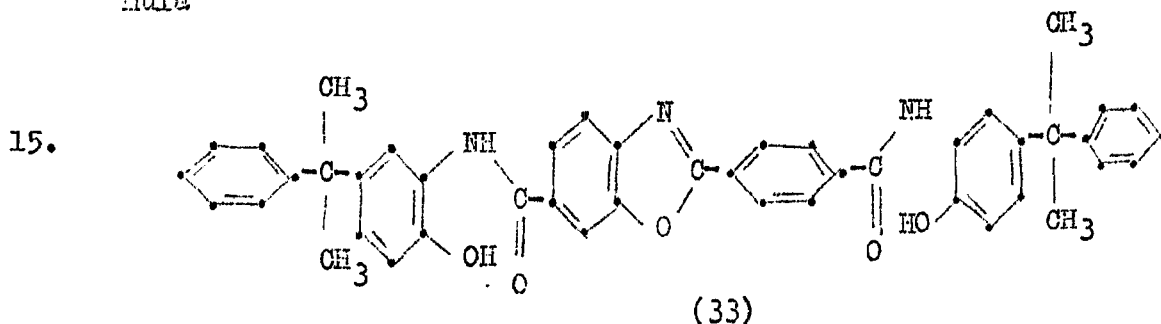
Se calientan a temperatura de reflujo, durante



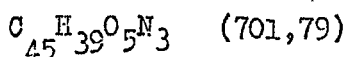
6 horas, 14,4 partes de cloruro de ácido bonzoxazolil-(2<sup>1</sup>)-benzen-4,6'-dicarboxílico de la fórmula



10. con 20,5 partes de 1-hidroxi-2-amino-4-cumil-boncano, después de lo cual queda terminado el desdoblamiento de ácido clorhídrido, Se separa por succión a la temperatura ambiente (unos 20°) y se lava el residuo con metanol. Después de secar, se obtienen unas 29,4 partes de la diamida de la fórmula



20. en forma de polvo de color beige claro, que funde a 279°, con descomposición. La cristalización en dioxano-agua, da un polvo cristalino amarillo, que funde a 280°, con descomposición.



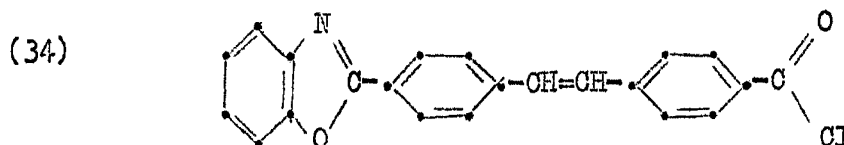
calculado:	C	77,01%	H	5,60%	N	5,99%
hallado:	C	76,87%	H	5,46%	N	5,99%



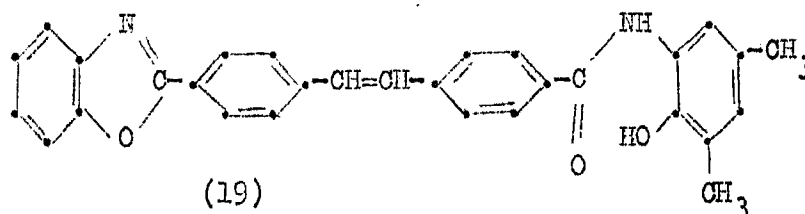
El cloruro de ácido benzoxazolil-(2')-4,6'-dicarboxílico de la fórmula (32) empleado como material de partida puede prepararse por métodos conocidos. Se hace reaccionar cloruro de éster metílico de ácido torefáltico en xileno anhidro, con éster metílico de ácido 4-amino-3-hidroxibenzoico, para formar la anida correspondiente. Después del cierre del anillo, se saponifica el éster metílico de ácido benzoxazolil-(2')-bencon-4,6'-dicarboxílico obtenido, y se transforma el ácido dicarboxílico, con cloruro de tionilo en el cloruro de ácido dicarboxílico de la fórmula (32).

H

Se suspenden en 50 volúmenes de tolueno anhidro 1,4 partes de cloruro de ácido 4-benzoxazolil-(2')-estilben-carboxílico de la fórmula



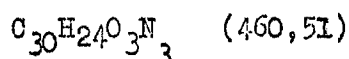
con 0,55 partes de 1-amino-2-hidroxi-3,5-dimetilbenceno, Se calienta durante 2 horas a temperatura de reflujo, con lo cual se desdobra el ácido clorhídrico. Luego se enfría hasta la temperatura ambiente (unos 20°), se separa el residuo por succión y se lo lava con metanol. Después de secar, se obtienen unas 1,6 partes de la anida de la fórmula



5

en forma de polvo de color beige, que funde a 250<sup>o</sup>, con  
descomposición. La cristalización en dimetilformamida-alcohol  
da un polvo cristalino de color amarillo pálido, con el mismo  
punto de descomposición.

10



Calculado: C 78,24% H 5,25% N 6,08%

Hallado: C 77,98% H 5,24% N 5,86%.

El cloruro de ácido 4-benzoxazoli-(2')-etil-

15

bencarboxílico empleado como material de partida se prepara  
por métodos conocidos. Se hace reaccionar cloruro de éster  
metílico de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico en xileno  
anhidro, para formar el correspondiente compuesto amídico.  
Después del cierre del anillo, se saponifica el éster metí-  
lico de ácido benzoxazolilearboxílico correspondiente y se  
transforma el ácido carboxílico libre, con cloruro de tio-  
nilo, en el cloruro de ácido de la fórmula (34).

20

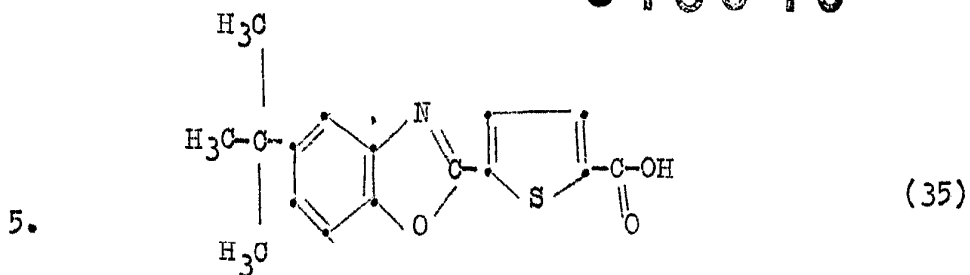
J

6,0 partes de ácido 5- $\sqrt{5}$ '-tercibutil-benzoxazo-  
lil-(2') $\sqrt{7}$ -tiofen-2-carboxílico de la fórmula

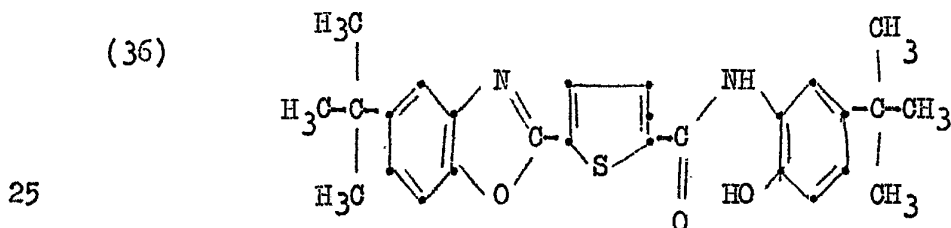
25



318940

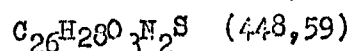


se calientan a temperatura de 90 a 95° C, durante 4 horas,  
 en 70 volúmenes de tolueno, con 20 partes de cloruro de  
 10 tionilo y con adición de 3 gotas de piridina, y al final  
 queda terminado el desdoblamiento de ácido clorhídrico ga-  
 seoso. Luego se evapora por completo, en vacío, el cloruro  
 de tionilo excedente con el disolvente. Se disuelve a con-  
 tinuación el cloruro de ácido, a temperatura ambiente, en  
 15 100 volúmenes de xileno anhidro, se añaden 3,3 partes de  
 4-tercibutil-2-amino-1-hidroxibenceno y se calienta durante  
 3 horas a temperatura de reflujo, con lo que se desprende  
 ácido clorhídrico gaseoso. Se filtra entonces la susp ensión  
 por succión a la temperatura ambiente, y se la lava con xi-  
 leno y alcohol. La cristalización en éster acético da unas  
 20 4 partes del compuesto de la fórmula





en forma de hojuelas amarillas, de punto de fusión 255 a 256°. El compuesto, cristalizado una vez más en abundancia de alcohol, muestra el mismo punto de fusión.

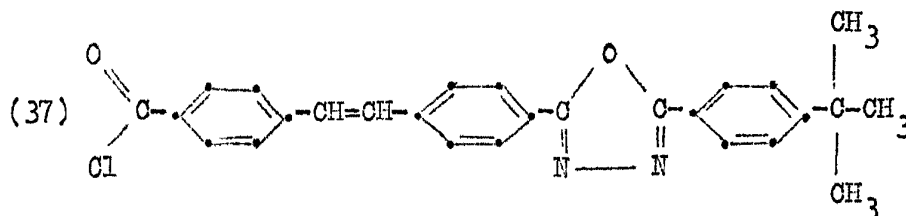


5	calculado: C	69,61%	H	6,29%	N	6,25%
	hallado: C	69,51%	H	6,31%	N	5,96%

El ácido 5- $\sqrt{5}$ '-tercibutil-benzoxazolil-(2')7-tiofon-2-carboxílico empleado como material de partida se prepara por métodos ya conocidos. Se hace reaccionar cloruro de éster metílico de ácido tiofon-2,5-dicarboxílico, en xileno anhidro, con 4-tercibutil-2-amino-1-hidroxibenceno para formar el correspondiente compuesto amídico. Después de cerrar el anillo por métodos conocidos, se saponifica el éster metílico de ácido benzoxazolilcarboxílico correspondiente, y a partir de la sal sódica, se prepara el ácido carboxílico libre de la fórmula (35).

K

Se calientan a temperatura de reflujo, durante la noche, 84,5 partes del cloruro de ácido carboxílico de la fórmula



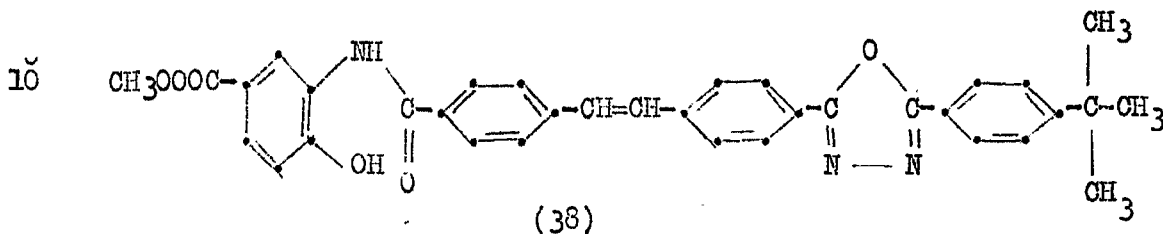
25

en 1200 volúmenes de xileno anhidro, con 31,9 partes de



éster metílico de ácido 3-amino-4-hidroxibenzoico, lo que hace que se desprenda gas clorhídrico. Se filtra luego por succión la suspensión obtenida, a la temperatura ambiente, se recubre con xileno y se lava el residuo con metanol.

5 después de secar, se obtienen unas 107 partes de un polvo de color beige amarillento, que funde a 295°, con descomposición. La cristalización en éter monometílico de etilenglicol, con adición de carbón activo, da el compuesto de la fórmula



15. en forma de hojuelas de color beige claro, que funde a 304° C, con descomposición.

Análisis:  $C_{35}H_{31}O_5N_3$  (573,62)

calculado: C 73,28% H 5,45% N 7,33%

hallado: C 72,97% H 5,51% N 7,21%.

20 El cloruro de ácido carboxílico de la fórmula (37) empleado como material de partida se prepara de la manera siguiente:

25 Se hace reaccionar cloruro de éster metílico de ácido estilben-4,4'-dicarboxílico, en diclorobenceno anhidro, con 4-tercibutilbenzohidracida, añadiendo una cantidad equivalente de piridina anhidra, para formar el correspondiente compuesto diacilhidracínico. Luego, mediante ins-

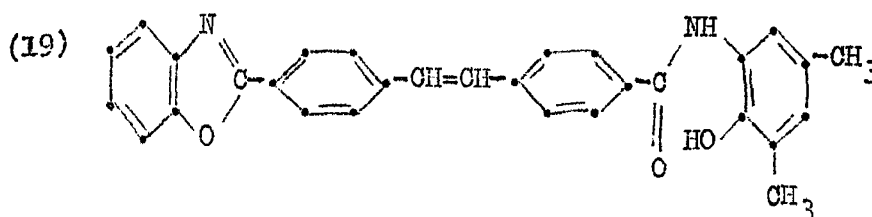


tilación a 150° de una cantidad equimolar de cloruro de  
tionilo, se cierra el anillo oxidiazólico. El éster metílico  
de ácido oxidiazolil-estilbenil-carboxílico obtenido se  
saponifica a continuación por métodos conocidos, y el ácido  
5 carboxílico libre se transforma, con cloruro de tionilo, en  
el cloruro de ácido de la fórmula (37).

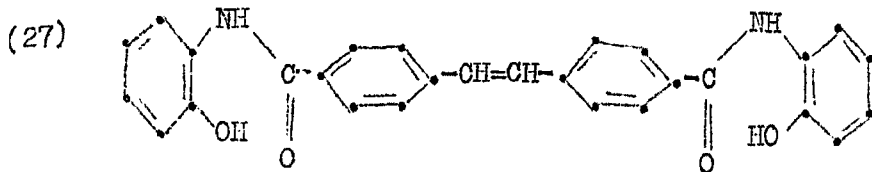
EJEMPLO 1.

Una fusión de 100 g de poliéster etilenglicólico de  
ácido teroftálico y 0,05 g de compuesto de la fórmula

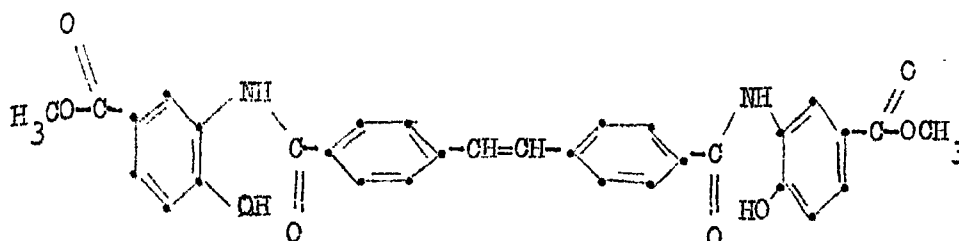
10



15

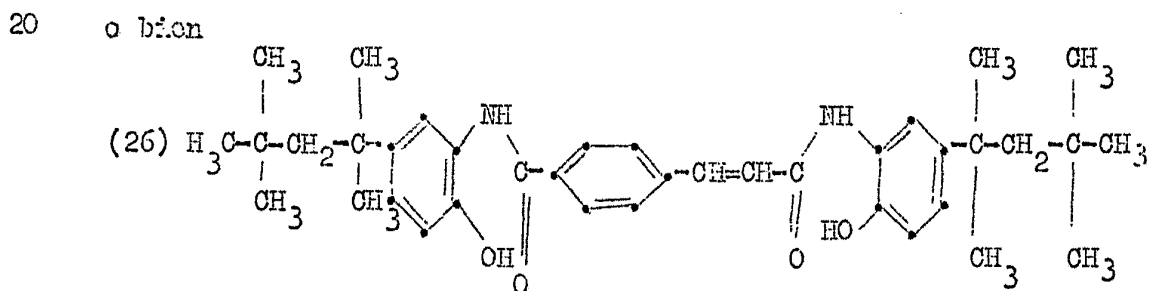
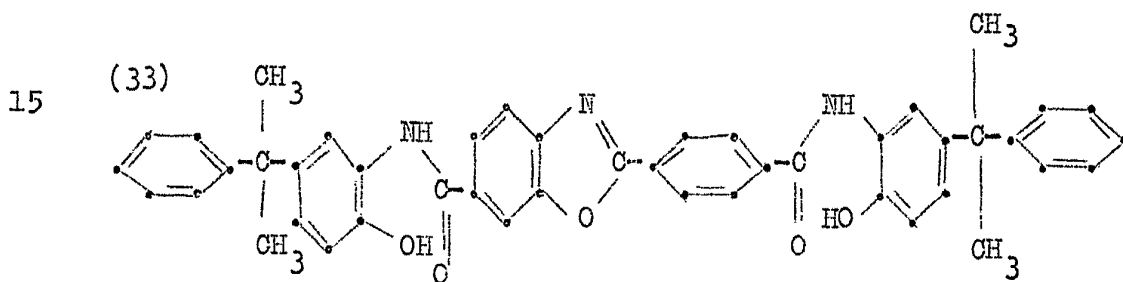
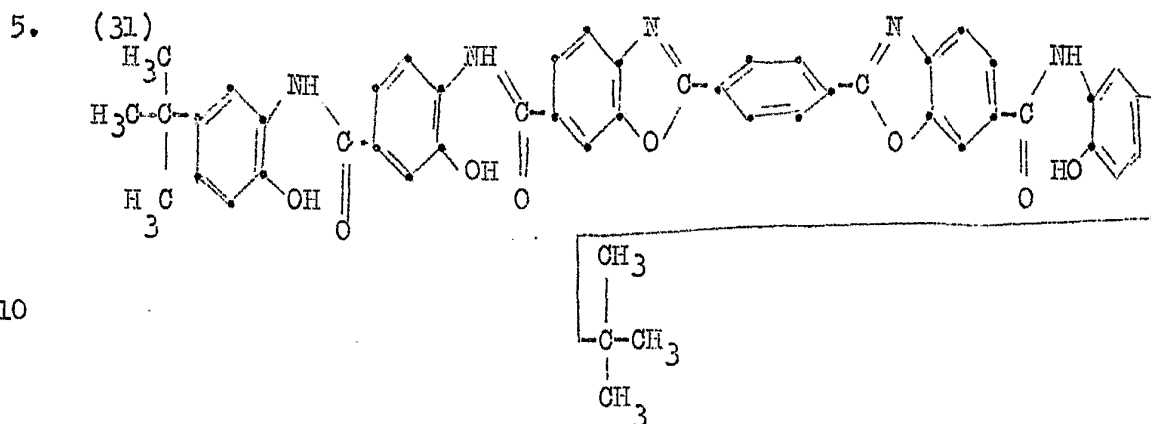
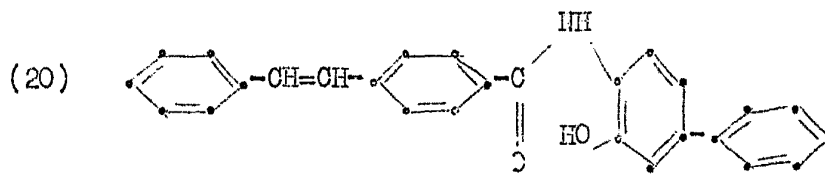


20



(28)

25

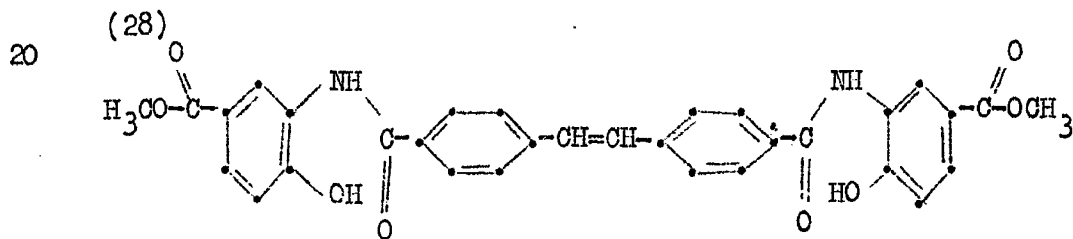
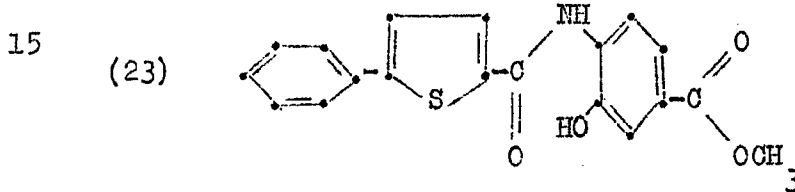




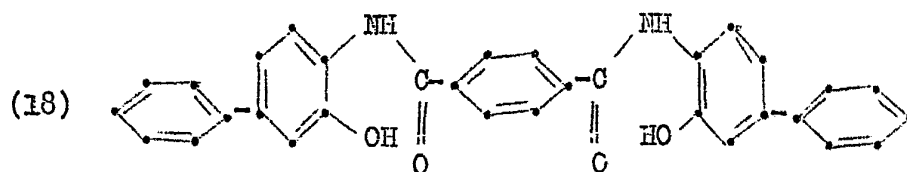
se mantiene, después del procedimiento usual de hilatura  
on fusión, a 285°, durante 2 horas y con presión de nitró-  
geno de 8 atmósferas, se la extrae por una boquilla para  
5 formar un hilo. El hilo de poliéster así obtenido tiene un  
coeficiente de blancura notablemente mayor que el de un hilo  
a cuya masa para hilar no se ha agregado un compuesto de la  
fórmula (19), (27), (28), (20), (31), (33), o (26).

EJEMPLO 2.

10 a) 1000 g de una poliamida en forma de recortes,  
hecha de manera conocida a base de adipato de hexanotilan-  
diamina, se mezclan durante 12 horas en un tambor giratorio  
con 30 g de dióxido de titanio (modificación de rutilo) y  
10 g del compuesto de la fórmula

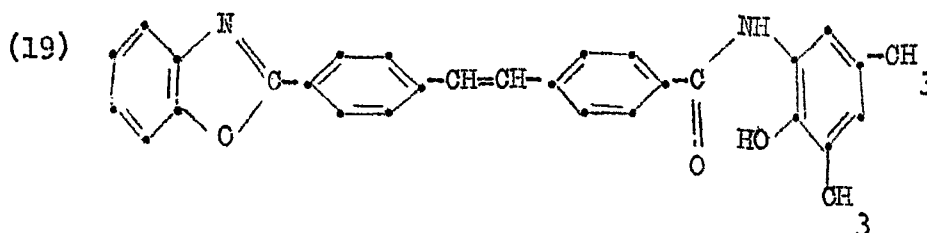
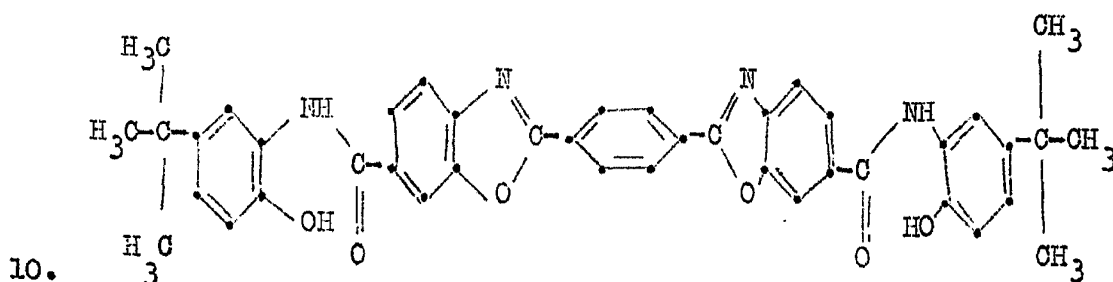


25



5.

(31)



Los recortes así tratados se agitan durante 45 minutos en un caldero calentado a temperatura de 300 a 310°, con vapor de aceite o de difenilo, después de expulsar el oxígeno del aire por medio del vapor de agua. A continuación, bajo presión de nitrógeno de 5 atmósferas, se exprime la fusión por una boquilla de hilar, para formar un hilo, y el filamento así obtenido se enrolla en una bobina. Los hilos producidos muestran un coeficiente de blancura notablemente mayor que el de los hilos a cuya masa para hilar no se ha agregado un

318940



- 41 -

compuesto de la fórmula (23), (28), (18), (31) o (19).

b) Si en lugar del adipato de hexametildiamina se emplea una cantidad igual de épsilon-capropactamo, se llega a resultados igualmente buenos.

5. EJEMPLO 3.

a) 100 g de polipropileno "Fibre-Grade" se mezclan íntimamente con 0,8 g del compuesto (18) y se funde el conjunto a temperatura de 280 a 290°, agitando. La fusión se hila por procedimiento ya conocido de hilatura en fusión y

10. con las boquillas de hilar usuales, y luego se estira. Se obtienen fibras de polipropileno de excelente efecto aclarador, sólido a la luz.

b) Se corta polietileno de alta presión con 1,5% en peso de su peso con un compuesto de la fórmula (19) o

15. 1,2% en peso de un compuesto de la fórmula (23) y luego, por el procedimiento usual de soplado de láminas, y con 180° de temperaturas en el cilindro superior, se le configura en láminas delgadas. Estas láminas manifiestan un efecto de blancura mucho más evidente que el de las láminas preparadas

20. sin adición de los compuestos citados.

= . =



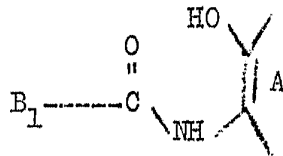
N O T A

Descrito el objeto de la presente invención se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas números 13.917/64 del 27 de octubre de 1.964 y

5. 13438/65 del 29 de Septiembre 1965.

1. Procedimiento para la preparación de cuerpos perfilados, aclarados ópticamente con compuestos oxazólicos en el que las materias que dan los cuerpos perfilados se calientan, por lo menos una vez, a temperaturas de 150° por
10. lo menos, caracterizado por efectuarse dicho tratamiento térmico en presencia de un compuesto acilamínico capacitado para formar, por cierre del anillo que constituye un anillo oxazólico, un aclarador óptico y provisto de un grupo -CO-HN- por lo menos, cuyo átomo de carbono está ligado a un átomo
15. de carbono cíclico y cuyo átomo de nitrógeno está ligado a un núcleo aromático que presenta, en posición vecina a este enlace, un grupo hidroxílico.

2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por calentarse a temperaturas de 150 a
20. 300° materias polímeras orgánicas sintéticas, o sus mezclas de formación, junto con compuestos acilamínicos que presentan una vez por lo menos el elemento estructural

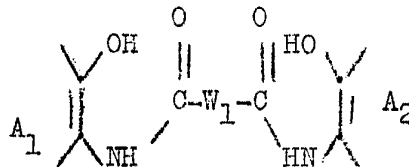


donde

5. A denota un radical bencénico y
- B<sub>1</sub> denota un radical provisto de sistemas cíclicos de carácter aromático de 5 a 6 miembros y que presenta de 5 a 11 enlaces dobles que se hallan en conjugación tanto unos respecto a otros como respecto al grupo carbonílico de la fórmula y que
10. pertenecen a radicales fenílicos, fenilénicos, 2,5-tienilénicos, 2,5-furoilénicos, benzoxazólicos, naftoxazólicos, benzotriazólicos o naftotriazólicos o a enlaces dobles etilénicos conjugados con radicales fenílicos,
15. y que por lo demás carecen de grupos cromóforos.

3. Procedimiento como se define en la reivindicación 2, caracterizado por emplearse alrededor de 0,005 a 0,5% en peso, respecto al material que se ha de aclarar

20. ópticamente, de un compuesto o-oxiacilamínico de la fórmula



25. donde

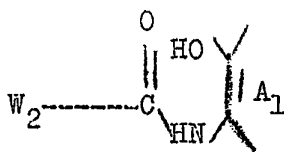
A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> significan radicales arílicos y



$W_1$  significa un radical cíclico con una cadena corrida de 5, por lo menos, enlaces dobles conjugados entre los dos grupos  $-CO-$  y ligado por átomos de carbono cíclicos a los grupos  $-CO-HN-$ .

4. Procedimiento como se define en la reivindicación 3, caracterizado por emplearse un compuesto o-oxiacilamínico de la fórmula indicada en el que  $W_1$  significa un radical bencénico ligado en posición 1,4 a los grupos  $-CO-$ , un radical estilbénino ligado en posición 4,4' a los grupos  $-CO-$ , un radical furánico ligado en posición 2,5 a los grupos  $-CO-$ , un radical tiofénico ligado en posición 2,5 a los grupos  $-CO-$ , un radical 1,4-di- $\left[ \text{benzoxazolil}-(2',2'') \right]$ -bencénico ligado en posición 6',6'' a los grupos  $-CO-$  o un radical 2- $\left[ \text{fenil}-(1') \right]$ -benzoxazólico ligado en posición 6,4 a los grupos  $-CO-$ .

5. Procedimiento como se define en la reivindicación 2, caracterizado por emplearse un compuesto o-oxiacilamínico de la fórmula



donde

$A_1$  significa un radical arílico y



318940

"<sub>2</sub> significa un radical cíclico con una cadena corrida de 5, por lo menos, enlaces dobles conjugados, conectada al grupo -CO-, radical que está ligado al grupo -CO-HN- por un átomo de carbono cíclico.

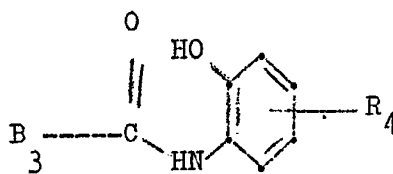
5.

6. Procedimiento como se define en la reivindicación 5, caracterizado por emplearse un compuesto o-oxiacilamínico de la fórmula indicada en el que  $W_2$  significa un radical estilbénico ligado en posición 4 al grupo -CO-, un radical 5-feniltiofénico ligado en posición 2 al grupo -CO- o un radical 4'-[benzoxazolil-(2'')]7-estilbénico ligado en posición 4 al grupo -CO-.

10.

7. Procedimiento como se define en la reivindicación 2, caracterizado por emplearse un compuesto o-acilamínico de la fórmula

15.

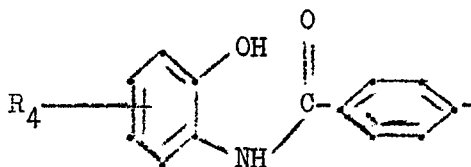


20.

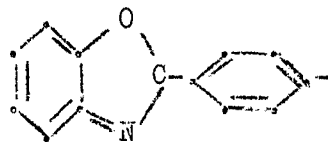
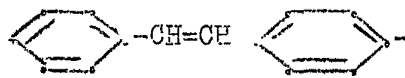
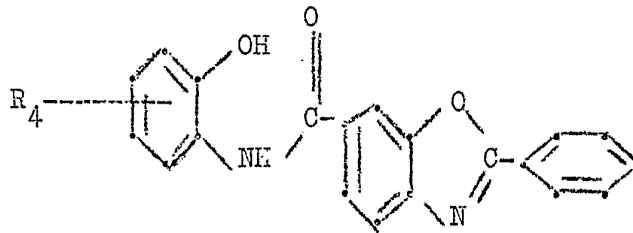
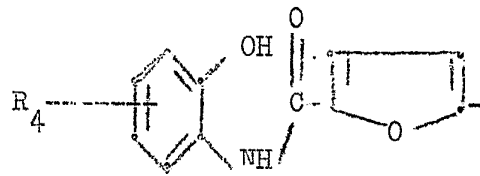
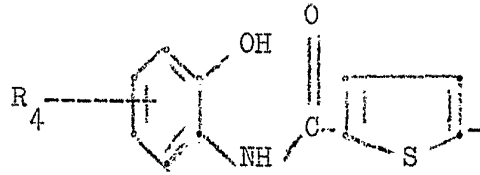
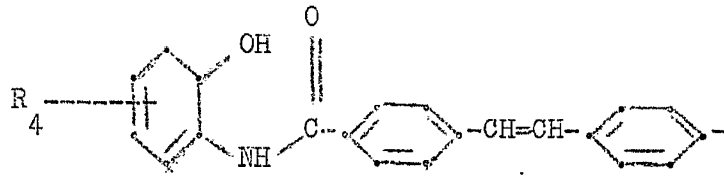
donde

$B_3$  significa un radical del grupo

25.

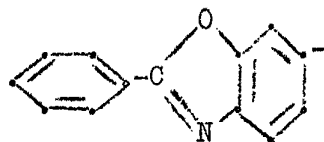


318940

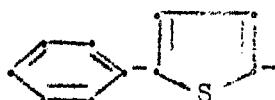




318940



5.



y  $R_4$  significa un átomo de hidrógeno, un grupo fenílico, un grupo alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo de éster carboxialquílico con 1 a 4 átomos

10.

de carbono en la agrupación alquílica o una agrupación fenilalquílica con 4 átomos de carbono, a lo sumo, en la agrupación alquílica.

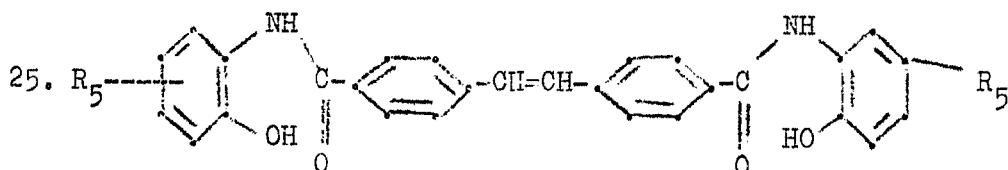
8. Procedimiento como se define en las reivindicaciones

15.

precedentes, para la preparación de cuerpos perfilados hechos de poliésteres saturados, poliamidas y poli-alfa-olefinas y aclarados ópticamente con compuestos oxazólicos, caracterizado por someterse a deformación, a temperaturas entre unos 200 y 300 °C, mezclas homogéneas de poliésteres

20.

saturados, poliamidas o poli-alfa-olefinas y 0,005 a 0,2% en peso, respecto a la cantidad total de poliéster, poliamida o poli-alfa-olefina, en un compuesto acilamínico de la fórmula



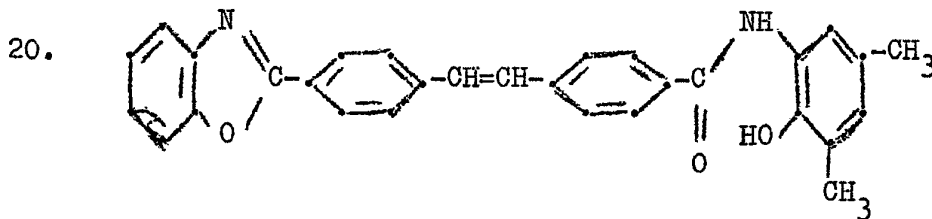
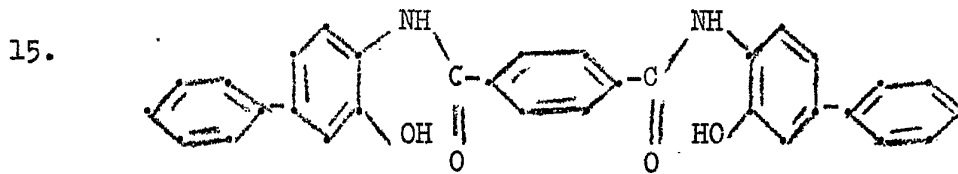


318940

donde

R<sub>5</sub> significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquí-  
lico provisto de 1 a 8 átomos de carbono o un  
grupo de éster carboxialquílico provisto de 1 a  
4 átomos decarbono en la agrupación alquílica.

5. 9. Procedimiento como se define en la reivindica-  
ción 1, para la preparación de materiales fibrosos hechos  
de poliésteres aromáticos saturados y aclarados ópticamente  
con compuestos oxazólicos, caracterizado por hilarse por  
10. el procedimiento de hilatura en fusión, a temperaturas  
entre 200 y 300°C fusiones homogéneas de tales poliésteres  
y 0,005 a 0,2% en peso de un compuesto acilamínico que  
corresponde a una fórmula del grupo



25. y en el que R<sub>6</sub> significa un átomo de hidrógeno, un grupo  
alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo  
de éster carboxialquílico provisto de 1 a 4 átomos de car-

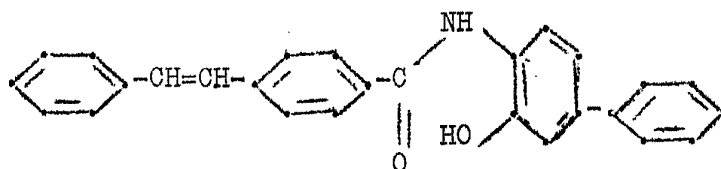
318940



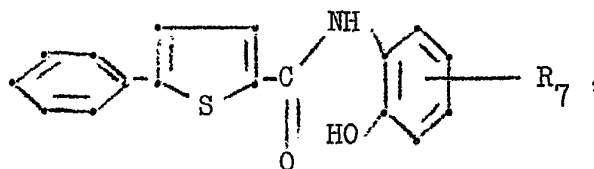
bono en la agrupación alquílica.

10. Procedimiento como se define en la reivindicación 7, para la preparación de cuerpos perfilados hechos de poliamidas sintéticas y aclarados ópticamente con compuestos oxazólicos, caracterizado por hilarse por el procedimiento de la hilatura en fusión, a temperaturas entre 200 y 300 °, fusiones homogéneas de tales poliamidas y 0,005 a 0,2% en peso de un compuesto acilamínico que corresponde a una fórmula del grupo

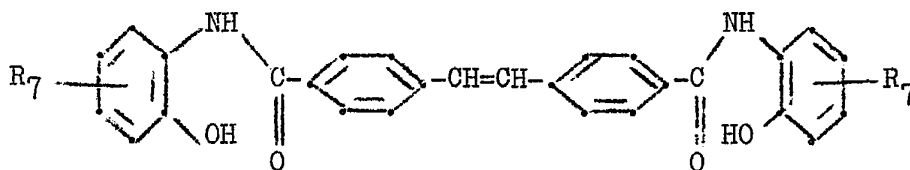
10.



15.



20.



y en el que R<sub>7</sub> significa un grupo de éster carboxialquílica provisto de 1 a 4 átomos de carbono en la agrupación alquílica.

25.

11. Procedimiento como se define en una de las rei-

318940



vindicación 1 a 6, caracterizado por prepararse, de la manera que se ha indicado, cuerpos perfilados a base de poliéster, y en particular de poliéster glicólico de ácido tereftálico.

5.

12. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por prepararse, de la manera que se ha indicado, cuerpos perfilados a base de poliamidas, y en particular de épsilon-caprolactamo o de adipato de hexametilendiamina.

10.

13. Procedimiento para la preparación de cuerpos perfilados, aclarados ópticamente con compuestos oxazólicos.

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

15.

Madrid, a 26 OCT. 1955

CIBA, S.A.

p.a.

JAIME ISERN

B. P.