



20 FEB.

PATENTE DE INVENCION

Le A 10580-Sp.

350695

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TRIAZOLILNAFTA
LIMIDAS"

- - - - -

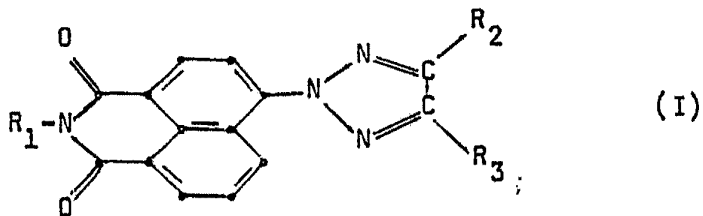
Solicitante:

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,
ALEMANIA.

- - - - -

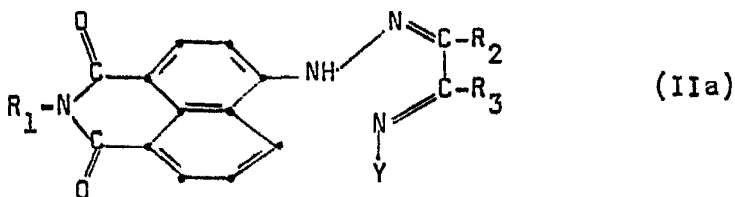
La invención se refiere a valiosas 4- \bar{v} -
-triazolil-(2)7-naftalinimidias de fluorescencia azul,
de fórmula

20 FEB 1958



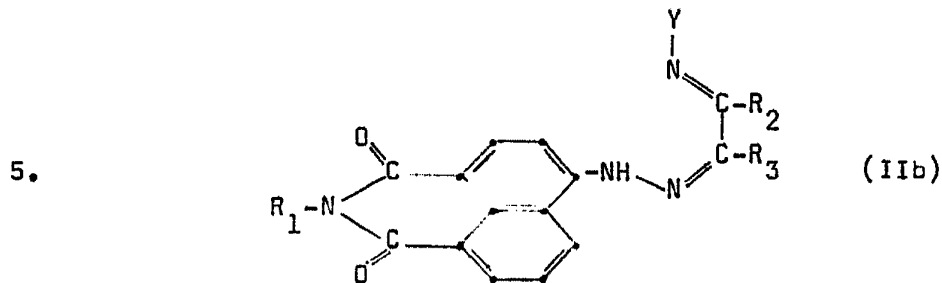
5. que son excelentemente adecuadas como blanqueadores. En la fórmula general significan R_1 hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 hasta 12 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático o aralifático, R_2 y R_3 independientes entre si hidrógeno o restos hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos conteniendo 1 hasta 12 átomos de carbono, o restos de arilo monocíclico. Los restos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos R_1 , R_2 o bien R_3 pueden estar ulteriormente sustituidos, dándose entre los sustituyentes preferencia a los restos de alquilo inferior, radicales de alcoxi inferior, restos de aciloxi, radicales amino, radicales nitro, radicales carbalcoxi o radicales pirroïidonilo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Las nuevas triazolilnaftalimidias de fórmula I se pueden sintetizar según distintos métodos preparativos. La forma de obtención más sencilla consiste en transformar las naftalimidias de fórmula





o bién



10. en las que R_1 , R_2 y R_3 tienen los significados señalados e Y significa un resto dissociable, en los compuestos de fórmula I. Esta reacción de cierre de anillo se efectúa por lo general bajo disociación de HY.

15. El resto dissociable Y en la fórmula II es preferentemente un resto anionicamente dissociable, tal como halógeno, por ejemplo, Br, Cl, -OH, -O-alquilo, -O-acilo, radicales amino terciario, tales como los radicales dialquil-amino, o los radicales amónicos cuaternarios, tales como los radicales trialquil-amónio ("alquilo" significa aquí un resto alquilo inferior, "acilo" el resto de un ácido orgánico o inorgánico).

20.

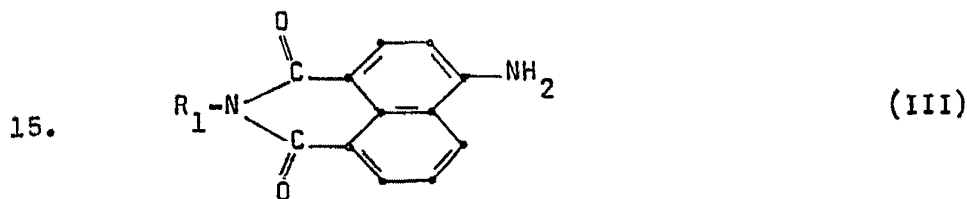
25. Para la transformación de los compuestos II en I se procede por ejemplo transformando los compuestos II, en los cuales Y significa OH, mediante tratamiento con ácidos orgánicos o inorgánicos, o derivados de ácido, especialmente hidruros de ácido orgánicos, en los correspondientes compuestos O-acílicos, por ejemplo, mediante tratamiento con anhídrido acético en el compuesto O-acético y éste, entonces,

30. por reacción con ácidos o bases y/o por reacción de



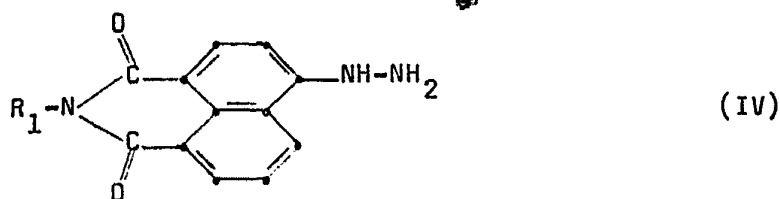
5. temperatura más elevada, bajo disociación de un mol de ácido en los compuestos de fórmula I. Una forma de ejecución preferente consiste en tratar con ácidos y simultaneamente, o a continuación, con temperaturas más elevadas, por ejemplo, temperaturas hasta 150°C, o con bases y simultaneamente o a continuación con temperatura más elevada, por ejemplo, temperaturas hasta 150°C.

10. Los compuestos de partida de fórmula II necesarios para la mencionada reacción se pueden obtener, por ejemplo, si las 4-amino-naftalimidias de fórmula

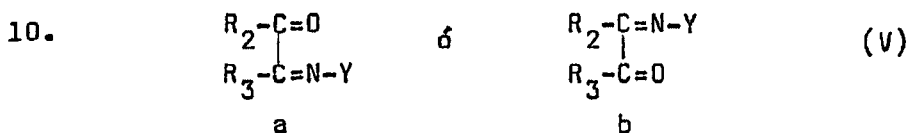


20. en la que R₁ tiene el significado indicado, se copia con nitroacetaldoxima, el producto de reacción se deshidrata al compuesto nitro-v-triazolil-(2), el radical nitro se reduce al radical amino, éste se diazota de nuevo y el compuesto diazo obtenido se hierve en forma reductiva como es conocido. Se obtienen de esta manera compuestos en los cuales R₂ y R₃
25. en la fórmula II significan hidrógeno. Ulteriores compuestos de fórmula II se pueden obtener si las naftalimidias de fórmula

20 FEB 1968



o sus sales, tales como los hidroclo^ruros o sulfatos, ó los ácidos ω-sulfónicos de las hidrazinas, en las que R₁ tiene el significado indicado, se condensan con α-oximinocetonas de fórmulas

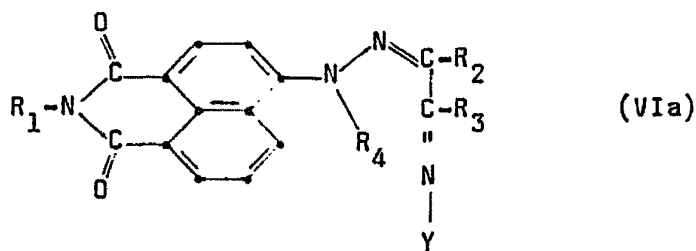


en las que R₂, R₃ e Y tienen el significado indicado e Y significa, por ejemplo un radical OH, y las α-oximinohidrazonas obtenidas de deshidratan en forma conocida a los correspondientes compuestos de v-triazolil-(2).

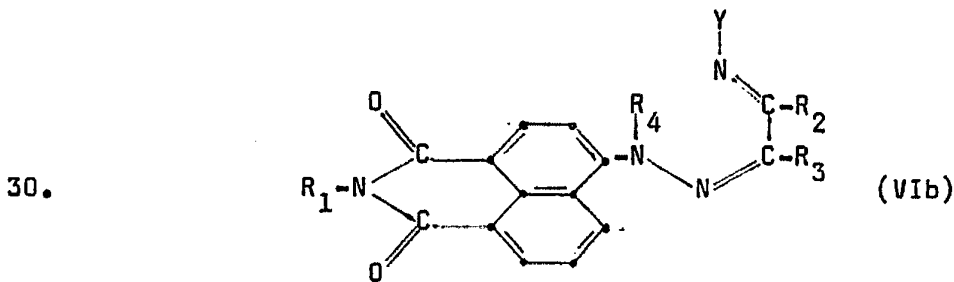
15.

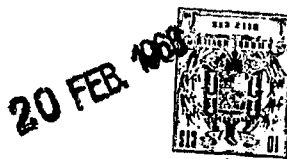
Un procedimiento variado para la obtención de los nuevos productos consiste en que en los compuestos

20.



25. o bien





en las que R_4 significa un resto alquilo inferior, tal como metilo y etilo, y R_1 , R_2 , R_3 e Y tienen los significados indicados, se cierra el anillo bajo di sociación de R_4Y para formar los compuestos I.

5. Los nuevos productos de fórmula I son va-
liosos blanqueadores de fluorescencia azul. El obje-
to de la patente son, por lo tanto, también los agen-
tes blanqueadores que como componente activo contie-
nen las triazolilnaftalimidias de fluorescencia azul
10. de fórmula I.

Algunos ejemplos de los nuevos compuestos de fórmula I se aprecian en los ejemplos de ejecu-
ción siguientes.

15. Compuestos adecuados Va y Vb para la obten-
ción de los productos de partida de fórmula II y VI
son, entre otros: oximinoacetona, diacetilmonoxima,
1-oximinopentanon(2), 2-oximinopentanon-(3), 3-oxi-
minopentanon-(2), 3-oximino-4-metil-pentanon-(2), 1-
-oximino-4-metilpenteno-(3)-on-(2), 2-oximino-5-me-
20. til-hexanon-(3), 2-oximinoheptanon-(3), 3-oximinohep-
tanon-(4), 3-oximinooctanon-(2), 3-oximinoundecanon-
-(2), 2-oximino-1-ciclohexilpropanon-(1), oximinoace-
tofenona, p-fluor- y p-cloroximinoacetofenona, p-me-
toxi- y p-metiloximinoacetofenona, 2,4-dimetil-oximi-
25. noacetofenona, oximinopropiofenona, 1-oximino-1-fe-
nilacetona, 1-oximino-1-(o-metoxifenil)-acetona, 1-
-oximino-1-o-tolil-acetona, α -oximino-2,4-dimetoxi
propiofenona, oximinovalerofenona, benzilmonoxima.

30. Como agentes blanqueadores son los nuevos
compuestos de fórmula I especialmente adecuados para



- blanquear materiales sintéticos, tales como por ejemplo para el blanqueo de fibras, hilos, tejidos, láminas o masas plásticas de poliésteres aromáticos, tales como polietilenglicoltereftalatos y poliésteres aromáticos del ácido tereftálico y 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, de polimeros y copolimeros a base de acrilonitrilo, por ejemplo, dicianetileno, cloruro polivinílico, $2\frac{1}{2}$ -acetato de celulosa y triacetato de celulosa, así como para el blanqueo de lacas
5. de acetatos de celulosa. El empleo de los agentes blanqueadores, que contienen los compuestos de fórmula I en forma pura o mezclados con otros aditivos adecuados se efectúa en la forma usual, por ejemplo, en forma de dispersiones acuosas o en forma de soluciones en disolventes orgánicos, tales como acetona, éster acético, acetato del glicolmonometiléter, cloruro metilénico o tolueno, En caso deseado se pueden emplear los agentes de blanqueo también en combinación con detergentes o ser agregados a masas fundidas que sirvan para la fabricación de láminas o hilos.
- 10.
- 15.
- 20.

- Aquellos blanqueadores que representan los compuestos de fórmula I o que los contienen, en los cuales R_2 y R_3 significan hidrógeno y/o restos de alquilo o cialoalquilo, son especialmente adecuados para el blanqueo de materiales de poliésteres aromáticos, polimeros y copolimeros del acrilnitrilo y acetatos de celulosa. Además de estos compuestos muestran, en el blanqueo de cloruro polivinílico, también aquellos triazolilnaftalimidias de fórmula I muy
- 25.
- 30.

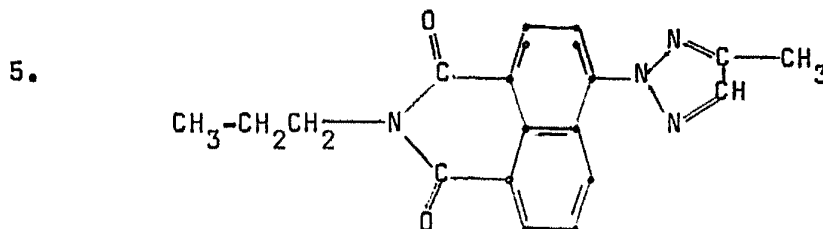


buenos resultados en los cuales R_2 y/o R_3 significa un resto aralquilo o un resto arilo monocíclico, en caso dado sustituido.

- De destacado interés son como blanqueadores aquellos compuestos de fórmula I en los cuales
5. R_2 significa un resto alquilo inferior, preferentemente CH_3 , R_3 significa H y R_1 significa un resto alquilo, preferentemente de cadena recta, con 2 hasta 4 átomos de carbono.
10. Para la aplicación de un agente blanqueador se pueden determinar con facilidad las cantidades necesarias del compuesto de fórmula de caso en caso mediante ensayos previos. Por lo general demuestran ser suficientes cantidades de 0,01 hasta 0,5%,
15. referido al material a blanquear.
- En comparación con los compuestos de nafta limida conocidos, constitucionalmente más parecidos, tales como las 4-pirazolil-(1)-naftalimidias, conocidas de la patente belga 667.986, se pueden lograr
20. con los nuevos productos, como blanqueadores, unas tonalidades de blanco sorprendentemente claras, mejores solidez a la luz y una estabilidad al clorito considerablemente mejorada de los materiales con ellos blanqueados.
25. En los ejemplos siguientes se indican las temperaturas en grados centígrados.
- EJEMPLO 1
- Un tejido de fibras de polietilenglicol-tereftalato se introduce, en una proporción de
30. flota de 1:40, en un baño que por litro contiene 1,5

20 FEB 1961

g de sulfonato olefíico, 0,75 g de ácido fórmico, 0,1 g de N-n-propil-4-4-metil-v-triazolil-(2)7-naftalimida de fórmula



10. y 2,0 g de clorito sódico; el baño se calienta entonces en el plazo de 30 minutos hasta hervir y se mantiene durante unos 45 minutos a temperatura de ebullición, agitándose moderadamente el tejido en el baño. A continuación se enjuaga el tejido y se seca;
15. posee entonces un excelente blanqueo claro.

La N-n-propil-4-4-metil-v-triazolil-(2)7-naftalimida empleado se habia obtenido de la manera siguiente:

20. 26,9 g (0,1 mol) de N-n-propil-4-hidrazino-naftalimida se calientan con 9,6 g (0,11 mol) de oximinoacetona y 5 cc de ácido acético glacial en 250 cc de alcohol durante 2 horas, bajo agitación, a 75-78º; a continuación se separa por destilación aproximadamente la mitad del alcohol bajo presión
25. más reducida y la α -oximinohidrazona obtenida se aspira, despues de enfriar la mezcla, y se seca. 31,8 g (0,094 moles) de la α -oximinohidrazona asi obtenida se disuelven entonces en una mezcla de 150 cc de dimetilformamida y 100 cc de piridina y la solución
30. se mezcla, a 30º, con 14 cc de anhídrido acético



co. Sube así la temperatura en unas 10º; la mezcla se calienta a continuación bajo agitación a 80-85º y esta temperatura se mantiene aún durante 5 horas. Terminada la reacción se separan por destilación, bajo presión más reducida, aproximadamente 150 cc de disolvente y la triazolilnaftalimida en bruto precipitada se aspira. Para su limpieza se agita el producto en bruto con alcohol amoniacal, el residuo se aspira y se recristaliza en dimetilformamida amoniacal. Se obtienen cristales amarillo claro del p.f. 158º.

EJEMPLO 2

Un tejido de fibras de poliésteres aromáticos se impregna con una flota acuosa, que por litro, contiene cada vez 1 g de un agente de dispersión y humectación usual, 4 g de espesamiento de alginato y una solución de 1 g de N-n-propil-4-(2)-4-metil-v-triazolil-(2)-naftalimida en 20 g de trietanolamina. El tejido se exprime entonces a un aumento de peso del 100%, seguidamente se seca y durante 1 minuto se calienta a 190º. El tejido así tratado se lava a continuación en caliente; en comparación con el material sin tratar muestra un claro blanqueamiento fuerte de buena solidez al cloro y a la luz.

25. EJEMPLO 3

Un tejido de fibras de poliacrilonitrilo se introduce en una proporción de flota de 1:40 a 30º en un baño acuoso que, por litro, contiene 1 g de sulfonato oleílico, 0,75 g de ácido fórmico y 0,1 g de N-n-propil-4-(2)-4-metil-v-triazolil-(2)-naftalimida.



5. El baño se calienta entonces a 90-95^y durante 45 minutos se mantiene a esta temperatura, moviéndose moderadamente el tejido en el baño. A continuación se enjuaga el tejido y se seca; muestra un blanqueo claro muy bonito.

EJEMPLO 4

10. Un tejido de fibras de triacetato de celulosa se mueve en proporción de flota 1:40 a 90-95 durante 30 minutos en el baño acuoso descrito en el ejemplo 3, a continuación se enjuaga y se seca. Después de este tratamiento se ha blanqueado excelentemente el material textil.

15. En lugar de la N-n-propil-4- $\overline{4}$ -metil-v-triazolil-(2)- $\overline{7}$ -naftalimida empleada en los ejemplos anteriores se pueden emplear también la N-etil- $\overline{4}$ -metil-v-triazolil-(2)- $\overline{7}$ -naftalimida o la N-etil- $\overline{4}$ -isopropil-5-metil-v-triazolil-(2)- $\overline{7}$ -naftalimida que, según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se obtienen de los correspondientes compuestos de partida condensando N-etil-4-hidrazinonaftalimida con oximinacetona o bien con 4-metil-3-oximinopentanon-(2) y deshidratando las \sphericalangle -oximinohidrazonas así obtenidas a las v-triazolilnaftalimidias.

EJEMPLO 5

25. Una solución de hilado, preparada en la forma usual de 1 kg de acetato de celulosa en 4 litros de acetona, se mezcla con una solución de 1,5 g de 1,5-N-acetoxietil-4- $\overline{4}$ -metil-v-triazolil-(2)- $\overline{7}$ -naftalimida en poca acetona y se hila en la forma usual. Los hilos obtenidos muestran un blanqueo muy
- 30.



brillante sólido a la luz.

- El agente blanqueador empleado se había obtenido mediante condensación de N- β -hidroxietil-4-hidrazinonaftalimida con oximinoacetona y cierre del anillo de la α -oximinohidrazona obtenida con anhídrido acético según las indicaciones efectuadas en el ejemplo 1, empleándose para la acetilización simultánea del radical β -hidroxietilo la doble cantidad de anhídrido acético. Resultados similares de buenos se obtienen si en lugar del N-acetoxietil-4-4-metil-5-triazolil-(2)-7-naftilimida se emplea uno de los agentes blanqueadores empleados en los ejemplos anteriores.

EJEMPLO 6

15. 65 g de cloruro polivinílico con un valor K de 72-74, 35 g de dioctilftalato, 2 g de un estabilizador estannoso, usual en el mercado, 1 g de dióxido de titanio (Rutilo) y 0,1 g de N-etil-4-4-isopropil-5-metil-5-triazolil-(2)-7-naftalimida se laminan en un laminador caliente con reducida fricción a unos 165-170° durante 5 minutos; la piel obtenida se lamina entonces en una calandra de cuatro cilindros a una lámina de un grosor de unos 300 μ . La lámina está excelentemente blanqueada; el efecto blanqueador es muy sólido a la luz.

20. Empleando en lugar de la N-etil-4-4-isopropil-5-metil-5-triazolil-(2)-7-naftalimida la N-n-butil-4-4-fenil-5-triazolil-(2)-7-naftalimida se obtiene un blanqueo similarmente valiosos. Este compuesto se obtiene mediante condensación de N-n-butil-

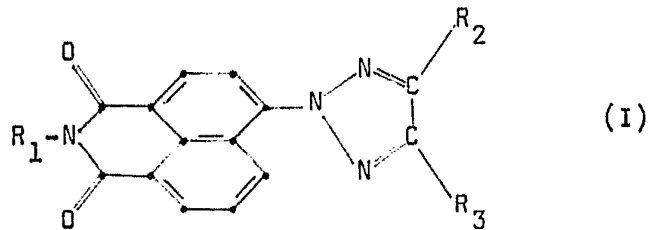
20 FEB. 1968

-4-hidrazino-naftalimida con oximinoacetofenona y cierre de anillo de la -oximinohidrazona obtenida, según las indicaciones del ejemplo 1.

EJEMPLO 7

5. Según las indicaciones de obtención señaladas en los ejemplos anteriores se pueden obtener las 4-[v-triazolil-(2)]-naftalimidias que se aprecian en la tabla a continuación que, sobre los materiales indicados, dan buenos efectos de blanqueo.

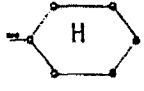
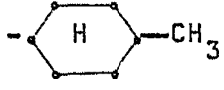
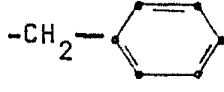
10.



15.

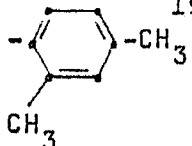
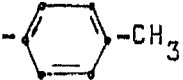
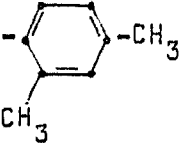
	R ₁	R ₂	R ₃	F (°C)	Material
20.	C ₂ H ₅	CH ₃	H	203°	PE
	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	186°	AC, TR
	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	118 - 119°	PE, PVC
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H	208°	PVC
25.	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	146 - 147°	PVC
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	158°	PE, PA
	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	H	219,5°	PVC
	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	111°	PE, PA
30.	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	155 - 156°	PE

20 FEB 1968

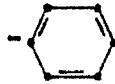
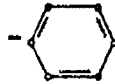
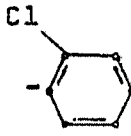

	R ₁	R ₂	R ₃	F (°C)	Material
	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	182°	PVC
5.	CH ₂ -CH ₂ -OH	CH ₃	H	184 - 186°	AC
	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH ₃	CH ₃	H	144°	PE, AC
	CH ₃	CH ₃	H		TR
	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅		PVC
10.	CH ₂ -CH ₂ -O-CO-C ₃ H ₇	CH ₃	H		PE, AC
	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	H		PVC
	$ \begin{array}{l} \text{---CH}_2\text{---CH} \\ \quad \quad \quad \diagup \text{n-C}_4\text{H}_9 \\ \quad \quad \quad \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	CH ₃	CH ₃		PVC
15.		CH ₃	H		PE
		CH ₃	H		PE
20.		CH ₃	H		PE
	$ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 $	CH ₃	H		PA
25.	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇		AC, PVC
	H	H	CH ₃	320-321°	PVC
	H	CH ₃	n-C ₁₀ H ₂₁	147-148°	PVC
30.	CH ₃	H	CH ₃	226,5°	PE, PVC

20 FEB 1959



	R_1	R_2	R_3	$F(^{\circ}C)$	Material
	CH_3	C_2H_5	$n-C_3H_7$	106-107,5 ^o	PVC
5.	CH_3	H		192-193 ^o	PVC
	C_2H_5	$n-C_4H_9$	$n-C_3H_7$	78-80 ^o	PVC, PP
10.	C_2H_5	$n-C_{10}H_{21}$	CH_3	81-83 ^o	PE, PVC, PP, PM
	C_2H_5		H	226-227 ^o	PVC
15.	C_2H_5		H	223-224,5	PVC,
	$i-C_3H_7$	C_2H_5	$n-C_3H_7$	81-83 ^o	PVC, PP
20.	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	C_2H_5	$n-C_3H_7$	70-72,5 ^o	PVC, PP
	$-CH_2-CN$	H	CH_3		PVC, TR, AC
	$n-C_4H_9$	CH_3	C_2H_5	115-116 ^o	PVC, PP
25.	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	139-140 ^o	PE, PVC
	$n-C_4H_9$	C_2H_5	$n-C_3H_7$	72-73 ^o	PVC, PP
	$n-C_4H_9$	$n-C_3H_7$	$n-C_4H_9$	70-72 ^o	PVC, PP
	$n-C_4H_9$	$i-C_3H_7$	CH_3	101-102 ^o	PVC, PP, PM
30.	$n-C_4H_9$	$n-C_{10}H_{21}$	CH_3	83 ^o	PVC, PP, PM



	R ₁	R ₂	R ₃	F(°C)	Material
5.	n-C ₄ H ₉			158°	PVC
	$\begin{matrix} \text{+CH}_2\text{CH-n-C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	CH ₃	CH ₃	81-82,5°	PVC, PP
10.	$\begin{matrix} \text{-CH}_2\text{CH-n-C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	CH ₃		121-122,5°	PVC
	n-C ₁₂ H ₂₅	H		144°	PVC
15.	-(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	CH ₃	H		PA
	$\begin{matrix} \text{-CH}_2\text{CH-n-C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	H	CH ₃	99-100°	PE, PVC

- En la última columna de la tabla significan las abreviaciones:
20. TR = Fibra de triacetato de celulosa o triacetato teñido para hilar
- AC = Fibra de 2¹/₂-acetato de celulosa
- PA = Fibra de poliacrilonitrilo
25. PVC = Cloruro polivinílico
- PE = Fibra de polietilenglicoltereftalato ó polietilenglicoltereftalato teñido para hilar
- PM = Polimetacrilato
- PP = Poliolefinas
- 30.



EJEMPLO 8

En 1000 g de una laca incolora de nitroce-
lulosa ó acetato de celulosa se disuelve 1 g de N-a-
cetoietil- ó N-butoietil-4- $\overline{\text{4}}$ -metil-v-triazolil-
5. -(2) $\overline{\text{7}}$ -naftalimida. La laca se aplica entonces en ca-
pa delgada sobre una base incolora. Después del seca-
do está la capa de laca excelentemente blanqueada.
La N-butoietil-4- $\overline{\text{4}}$ -metil-v-triazolil-(2) $\overline{\text{7}}$ -nafta-
limida se obtiene por reacción de N-hidroietil-4-
10. - $\overline{\text{4}}$ -metil-v-triazolil-(2) $\overline{\text{7}}$ naftalimida con cloruro
del ácido butírico.

EJEMPLO 9

En un autoclave de agitación se mezclan 6
kg de dimetiltereftalato y 5 l. de glicol etilénico
15. con 3 g de acetato de cinc y 4 g de N-n-butil-4- $\overline{\text{4}}$ -
-fenil-v-triazolil-(2) $\overline{\text{7}}$ -naftalimida. El autoclave
se calienta, por lo pronto, bajo agitación, a 180°. A
unos 150° comienza la reesterificación; el metanol
destilado se condensa en un refrigerador y se recoge.
20. Después de una hora se aumenta la temperatura a 200°,
después de otros 45 minutos a 220°. La reesterifica-
ción ha terminado después de unas 2 horas 45 minutos.
Para la condensación previa se impulsa la mezcla a
continuación, con nitrógeno, a otro autoclave de 20
25. litros que se calentó a 275°. El glicol en exceso se
separa por destilación y se recoge. Después de 45 mi-
nutos se aplica primeramente un vacío débil; en el
transcurso de otros 45 minutos se baja la presión a
menos de 1 Torr, agitándose entonces solo lentamente.
30. Terminada la policondensación (unas $2\frac{1}{2}$ horas después



de alcanzarse una presión de 1 Torr) se hila la fusión obtenida en forma conocida a hilos de un título de 50/25 den. Los hilos obtenidos muestran un excelente blanqueo claro, sólido a la luz y al mojado, estables a la clorita.

5. El agente blanqueador empleado se había obtenido por condensación de N-n-butil-4-hidrazinonaf talimida con oximinoacetofenona y cierre de anillo de la α -oximinohidrazona obtenida con anhídrido acético en presencia de acetato sódico. Se obtiene en forma de cristales amarillentos claros del punto de fusión 182°.

EJEMPLO 10

15. 100 g de polímero de suspensión de cloruro polivinílico con un valor K de 75-78, 2 g de estearato de bario-cadmio, 0,5 g de un estabilizador a base de dibutilestano-dilaurato y 1 g de dióxido de titanio (Rutilo) se homogenizan a 165-170 en un laminador caliente y la piel obtenida se prensa a continuación a 150-170° bajo una presión de 40-50 kg/cm² a una placa. La placa así obtenida tiene una tonalidad blanca ligeramente amarillenta.

25. Agregándole a la mezcla, antes de la laminación en el laminador caliente, 0,1 g de N-etil-4-[4-etil-5-n-propil-v-triazolil-(2)]-naftalimida, y procediendo como arriba indicado, se logra una tonalidad blanca considerablemente más clara, pura y sólida a la luz que no muestra tendencia al amarilleamiento.

30. El agente blanqueador empleado se había ob



tenido mediante condensación de N-etil-4-hidrazino-naftalimida con 3-oximinoheptanon-(4) y cierre de anillo de la α -oximinohidrazona obtenida con anhídrido acético, según las indicaciones efectuadas en el ejemplo 1. Cristales claros tirando a verde del punto de fusión 92-93,5 $^{\circ}$.

Resultados similarmente buenos se logran si, en lugar de la N-etil-4- γ -4-etil-5-n-propil-v-triazolil-(2)- γ -naftalimida, se emplea la misma cantidad de N-etil-4- γ -4-isopropil-5-metil-v-triazolil-(2)- γ -naftalimida.

EJEMPLO 11

Un tejido de fibras de polipropileno se impregna con una flota acuosa que, por litro, contiene 1 g de ácido butilnaftalinsulfónico de sodio, 1 g de nonilfenolpoliglicoléter, 4 g de espesamiento de alginato, 20 g de trietanolamina y una solución de 1 g de N-etil-4- γ -4-n-decil-5-metil-v-triazolil-(2)- γ -naftalimida en 20 cc de dimetilformamida. El tejido se exprime a un aumento de peso del 70 %, después se seca y se calienta durante 1 minuto a 135 $^{\circ}$. A continuación se lava el tejido así tratado en caliente; en comparación con un material sin tratar muestra un fuerte blanqueamiento de muy buena solidez al mojado, a la luz y al clorito.

La N-etil-4- γ -4-n-decil-5-metil-v-triazolil-(2)- γ -naftalimida empleada como agente blanqueador se había obtenido por condensación de N-etil-4-hidrazinonaftalimida con 3-oximinotridecanon-(2) y cierre de anillo de la α -oximinohidrazona obtenida



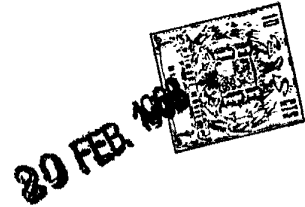
según las indicaciones efectuadas en el ejemplo 1. Cristales claros, debilmente amarillentos del p.f. 81-83°.

EJEMPLO 12

5. 100 g de granulado de polipropileno 1 g de dióxido de titanio (Rutilo) se mezclan bien en mezcladores y a 210-215° se estira a láminas delgadas en un sin-fin amasador con tobera de ranura ancha. Se obtiene una película blanca.
10. Agregándole al granulado de polipropileno, antes de la adición del dióxido de titanio, 0,1 g de N-n-butyl-4- $\left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]$ 4-n-propil-5-etil-v-triazolil-(2) $\left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]$ -naftalimida y procediendo en la forma indicada, se obtiene una lámina excelentemente blanqueada con un blanco puro, bonito, de buena hasta muy buena solidez a la luz.
15. El mencionado agente de blanqueo se obtiene por condensación de N-n-butyl-4-hidrazinonaftalimida con 3-oximinoheptanon-(4) y cierre de anillo de la α -oximinohidrazona obtenida; representa cristales claros, casi incoloros del punto de fusión 72-73°.

EJEMPLO 13

25. 100 g de una masa de inyección por extrusión de polietileno se mezcla con 1 g de óxido de titanio (Rutilo) en mezcladores y en la máquina de inyección se moldea a plaquitas planas. Se obtienen productos de inyección de tonalidad debilmente amarillenta.
30. Si con el granulado de polietileno, junto con el dióxido de titanio, se mezcla 0,1 g de N-n-butyl-4- $\left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]$ 4-metil-5-isopropil-v-triazolil-(2) $\left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]$ -naf



talimida y se procede como arriba indicado, muestran los productos de inyección un blanco muy aclarado de buena solidez a la luz.

5. El agente blanqueador empleado se obtuvo mediante condensación de N-n-butyl-4-hidrazinonafta limida con 3-oximino-4-metilpentanon-(2) y cierre del anillo del producto de condensación según las indicaciones del ejemplo 1. Representa cristales claros, casi incoloros del p. f. 101-102º.

10. EJEMPLO 14

100 g de granulado de polimetacrilato se inyectan en la máquina de inyección a plaquitas planas. Las plaquitas son claras y transparentes con una ligera tendencia al gris.

15. Si al polimetacrilato se le mezclan 0,01 hasta 0,02 del agente blanqueador empleado en el ejemplo 12, por ejemplo, en mezcladores, se obtienen al inyectar unas plaquitas de aspecto considerablemente más claras que ya no tienen la tendencia al gris.

20. EJEMPLO 15

25. 100 g de granulado de poliestireno se laminan con 1 g de dióxido de titanio (Rutilo) en un laminador caliente a 155-160º a una piel que a continuación se granula y en la máquina de inyección se forman por inyección a continuación, a 240-250º, unas plaquitas de 0,5 hasta 3 mm de grosor. Se obtienen productos de inyección blancos totalmente opacos.

30. Si al granulado de poliestireno, junto con el dióxido de titanio, se le agregan 0,1 g del agen-



5. te blanqueador empleado en el ejemplo 10 y se procede como arriba indicado, se obtienen cuerpos de inyección adicionalmente blanqueados de un blanco muy puro con muy buena solidez a la luz y a las influencias del tiempo.

EJEMPLO 16

10. A una mezcla de 15,3 g de lana coloide (húmeda, conteniendo 55 % de butanol), 7,5 g de acetato de etilo, 19 g de acetato de butilo, 4 g de glicol etílico, 23,4 g de tolueno y 3 g de butanol se agregan a 20 g de una resina alquídica (al 60 % en xileno), 1,8 g de un condensado de melamina-formaldehído, 3 g de dioctilftalato y 3 g de aceite de ricino y allí se distribuyen 0,5 g de dióxido de titanio (Rutilo) igualmente. Con esta masa de laca se logra mediante aplicación un blanco cubriente.

15. Agregándole a esta mezcla 0,1 g del agente blanqueador empleado en el ejemplo 13 se obtiene un blanco considerablemente más claro - blanco calcáreo - con buena solidez a la luz y a las influencias del tiempo.

EJEMPLO 17

25. Tejido de fibras de polietilenglicoltereftalato que tienen un aspecto amarillento, se lavan a 75° con un detergente usual que contiene aproximadamente un 20 % de sustancias sintéticas activas de lavado, así como, en caso dado, fosfatos complejos, silicato sódico, celulosa carboximética, perborato sódico y 0,2 % de N-n-butyl-4-7-4-metil-v-triazolil-(2) 7-naftalimida como agente blanqueador. Des-
- 30.

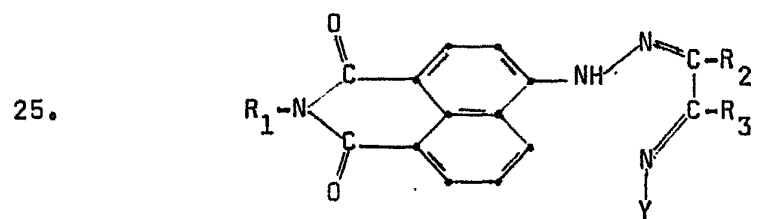


pués de enjuagar y secar posee el tejido un aspecto blanco brillante.

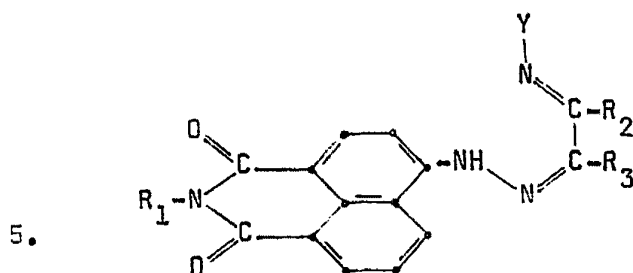
N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
10. corresponde a una solicitud de Patente presentado en Alemania con fecha y número siguientes: 21 de febrero de 1967, nº F 51.581 IVd/12p, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye
15. la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TRIAZOLIL-NAFTALIMIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1a.- Procedimiento para la obtención de
20. triazolilnaftalimidias de efecto blanqueador en materiales sintéticos, caracterizado porque las naftalimidias de fórmulas

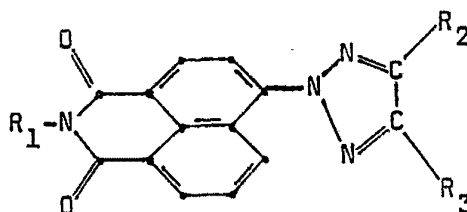


o bien



en la que R_1 significa hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 hasta 12 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aralifático o cicloalifático y R_2 y R_3 significan independientemente entre si hidrógeno, restos de hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos conteniendo 1 hasta 12 átomos de carbono e Y significa un resto dissociable, bajo disociación de HY se cicliza a compuestos de fórmula

15.



20.

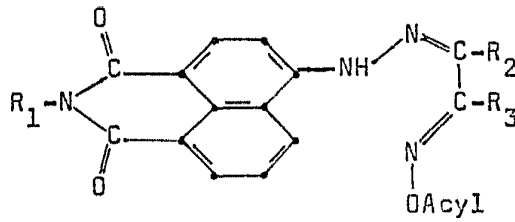
en la que R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado indicado.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se emplean aquellos productos de partida en los cuales Y significa halógeno, -OH, O-alquilo, O-acilo o un radical amino terciario o radical amonio cuaternario, en los que "alquilo" significa un resto de alquilo inferior y "acilo" el resto de un ácido orgánico o inorgánico.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque los compuestos de fórmula

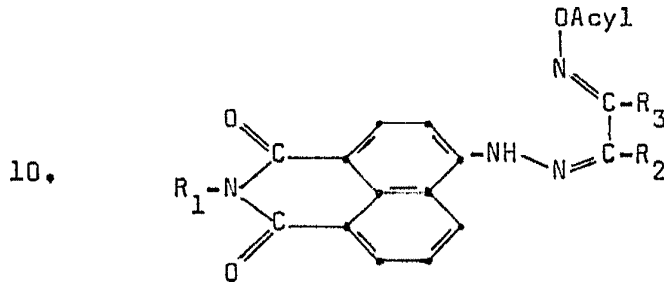
30.

20 FEB 1968



5.

o bién



10.

15. en las que R₁, R₂ y R₃ tiene el significado indicado en la reivindicación 1^a, y acilo significa el resto de un ácido orgánico, se calientan bajo disociación de acilo-OH.

20. 4^a.- Procedimiento para la obtención de triazolilnaftalimididas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 FEB 1968

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. DOMÍNGUEZ ACEDO Y MOBET
 p. p. Firmados F. Hernández Bala