



356464

Case 3-2654⁺

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

por "PROCEDIMIENTO PARA EL ACLARADO OPTICO DE SUBSTRATOS DE ACRILONITRILLO POLIMERO O COPOLIMERO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G. residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevas triazinilaminocumarinas cuaternarias, acuosolubles, un procedimiento para la preparación de estos compuestos y su utilización para el aclarado óptico de substratos de acrilonitrilo polímero y copolímero,

5.

La utilización de 3-aril-7-triazinilaminocumarinas como aclarador óptico de substratos orgánicos es conocida. Así se describen en la patente francesa número 1.209.964, productos insolubles en agua, que se pueden utilizar para el aclarado de polímeros orgánicos. En la

10.

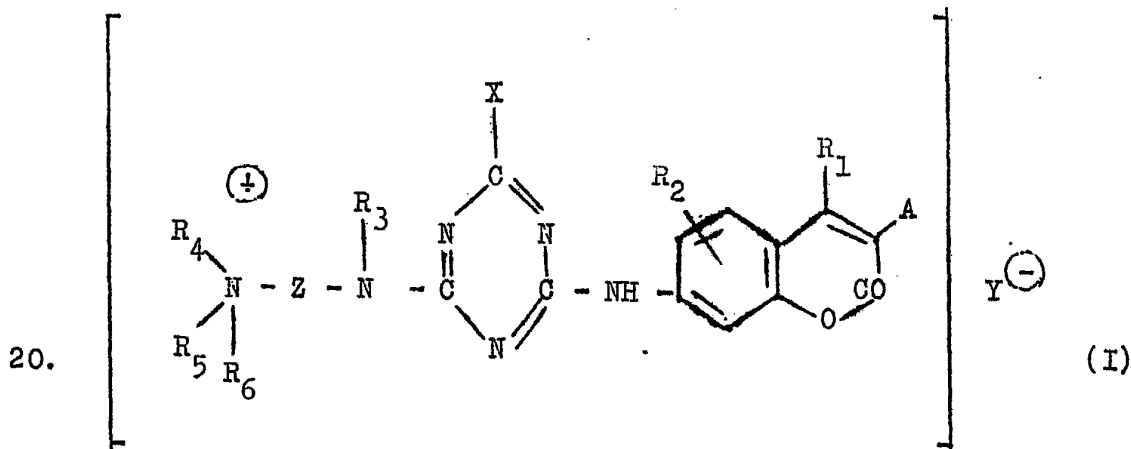


patente citada también se indica la utilización de las cumarinas para el aclarado óptico de substratos de acrilonitrilo polímero. Sin embargo estos compuestos conocidos poseen las dos desventajas siguientes:

- 5. a) los compuestos no son solubles en agua, una circunstancia que cae por su peso desventajosamente en la utilización en baños acuosos.
 - b) Se obtiene con estos matizadores en blanco previamente conocidos, efectos de blanqueo relativamente verdoso, de forma que responden al máximo de matizado blanco alcanzado.
- 10.

Ahora se ha hallado, que pueden alcanzarse efectos de aclarado de buena estabilidad a la luz y a los cloríteros en forma blanca primordialmente neutra sobre substratos de poliacrilonitrilo con los derivados de cumarina acuosolubles de la fórmula I

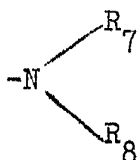
15.





en la que

- A significa un radical fenílico eventualmente sustituido en forma de cromógena y no ionógena,
5. R_1 y R_2 significan, cada una e independientemente entre sí, hidrógeno, o un grupo alquílico inferior,
- R_3 significa hidrógeno o un grupo alquílico o alquénílico inferior eventualmente sustituido,
10. R_4, R_5 y R_6 significan, cada una e independientemente entre sí, un grupo alquílico o alquénílico inferior, eventualmente sustituido, un radical cicloalquílico o aralquílico, en donde R_4 y R_5 pueden formar junto con el nitrógeno y eventualmente bajo inclusión de oxígeno un heterociclo no aromático o R_4 y R_3 pueden formar juntos asimismo un grupo alquilénico,
15. X significa un grupo alquílico inferior, un grupo alcoxi o alquiltio inferior eventualmente sustituido o un radical de amina de la fórmula II



(II)

20. en donde R_7 significa hidrógeno o un grupo alquílico o alquénílico inferior eventualmente



5. sustituido y R_8 significa hidrógeno, un grupo alquílico o alquénico inferior eventualmente sustituido, un radical cicloalquílico o un radical fenílico eventualmente sustituido en forma no ionógena y no cromógena, en donde R_7 y R_8 pueden formar junto con el nitrógeno y eventualmente bajo inclusión de oxígeno, un heterociclo no aromático,
10. Z significa un radical alquilénico o alquilenoxa-alquilénico e
- Y^{\ominus} significa el anión de un ácido fuerte que no posee caracter de colorante.

15. Como sustituyente de los grupos alquílicos R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 , así como de los grupos alcoxi y alquiltio X, pueden entrar en consideración en especial el grupo hidroxílico o un grupo alcoxi inferior o halógeno. Además pueden entrar en consideración, como sustituyentes de los grupos alquílicos R_4 , R_5 y R_6 asimismo todavía el grupo ciano, de una amida de ácido carboxílico o de éster
20. de ácido carboxílico.

En compuestos ventajosos de la fórmula I,

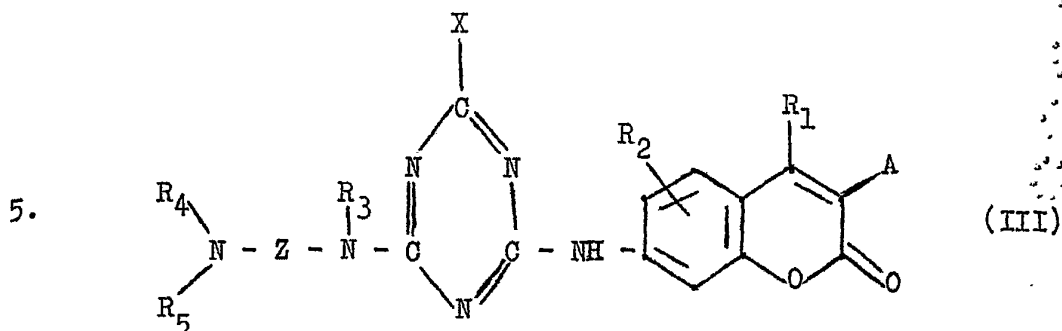
- A significa un radical fenílico eventualmente sustituido mediante átomos de halógeno hasta el número atómico 35 o grupos alquílicos inferiores,



- R_1 y R_2 significan hidrógeno,
- R_3 significa hidrógeno o un grupo alquílico inferior eventualmente substituido,
5. R_4, R_5 y R_6 significan, cada una e independientemente entre sí, un radical alquílico inferior eventualmente substituido, en donde R_4 y R_5 pueden formar junto con el nitrógeno y eventualmente bajo inclusión de oxígeno, un heterociclo no aromático o R_4 y R_5 pueden formar juntas asimismo un grupo alquilénico,
10. X significa un grupo alquílico o alcoxi inferior o un radical de amina de la fórmula II,
- $$\begin{array}{c} R_7 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R_8 \end{array} \quad (II)$$
15. en donde R_7 y R_8 significan hidrógeno o un grupo alquílico inferior eventualmente substituido, en donde R_7 y R_8 pueden formar junto con nitrógeno y eventualmente bajo inclusión de oxígeno, un heterociclo no aromático
20. y
- Z significa el radical etilénico o un radical propilénico.



La preparación de los compuestos cuaternarios según la invención, de la fórmula I se efectúa de forma que un compuesto de la fórmula III



se hace reaccionar de preferencia a temperatura elevada con un compuesto de la fórmula IV



10. en donde en la fórmula III y IV los símbolos A, R_1-R_6 , X, Z e Y poseen la significación indicada bajo la fórmula I.

15. Los derivados de cumarina de la fórmula III utilizables como materiales de partida en el presente procedimiento son en principio conocidos; se pueden preparar según los métodos descritos en la patente francesa nº 1.209.964.

En la fórmula I significan por ejemplo:



- A el radical 2-metilfenílico, 3-metilfenílico o 4-metilfenílico, el radical 2-clorofenílico, 3-clorofenílico o 4-clorofenílico, el radical 2,4-dimetilfenílico o 3,4-dimetilfenílico,
5. el radical 2,4-diclorofenílico o 3,4-diclorofenílico, sin embargo de preferencia el radical fenílico insustituido,
- R_1 , R_2 y R_3 el radical metílico, sin embargo de preferencia hidrógeno; además puede estar enlazado por ejemplo R_3 con R_4 , cuando Z es $-CH_2CH_2-$, bajo formación de un anillo piperazínico,
- 10.
- R_4 , R_5 y R_6 radicales alquílicos, como el radical metílico etílico, n-propílico, iso-propílico, n-butílico, iso-butílico o hexílico; radicales hidroxialquílicos, como el radical 2-hidroxietílico, 2-hidroxipropílico o 3-hidroxipropílico; radicales alcoxialquílicos, como el radical 2-metoxietílico, 2-etoxietílico o 3-metoxipropílico; radicales aralquílicos, como el radical benzílico, metilbenzílico o clorobencílico;
- 15.
20. radicales cicloalquílicos, como el radical ciclohexílico o metilciclohexílico; de preferencia significan los radicales metílico, etílico, propílico, hidroxietílico o hidroxipropílico;
- 25.



- R_4 y R_5 juntas un heterociclo, como el anillo pirrolidínico, piperidínico, morfolínico, dimetilmorfolínico o hidrosazepínico;
5. X el radical metílico o etílico; el radical metoxi, etoxi, propiloxi o isopropiloxi; el radical metiltio o etiltio; sin embargo de preferencia un grupo amino eventualmente substituido como el grupo
10. $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-NHC_2H_5$, $-N(C_2H_5)_2$,
 $-NHC_3H_7$, $-N(C_3H_7)_2$, $-NHC_4H_9$, $-NHC_6H_{13}$,
 $-NHCH_2CH_2OH$, $-N(CH_2CH_2OH)_2$, $-NHCH_2-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-CH_3$,
 $-N(\underset{\substack{| \\ OH}}{CH_2CHCH_3})_2$, $-NHCH_2CH_2OCH_3$, $-NHCH_2CH_2OC_2H_5$,
 $-N(CH_2CH_2OCH_3)_2$, $-NHCH_2CH_2CH_2OH$, $-NHCH_2CH_2CH_2OCH_3$,
 $-NHCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, $-N(CH_3)CH_2CH_2OH$,
15. $-NHCH_2CONH_2$, $-N(\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH_2})CONH_2$,
el grupo ciclohexilamino, metilciclohexilamino, fenilamino, metilfenilamino, clorofenilamino, pirrolidino, piperidino, morfolino o 2,6-dimetilmorfolino;
20. Z el grupo etilénico o un grupo 1,3-propilénico; y el anión
- Y[⊖] el ion de cloro, bromo o sulfato, un ion de



alcoxisulfato o un ion de arilsulfonato, por ejemplo el ion de metosulfato o de p-toluen-sulfonato.

Para la preparación de compuestos de la fórmula I

5. se realiza la reacción de un compuesto de cumarina de la fórmula III con un compuesto de la fórmula IV de preferencia en un disolvente inerte para los participantes reaccionales. Tales disolventes son por ejemplo hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados, como cloruro metilénico, tetracloroetileno, clorobenceno, bromobenceno o diclorobenceno, además también nitro-
10. benceno, alcoholes inferiores y éteres abiertos o cíclicos, como etanol, isopropanol, butanol, éter dietílico, éter dibutílico, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetil-
15. lico de etilenglicol, tetrahidrofurano o dioxano; cetonas inferiores, como acetona o metiletilcetona; amidas de ácidos grasos, como dimetilformamida o dimetilacetamida; sulfóxidos, como sulfóxido dimetílico y ureas como tetrametilurea.
20. En caso deseado las sales cuaternarias originadas se pueden transformar mediante reacción doble en otras sales.

- Los nuevos compuestos cuaternarios forman un polvo acuoso soluble, amarillento, cuyas soluciones acuosas diluidas
25. fluorescen de azul a la luz del día. Los productos pueden



utilizarse asimismo para el aclarado de fibras de celulosa: sin embargo la utilización principal reside en el matizado blanco de poliacrilonitrilo.

- El tratamiento de los substratos de acrilonitrilo
5. lo polímeros o copolímeros se efectúa en forma usual en baño acuoso ácido a temperatura elevada. Sin embargo el poliacrilonitrilo en estado hinchado, como se presenta en la preparación de filamentos de poliacrilonitrilo en baño de precipitación acuoso, se trata con soluciones acuosas del
10. matizador de blanco según la invención. Las dosis aplicadas de matizador de blanco ascienden de 0,01 a 0,5 % del peso de la fibra. Efectos especialmente activos se alcanzan con tales polímeros de acrilonitrilo, que contienen grupos
15. ácidos, mientras que el aclarado de fibras de poliacrilonitrilo sin grupos ácidos según este procedimiento es menos ventajoso.

- Una ventaja especial de los nuevos compuestos en su escasa sensibilidad frente a los iones de sulfocianuro, una circunstancia que es especialmente importante cuando
20. se hila poliacrilonitrilo según el procedimiento citado de sulfocianuro en proceso de hilatura y número para formar filamentos y se adicionan los matizadores de blanco según la invención al baño de precipitación acuoso, Este baño de precipitación acuoso se enriquece rápidamente con iones
25. de sulfocianuro y es importante que el matizador de blanco

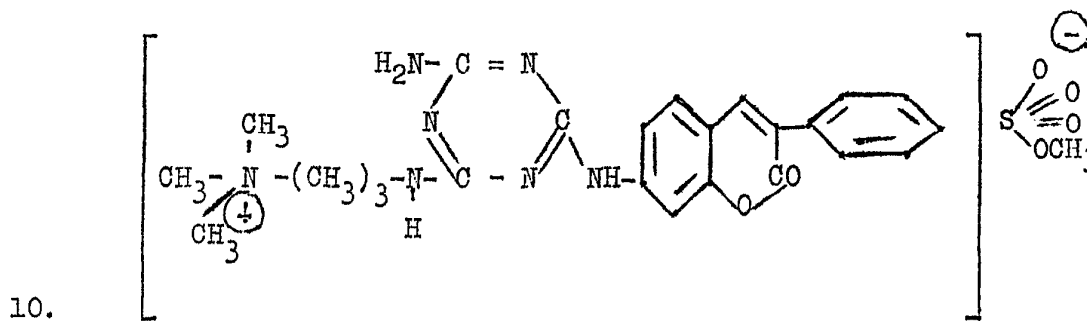


existente no precipite con ello y substraiga así el proceso de mejora.

Los ejemplos siguientes aclaran la invención sin por ello limitarla en ninguna forma. Todas las temperaturas se indican en grados Celsius.

5.

EJEMPLO 1



43,1 gramos de 3-fenil-7-[2-amino-4-(3-dimetilamino-propilamino)-s-triazinil-(6)-amino]-cumarina se disuelven en 1000 cc de dioxano exento de agua y se trata a 95-100° con 16 gramos de sulfato dimetílico neutro. La sal cuaternaria

15. de la fórmula precedente comienza a precipitar primero como aceite amarillo, que cristaliza paulatinamente. La mezcla se agita todavía durante 40 minutos a 100-105°, luego se enfría, el metosulfato formado se filtra, se lava bien con éter y a continuación se seca a 80° en vacío. Los cristales amarillo

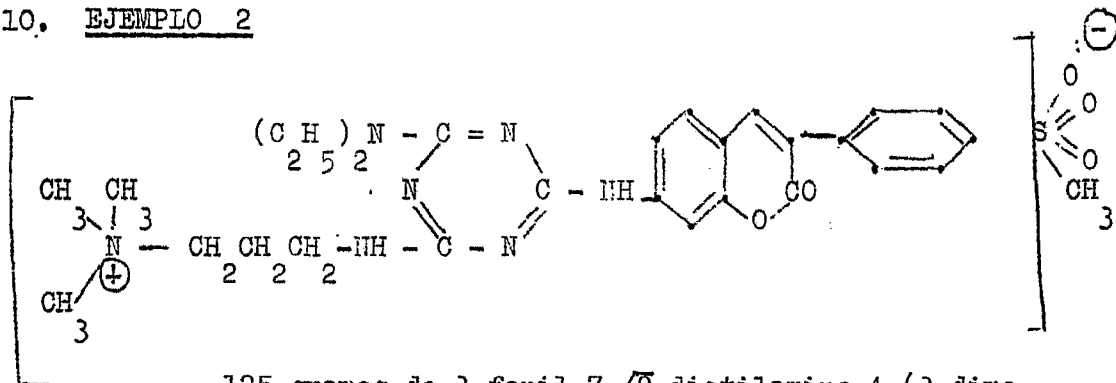
20. pálidos, que funden bajo descomposición a 270° son claramente solubles en agua. El producto también es bien soluble en metanol y etanol. Las soluciones fluorescen de azul intenso a la



luz del día.

La 3-fenil-7- $\sqrt{2}$ -amino-4-(3-dimetilaminopropilamino)-s-triazinil-(6)-amino- $\sqrt{7}$ -cumarin, de punto de fusión 215-217^o utilizada como material de partida en este ejemplo se prepara a partir de 3-fenil-7- $\sqrt{2}$ -amino-4-cloro-1,3,5-triazinil-(6)-amino- $\sqrt{7}$ -cumarina mediante reacción con N,N-dimetilpropilendiamina en exceso,

10. EJEMPLO 2



125 gramos de 3-fenil-7- $\sqrt{2}$ -dietilamino-4-(3-dimetilaminopropilamino)-s-triazinil-(6)-amino- $\sqrt{7}$ -cumarina se disuelven bajo calentamiento en 1000 cc de clorobenceno, se trata a 90-95^o bajo agitación con 40 gramos de sulfato dimetílico neutro y la mezcla se mantiene todavía durante 20 minutos a 90-95^o. El producto reaccional precipita como aceite pesado, amarillento, que al enfriar solidifica para formar una masa espesa. La solución clorobencénica se decanta, se trata de nuevo con 1000 cc de clorobenceno reciente, se calienta nuevamente a 90-95^o, se agita



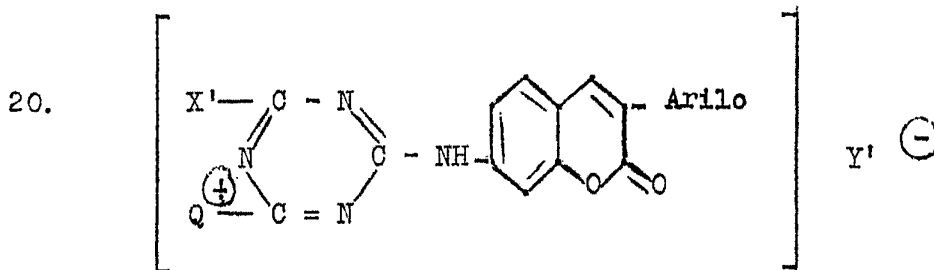
bien y la capa clorobencénica prácticamente incolora se decanta. El metosulfato bruto que permanece en el recipiente reaccional, de la fórmula precedente se seca a 80-85° en vacío. Se obtiene un polvo amarillo, acuosoluble, que

5. posee propiedades similares que el metosulfato obtenible según el ejemplo 1. El punto de fusión se halla en forma borrosa a 140-150°. Mediante ebullición con metiletilcetona se obtiene un producto más cristalino que funde a 148-150°.

10. La 3-fenil-7-[2-dimetilamino-4-(3-dimetilaminopropilamino)-s-triazinil-(6)-amino]-cumarina de punto de fusión 130° (en ligroina) utilizada en este ejemplo como material de partida se prepara en forma usual a partir de 3-fenil-7-amino-cumarina, cloruro de triclanógeno, dietilamina y N,N-dimetilpropilendiamina.

15. En forma totalmente análoga se muestra los productos relacionados en la siguiente Tabla, que asimismo pueden utilizarse para el aclarado óptico de substratos de poliacrilonitrilo.

Fórmula general:




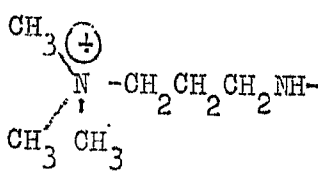
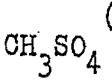
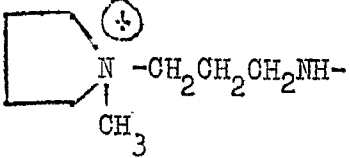

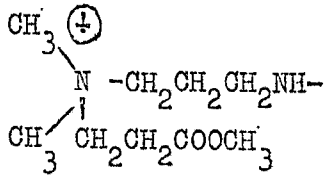

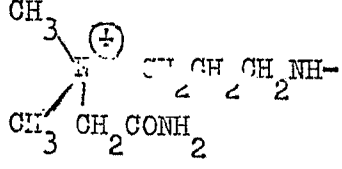

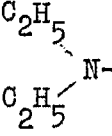
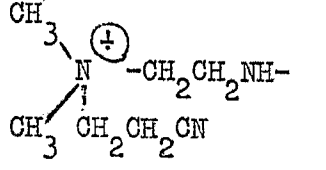

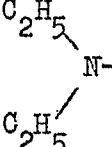
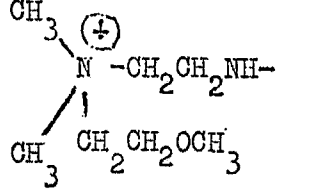



Ejemplo	X'	Q (+)	Arilo	Y' (-)
3			Fenilo	
4			Fenilo	
5			Fenilo	
6			Fenilo	
7			Fenilo	

Ejemplo	X ¹	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	X ¹
8	Fenilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{CH}_3\text{NH}-$
9	Fenilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{CH}_3\text{O}-$
10	Fenilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	CH_3-
11	Fenilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$
12	2-cloro Fenilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$



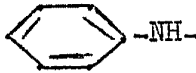
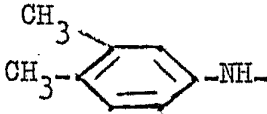
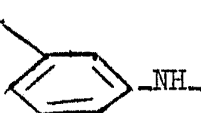
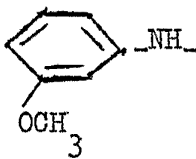
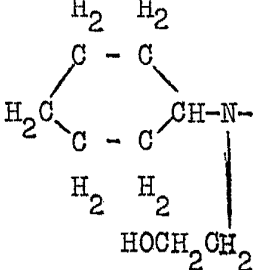


Ejemplo	X'	Q (+)	Arilo	Y' (-)
13			3,4-diclorofenilo	
14	HOCH ₂ CH ₂ NH-		4-metilfenilo	
15	H ₂ N-		Fenilo	
16	H ₂ N-		Fenilo	
17			Fenilo	
18			Fenilo	

Exemplo	X ⁺	Q ⁽⁺⁾	Arillo	Arillo	Y ⁻
19	<chem>CC(O)N(C)C=O</chem>	<chem>CC(O)N(C)C=O</chem>	Exemplo		<chem>CC(O)N(C)C=O</chem>
20	<chem>CC(O)N(C)C</chem>	<chem>CC(O)N(C)C</chem>			
21	<chem>CC(O)N(C)C=O</chem>	<chem>CC(O)N(C)C=O</chem>			
22	<chem>CC(O)N(C)C</chem>	<chem>CC(O)N(C)C</chem>			
23	<chem>CC(O)N(C)C</chem>	<chem>CC(O)N(C)C</chem>			
24	<chem>CC(O)N(C)C</chem>	<chem>CC(O)N(C)C</chem>			





Ejemplo	X'	Q ⁽⁺⁾	Arilo	Y' ⁽⁻⁾
25		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ } (+) \\ \\ \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}- \\ \\ \text{CH}_3 \text{ } \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Fenilo	$\text{CH}_3\text{SO}_4 \text{ } (-)$
26		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ } (+) \\ \\ \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}- \\ \\ \text{CH}_3 \text{ } \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	id	id
27		id	id	id
28		id	id	id
29		id	id	id
30	$\text{CH}_3\text{S}-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ } (+) \\ \\ \text{N} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}- \\ \\ \text{CH}_3 \text{ } \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	id	id



EJEMPLO 31

- 20 gramos de hilo de poliacrilonitrilo ("Orlon" de la firma Du Pont, Wilmington, Delaware, USA) se introducen a temperatura de 50° en un baño que contiene 0,01 gramo del matizador de blanco descrito en el Ejemplo 2 y 1 gramo de ácido fórmico en 600 cc de agua. La temperatura se eleva en el término de 15 minutos a 96 - 98° y luego el baño se mantiene durante 30 minutos a esta temperatura. El hilo se enjuaga primero con agua templada y luego con agua fría y se seca. El material así tratado muestra a la luz del día un efecto blanco óptimo.
- 5.
- 10.

- Se obtiene efectos de aclarado similares cuando en el Ejemplo 1 se substituye una parte de ácido fórmico por 2,4 gramos de ácido clorhídrico concentrado o por 0,6 gramos de ácido sulfúrico concentrado.
- 15.

EJEMPLO 32

- 20 gramos de hilo de poliacrilonitrilo ("Courtelle" de la firma Courtaulds. Londres, Inglaterra) se enjuagan a una temperatura de 60° primero en 600 cc de agua, que contiene 0,6 gramos de un detergente no ionógeno del tipo de un éter poliglicólico de alquilfenol con 8-15 grupos de óxido de etileno y 0,3 gramos de ácido acético. Luego el hilo se introduce a 60° en un baño, que contiene 0,03 gramos del matizador de blanco descrito en el Ejemplo 1,
- 20.



0,6 gramos de ácido oxálico, 0,075 gramos de metabisulfito sódico y 0,15 gramos de una mezcla de metafosfato tetrasódico y hexasódico. La temperatura del baño se eleva en el término de 20 minutos a 96-98° y se mantiene durante otros 30 minutos a esta temperatura. A continuación el hilo se lava primero con agua templada y luego con agua fría, en caso deseado se somete a otro proceso de mejora con un ablandante catiónico del tipo de un cloruro bis-estearil-bis-metil-amónico, y se seca.

10. El hilo así tratado muestra a la luz del día un efecto blanco muy óptimo.

Se obtiene efectos similares de aclarado cuando el matizador de blanco citado en el Ejemplo anterior se substituye por aproximadamente igual dosis de uno de los compuestos indicados en los Ejemplos 2 - 30 y se procede usualmente en igual forma que en el Ejemplo indicado.

EJEMPLO 33

20. Un tejido de fibras cortadas de orlon se impregna en un fulard con una solución, que contiene 2 gramos del matizador de blanco indicado en el Ejemplo 1 en 1000 cc de agua de 25°, se seca a una temperatura de 60° y luego se vaporiza durante 15 minutos a 100-102°. El tejido así tratado muestra un efecto blanco muy intenso.



EJEMPLO 34

- 250 gramos de un polímero acrílico, obtenido según se describe a continuación, se disuelven a 70° bajo agitación fuerte y mantenida en 750 gramos de N,N-dimetilformamida, que contiene 2,5 gramos de dióxido de titanio. Esta
5. solución se hila mediante una hilera con 500 taladros (diámetro 0,1 mm) en una dosis igual de dimetilformamida y baño de coagulante que contiene agua calentada a 50°. El hilado así obtenido se estira a 450% en agua hirviente y
10. luego se impregna con un aclarador, en el que el hilado se conduce por un baño acuoso, que contiene además acetato de N,N'-distearoilaminoetil-N,N'-dihidroxietilurea, como avivador 500 ppm del aclarador óptico descrito en el Ejemplo 1. Las fibras se secan a continuación a 120° y se estabilizan con vapor a 120°.
- 15.

- El polimerizado acrílico utilizado en este Ejemplo se prepara como sigue: en un recipiente reaccional de vidrio de 5 litros, que contiene 1500 cc de SO_4H_2 n/1000, se polimeriza una mezcla de monómeros en donde tras regulación
20. de un valor de pH de 2,5, simultáneamente en el término de 2 horas a 50° se cede en el recipiente reaccional cada una de las soluciones siguientes:

Mezcla de monómeros que consta de

90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato metílico	800 gramos
Solución acuosa al 2,5% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	1000 cc
Solución acuosa al 0,5% de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	1000 cc
Solución acuosa al 4% de ácido sulfúrico	500 cc.

5. Tras un tiempo reaccional de 3 horas se separa el polimerizado mediante filtración de la mezcla reaccional y se lava con agua. Se obtiene así un copolímero con grupos ácidos que consta de 91% de acrilonitrilo y 9% de acrilato metílico.

10. EJEMPLO 35

15. 250 gramos de un polímero acrílico, que se obtiene como se describe a continuación, se disuelve bajo agitación a 70° en 750 gramos de N,N-dimetilformamida, que contiene 2,5 gramos de dióxido de titanio. Esta solución se hila mediante una hilera en una dosis igual de dimetilformamida y baño de coagulante a 50° que contiene agua. El hilado así obtenido se estira a 450% en agua hirviente y se conduce luego por un baño acuoso, que contiene además acetato de N,N'-distearoilaminooctil-N,N'-dihidroxietilurea como avivador 1000 ppm del aclarador óptico descrito en el Ejemplo 2.
20. El hilado se seca a continuación a 120° y se estabiliza con vapor a 120°.

El polímero acrílico utilizado en este ejemplo se



prepara como sigue, en un recipiente reaccional de vidrio de 5 litros, que contiene 1500 cc de SO_4H_2 n/1000, se polimeriza una mezcla de monómeros, al adicionar en el recipiente reaccional en el término de 2 horas a 20° las so-

5. luciones siguientes:

	Mezcla de monómeros que consta de	
	90% de acrilonitrilo y 10% de acrilato metílico	800 gramos
	Solución acuosa al 0,85% de H_2O	960 cc
	Solución acuosa al 2,1% de $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$	
10.	que contiene 3,2% de SO_4H_2	960 cc
	Solución acuosa al 1% de vinilbencensulfonato sódico	800 cc

Tras un tiempo reaccional de 3 horas se obtiene 650 gramos de copolímero que consta de 91% de acrilonitrilo 3% de acrilato metílico y 1% de ácido vinilbencensulfónico.

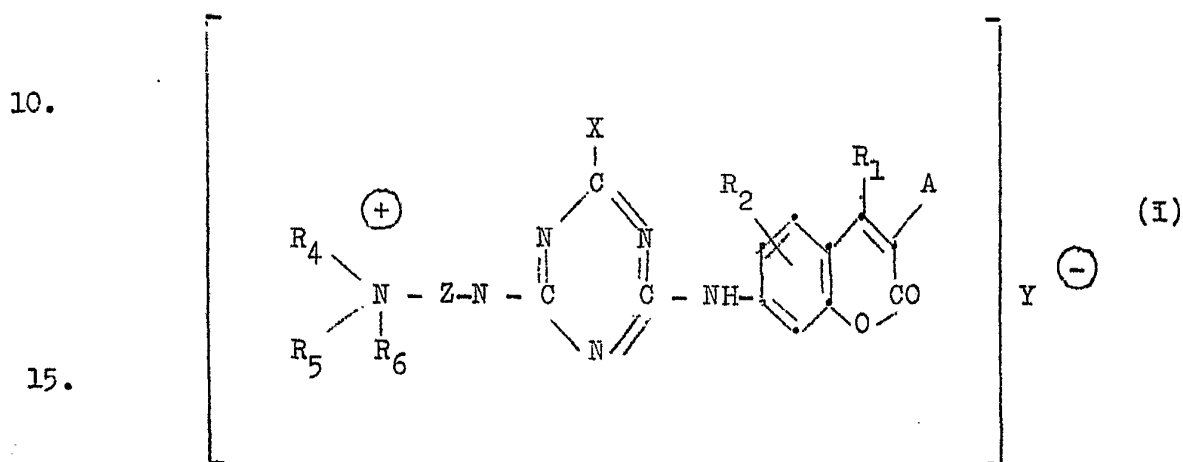
15.



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 10.557/67 del 25.7.67.

5. 1. Procedimiento para el aclarado óptico de substratos de acrilonitrilo polímero o copolímero, caracterizado porque se trata este substrato con preparaciones acuosas de compuestos de triazinilaminocumarina de la fórmula I



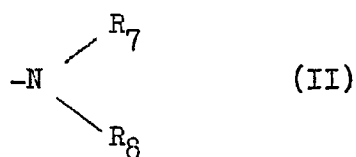
en la que

- 20 A significa un radical fenílico eventualmente sustituido en forma no cromógena y no ionógena,
R₁ y R₂ significan independientemente entre sí, hidrógeno



- o un grupo alquílico inferior cada una,
R₃ significa hidrógeno o un grupo alquílico o alquení-
lico inferior eventualmente substituido,
R₄, R₅ y R₆ significan independientemente entre sí, cada
5. una, un grupo alquílico o alquenílico inferior
eventualmente substituido, un radical cicloalquí-
lico o aralquílico, en donde R₄ y R₅ pueden formar
junto con el nitrógeno y eventualmente bajo inclu-
sión de oxígeno un heterociclo no aromático o
10. R₄ y R₃ pueden formar juntas asimismo un grupo
alquilénico,
X significa un grupo alquílico inferior, un grupo
alcoxi o alquiltio inferior eventualmente substi-
tuido o un radical de la amina de la fórmula II

15.



en donde

- R₇ significa hidrógeno o un grupo alquílico o alquení-
lico inferior eventualmente substituido y
20. R₈ significa hidrógeno, un grupo alquílico o alquení-
lico inferior eventualmente substituido, un radi-
cal cicloalquílico o un radical fenílico eventual-
mente substituido en forma no ionógena y no cromó-



gena, en donde R_7 y R_8 pueden formar junto con el nitrógeno y eventualmente bajo inclusión de oxígeno un heterociclo no aromático,

5. Z significa un radical alquilénico o alquilenoxaalquilénico e

$Y^{(-)}$ significa el anión de un ácido fuerte que no posee carácter colorante.

10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el substrato en estado hinchado se trata con las preparaciones acuosas de productos de la fórmula general I.

3. Procedimiento para el aclarado óptico de substratos de acrilonitrilo polímero o copolímero.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Julio de 1968

p.a.


Firmado: JOSE RODRIGUEZ