

CASE 5797/1+2/E/A/2



2812

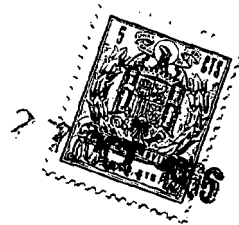
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

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

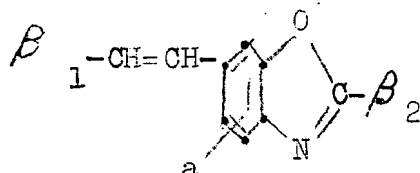
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la aclaración óptica de materiales orgánicos con ayuda de compuestos heterocíclicos especiales que contienen enlaces dobles etilénicos. Tal procedimiento se caracteriza por incorporarse a los materiales que se han de aclarar ópticamente, o aplicarse superficialmente a ellos, compuestos de la fórmula



(1)



5.

en la que

a representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o un átomo de halógeno;

10.

$\beta_1$  significa un radical de la serie de fenilo, difenilo, 1-naftilo o 2-naftilo; y

$\beta_2$  representa un radical de la serie de fenilo, difenilo, estirilo, estilbenilo, p-fenil-estilbenilo, 1-naftilo o 2-naftilo;

15.

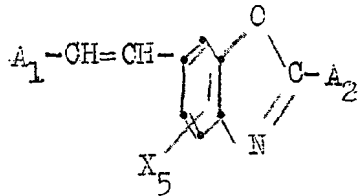
en tanto que los radicales terminales fenílicos o naftílicos pueden contener todavía 1 a 3 grupos alquílicos, 1 o 2 átomos de halógeno o un grupo alcoxílico.

20.

Los derivados benzoxazólicos utilizables según el invento pueden constituir, por ejemplo, compuestos de la fórmula



(2)



5.

en la que

- A<sub>1</sub> significa un radical fenílico, difenilílico o naftílico;
- A<sub>2</sub> significa un radical fenílico, difenilílico, naftílico o estilbenílico; y
- X<sub>5</sub> representa hidrógeno, metilo o halógeno.

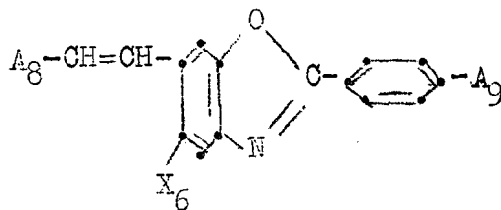
10.

15.

Preferentemente se emplean por el procedimiento aquí expuesto derivados benzoxazólicos de la fórmula

20.

(3)





en la que

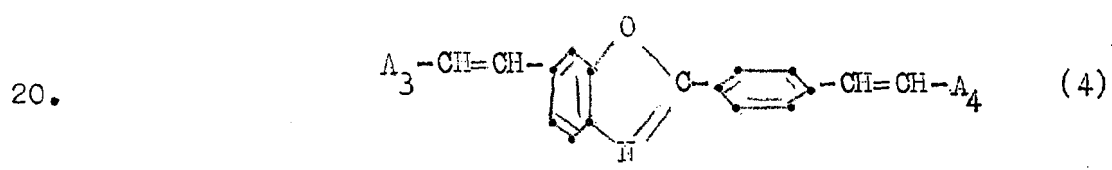
X<sub>6</sub> representa hidrógeno o un grupo metílico;

5. A<sub>8</sub> significa un grupo fenílico, un grupo difenílico o un grupo 1- o 2-naftílico; y

A<sub>9</sub> representa hidrógeno, halógeno, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo estirílico o un grupo p-fenilestirílico;

10. en tanto que los grupos terminales fenílicos y naftílicos pueden contener todavía 1 a 3 grupos alquílicos, 1 o 2 átomos de halógeno, un grupo alcoxílico o un grupo sulfonamídico, eventualmente substituido.

15. Otra variante de interés específico consiste en el empleo de derivados benzoxazólicos de la fórmula



en la que

A<sub>3</sub> representa un grupo fenílico, un grupo difenílico o un grupo 1- o 2-naftílico; y



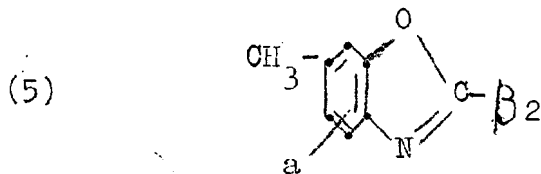
$\Delta_4$  representa un grupo fenílico o difenílico.

5. En estos compuestos reseñados con las fórmulas (1) a (4) son posibles también en principio, como grupos alquílicos, los grupos alquílicos de cadena larga; pero por lo general entran prácticamente en consideración los grupos alquílicos que contienen hasta unos 8 átomos de carbono, de preferencia los que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y en especial los de cadena ramificada.

10. Aunque también en los grupos alcoxílicos son posibles miembros más altos (es decir, con 4 y más átomos de carbono), así como grupos polialquilenoxílicos, tienen importancia práctica predominante los grupos alcoxílicos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono. Entre los halógenos citados presenta particular interés el cloro.

15. Los compuestos que se han caracterizado aquí como utilizables según el invento para el procedimiento de aclaración óptica pueden prepararse en principio según diversos procedimientos.

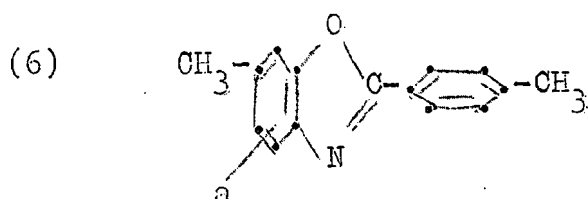
20. Un procedimiento particularmente ventajoso consiste, por ejemplo, en hacer reaccionar compuestos de la fórmula





o compuestos de la fórmula

5.



10.

donde

$\beta_2$  y  $a$  tienen el significado expuesto en la fórmula (1),

15.

en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico, con una base Schiff, para lo cual se ha de emplear como medio de reacción un disolvente orgánico fuertemente polar, neutro hasta básico, que

20.

I) carezca de átomos (en particular, átomos de hidrógeno) que sean reemplazables por metal alcalino y

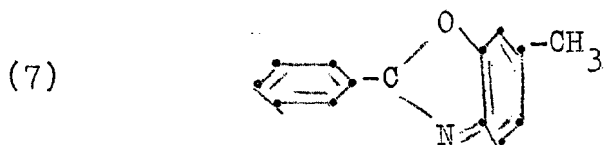
II) sea prácticamente anhidro,

y, en el caso de emplearse como compuesto alcalino fuertemente básico hidróxidos alcalinos, estos hidróxidos alcalinos deben presentar un contenido de agua del 25% a lo sumo.

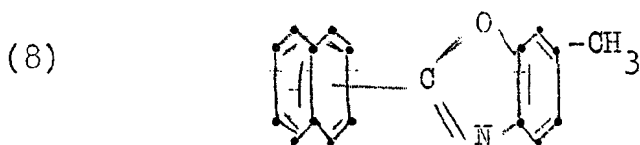


Como materiales de partida conformes a las fórmulas anteriores (5) y (6), pueden utilizarse, por ejemplo, los compuestos siguientes:

5.

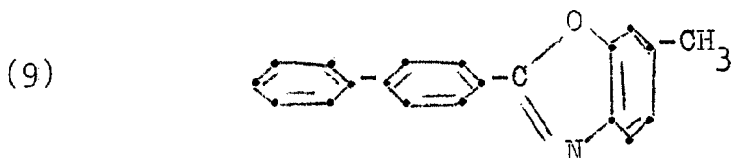


10.

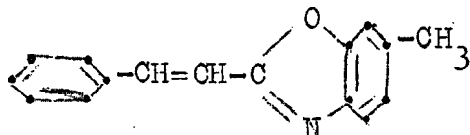


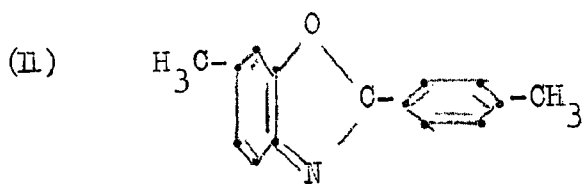
15.

20.



(10)





5.

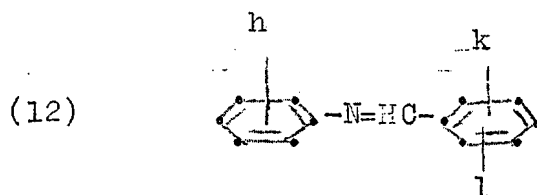
Respecto a las fórmulas anteriores, los radicales fenílicos terminales pueden además contener todavía otros substituyentes de la serie de alquilo (en particular, con 1 a 4 átomos de carbono), halógeno (en particular, cloro) o alcoxilo (en particular, con 1 a 4 átomos de carbono).

La base Schiff utilizables como segundo componente de la reacción en este procedimiento preparatorio debe carecer (como se comprende lógicamente) de grupos metílicos reactivos; por ejemplo, de los que se hallan en posición para respecto a la agrupación azometínica. Las bases Schiff que entran en consideración están constituidas, por su parte, por los (conocidos) productos de condensación de aldehidos de carácter aromático con aminas primarias (de naturaleza alifática, aromática o heterocíclica) cuyo grupo amínico está ligado a un átomo de carbono terciario. Los compuestos de este tipo pueden por lo tanto describirse como compuestos azometínicos de la fórmula (12a) Ar-CH=N-C(terciario)  $\Leftarrow$ , donde Ar significa un radical aromático. En este



caso, tanto uno de los componentes necesarios para la estructuración de las bases Schiff como ambos componentes (aldehído y amina) pueden contener todavía otros sustituyentes (con la limitación antes señalada). Dado que el radical amínico, y en particular el radical anilínico, se disocia durante la reacción y ya no está presente en el producto final, la presencia de sustituyentes no está aquí, por lo general, indicada ni es interesante. No obstante, también en este anillo pueden hallarse sustituyentes que no estorben ni impidan la reacción; por ejemplo, átomos de cloro. Interés preferente tienen las bases Schiff de aldehídos aromáticos con anilina, o sea los anillos de aldehídos aromáticos. Tales anillos corresponde, por ejemplo a la fórmula

15.



20.

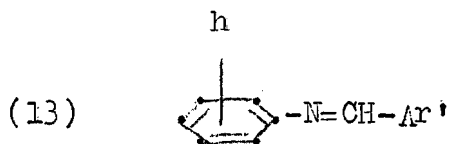
en la que

k y l pueden ser iguales o diferentes y significan átomos de hidrógeno, átomos de cloro o grupos metoxílicos, mientras que



h representa cloro o, preferentemente, hidrógeno, k y l, vecinos, pueden también formar juntos un grupo  $-O-CH_2-O-$ .

5. Otra variante importante de los anillos aromáticos corresponde a la fórmula



en la que

15. n (igual que antes) representa un átomo de hidrógeno o cloro; y Ar' significa un radical naftílico o difenílico.

20. A título de mono-aldehídos aptos para la estructuración de estas bases Schiff cabe citar, por ejemplo: aldehídos de la serie bencénica, como el benzaldehído, o sus análogos halogenados, como los análogos monoclora y dicloro; alcoxi-benzaldehídos, como el p-metoxibenzaldehído; benzaldehídos alquilados, siempre que no contengan ningún

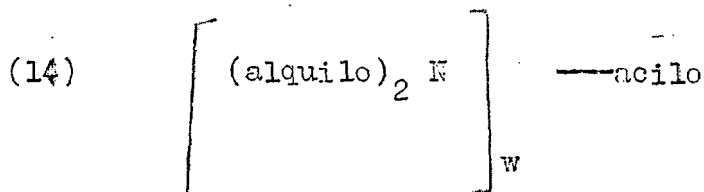


grupo p-metílico, como el toluilaldehído, el xilaldehído o el cumoilaldehído; el metilendioxi-benz-aldehído (piperonal), el 4-dimetilamino-benzaldehído, el 4-dietilamino-benzaldehído, el difenil-aldehído; y los aldehídos de la serie naftalínica, como el alfa-naftoaldehído y el beta-naftoaldehído.

En concepto de aminas apropiadas cabe citar a título de ejemplos las anilinas, las naftilaminas o, como representante alifático, la butilamina terciaria.

10. Los compuestos de las fórmulas (5) o (6) se hacen reaccionar con los anillos de aldehído en presencia de un disolvente orgánico fuertemente polar, neutro hasta alcalino, que carezca de átomos (en particular, átomos de hidrógeno) que sean reemplazables por metales alcalinos.
15. Los disolventes de esta índole están representados particularmente por las acilamidas dialquiladas, de preferencia las del tipo

20.





donde

"alquilo" significa un grupo alquilico inferior (provisto de 1 a 4 átomos de carbono), en particular un grupo metílico;

5. "acilo" significa el radical de un ácido carboxílico inferior (provisto de 1 a 4 átomos de carbono), en particular el ácido fórmico o el ácido acético, o del ácido fosfórico; y  
w indica la basicidad del ácido.

Como representante principal de tales disolventes cabe citar la dimetilformamida, y asimismo entran en consideración la dietilformamida, la dimetilacetamida y la triamida de ácido hexametil-fosfórico. También pueden emplearse mezclas de los disolventes.

Para la reacción se necesita además un compuesto alcalino fuertemente básico. Por compuestos alcalinos fuertemente básicos deben entenderse en el cuadro de este invento los compuestos de los metales alcalinos (incluido el amonio) que presentan una basicidad igual por lo menos a la del hidróxido lítico. Puede tratarse, por lo tanto, de compuestos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio o amonio del tipo, por ejemplo, de los alcoholatos, los hidróxidos, las amidas, los hidruros, los sulfuros o cambia-



dores fuertemente básicos de iones. Se emplean con ventaja compuestos potásicos de la composición



donde

m representa un número entero por valor de 1 a 6, como por ejemplo el hidróxido potásico o el butilato potásico terciario. En el caso de los alcoholatos alcalinos, las amidas alcalinas (y los hidruros alcalinos) hay que actuar aquí en medio prácticamente anhidro, mientras que con los hidróxidos alcalinos están permitidos contenidos de agua hasta el 25% (por ejemplo, contenidos de agua de cristalización). En el caso del hidróxido potásico se ha demostrado conveniente un contenido de agua hasta el 10% aproximadamente. Como ejemplos de otros compuestos alcalinos utilizables cabe citar el metilato sódico, el hidróxido sódico, la amida sódica, el hidróxido lítico, el hidróxido de rubidio, el hidróxido de cesio, etc. Naturalmente, también es posible actuar con mezclas de tales bases.



2

De conveniencia, los compuestos de las fórmulas (5) o (6) se hacen reaccionar con los anillos de aldehído en cantidades equivalentes, de modo que no exista ningún exceso importante de ningún componente. Del compuesto alcalino se emplea con ventaja por lo menos la cantidad equivalente, es decir, por lo menos 1 mol de un compuesto con un grupo KO (por ejemplo) por 1 mol de anillo de aldehído. Si se emplea hidróxido potásico, se utiliza de preferencia una cantidad 4 a 8 veces mayor. La reacción puede en general llevarse a cabo a temperaturas del orden de unos 10 a 150° C. Cuando en la reacción se emplean, como compuesto potásico, alcoholatos, no se necesita de ordinario ninguna aportación de calor. Se procede, por ejemplo, añadiendo el anillo de aldehído a la mezcla del compuesto de la fórmula (5) o (6), el disolvente y el alcoholato potásico, a temperatura de 15 a 30°C, de conveniencia agitando y con exclusión del aire, después de lo cual la reacción se desarrolla sin más, con ligero aumento de la temperatura. Cuando se emplea hidróxido potásico suele ser necesario actuar a temperatura más alta. Por ejemplo, se calienta la mezcla reaccional, despacio, a temperatura de 30 a 100°C y luego se la mantiene a este nivel durante algún tiempo (por ejemplo, 1/2 hora a 2 horas). A partir de la mezcla reaccional, las materias finales pueden elaborarse por métodos usuales, ya de sí conocidos.



Los nuevos aclaradores ópticos de la composición expuesta al principio tienen, en estado de disolución o de división fina, una fluorescencia más o menos marcada. Pueden utilizarse para la aclaración óptica de los más diversos materiales orgánicos de peso molecular alto o bajo o de materiales que contengan sustancias orgánicas.

Aquí cabe citar a título de ejemplos, sin que la enumeración que sigue implique ninguna limitación al respecto, los siguientes grupos de materiales orgánicos, en cuanto son pasibles de una aclaración óptica:

- I. Materiales orgánicos sintéticos de peso molecular alto:
  - a) Productos de polimerización a base de compuestos orgánicos provistos por lo menos de un enlace doble de carbono-carbono polimerizable, es decir, sus homopolimerizados o copolimerizados, así como sus productos de tratamiento ulterior, por ejemplo productos de reticulación, de injerto o de desintegración, cortes de polimerizado, etc., a título de los cuales cabe mencionar: polimerizados a base de ácidos carboxílicos alfa, beta-insaturados, en particular de compuestos acrílicos (como, por ejemplo, ésteres acrílicos, ácidos acrílicos, acrilonitrilo,



amidas acrílicas y sus derivados o sus análogos metacrílicos), de hidrocarburos olefínicos (como, por ejemplo, etileno, propileno, isobutileno, estirenos, dienos como en particular el butadieno, el isopreno, es decir, también cauchos y polimerizados cauchosos, lo mismo que los llamados ("polimerizados ABS", polimerizados a base de compuestos de vinilo y de vinilideno (como, por ejemplo, ésteres vinílicos, cloruro de vinilo, ácido vinyl-sulfónico, éter vinílico, alcohol vinílico, cloruro de vinilideno, vinilcarbazol), de hidrocarburos halogenados (cloropreno, etilenos muy halogenados), de aldehidos y cetonas insaturados (por ejemplo, acroleína, etc.), de compuestos alílicos, etc.; productos de polimerización de injerto (por ejemplo, mediante injerto de monómeros vinílicos), productos de reticulación (por ejemplo, mediante reticuladores bifuncionales o polifuncionales, como el divinilbenceno), compuestos alílicos polifuncionales o compuestos bis-acrílicos, o compuestos obtenibles por desintegración parcial (hidrólisis, despolimerización) o modificación de agrupaciones reactivas (por ejemplo, esterificación, eterificación, halogenación, autorreticulación),



5. b) otros productos de polimerización, como por ejemplo los obtenibles por apertura del anillo, como las poliamidas del tipo del policaprolactamo; los polimerizados de formaldehído o los polímeros obtenibles lo mismo por medio de poliadición que por medio de policondensación, como poliéteres, politioéteres, poliacetales y ticplastos,
10. c) productos de policondensación o precondensados a base de compuestos bifuncionales o polifuncionales con grupos condensables, sus productos de homocondensación y condensación mixta y los productos del tratamiento ulterior, para los cuales cabe citar, a título de ejemplos:
15. Poliéteres, saturados (por ejemplo, tereftalato de polietileno) o insaturados (por ejemplo, policondensados de ácido maleico/dialcohol, así como sus productos de reticulación con monómeros vinílicos yuxtapolimerizables), no ramificados o
20. ramificados (también a base de alcoholes superiores, como por ejemplo las resinas alquídicas); poliamidas (por ejemplo, adipato de hexametilendiamina), resinas de maleinato, resinas de melamina, resinas de fenol (novolacas), resinas de anilina, resinas de furano, resinas de carba-



mida, o respectivamente también sus precondensados y productos de estructura análoga, policarbonatos, resinas de silicona y otras,

5. d) productos de poliadición, como poliuretanos (reticulados y sin reticular), resinas epóxicas.

10. II. Materiales orgánicos semisintéticos, como por ejemplo ésteres o ésteres mixtos (acetato, propionato) de celulosa, nitrocelulosa, éter celulósico, celulosa regenerada (viscosa, celulosa cuproamoniaca) o sus productos de tratamiento ulterior, sintéticos de caseína.

15. 20. III. Materiales orgánicos naturales de origen animal o vegetal, por ejemplo a base de celulosa o proteínas, como la lana, el algodón, la seda, la rafia, el yute, el cáñamo, las pieles y los pelos, cuero, pastas de madera en división fina, resinas naturales (como la colofonia y, en especial, resinas para lacas), caucho, gutapercha, bálata y asimismo sus productos de tratamiento ulterior y de modificación (por ejemplo, mediante endurecimiento, reticulación o injerto), productos de desintegración (por ejemplo, mediante



hidrólisis o despolimerización) y productos obtenibles por degradación de grupos reactivos (por ejemplo, mediante acilación, halogenación, reticulación, etc.).

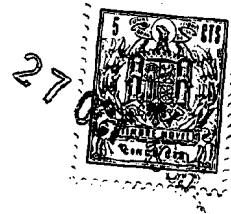
5.

Los materiales orgánicos que entran en consideración pueden hallarse en los estados de elaboración (materias primas, semifabricados o artículos acabados) y de agregación más diversos. Por una parte, pueden hallarse en

10. forma de las más diversas estructuras moldeadas; así, por ejemplo, en cuerpos extendidos predominantemente en tres dimensiones, como bloques, placas, perfiles, tubos, piezas de fundición inyectada o las más diversas piezas de trabajo, recortes, granulados o materias espumosas; en cuerpos for-

15. mados predominantemente en dos direcciones, como películas, láminas, lacas, cintas recubrimientos, impregnaciones y estratificaciones; o en cuerpos formados predominantemente en una sola dirección, como hilos, fibras, copos, cerdas y alambres. Por otra parte, dichos materiales pueden hallar-

20. se, aún en estados no configurados, en las más diversas formas de división, homogéneas y no homogéneas, y en los más diversos estados de agregación; por ejemplo, en forma de polvos, soluciones, emulsiones, dispersiones, látices (ejemplos: soluciones para lacas, dispersiones de



polimerizado), soles, geles, masillas, pastas, ceras, pastas para pegar, pastas para espatular, etc.

Los materiales de fibra pueden hallarse, por ejemplo, en forma de hilos sin fin, fibras cortadas, copos, veta de extrusión, hilos textiles, filamentos, hilos torcidos, vellón de fibra, fieltros, guatas, estructuras de floculación o de tejidos textiles o vendajes textiles, géneros de punto y asimismo papeles y cartones o pastas para papel, etcétera.

10. Los compuestos utilizables según este invento tienen también importancia para el tratamiento de materiales orgánicos textiles, en particular tejidos textiles. Siempre que hayan de aclararse ópticamente conforme a este invento fibras (que pueden hallarse en forma de fibras cortadas o fibras sin fin, de madejas, tejidos, géneros de punto, vellones, substratos floculados o vendajes), ello se realiza con ventaja en medio acuoso en el que los compuestos respectivos se hallen en forma finamente dividida (suspensiones; eventualmente soluciones).

20. Eventualmente pueden agregarse durante el tratamiento agentes dispersantes, como por ejemplo jabones, éteres poliglicólicos de alcoholes grasos, aminas grasas o alquilfenoles, lejía residual sulfítica de celulosa o productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos,



eventualmente alquilados, con formaldehído. Resulta sumamente apropiado actuar en baño neutro, débilmente alcalino o ácido. Asimismo es ventajoso que el tratamiento se realice a temperaturas elevadas, de unos 50 a 100°C, por ejemplo

5. a la temperatura de ebullición del baño o alrededor de ella (unos 90°C). Para la refinación según este invento entran también en consideración las soluciones en disolventes orgánicos.

Los nuevos aclaradores ópticos utilizables

10. conforme a este invento pueden además añadirse o incorporarse a los materiales antes de la deformación de éstos o durante ella. Así, por ejemplo, en la preparación de películas, láminas, cintas o cuerpos moldeados se los puede añadir a la masa de prensa o a la masa de extrusión o, antes
15. de la hilatura, disolver o dispersar en la masa para hilar o procurar su distribución fina y homogénea de cualquier otro modo. Los aclaradores ópticos pueden añadirse también a las substancias de partida, a las mezclas de reacción o a los productos intermedios para la preparación de materia-
20. les orgánicos totalmente sintéticos o semisintéticos, o sea también antes de la reacción química o durante ella, por ejemplo en una policondensación (o sea, también a precondensados), en una polimerización (o sea, también a prepolímeros) o en una poliadición.

2700



Los nuevos aclaradores ópticos pueden, como es lógico, aplicarse también en todos los casos en que se combinan en cualquier forma materiales orgánicos del tipo antes indicado con materiales inorgánicos (ejemplos típicos: 5. detergentes, pigmentos blancos en sustancias orgánicas).

Las nuevas sustancias de aclaración óptica se distinguen por muy buena resistencia al calor, solidez a la luz y resistencia a la migración.

La cantidad de los nuevos aclaradores ópticos utilizables según este invento, referida al material que se ha de aclarar ópticamente, puede variar en amplios límites. Ya con cantidades muy pequeñas, en ciertos casos, por ejemplo, del orden de 0,001 % en peso, puede lograrse un efecto claro y duradero. Pero también pueden utilizarse 15. cantidades hasta 0,5% en peso, aproximadamente, y más. Para la mayoría de los fines prácticos interesan de preferencia cantidades entre 0,01 y 0,2% en peso.

Los nuevos compuestos utilizables como aclaradores ópticos pueden emplearse también, por ejemplo, de la 20. manera siguiente:

a) En mezcla con colorantes o pigmentos, o como aditivo a baños tintóreos, pastas de estampar, pastas de mordentar o pastas de reserva. Asimismo, para 25. el tratamiento ulterior de tinturas, estampados o mordentados.





5. o aminosulfónicos alifáticos. Asimismo puede recurrirse a detergentes no ionógenos, por ejemplo éteres poliglicólicos que se derivan de óxido de etileno y alcoholes grasos superiores, alquilfenoles o aminas grasas.
10. c) En combinación con materiales de soporte polímeros (productos de polimerización, de policondensación o de poliadición) en los que los aclaradores, a veces junto con otras sustancias, están depositados en forma disuelta o dispersa; por ejemplo, en agentes de estratificación, de impregnación o de adhesión (soluciones, dispersiones y emulsiones) para géneros textiles, vellón, papel y cuero.
15. f) Como aditivos a los más diversos productos industriales, con el fin de hacerlos aptos para el mercado o de evitar inconvenientes en la capacidad de uso; por ejemplo, como adición a colas, adhesivos, pastas dentales, materias de pintura, etc.
- 20.

Los compuestos de la fórmula indicada al principio pueden emplearse como destelladores para diversos fines del arte fotográfico, como para la reproducción electrofotográfica o para la supersensibilización.

25.



Si el procedimiento de aclaración se combina con otros métodos de tratamiento o de refinación, el tratamiento combinados se efectúa ventajosamente con ayuda de preparados estables correspondientes. Estos preparados se ca-

5. racterizan por contener compuestos de aclaración óptica de la fórmula general indicada al principio, así como dispersantes, detergentes, carriers, colorantes, pigmentos o a-  
prestantes.

Para el tratamiento de una serie de substratos

10. de fibra (por ejemplo, de fibras de poliéster) con los c  
aclaradores de este invento se procede convenientemente im-  
pregnando estas fibras con las dispersiones acuosas de los  
aclaradores a temperaturas inferiores a 75°C (por ejemplo,  
a la temperatura ambiente) y sometiéndolas a un tratamiento  
15. de calor seco, a temperaturas superiores a 100°C, en cuyo  
caso se recomienda en general secar previamente el material  
de fibra a temperatura moderadamente elevada, por ejemplo  
de unos 60°C, por lo menos, hasta alrededor de 100°C. El  
tratamiento térmico en estado seco se efectúa entonces ven-  
20. tajosamente a temperaturas entre 120 y 225°C, por ejemplo  
mediante calentamiento en una cámara secadora, mediante  
planchado en el intervalo de temperatura que se ha indicado  
o aún mediante tratamiento con vapor de agua recalentado y  
seco. El secado y el tratamiento de calor seco pueden efec-  
25. tuarse también uno inmediatamente tras otro o bien combinar-



se en una sola operación.

En las tablas que aparecen más adelante se indica en:

5. Columna I = Número de la fórmula  
Columna II = Elementos estructurales  
Columna III = Rendimiento bruto en %  
Columna IV = Medio de recristalización; los medios se designan con las cifras siguientes:

10.

1 = agua

2 = etanol

3 = dioxano

4 = dimetilformamida

15.

5 = tetracloroetileno

6 = clorobenceno

7 = o-diclorobenceno

8 = triclorobenceno

9 = tolueno

20.

10 = n-hexano

11 = xileno

Columna V = Color del producto de reacción purificado; el color se designa con las cifras siguientes:



1500

5. 1 = incoloro  
2 = casi incoloro  
3 = verde pálido  
4 = verde claro  
5 = amarillo pálido  
6 = amarillo claro  
7 = amarillo  
8 = amarillo verdoso pálido  
9 = amarillo verdoso claro  
10. 10 = amarillo verdoso

Columna VI = Punto de fusión (sin corregir) en °C.

Columna VII = Fórmula aditiva y datos analíticos

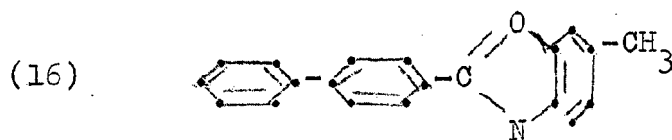
(línea superior: calculado;

15. (línea inferior: hallado).

Receta de preparación A

7,13 g de 2-difenilil-(4')-6-metilbenzoxazol,  
de la fórmula

20.



25. y 4,53 g de benzalanilina se agitan en 200 cc de dimetil-



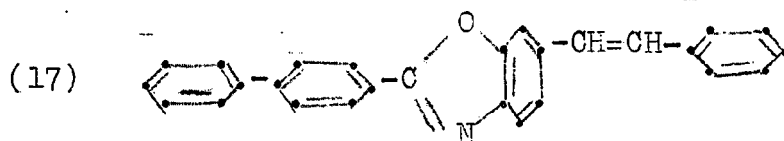
formamida anhidr, con exclusión del aire, y se tratan de una vez con 7,45 g de butilato potásico terciario. El color de la solución reaccional vira inmediatamente del amarillo pálido al pardo oscuro y la temperatura sube de 5 a 10°C

5. en el transcurso de 4 minutos. Se agita durante 35 minutos todavía, sin calentamiento externo, lo que hace que la temperatura decaiga en algunos grados centígrados. Luego se instilan 350 cc de agua a temperatura de 5 a 15°C, se separa por succión el producto de reacción precipitado y
10. se le lava con agua hasta neutralidad.

El material del filtro de succión, húmedo, se disuelve en caliente en 200 cc de dimetilformamida, se trata con 25 cc de ácido clorhídrico al 10% y al cabo de una hora con 200 cc de agua y se enfría hasta unos 10°C. Des-

15. pués de filtrar por succión, lavar con agua y con metanol y a continuación secar, se obtienen alrededor de 6,3 g (correspondientes al 57,5 % de la teoría) del compuesto de la fórmula

20.



en forma de un polvo amarillo pardusco. Tres recristaliza-



ciones en tetracloroetileno, con ayuda de tierra decolorante, dan agujetas brillantes, de color verde pálido y punto de fusión de 203 a 203,5°C.

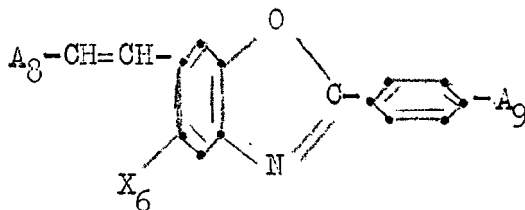
5. Análisis:  $C_{27}H_{19}ON$  (373,43)  
Calculado: C 86,84 H 5,13 N 3,75  
Hallado: C 86,72 H 5,01 N 3,67

De manera semejante pueden prepararse los de-

10. derivados benzoxazólicos de la fórmula

15.

(3)






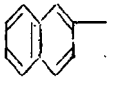
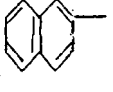



20.

resñados en la tabla que sigue, para lo cual se prolonga hasta 60 minutos el tiempo de reacción.

27



I	A <sub>8</sub>	X <sub>6</sub>	A <sub>9</sub>	III	IV	V	VI	VII
18		H	H	77,6	2	1	146 - 146,5	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> ON C 84,82 H 5,09 N 4,71 C 84,87 H 5,24 N 4,55
19		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	77,3	2	1	141 - 141,5	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> ON C 84,95 H 6,56 N 3,96 C 84,76 H 6,68 N 4,00
20		H		60,5	2/3	9	232 - 232,5	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N C 83,35 H 5,25 N 3,47 C 83,23 H 5,12 N 3,45
21		H	-Cl	51,4	5	5	199 - 199,5	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> NCl C 73,03 H 4,46 N 3,87 C 73,16 H 4,51 N 3,90
22		H	-H	97	5	3	215 - 216	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> ON C 86,84 H 5,13 N 3,75 C 86,85 H 5,22 N 3,75

I	II	X <sub>6</sub>	A <sub>9</sub>	III	IV	V	VI	VII
23		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---C---CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	92,1	5	2	199,5 - 200	$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{ON}$ C 86,68 N 6,34 N 3,26 C 86,72 N 6,38 N 3,21
24		H		87,5	6	9	289 - 289,5	$\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{ON}$ C 88,17 H 5,16 N 3,12 C 87,98 H 5,19 N 3,15
25		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---C---CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	100	3/2	1	185,5 - 186	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{ON}$ C 86,32 H 6,25 N 3,47 C 86,27 H 6,22 N 3,53
26		H		76,7	5	9	248 - 249	$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{ON}$ C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,75 H 4,86 N 3,45
27		-CH <sub>3</sub>		74,4	3/2	3	179,5 - 180,5	$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{ON}$ C 86,79 H 5,46 N 3,62 C 86,59 H 5,53 N 3,63



I	II A <sub>8</sub>	X <sub>6</sub>	A <sub>9</sub>	III	IV	V	VI	VII
28		-CH <sub>3</sub>		100	4	9	259 - 259,5	C <sub>34</sub> H <sub>25</sub> ON C 88,09 H 5,44 N 3,02 C 87,79 H 5,48 N 3,06
29		-CH <sub>3</sub>		78,6	3/2	9	228 - 228,5	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> ON C 87,84 H 5,30 N 3,20 C 87,56 H 5,44 N 3,30
30		-CH <sub>3</sub>		85,0	3/2	10	202,5 - 203	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> ON C 87,84 H 5,30 N 3,20 C 87,59 H 5,41 N 3,35
31		-CH <sub>3</sub>		66,4	2	5	200 - 201	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> ON Cl C 79,71 H 4,78 N 3,32 C 79,95 H 4,61 N 3,40
32		-CH <sub>3</sub>		52,6	10/11	5	191,5 - 192	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> N C 83,43 H 5,55 N 3,36 C 83,35 H 5,81 N 3,29

2706



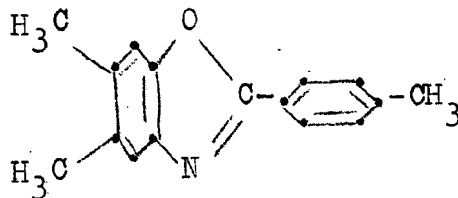


Receta de preparación B

5,93 g de 1-[5',6'-dimetil-benzoxazolil-(2')]-  
-4-metil-benceno, de la fórmula

5.

(33)



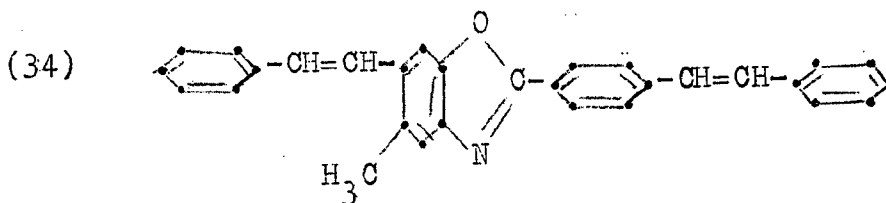
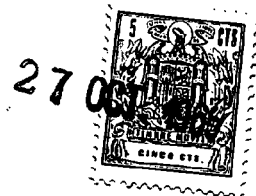
10.

(punto de fusión: 207 a 207,5°C) y 9,066 g de benzalanilina se agitan en 250 cc de dimetilformamida anhidra, con exclusión del aire, y se tratan de una vez con 16,8 g de butilato potásico terciario. La mezcla reaccional, de color beige claro, vira inmediatamente al pardo violado y la temperatura asciende en 6 grados centígrados. Se prosigue la agitación durante 90 minutos, sin calentamiento externo, y a continuación se instilan primeramente 300 cc de agua y luego 100 cc de ácido clorhídrico acuoso al 10%. Se separa por succión el producto de reacción precipitado, se le lava con agua y metanol y se lo seca. Se obtienen alrededor de 4,5 g (correspondientes al 43,5% de la teoría) del compuesto de la fórmula

15.

20.

25.



5.

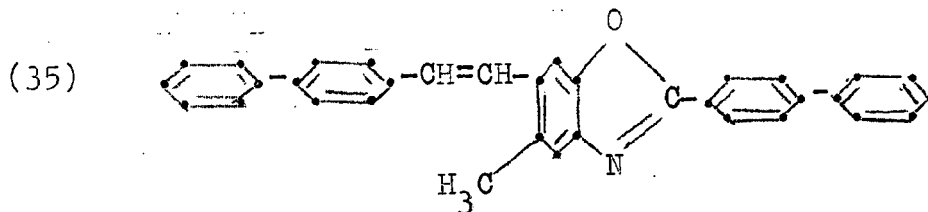
10. en forma de un polvo pardo. Después de cromatografiar en tetracloroetileno con óxido de aluminio activado y de recristalizar en dioxano/etanol, se obtienen agujetas finas, claras, de color amarillo verdoso y punto de fusión de 222 a 223°C.

15. Análisis:  $C_{30}H_{23}ON$  (413,49)

Calculado: C 87,14 H 5,61 N 3,39

Hallado: C 87,12 H 5,62 N 3,49

20. De manera análoga pueden prepararse los derivados benzoxazólicos siguientes:





Rendimiento: alrededor de 12,8 g, correspondientes al 90,5 % del teórico.

5. Agujetas finas, de color amarillo verdoso, en o-diclorobenceno.

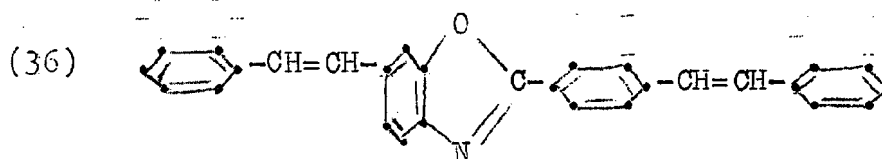
Punto de fusión: 296,5 a 298,5°C.

Análisis:  $C_{42}H_{31}ON$  (565,68)

Calculado: C 89,17 H 5,52 N 2,48

Hallado: C 88,96 H 5,70 N 2,64.

10.



15.

Rendimiento: 22% del teórico. Agujetas brillantes y finas, claras, de color amarillo verdoso, a partir de tetracloroetileno.

20.

Punto de fusión: 260 a 260,5°C.

Análisis:  $C_{29}H_{21}ON$  (399,47)

Calculado: C 87,19 H 5,30 N 3,51

Hallado: C 87,04 H 5,32 N 3,71

25.



EJEMPLO 1.

5. Se fulardea a la temperatura ambiente (alrededor de 20°C) un tejido de poliéster (por ejemplo, "Dacron") con una dispersión acuosa que contiene por litro 2 g de uno de los compuestos de las fórmulas (17), (20) a (32) o (34), así como 1 g de un producto de adición de unos 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de p-terciocetilfenol, y se seca a unos 100°C. El material seco se somete a continuación a un tratamiento térmico a temperatura de 150 a 220°C, el cual dura de 2 minutos a algunos segundos según la temperatura. El material así tratado tiene un aspecto notablemente más blanco que el del material no tratado.

EJEMPLO 2.

15. 100 partes de granulado de poliéster a base de poliéster etilenglicólico de ácido tereftálico se mezclan íntimamente con 0,05 partes de uno de los derivados estilbénicos de las fórmulas (17), (20) a (32) o (34) y se funde la mezcla a 285°C y agitando. Después de hilar la masa para hilatura en las hileras usuales, se obtienen fibras de poliéster intensamente aclaradas.

20. Los compuestos mencionados antes pueden añadirse también a las materias de partida antes de la poli-condensación para formar el poliéster o durante ella.



EJEMPLO 3.

10.000 partes de una poliamida en recortes, hecho de manera conocida a partir de adipato de hexametilendiamina, se mezclan en un tambor giratorio, durante 12 horas, con 30 partes de dióxido de titanio (modificación de rutilo) y 2 partes del compuesto de las fórmulas (17), (20) a (32) o (34). Los recortes así tratados se funden en un caldero caldeado a temperatura de 300 a 310°C con aceite o vapor de difenilo, después de haber expulsado el oxígeno del aire por medio de vapor de agua recalentado, y se agita la fusión durante media hora. Luego se la exprime por una hilera, bajo presión de nitrógeno de 5 atmósferas, y el filamento así hilado, enfriado, se arrolla en una devanadera. Los hilos obtenidos manifiestan un excelente efecto de aclaración.

EJEMPLO 4.

100 g de polipropileno "Fibre-Grade" se mezclan íntimamente con 0,02 g cada vez del compuesto de la fórmula (24) o (28) y se funden a temperatura de 280 a 290°C y agitando. Después de la hilatura en las hileras usuales y el estiramiento, se obtienen fibras de polipropileno de excelente efecto de aclaración, sólido a la luz.

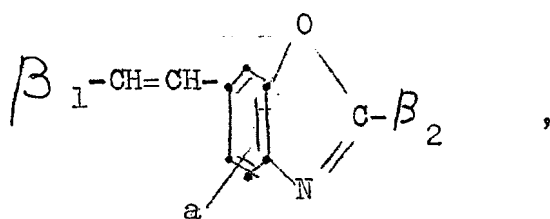


N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas N° 14902/65 del 28 de octubre de 1965, n° 9649/66 del 4 de julio de 1966 y n° 13.744/66 del 23 de septiembre de 1966, existiendo en todas ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la aclaración óptica de materiales orgánicos, caracterizado por incorporarse a estos materiales orgánicos, o aplicarse a su superficie, compuestos de la fórmula

15.



en la que

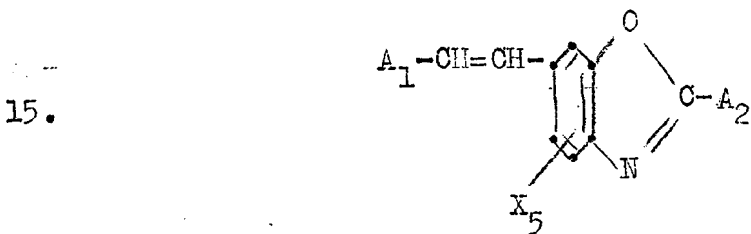
a representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o un átomo de halógeno;

B<sub>1</sub> significa un radical de la serie de fenilo, difenilo, 1-naftilo o 2-naftilo; y



$B_2$  representa un radical de la serie de fenilo, difenilo, estirilo, estilbenilo, p-fenil-estilbenilo, 1-naftilo o 2-naftilo; en tanto que los radicales terminales fenílicos o naftílicos pueden contener todavía 1 a 3 grupos alquílicos, 1 o 2 átomos de halógeno o un grupo alcoxílico.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse compuestos de la fórmula



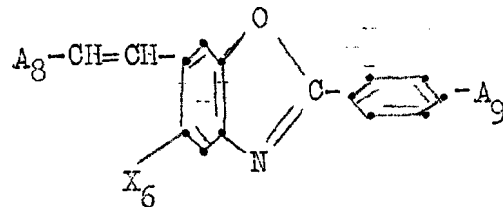
20. en la que

- $A_1$  significa un radical fenílico, difenilílico o naftílico;
- $A_2$  significa un radical fenílico, difenilílico, naftílico o estilbenílico; y
- $X_5$  representa hidrógeno, metilo o halógeno.



3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse derivados benzoxazólicos de la fórmula

5.



10.

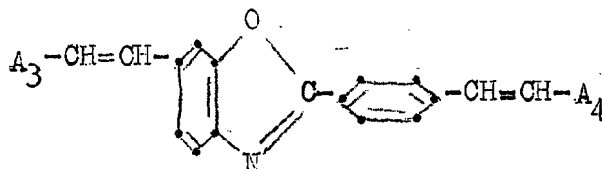
en la que

- X<sub>6</sub> representa hidrógeno o un grupo metílico;
15. A<sub>8</sub> significa un grupo fenílico, difenílico o 1- o 2-naftílico; y
- A<sub>9</sub> representa hidrógeno, halógeno, un grupo alquívlico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo estirílico o un grupo p-fenilestirílico;
20. en tanto que los grupos terminales fenílicos o naftílicos pueden contener todavía 1 a 2 grupos alquívlicos, 1 a 2 átomos de halógeno, un grupo alcofílico o un grupo sulfonamídico, eventualmente sustituido.
- 25.



4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse derivados benzoxazólicos de la fórmula

5.



10.

en la que

15.

A<sub>3</sub> representa un grupo fenílico, difenílico o 1-  
o 2-naftílico; y

A<sub>4</sub> representa un grupo fenílico o difenílico.

20.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que los compuestos que se han mencionado en estas reivindicaciones se incorporan a los materiales que se hayan de aclarar ópticamente antes de su conformación definitiva.



6. Procedimiento para la aclaración óptica de materiales orgánicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria  
5. descriptiva que consta de 42 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de octubre de 1966.

p. a.

**JAIME ISERN**

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ