



Case 3-2553⁺D

350 SUS

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE γ -TRIAZOLIL-CUMARINAS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a unas cumarinas sustituidas en posición 3, que en la posición 7 contienen un radical γ -triazolil-(2), al procedimiento para su obtención, a la aplicación para el blanqueo óptico de material orgánico, así como al material blanqueado con su ayuda y, como producto industrial conteniendo dichas cumarinas, a los agentes para el tratamiento textil.

Ya se habían propuesto 3-fenilcumarinas, sustituidas en posición 7, por un radical 4,5-areno- γ -triazolil-

**POOR
QUALITY**



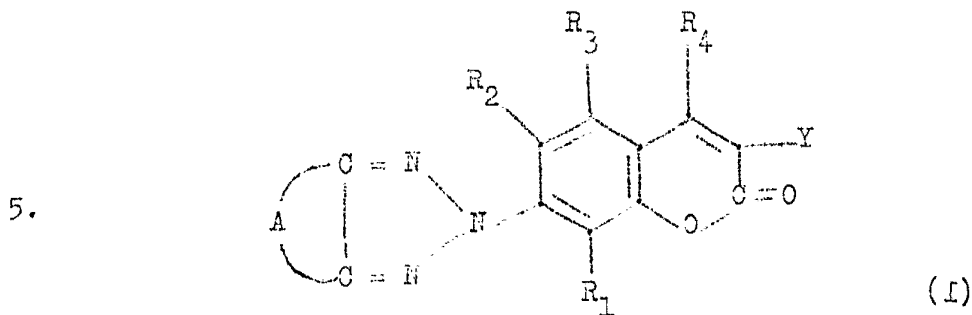
- (2), como agentes blanqueadores ópticos para materiales orgánicos. Sin embargo, estos matizadores de blanco emiten una fluorescencia con un matiz verdoso indeseable o bien, poseen una coloración propia amarilla demasiado intensa, por lo que, en dosificaciones elevadas, confieren al material orgánico un aspecto verdoso que ejerce una influencia desfavorable en la sensación visual del blanco. Además, estos productos aplicados a las fibras de poliamida y poliéster, tan importantes en la industria textil, son relativamente poco sólidos a la luz y amarillean sensiblemente por exposición prolongada a la luz, de los materiales con ellos blanqueados.
- 5.
- 10.

- También las 3-fenilcumarinas que contienen un grupo 4,5-areno-v-triazolil-(2) en posición para, ya fueron propuestas como blanqueadores ópticos para textiles. Estos productos, empero, teniendo solo una fluorescencia débil y verdosa, son impropios para conseguir un brillante efecto de blanqueo por lo que no han logrado hasta ahora, ninguna importancia industrial. También las igualmente conocidas 3-fenilcumarinas que contienen un grupo v-triazolil-(1) en posición 7, dan un efecto blanqueador insuficiente.
- 15.
- 20.

- Entonces se encontró, con sorpresa, que la nueva clase de v-triazolil-cumarinas de la fórmula I comprendía valiosas sustancias utilizables como blanqueadores
- 25.



ópticos.



en la que

10. A significa un grupo tetranetilénico sustituido eventualmente por grupos alquílicos inferiores o bien un grupo o-omega-fenil-metilénico, u o-omega-fenil-etilénico con eventuales grupos alquílicos inferiores cuyo grupo bencénico puede tener aún, accidentalmente, sustituyentes no cromógenos,
15. Y significa un grupo arílico carbocílico o heterocíclico de un solo núcleo, conjugado con el anillo de la cumarina,
- R₁, R₄ significan, independientemente entre sí, hidrógeno o un radical alquílico inferior y
20. R₂, R₃ significan independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquílico inferior o un grupo alcoxi.

Estos compuestos tienen poca coloración propia,



- o sea, reducida absorción de la luz en la parte visible del espectro y fluorescen a la luz del día con intenso color azul-violeta hasta violeta, también son notablemente más sólidos a la luz que los compuestos comparables de la técnica actual. Además de una buena compatibilidad con distintas sustancias orgánicas, estas ventajosas propiedades de los nuevos productos les caracterizan como magníficos blanqueadores ópticos para los más diversos materiales orgánicos.
- 5.
10. El radical A en la fórmula I representa un grupo tetrametilénico sustituido por grupos alquílicos inferiores, por ejemplo, el grupo tetrametilénico, el grupo 1-metil-tetrametilénico, o bien el grupo 1,3-dimetil-tetrametilénico o un grupo ω , omega-fenilmetilénico u ω , omega-feniletilénico presentando eventualmente grupos alquílicos inferiores y cuyo anillo bencénico aún puede tener sustituyentes no cromógenos, por ejemplo, grupos sulfónicos, halógenos, grupos alquílicos inferiores o grupos alcoxi inferiores.
- 15.
20. Los sustituyentes R_1 y R_4 en la fórmula I representan, con preferencia, hidrógeno, los sustituyentes R_2 y R_3 en la fórmula I representan, en los blanqueadores ópticos preferidos, especialmente hidrógeno y además, metilo o metoxi.
25. El grupo Y arílico, carbocíclico o heterocíclico,

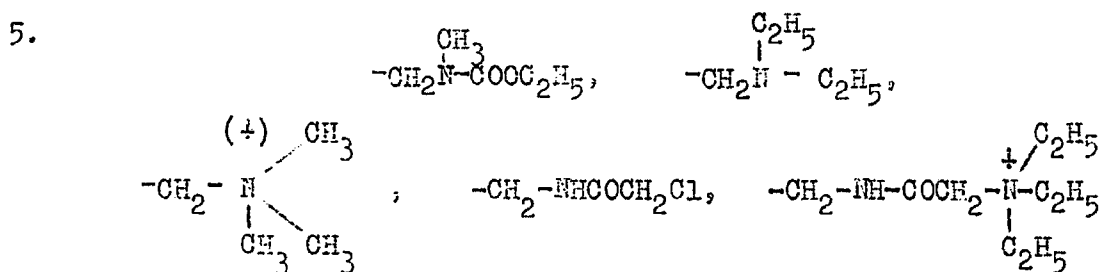


de un solo núcleo es, con preferencia, un radical fenílico no sustituido o sustituido, no cromógeno. Puede contener, por ejemplo, los sustituyentes no cromógenos siguientes:

- Grupos alquílicos, como los grupos metílico, etílico, propílico, isopropílico, n-butílico; halógenos como fluor, pero especialmente, cloro o también bromo; grupos alcoxi como metoxi, etoxi, propoxi, butoxi; grupos alquilénicos o de éteres alquilénicos unidos a posiciones contiguas del anillo bencénico, como grupos tetrametilénico o metilendioxi; además, grupos sulfónicos, sulfamídicos y sulfamídicos sustituidos en el nitrógeno, por ejemplo, eventualmente, grupos sustituidos de N-alquil- y N,N'-dialquilsulfamoilo como los grupos N-metil-sulfamoilo, N-etil-sulfamoilo, N-butil-sulfamoilo, N-hidroxi-etil-sulfamoilo, N-metoxi-etilsulfamoilo, N-etoxi-etil-sulfamoilo, N-dimetilaminoetil-sulfamoilo, N-dietilaminopropil-sulfamoilo, N-dietilaminoetil-sulfamoilo y grupos N-dimetil-sulfamoilo y N-dietilsulfamoilo y grupos morfolinossulfonilo; grupos alquil-sulfonilo como los grupos metilsulfonilo, etilsulfonilo y butilsulfonilo; grupos carboxílicos; grupos carbalcoxílicos como grupos de éster metílico de ácido carboxílico, éster etílico de ácido carboxílico, éster butílico de ácido carboxílico, éster bencílico de ácido carboxílico o éster ciclohexílico de ácido carboxílico, grupos amidocarboxílicos como etilamidocarboxílico, dietilamido-carboxílico, monoetanolamido-car-



boxílico, (3-metoxi-propilamido)-carboxílico; grupos morfolido-carboxílicos, piperidido-carboxílico o propilamido -(3-dimetilamino)-carboxílico; además, grupos alquílicos sustituidos, como



10. Y, puede significar también un radical furil-(2) o un radical tienil-(2) que puede ser sustituido, por ejemplo, por grupos alquílicos inferiores como el grupo metílico.

15. En compuestos especialmente ventajosos, A presenta el grupo tetrametilénico o el grupo omega-feniletilénico y R₁, R₂, R₃ y R₄, hidrógeno, representando Y un radical fenílico, metilfenílico o clorofenílico.

Son dignos de mención como comunicadores de propiedades especiales en los compuestos de cumarina según la invención:

20. a) Sustituyentes básicos, por ejemplo, de núcleos aromáticos o de grupos funciones, por ejemplo, en grupos de éster de ácido carboxílico, de amida de ácido carboxílico o de amida de ácido sulfónico, como grupos dialquilamino,

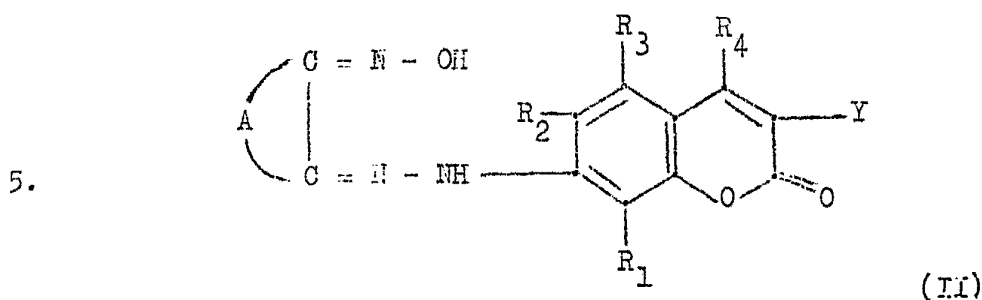


- piperidino, morfolino, N-alquilpiperazino, que pueden estar unidos mediante radicales alquilenos, directamente a carbociclos o como grupos ácidos a los derivados funcionales citados, grupos cicloamónicos, como por ejemplo,
5. el grupo acetilpiperidínico que puede estar directamente unido a radicales orgánicos por medio de grupos imino o de oxígeno, porque confieren a los nuevos blanqueadores afinidad para las fibras de polímeros modificados:
- b) sustituyentes ácidos, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico y grupos amidosulfónicos, eventualmente alcoilados, arilados o acilados, porque confieren a los nuevos blanqueadores, afinidad respecto a las fibras poliamídicas naturales y sintéticas;
- c) grupos hidroxialquílicos, cianalquílicos y alcanoiloxialquílicos, en especial, como sustituyentes en el nitrógeno de compuestos amínicos y amídicos, porque a los derivados de cumarina según la invención, pueden dar, en enlace adecuado, afinidad para fibras de elevado peso molecular.
- 10.
- 15.
20. Los v-triazoles de fórmula I según la invención, pueden ser preparados por distintos métodos; con preferencia, se procede según uno de los métodos A y B descritos a continuación.

Método A



Según el método A, una oxima-hidrazona de una alfadacetona de la fórmula II



en la que

A, R₁, R₂, R₃, R₄ e Y tienen la misma significación dada para la fórmula I,

10. se condensa con ácidos protónicos o por medio de anhídridos de ácido con separación de agua y cierre del anillo, calentando eventualmente, para formar compuestos de la fórmula I.

15. Como ejemplos de ácidos protónicos, actuantes sobre el cierre del anillo, pueden citarse ante todo, los hidrácidos halogenados como anhídridos de ácidos activos, los anhídridos inorgánicos, pentóxido de fósforo y trióxido de azufre, la mezcla de anhídridos inorgánicos y orgánicos como los alcanoil- y aroil-, alquilsulfonil- y arilsulfonil-halogenuros, por ejemplo, cloruro de acetilo, cloruro de benzoilo, cloruro del ácido toluensulfónico, así como los anhídridos orgánicos puros como anhídrido acético, anhídrido benzoico, además de los anhídridos mezcla-

20.



- 9 -

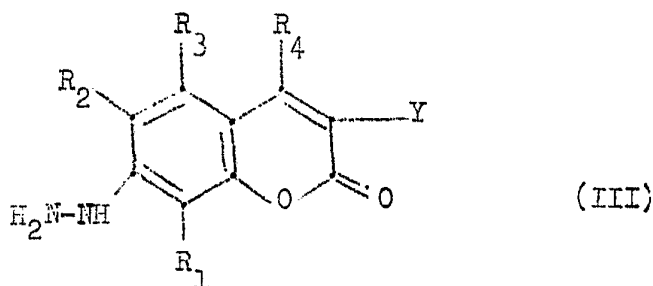
dos del ácido fórmico y del ácido acético.

- La condensación puede ser llevada a cabo en presencia de disolventes orgánicos inertes, bajo las condiciones de la reacción. Como tales disolventes, entran en consideración hidrocarburos de elevado punto de ebullición e hidrocarburos halogenados, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, xiloles; pueden emplearse también disolventes inertes, ligeros o fuertemente básicos, por ejemplo, dimetilformamida, dimetilacetamida o piridina, picolina o quinoleína. Según los sustituyentes de la oxina-hidrazona, el cierre del anillo puede ser realizado por simple reposo de la mezcla en reacción o por calentamiento de la misma. Como temperatura de reacción se consideran temperaturas comprendidas entre la ambiente y los 250° C., con preferencia 200° C. Muchas veces, la presencia de catalizadores básicos como sales alcalinas o alcalinotérreas anhidras de ácidos orgánicos, por ejemplo, acetato sódico o potásico, dan resultados favorables en lo referente a rendimientos y pureza de los productos finales. Por cromatogramas en capa delgada, se puede seguir del modo más práctico, el avance de la reacción de cierre del anillo. Para el curso de la reacción, la presencia de grados intermedios O-acilados al utilizar mezclas de anhídridos de ácidos inorgánicos-orgánicos o solamente orgánicos, no es de esencial importancia.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



Con el método A, según la invención, se obtienen sustancias iniciales utilizables partiendo de las alfa-dicetonas $\overset{\text{A}}{\text{C}}-\overset{\text{A}}{\text{C}}$ por reacción en cualquier orden con hidroxilamina por una parte y, por otra, con 7-hidrazino-3-arilocumarina de la fórmula general III

5.



10. en la que

R_1, R_2, R_3, R_4 e Y, tienen el significado que se indicó bajo la fórmula I.

Ejemplos de compuestos de alfa-dicarbonilo apropiados, con: 1,2-ciclohexanodiona, 3,5-dimetil-1,2-ciclohexanodiona, o 1,2-indandiona.

15.

Las mono-oximas o mono-hidrazonas intermedias presentes, pueden prepararse por métodos ya conocidos y también con metilencetonas apropiadas $\overset{\text{A}}{\text{CH}_2}-\text{CO}-$, por nitrosación o bien por acción de un compuesto de diazonio, correspondiente como fase previa a la hidrazinocumarina III.

20.

Los isómeros que se presentan carecen de importancia para la estructura del producto final.



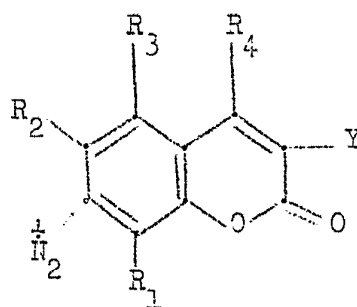
Como metilencetonas nitrosables pueden citarse, por ejemplo: ciclohexanona, 3-metilciclohexanona, 4-metilciclohexanona, ciclopentanona, 1-indanona, 3-metil-1-indanona, 5,6-metilendioxi-1-indanona, 6-cloro-1-indanona, 5,6-dimetoxi-1-indanona, 1-tetralona, 7-cloro-1-tetralona, 7-metil-1-tetralona, 4,5,5-trimetil-1-tetralona, 4,6,7-trimetil-tetralona, 4,6,8-trimetil-1-tetralona.

Como metilencetona directamente copulable, se considera, por ejemplo, la 1,2,3,4-tetrahidro-2-oxo-naftalina.

10. Si la capacidad de copulación del grupo metileno en las metilencetonas - $\overset{\text{A}}{\text{CH}_2}-\text{CO}-$ es insuficiente. Pueden emplearse también con métodos ya conocidos, los correspondientes compuestos metílicos que, en lugar de un átomo de hidrógeno del grupo metilénico, contienen un grupo acílico o carboxílico, que por acción del compuesto de diazonio, es desplazado con formación de monohidrazona.

Ejemplos de dicho compuesto de copulación son: ácido ciclohexanon-2-carboxílico y ácido ciclopentanon-2-carboxílico.

20. Los compuestos de diazonio utilizables para preparar monohidrazonas por copulación, corresponden a la fórmula general IV.



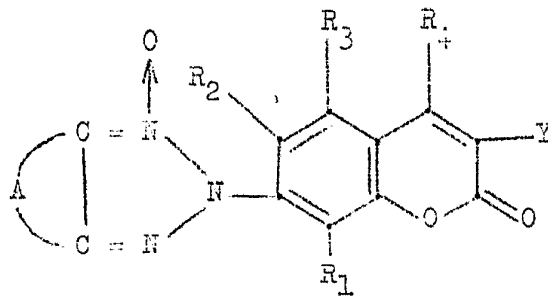
(IV)

5. en la que los símbolos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e Y corresponden a la significación indicada en la fórmula I. Las sales de diazonio se preparan del modo usual, por diazotación de las aminocumarinas correspondientes. Como diazocompuestos adecuados citanse, por ejemplo:
10. 3-fenil-7-aminocumarina, 3-fenil-6-metil-7-aminocumarina, 3-(3-metil-fenil)-7-aminocumarina, 3-(4-metil-fenil)-7-aminocumarina, 3-(3,4-dimetil-fenil)-7-aminocumarina, 3-(2,4-diclorofenil)-7-aminocumarina, 3-(3,4-dicloro-fenil)-7-aminocumarina, 3-(4-fluor-fenil)-7-aminocumarina, 3-sulfenil-7-aminocumarina, 3-tienil-(2)-7-aminocumarina,
15. 3-carboxi-7-aminocumarina, 3-(n-cian-fenil)-7-aminocumarina, 3-(n-carboxi-fenil)-7-aminocumarina, 3-(n-metoxi-fenil)-7-aminocumarina. Estas aminocumarinas se preparan, por ejemplo, según los procedimientos descritos en la Patente Belga 524.754 o en la memoria de la Patente Holandesa 6.511.305.
- 20.

Método B



- Un segundo y ventajoso procedimiento para la preparación de nuevos compuestos de cumarina de la fórmula I, consiste en oxidar las oxima-hidrazonas de alfa-diacetonas de la fórmula general II, reseñadas bajo el método A, para transformarlas en los óxidos de triazol correspondientes de la fórmula V
- 5.



10.

(V)

y reducir estos óxidos de triazol, por los métodos conocidos, a compuestos de triazol de la fórmula I. También en esta fórmula, los símbolos significan lo mismo que en la fórmula I.

15.

El cierre del anillo por oxidación puede ser realizado por acción de los más diversos agentes oxidantes: además, es recomendable trabajar con disolventes que resistan a la oxidación. En solución ácida, por ejemplo acética, el bicromato o el agua oxigenada son oxidantes utilizables. en disolventes básicos como piridina o mezclas de piridina-agua, se consideran, por ejemplo, el ferricianuro potásico.

20.

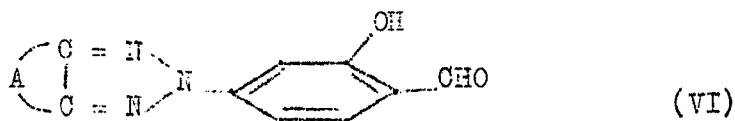


El procedimiento de aplicación general y por ello preferible, consiste en la oxidación con sulfato de cobre (II) en piridina-agua. Además, no es necesario emplear cantidades estequiométricas de cobre, porque el cobre monovalente formado en la reacción, en el transcurso de la misma puede ser transformado de nuevo en bivalente, de modo continuo, por insuflación de aire o de oxígeno.

10. Para la reducción de los óxidos de triazol a triazoles, según los métodos conocidos, se escoge con ventaja, la reducción con metales innobles y ácidos, como polvo de zinc y ácido acético o mezclas de ácido acético y agua. Sin embargo, para la reducción pueden utilizarse también, las sales de ácidos reductores derivados del azufre o del fósforo.

15. Método C

También se obtienen, finalmente, compuestos de la 7-triazolil-3-arilewarina de la fórmula general I según la invención, condensando por los métodos conocidos, en las condiciones de cierre del anillo, un 2-hidroxi-4-triazolilbenzaldehido de la fórmula general VI





en la que el símbolo A tiene la significación dada en la fórmula I, o bien un derivado del mismo, susceptible de reaccionar bajo las susodichas condiciones, con un ácido penilacético, eventualmente sustituido en el anillo o

5. con un derivado funcional de este ácido.

La γ -triazolil-(2)-cumarina obtenible según la invención puede contener en el radical 3-fenílico, un grupo sulfónico, un grupo sulfamido o un grupo sulfamídico sustituido en el nitrógeno. Estos grupos pueden existir ya en las sustancias de partida, como por ejemplo,

10. en las 3-(3' - bien 4' -sulfo- o sulfamido-fenil)-7-aminocumarinas. Con frecuencia, no obstante, el grupo sulfónico solo puede ser introducido fácilmente por sulfonación después de la condensación a cumarina, según el invento y ser transformado en grupo amidosulfónico pasando

15. por el cloruro de ácido. La sulfocloración puede ser realizada también, por medio del ácido clorosulfónico.

Los γ -triazoles de la fórmula I según la invención, forman sustancias cristalinas, incoloras hasta amarillentas. Los productos con sustituyentes ionógenos, disueltos en agua o en disolventes orgánicos polares y los compuestos sin grupos ionógenos disueltos en disolventes orgánicos, muestran una intensa fluorescencia azul hasta violeta. Los nuevos compuestos de cumarina, en cantidades reducidas, confieren a las materias orgánicas amari-

20.

25.



- lentas a las que son incorporadas o agregadas según los métodos usuales un aspecto blanco puro a la luz del día, siendo por ello unos valiosos agentes de blanqueo óptico. Se distinguen de los blanqueadores ópticos comparables conocidos, de la serie de la cumarina, por una mayor sólidez a la luz, un efecto de blanco neutro, lo que les da mejor coloración a la luz artificial, y una buena resistencia a la temperatura en su aplicación, así como una buena resistencia frente a los agentes químicos de blanqueo como cloritos, perboratos y percarbonatos.
- 5.
- 10.

- Por ello son apropiados como matizadores de blanco para sustratos de las más diversas clases, prefiriendo, según la sustitución un determinado grupo de sustratos. Así, las γ -triazolil-cumarinas con ácidos sulfónicos o carboxílicos muestran buenos efectos de blanco sobre materiales de celulosa y poliamida, como algodón, seda viscosa, viscosilla, nylon, poliamidas a base de cuprolactama, lana y seda, blanqueándose ventajosamente la poliamida en baños acuosos ácidos o bien en la masa hilable y el sustrato de celulosa, en baño acuosos, ácidos hasta alcalinos. Los productos de carácter catiónico son adecuados especialmente para el blanqueo de materias textiles de polímeros y co-polímeros de acrilonitrilo. Son particularmente valiosas, sin embargo, las γ -triazolil-cumarinas que no contienen grupos ionógenos. Estos productos son apropiados
- 15.
- 20.
- 25.



- como blanqueadores ópticos para materiales orgánicos hidrófobos de elevado peso molecular, ante todo, para el blanqueo de poliplásticos orgánicos sintéticos, especialmente en la masa para hilar, o sea de resinas sintéticas obtenibles
5. por polimerización, por ejemplo, policondensación o poliadición, como de poliolefinas, por ejemplo, polietileno o polipropileno, además de policloruro de vinilo, pero sobre todo de poliésteres, especialmente poliésteres de
10. ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes plurivalentes como poliésteres glicólicos del ácido tereftálico, poliamidas sintéticas como nylon-6 y nylon-66, pero también ésteres celulósicos como los acetatos de celulosa.

- El blanqueo óptico de los materiales orgánicos hidrófobos de elevado peso molecular se efectúa, por ejemplo, incorporándolas estas pequeñas cantidades de blanqueador óptico según la invención, ventajosamente, de
15. 0,001 hasta 1% referido al material a blanquear, eventualmente junto con otras sustancias como suavizantes, estabilizadores o pigmentos. El blanqueador puede ser agregado
20. al plástico, por ejemplo, disuelto en suavizantes como el dioctilftalato o junto con estabilizantes como el di-butil-laurato de estaño o el penta-octil-tripolifosfato sódico o junto con pigmentos, como por ejemplo, el bióxido de titanio.

25. Según la clase de material a blanquear, también



- puede disolverse el blanqueador en los monómeros, antes de la polimerización, en la masa de los polímeros o bien, junto con los polímeros en un disolvente. Luego, el material así tratado se lleva a la forma definitiva deseada, mediante los conocidos procedimientos de calandrado, compresión, extrusión, colada y, sobre todo, por hilatura y laminado. También se puede añadir el blanqueador a los aprestos para fibras textiles como alcohol polivinílico o a resinas o precondensados de resinas, como por ejemplo, compuestos de metilol de la etilenurea que sirven para el tratamiento textil.
- 5.
- 10.

- Sin embargo, es ventajoso el matizado óptico del material orgánico de alto peso molecular en forma de fibras. Para el blanqueo de este material en fibras se emplea con preferencia, una dispersión acuosa de v-triazoles según la invención, de la fórmula I. La dispersión del blanqueador presenta, además, un contenido en v-triazol según la invención, del 0,005 al 0,5% referido a la fibra. La dispersión puede contener además, sustancias auxiliares como dispersantes por ejemplo, productos de condensación de alcoholes grasos de 10 a 13 átomos de carbono o alquifenoles de 15 a 25 moles de óxido de etileno o productos de condensación de monoalquilaminas o poliaminas de 16 a 18 átomos de carbono, con 10 moles, por lo menos de óxido de etileno, ácidos orgánicos como los ácidos fórmico,
- 15.
- 20.
- 25.



- oxálico o acético, detergentes, agentes de hinchamiento, como di- o tri-clorobencenos, humectantes como el éster alquílico del ácido sulfosuccínico, agentes de blanqueo como el clorito sódico, peróxidos o hidrosulfitos, así
5. como blanqueadores ópticos de otras clases, como por ejemplo, derivados de etilbenceno con afinidad para la celulosa.

- El blanqueo de materiales fibrosos con las dispersiones acuosas de blanqueadores ópticos se realiza,
10. o por un proceso de agotamiento a temperaturas de 30 hasta 150° o por el procedimiento de fulardeado. En este último caso se impregna el género, por ejemplo, en una dispersión al 0,2-0,5% de blanqueador, acabándolo mediante tratamiento térmico en seco o en húmedo, por ejemplo,
15. vaporizando a 2 atmósferas o bien, después del secado, por calentamiento seco a 130-220°, con lo cual, eventualmente, el tejido queda fijado al mismo tiempo. El material textil tratado de este modo, es finalmente, lavado y secado.

- El material orgánico de elevado peso molecular
20. blanqueado ópticamente, sobre el material fibroso sintético matizado según el proceso por agotamiento, presenta un agradable aspecto blanco puro, con fluorescencia azul-violeta hasta azulada.

Con los γ -triazoles puede efectuarse también, el



- blanqueo óptico de detergentes, por ejemplo, jabones, sales solubles de sulfatos de alcoholes grasos superiores, ácidos arilsulfónicos superiores y/o poli-alquilsustituídos, el éter del ácido sulfocarboxílico, alcoholes intermedios o superiores, ácidos alcanoil-aminoalquil- o aminoaril-carboxílicos o -sulfónicos, o el sulfato de glicerina-ácido graso; además, detergentes no ionógenos como el éter alquilfenol-poliglicólico. Estos detergentes que contienen v-triazoles de la fórmula I pueden utilizarse también
- 5.
10. para el blanqueo óptico de textiles.

- Los detergentes blanqueadores según la invención, pueden contener las usuales sustancias auxiliares y de carga, por ejemplo, polifosfatos y polimetáfosfatos alcalinos, silicatos alcalinos, boratos alcalinos, sales alcalinas de las carboximetilcelulosas, estabilizadores de espuma, como alcanolamidas de ácidos grasos superiores o bien, sustancias que bloquean las sales de calcio formando complejos solubles con ellas, como son las sales solubles del ácido etilendiaminotetraacético, así como agentes químicos de blanqueo como perboratos o percarbonatos.
- 15.
- 20.

- Es recomendable incorporar los nuevos v-triazoles a los detergentes y a los baños de lavado, en forma de sus soluciones en disolventes orgánicos neutros, miscibles con agua y/o fácilmente volátiles, como los alcoholes inferiores, alcoxi-alcoholes inferiores o cetonas ali-
- 25.



- fáticas inferiores. Pero pueden utilizarse también, en forma sólida finamente dividida, solos o en mezcla con dispersantes. Así por ejemplo, se les puede mezclar, amasar o moler con las sustancias detergentes activas, las auxiliares y de carga usuales y agua, para formar una pasta que es insuflada después, en un secadero por pulverización. También es posible mezclar los nuevos derivados de γ -triazol a detergentes ya acabados, por ejemplo, pulverizando una solución de dichos derivados en un disolvente orgánico fácilmente volátil y/o acuosoluble, sobre el detergente seco mantenido en movimiento.
- 5.
- 10.

- El contenido del detergente en blanqueador óptico de fórmula I varía de 0,001 a 0,5%, referido al contenido en sustancia sólida del detergentes. Este detergente conteniendo blanqueador óptico de la fórmula I, en comparación con detergentes exentos de blanqueadores presentan, con frecuencia, a la luz del día, un aspecto blanco muy mejorado.
- 15.

- Los baños de lavado que contienen γ -triazoles de la fórmula I según la invención, al lavar en ellos las fibras textiles, por ejemplo, fibras sintéticas de poliamidas, poliéster, poliolefinas y de éster de celulosa, dan un brillante aspecto a la luz diurna. Por estos pueden utilizarse especialmente, para lavar estas fibras sintéticas o los productos textiles con tales fibras o bien componen-
- 20.
- 25.



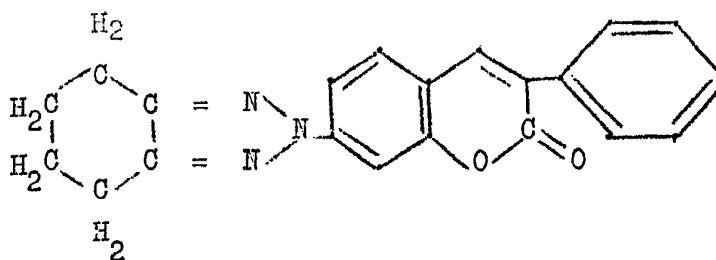
tes de tejidos y de ropa blanca. Para la utilización en el lavado doméstico pueden contener también, otros agentes blanqueadores ópticos con afinidad para otras fibras, por ejemplo, celulosa.

5. De los ejemplos siguientes pueden deducirse otras particularidades. En ellos se indican las temperaturas en grados Celsius.

Ejemplo 1

1.1 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4,5-tetrametilen-v-triazol.

10. 10,8 g de cicloexan-1,2-diona-[3-fenilcumarinil-(7)-hidrazon]-oxima y 12 g de acetato potásico anhidro, se calientan a ebullición en 200 g de anhídrido acético con exclusión de humedad, durante 6 horas bajo reflujo. La solución reaccional parda se deja enfriar agitando, con
15. lo cual el producto de la reacción empieza a separarse por cristalización rápidamente. Se agita unas horas a temperatura ambiente, se filtra en vacío y el producto filtrado se lava tres veces en frío, con 20 g de ácido acético glacial. Luego se recubre con 60 cc de agua, se
20. aspira y, a continuación, se seca a 70° en vacío. Se obtienen 7,5 g de 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4,5-tetrametilen-v-triazol de la fórmula



5. en forma de cristales de color pardo claro que funden a 245-246°. Recristalizando dos veces en acetato de etilo se obtienen cristales casi incoloros con punto de fusión a 247°.

10. El derivado de v-triazol en solución orgánica tiene fluorescencia azul-violeta. Puede aplicarse al blanqueo óptico de láminas de policloruro de vinilo y de polietileno. El producto de partida empleado se prepara como sigue:

15. 10 g de 3-fenil-7-hidrazinocumerina se disuelven en 100 cc de éter monometílico de etilenglicol, por calentamiento a 35°, se añade de una vez, una solución de 5,5 g de isonitroso-cicloexanona en 20 cc de éter monometílico de etilenglicol y, acto seguido, se trata con una mezcla de 10 g de ácido acético glacial y 10 cc de agua. De la mezcla en reacción de color pardo oscuro, se separa enseguida la oxima-hidrazona, como producto finamente cristalizado, de color naranja. Se agita todavía durante 17 horas a 50°, se deja enfriar hasta 30°, se filtra en vacío el producto, lavándolo tres veces con 10 cc de éter



monometílico de etilenglicol y una vez con 30 cc de metanol, secando luego a 70° en vacío. Se obtiene 9,45 g de cicloexano-1,2-diona-[3-fenil-cumarinil-(7)-hidrazon]oxima, en forma de un polvo cristalino anaranjado que funde con descomposición a 229-230°.

5.

Si en vez de la isonitroso-cicloexanona se emplea una cantidad equivalente de 2-oximino-4-metil-cicloexanona, procediendo por lo demás, como se ha descrito antes, se obtiene:

10. 1.2 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4,5-(2-metil)-tetrametilen-v-triazol

De la 2-oximino-3,5-dimetil-cicloexanona, se obtiene de modo análogo a lo indicado anteriormente el

15. 1.3 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4,5-(1,3-dimetil)-tetrametilen-v-triazol.

Ejemplo 2

2.1 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4,5-dihidronafto[1,2-d]-v-triazol.

20. 40,9 g de tetralin-1,2-dion-[3-fenilcumarinil-(7)-hidrazon]-oxima se disuelven, a reflujo, en 400 cc de piridina. A esta solución se agrega gota a gota, en el espacio de 2 horas, una solución de 35 g de sulfato de co-



- bre pentahidratado en 100 cc de agua, manteniendo bajo reflujo la mezcla en reacción. Pasadas 2 horas más, se deja enfriar la solución reaccionante oscura, con lo cual empieza a cristalizar el producto de dicha reacción. Se agita algunas horas a temperatura ambiente, se filtra en vacío y se lava con metanol. Se obtiene así el óxido de 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4,5-dihidronafto(1,2-d]-v-triazol como polvo cristalino de color pardo.
- 5.
- 20,4 g del óxido de 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4,5-dihidronafto[1,2-d]-v-triazol se hierven en 100 cc de ácido acético glacial con 20 g de polvo de zinc durante 8 horas a reflujo. Luego, la mezcla en reacción se filtra en caliente. Al enfriarse el filtrado se separan cristales amarillos. Después de una cristalización en clorobenceno se obtiene el 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4,5-dihidronafto[1,2-d]-v-triazol con un punto de fusión de 216°.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- La tetralin-1,2-diona-[3-fenilcumarinil-(7)-hidrazona] oxina empleada como producto de partida, se prepara como sigue: A una solución de 35 g de beta-isonitroso-alfa-tetralona en 100 cc de metilcelosolve se añade una solución de 50,4 g de 3-fenil-7-hidrazinocumarina en 150 cc de metilcelosolve. Esta mezcla en reacción se acidula con una mezcla en partes iguales de ácido acético glacial y agua, agitando 12 horas a 80°. Con esto se separa la tetralin-1,2-dion-[3-fenilcumarinil-(7)-hidrazon]-oxima, en



cristales pardo-oscuro que funden por encima de 270°.

Si en lugar de la 3-fenil-7-hidrazinocumarina se emplea una cantidad equivalente de 3-(4-metilfenil)-7-hidrazinocumarina y, por lo demás, se procede con el mismo método indicado anteriormente, se obtiene

5.

2.2 3-[3-(4-metilfenil)-cumarinil-(7)]-4,5-dihidronafto[1,2-d]-v-triazol.

Del 3-(4-metoxifenil)-7-hidrazinocumarina se obtiene, de modo análogo a lo indicado anteriormente.

10.

2.3 2-[3-(4-metoxifenil)-cumarinil-(7)]-4,5-dihidronafto (1,2-d)-v-triazol.

De un modo análogo, de la 3-(4-clorofenil)-7-hidrazinocumarina se obtiene, además

15.

2.4 2-[3-(4-clorofenil)-cumarinil-(7)]-4,5-dihidronafto [1,2-d]-v-triazol.

Ejemplo 3

3.1 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4,5-dihidro-8-cloro-nafto [1,2-d]-v-triazol

20.

En una solución de 44,4 g de 7-clorotetralin-1,2-dion[3-fenilcumarinil-(7)-hidrazon]-oxima en 450 cc de piridina se introduce a gotas a 80-90°, una solución de 35 g



de sulfato de cobre pentahidrato en 100 cc de agua. Luego se calienta a reflujo durante 2 horas. Tras el enfriado de la mezcla reaccional precipita en forma cristalina el óxido de 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4,5-dihidro-8-cloronaf-
5. to[1,2-d]-v-triazol.

20,9 g del óxido de triazol arriba obtenido se hierven a reflujo durante 8 horas en 100 cc de ácido acético glacial con 20,0 g de polvo de zinc. Luego la mezcla reaccional se filtra caliente, en el filtrado cristaliza el 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4,5-dihidro-8-cloro-nafto[1,2-d]-v-triazol en forma de agujas amarillo claras.
10.

La 7-clorotetralin-1,2-dion-[3-fenilcumarinil-(7)-hidrazon]-oxima utilizada como producto de partida, se prepara como se describe en el ejemplo 2, a partir de 7-cloro-1-tetralona y 3-fenil-7-hidracinocumarina.
15.

Si se utiliza en lugar de 7-cloro-1-tetralona, la 7-metil-1-tetralona y por lo demás se procede igual como se describió anteriormente, se obtiene:

3.2 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4,5-dihidro-8-metil-nafto
20. [1,2-d]-v-triazol.

A partir de 4,6,7-trimetil-1-tetralona se obtiene en forma análoga a la descrita anteriormente

3.3 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4,5-dihidro-5,7,8-trimetil-nafto[1,2-d]-v-triazol.



Ejemplo 4

4.1 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4H-indeno[2,3-d]-v-triazol

5. 16,1 g de oximino-1-indanona y 25,2 g de 3-fenil-7-hidrazinocumarina se disuelven en 150 cc de metilcelosolve, se acidula con 50 cc de volúmenes iguales de ácido acético glacial y agua y se agita durante 12 horas a 70°. La oxima hidrazona precipita de la mezcla reaccional como producto anaranjado. Se filtra por succión y se lava con metanol.
10. 20,0 g de la indan-1,2-dion-[3-fenilcumarinil-(7)-hidrazon]-oxima así obtenida se calientan a 90° en 100 cc de piridina. En el término de 2 horas se adiciona a gotas en esta solución entre 90 y 100° una solución de 15,0 g de sulfato de cobre pentahidrato en 40 cc de agua.
15. La mezcla reaccional se hierve a reflujo todavía durante una hora y luego se enfría. Con ello se separa por cristalización el óxido de 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4H-indeno[2,3-d]-v-triazol.
20. 14,3 g del óxido de triazol arriba obtenido se hierven a reflujo durante 12 horas con 10,0 g de polvo de cinc en 100 cc de ácido acético glacial. La mezcla reaccional se filtra luego caliente y cristaliza en el filtrado el 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4H-indeno[2,3-d]-v-triazol. El compuesto funde a 262-263°.



Si se utiliza en lugar de 2-oximino-1-indanona, la 2-oximino-7-cloro-1-indanona y se procede por lo demás igual a como se ha descrito, se obtiene

- 4.2 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4H-7-cloroindeno[2,3-d]-v-triazol.
- 5.

A partir de 2-oximino-7-metil-1-indanona se obtiene en igual forma a la precedentemente descrita

- 4.3 2-[3-fenilcumarinil-(7)]-4H-7-metilindeno[2,3-d]-v-triazol.
- 10.

Ejemplo 5

15. 1 g del aclarador óptico obtenible según el ejemplo 1, se disuelve en 1000 cc de éter monoetílico de etilenglicol. De esta suspensión se cede 1,8 cc a 100 cc de agua, que contiene 0,12 cc de ácido fórmico al 85% y 0,06 g de éter de pentadecaglicol de alcohol octadecílico. Este baño de tratamiento se calienta a 60°, luego se introducen 3 g de un tejido de mechón de nylon, se eleva la temperatura en el término de 10-15 minutos a 90-92° y el baño se deja durante 30 minutos a esta temperatura. El tejido se enjuaga y se seca. El tejido así tratado muestra frente al tejido no tratado un aspecto distintamente más blanco y más brillante.
- 20.



Ejemplo 6

Se adiciona a 100 cc de agua, 0,4 g del detergente de la composición siguiente:

	Sulfonato dodecilbencénico	16 %
5.	Sulfonato de alcohol graso	4 %
	tripolifosfato sódico	35 %
	pirofosfato tetrasódico	7 %
	silicato de magnesio ($MgSiO_3$)	2 %
	Sodio disilicato ($Na_2(SiO_3)_2$)	7 %
10.	celulosa carboximetilica	1 %
	sulfato de sodio	25,5 %
	agua	2,5 %

- 1 g del aclarador óptico preparable según el ejemplo 1.1 se disuelve en 1000 cc de éter monoetílico de etilenglicol.
15. De esta suspensión se cede 0,8 cc a la solución acuosa arriba descrita. El baño de lavado así obtenido se calienta a 55-60° y se trata 3 g de un tejido de poliéster. Se lava a esta temperatura durante 20 minutos. El tejido se enjuaga y se seca. El recorte de tejido lavado muestra
20. tras el tratamiento un índice de fluorescencia más elevado que antes de lavar.

Si se procede como se indicó previamente, pero se utiliza en lugar del aclarador anterior el aclarador des-



crito en el ejemplo 2.1, se obtienen resultados similares.

Ejemplo 7

5. 100 cc de agua se tratan con 0,4 g del detergente descrito en el ejemplo 6. 1 g del aclarador óptico descrito en el ejemplo 1.1 se disuelve en 1000 cc de éter monoetílico de etilenglicol. De esta suspensión se cede un cc a la solución acuosa previamente descrita. El baño de lavado se calienta a 55-60° y se trata 3 g de un tejido de poliamida. Se lava a esta temperatura durante 20 minutos. El tejido se enjuaga y seca. El tejido así tratado muestra frente al material de partida sin tratar, un aspecto claramente más blanco.

10.

Si se procede como se indicó previamente, pero se utiliza el aclarador obtenido según el ejemplo 2.1 se obtienen resultados similares.

15.

Ejemplo 8

Se procede como se indica en el ejemplo 7 y se adiciona a la solución de lavado todavía adicionalmente 1 cc de una solución al 0,1% de la sal bisódica del ácido 4,4'-bis-[4-fenilamino-6-(N-metil-2-hidroxi-etilamino)-s-triazinil-(2)-amino]-estilben-2,2'-disulfónico o de la sal bisódica del ácido 4,4'-bis-[4-fenilamino-6-(2-metoxie-

20.



- tilamino)-s-triacinil-(2)-amino]-estilben-2,2'-disulfónico o de la sal bisódica del ácido 4,4'-bis-[4-fenilamino-6-(2-hidroxi-etilamino)-s-triacinil-(2)-amino]-estilben-2,2'-disulfónico o de la sal bisódica del ácido 4-[4,5-nafto-(1', 2')-triazolil-(2)]-stilben-2-sulfónico. Estas soluciones se preparan mediante solución de un gramo del aclarador en 1000 cc de agua, eventualmente bajo adición de éter monoetílico de etilenglicol.
- 5.

- Se obtienen junto a los efectos descritos sobre poliester y poliamida, con tal que junto a los tejidos sintéticos se adicione todavía tejidos de celulosa en el baño de lavado, asimismo un matiz blanco del material de celulosa.
- 10.

Ejemplo 9

15. A 100 cc de agua se ceden 0,2 g de triclorobenceno y se trata con una solución de 0,03 g del derivado de triazol descrito en el ejemplo 2.1 en 3 cc de éter monoetílico de etilenglicol. El baño así obtenido se calienta a 60° y se cede a este 3 g de un tejido de poliester. Se eleva la temperatura a 95-98° en el término de 10-15 minutos y se deja a esta temperatura durante una hora. El tejido se enjuaga luego y se seca. El tejido tratado muestra frente al no tratado un aspecto claramente más blanco
- 20.



y más brillante.

Si se procede como se indica en el ejemplo anterior, pero se utiliza en lugar del aclarador ya citado, el v-triazol descrito en el ejemplo 3.1, se obtienen resultados similares.

5.

Ejemplo 10

A 285 cc de agua se adicionan 0,3 g de éter penta-decilglicólico de alcohol octadecílico y se trata con una solución de 0,015 g del v-triazol descrito en el ejemplo 2.1 en 15 cc de éster monoetílico de etilenglicol. Este baño acuoso, que contiene el aclarador, se calienta a 20-30° y se adiciona a él, 15 g de un tejido de poliéster. Se eleva la temperatura a 130° en el término de 30 minutos y se deja el baño durante una hora a esta temperatura.

10.

Luego se enfría a 60° en el término de 15-20 minutos. El tejido se enjuaga y se seca. El tejido así tratado muestra frente al no tratado un aspecto claramente más blanco y más brillante.

15.

Si se procede como se indica en este ejemplo, pero se utiliza en lugar del aclarador citado, el v-triazol obtenible según el ejemplo 3.1, se obtienen resultados similares.

20.



Ejemplo 11

- A 100 cc de agua, se adiciona 0,2 g de éster dietílico del ácido sulfosuccínico. Luego se prepara una molienda arenosa al 10% del aclarador descrito en el ejemplo 2.1. Se cede 3 g de esta molienda arenosa a la solución acuosa arriba descrita. Con esta solución se fulardea a 20° y un efecto de exprimido de 50-60°, un tejido de poliéster. Presión de los rodillos 30 kg/cm², velocidad 3m/min.). El tejido se seca y se fija a 210° durante 30 segundos. El tejido así tratado muestra frente al tejido no tratado un aspecto claramente más blanco y más brillante.
- 5.
- 10.

- En lugar del aclarador del ejemplo 2.1, puede utilizarse asimismo el aclarador descrito en el ejemplo 4.1 y se obtienen resultados similares.
- 15.

- Además si se procede como se indica en el ejemplo anterior, pero sin embargo se utiliza en lugar del tejido de poliéster, un tejido mixto de poliéster-algodón, se obtiene tras un blanqueo adicional realizado con clorito sódico, un tejido aclarado brillante.
- 20.

Ejemplo 12

A 100 cc de agua, se adicionan 0,2 cc de éster dietílico de ácido sulfosuccínico. Además se prepara una

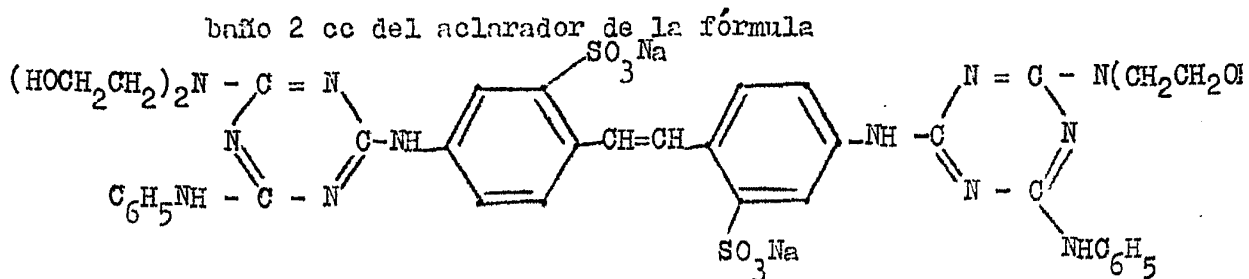


- molienda arenosa al 10% de v-triazol del ejemplo 3.1 o 4.1. 3 g de esta molienda arenosa se ceden a la solución acuosa arriba descrita. Con esta solución se fulardea a 20^o un tejido de poliéster. (presión de los cilindros 30 kg/cm² velocidad 3m/min.). El tejido todavía húmedo se vaporiza durante 20 minutos a 2 atmósferas. El tejido así tratado muestra frente al material de partida no tratado un aspecto claramente más blanco y más brillante.
- 5.

- Si se utiliza en el procedimiento anterior, en lugar del tejido de poliéster, un tejido mixto de poliéster/algodón y se realiza a continuación un blanqueo de clorito sódico, se obtiene un tejido aclarado brillante.
- 10.

Ejemplo 13

- A 100 cc de agua se adiciona 0,2 g de tricolorobenceno. 1 g del v-triazol obtenible según el ejemplo 2.1 se disuelve en 1000 cc de éter monoetilico de etilenglicol, 2 cc de esta suspensión se ceden a la solución acuosa arriba descrita. Adicionalmente se disuelve en este baño 2 cc del aclarador de la fórmula
- 15.





Este baño de tratamiento se calienta a 60°, luego se introducen 3 g de un tejido mixto de poliéster/algodón, se eleva la temperatura a 95-98° en el término de 10-15 minutos y se deja a esta temperatura durante una hora.

5. A continuación el tejido se enjuaga y se blanquea durante una hora a 85° en un baño reciente con 100 cc de una solución acuosa, que contiene 0,3 cc de H₂O₂ (40%), 0,1 cc de silicato potásico (38°Bé) y 0,05 cc de NaOH (36°Bé). El tejido así tratado muestra frente al tejido no tratado un aspecto claramente más blanco y más brillante. Si el proceso del aclarado y blanqueo se realiza en un baño, se obtienen resultados similares.
- 10.

- Además, si se utiliza en el procedimiento anterior en lugar del v-triazol citado el aclarador obtenible según el ejemplo 4.1, se obtiene efectos de aclarado asimismo buenos.
- 15.

Ejemplo 14

- A 100 cc de agua se ceden 0,2 g de clorito sódico, 0,2 g de nitrato sódico, 0,2 g de ácido oxálico y 3 cc de una suspensión del aclarador según el ejemplo 2.1. La suspensión se prepara al disolver 1 g del aclarador citado en 1000 cc de éter monoetilico de etilenglicol. Adicionalmente se adiciona a esta solución acuosa 0,2 g de triclorobenceno. Este baño se calienta a 60°, luego se adicio-
- 20.



liéster (efecto de exprimido 50-60%), se seca a 100° y a continuación se condensa durante 5 minutos a 140°. El tejido puede lavarse con una solución de lavado sódico alcalina. El tejido así tratado muestra frente al tejido

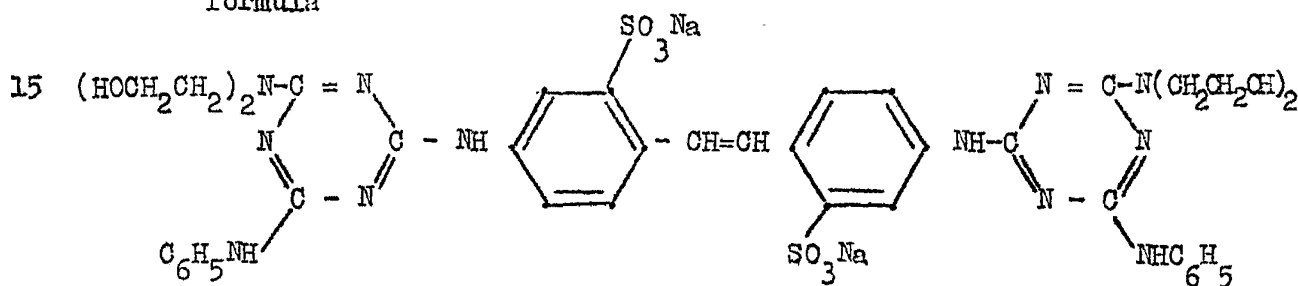
5. no tratado un aspecto claramente más blanco.

Si se procede como se indica en este ejemplo, pero se utiliza en lugar de la dispersión del aclarador citado, una dispersión al 10% del v-triazol según el ejemplo 2.1, se obtiene asimismo un tejido aclarado.

10.

Ejemplo 16

20 g de un detergente de la composición indicada en el ejemplo 13 se mezcla en seco con 20 mg del v-triazol descrito en el ejemplo 1.1 y 15 mg del aclarador de la fórmula



20.

Luego se adiciona 20 cc de agua y se agita hasta que se origina una pasta homogénea. Esta pasta se seca en el armario secador al vacío. La pasta seca se pulveriza a continuación y luego puede utilizarse en una dosis



de 1-5 g/litro para aclarar un tejido mixto de algodón/poliéster.

5. Si se utiliza en el procedimiento anterior, en lugar del aclarador citado, al aclarador descrito en el ejemplo 2.1, se obtienen resultados similares.

Ejemplo 17

10. 0,2 partes del v-triazol descrito en el ejemplo 2.1, 5 partes de anhídrido de titanio (Anatas), 75 partes de celulosa acética y 25 partes de ftalato dietílico se homogeneizan en 900 partes de acetona para formar una solución turbia y se vierte sobre placas de vidrio. Tras la evaporación de la acetona se obtiene una película opaca sustraible, que es mucho más claramente blanca que una muestra de comparación preparada sin agente de aclarado.
- 15.

Ejemplo 18

20. 500 partes de recortes de poliamida de epsilon-caprolactama, 1,5 partes de anhídrido titánico (Anatas) y 0,25 partes del v-triazol descrito en el ejemplo 1.1, se mezclan en el mezclador giratorio durante 10 horas, luego se funde en autoclave de acero inoxidable a 250-260°, bajo exclusión de oxígeno, se extrusiona por una tobera con nitrógeno y se estira en un 400%. Se obtie-



ne una fibra blanca brillante de buena sólidez a la luz.

Ejemplo 19

- 0,06 partes del v-triazol obtenible según el ejemplo se gelatiniza durante 15 minutos a 160° en una amasadora de rodillos con una mezcla que consta de 67 partes de polvo de cloruro de polivinilo, 33 partes de ftalato dioctílico 2, partes de dioxiestannato bi-n-butil-dilaurílico y 0,3 partes de tripolifosfato sódico pentaoctílico y a continuación se vierte para formar láminas. Las láminas de cloruro de polivinilo así preparadas muestran en la luz del día una fluorescencia violeta y un aspecto claramente más blanco que las láminas correspondientes, que se prepararon sin adición de este agente de aclarado.

Ejemplo 20

- 0,03 partes del triazol descrito en el ejemplo 2.1 y 7 partes de anhídrido titánico (Anatas) se elaboran en la forma citada en el ejemplo 26 con 67 partes de cloruro de polivinilo, 33 partes de ftalato dioctílico, 2 partes de dilaurato dibutil-estánnico y 0,3 partes de tripolifosfato sódico pentaoctílico para formar láminas opacas. Las láminas así preparadas poseen un aspecto mucho más blanco que una muestra de comparación preparada sin la adición del aclarador.

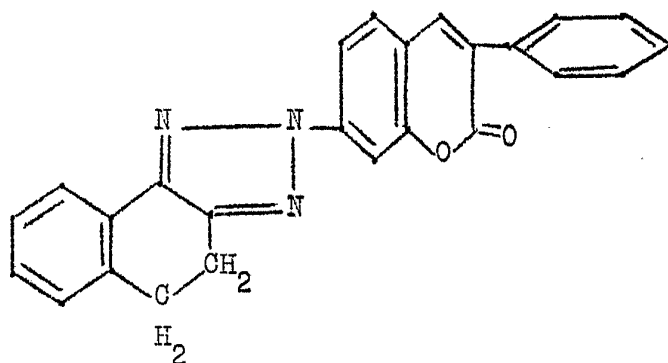


Ejemplo 21

- 300 partes de adipato de hexametildiamina se disuelven en 300 partes de agua destilada a 80°. En esta solución se introducen 1,8 g de ácido sebácico, 1,2 partes de anhídrido titánico (Anatas) y 0,3 partes del triazol descrito en el ejemplo 2.1 y se deslía hasta que se produce una distribución homogénea. La mezcla fluida se dispone bajo exclusión de oxígeno en el autoclave calentado a unos 150° y luego se eleva la temperatura a 280° en el término de 1 hora. Durante este tiempo se mantiene la presión en el autoclave mediante arrastre de vapor de agua por debajo de 30 atmósferas. Tras alcanzar el máximo de temperatura de 280-290° se lleva la presión mediante arrastre de la parte volátil en el término de 10 a 20 minutos a presión atmosférica. A continuación la masa se mantiene todavía durante 4 horas a 280° y a presión atmosférica mediante exclusión de oxígeno. Después de este tiempo se adelanta la condensación de forma que el policondensado se hila mediante nitrógeno por una tobera situada en el fondo del autoclave. Así se obtienen fibras de poliamida de color blanco puro.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 22

400 partes de caprolactama, 40 partes de agua,
0,4 partes del v-triazol de la fórmula



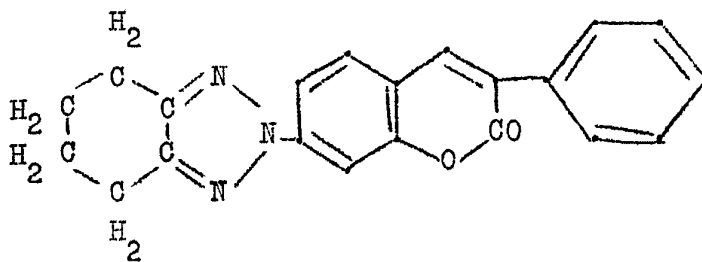
5. y 1,6 partes de anhídrido titánico (Anatas) se mezclan conjuntamente y se calienta a unos 70° hasta licuación de la masa. La mezcla líquida se dispone en un recipiente a presión de acero inoxidable y se calienta a una temperatura de unos 250° en el término de una hora bajo exclusión de oxígeno, con lo cual se presenta una presión
10. de 10-15 atmósferas. Después de este tiempo se destila el agua y a continuación se mantiene sin presión a 250° durante 3 horas la masa polímera para la desgasificación total. Con ello la masa alcanza una viscosidad que permite extruir el polimerizado mediante nitrógeno por una tobera situada en el fondo del recipiente de presión, en forma
15. de betas o filamentos. La poliamida solidificada se libera mediante extracción con agua de las partículas monómeras. Las fibras de poliamida obtenidas según este procedimiento se caracterizan por un grado muy elevado de blancura. El agente de aclarado se fija con solidez al lavado, y las fibras de poliamida mejoradas en el aspecto son
- 20.



de buena s3lidez a la luz.

Se obtiene un efecto similar cuando se sustituye en el ejemplo anterior el v-triazol citado por 0,4 partes del compuesto de la f3rmula

5.



Ejemplo 23

10. 1000 partes de nylon 6 granulado y 1 parte de 2-[3-
fenilcumarinil-(7)]-4,5-dihidronafto[1,2-d]-v-triazol fi-
namente pulverizado se mezclan durante 3 horas en un re-
cipiente rotatorio. El granulado se prensa a continua-
ci3n con prensa de extrusi3n por tornillo a una tempera-
tura de la masa de 250° como llanta sin fin de 2 mil3me-
15. tros de diámetro y a continuaci3n se granula. El material
obtenido de tal forma muestra frente al granulado de par-
tida un color mejorado, es decir un grado de blancura
elevado. Puede elaborarse sobre máquinas usuales para
20. constituir partes de cualquier conformaci3n o hilarse
para formar filamentos, que muestran un grado brillante
de blancura.



Si se utiliza en el ejemplo anterior en lugar de 1000 partes de nylon 6 granulado, igual cantidad de nylon 66 o terileno y se procede como se describe en el ejemplo, se obtiene asimismo filamentos con tono blanco brillante.

5.

Ejemplo 24

En un autoclave de acero afinado, que está provisto de un agitador, un tubo inyector de gas, un dispositivo de vacío, un refrigerador descendente, una tobera en el fondo cerrable, una compuerta de carga y una camisa de calefacción, se calientan 388 g de éster dimetilico del ácido bencen-1,4-dicarboxílico, 300 g de 1,2-etandiol y 0,4 g de óxido de antimonio bajo insuflación de nitrógeno puro a una temperatura exterior de 200° y se mantiene durante 3 horas a esta temperatura. Luego se destila metanol cuidadosamente. Luego se introduce cuidadosamente en el autoclave, bajo exclusión de aire, 0,2 g de 2-[3-fenilumaril-(7)]-4,5-dihidronafto[1,2-d]-v-triazol, disuelto en 40 g de 1,2 etandiol, después de lo cual se deja descender la temperatura 190°. Tras finalizar la adición, la temperatura se eleva en el término de una hora a 285° de temperatura exterior, con lo cual se destila 1,2-etandiol. Luego se aplica vacío en el autoclave, se reduce la presión paulativamente a 0,2 torr y se realiza la condensación

10.

15.

20.



- bajo estas condiciones durante 3 horas hasta el finak. Durante estas operaciones se agita bien. El polímero de condensación líquido se extruye con nitrógeno por la tobera del fondo. De los polímeros así obtenidos se puede
5. preparar barras, betas o monofilamentos. Los monofilamentos de poliéster obtenidos de esta forma muestran un aspecto blanco brillante.

Ejemplo 25

10. 1000 partes de granulado de poliéster de éster glicólico del ácido politereftálico se mezclan intimamente con 0,3 partes del v-triazol obtenido según el ejemplo 2.1 y se funde bajo agitación a 285°. Tras el hilado de la masa fundida bajo una sobrepresión de nitrógeno 2-3 atmósferas por toberas de hilatura usuales se obtiene
15. fibras de poliéster fuertemente aclaradas. El efecto blanco así obtenido muestra una buena solidez al lavado y a la luz.

Se obtiene efectos de blancura similarmente buenos con los compuestos 2.2, 3.1. y 4.1.

Ejemplo 26

20.

1000 partes de un granulado de éster de 1,4-ciclohexandimetanol del ácido politereftálico se mezclan ínti-



namente con 0,1 partes de ν -triazol obtenible según el ejemplo 1 y 0,35 partes de anhídrido titánico y a continuación se funde. Tras el hilado de la masa fundida bajo presión de nitrógeno por toberas de hilatura usuales se obtienen fibras de poliéster fuertemente aclaradas.

5.

Se obtiene efectos de blancura similarmente buenos con los compuestos 2.2, 3.1. y 4.1.

= . =

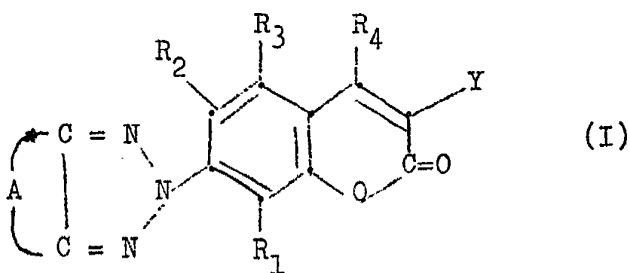


N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 2319/67 del 16 de Febrero de 1967.

5. 1. Procedimiento para la preparación de v-triazolil-cumarinas de la fórmula general I

10.



en la que

15.

A significa un grupo tetrametilénico eventualmente substituido mediante grupos alquílicos inferiores o un grupo o,omega-fenil-metilénico u o,omega-fenil-etilénico, que muestran eventualmente grupos alquílicos inferiores, cuyo radical bencénico puede estar eventualmente substituido todavía en forma no cromógena,



Y significa un grupo arílico mononuclear, carbocíclico o heterocíclico, que se encuentra en conjugación con el anillo de cumarina,

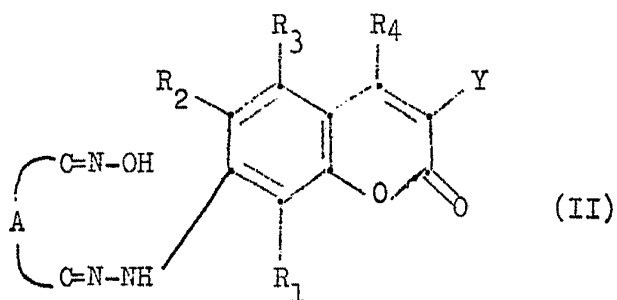
R_1 y R_4 significan, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquílico inferior, y

5.

R_2 y R_3 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo alquílico o alcoxi inferior,

caracterizado porque en compuestos de la fórmula II,

10.



15.

en cuya fórmula los símbolos tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

se desdobra un mol de agua mediante acción de agentes ácidos.

20.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que Y significa un radical fenílico eventualmente substituido en forma no cromógena.



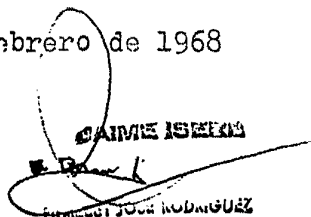
3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 significan hidrógeno.

4. Procedimiento para la preparación de V-triazolil-cumarinas.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 49 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Febrero de 1968

p.a.


JAIME ISIDRO
F. RODRIGUEZ