

368760



Cas 3-2855<sup>+</sup>

RECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE 07	506
GRUPO D	L

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

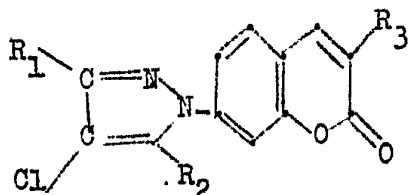
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACLARADORES DE LA SERIE DE LA 3-FENIL-7-[4'-CLORO-PIRAZOLIL-(1')]-CUMARINA", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G. residente en BASILESA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevas 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina, procedimiento para su preparación y la utilización de las 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarinas como aclaradores ópticos.

5. Se ha encontrado que los aclaradores de la serie de la 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina mejoran el tono de color cuando se clora 3-fenil-7-[pirazolil-(1')]-cumarinas con posición 4 libre en el radical pirazolílico para formar un compuesto de la fórmula I,



(I)

en la que

5.  $R_1$  y  $R_2$  significan, cada una, hidrógeno, alquilo con 1-4 átomos de carbono, un radical aromático eventualmente substituido, halógeno hasta el número atómico 35 o el grupo trifluormetilico y
10.  $R_3$  significa un grupo fenílico eventualmente substituido.

Son en especial ventajosos los compuestos de la fórmula I anterior, en los que

15.  $R_1$  Significa hidrógeno o el radical metilico,  
 $R_2$  significa hidrógeno y  
 $R_3$  significa el radical fenílico.

20. Las 3-fenil-7-[pirazolil-(1')]-oumarinas utilizables como material de partida como también las nuevas 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]-oumarinas pueden estar substituidas todavía una o varias veces mediante substituyentes que no ceden color en el radical 3-fenílico así como en  $R_1$  y en  $R_2$ , cuando éstas significan radicales aro-



- máticos substituidos. Como tales substituyentes pueden entrar en consideración por ejemplo: grupos alquílicos, como grupos metílico, etílico, propílico, isopropílico, n-butílico, halógenos como fluor, pero en especial cloro, grupos alcoxi, como grupos metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, además el grupo sulfamídico y los grupos de sulfamida substituidos en el nitrógeno, como grupos N,N-dialquilsulfamoi-  
lo, grupos alquilsulfonílicos, como grupos metilsulfoníli-  
co, etilsulfonílico, butilsulfonílico.
- 5.
10. La preparación de las 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazo-  
lil-(1')]-cumarina según la invención se efectúa en rendi-  
miento y pureza sorprendentemente elevados mediante clora-  
ción de las 3-fenil-7-[pirazolil-(1')]-cumarinas libres en  
posición 4 del radical pirazolílico, de preferencia con  
15. cloruro sulfurílico en disolventes no polares, como por  
ejemplo en tetracloroetano. Asimismo se puede realizar  
la cloración de las 3-fenil-7-[pirazolil-(1')]-cumarinas  
con hipoclorito/ácido acético glacial o pentacloruro de  
fósforo para formar las 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]  
20. -cumarinas correspondientes. La cloración de las 3-fenil-  
-7-[pirazolil-(1')]-cumarinas se efectúa análogamente a  
las reacciones de cloración de heterociclos conocidos por  
la literatura (véase por ejemplo R. Fusco "Pyrazoles, py-  
razolines, indazoles and condensed rings", en "The chemistry  
25. of heterocyclic compounds" de A. Weissberger, Interscience



Publishers, 1967, página 84 y Th. L. Jacobs, "Pyrazoles and related compounds", en "Heterocyclic compounds" de R.C. Elderfield, John Wiley and Sons, Inc., 1957, página 97).

- Según la invención pueden asimismo prepararse aclaradores mejorados en tonos de color de la serie de la 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina al condensar una 3-fenil-7-hidrazino-cumarina, que puede estar todavía substituida ulteriormente, o un compuesto, que reacciona como una 3-fenil-7-hidrazino-cumarina, con un compuesto alfa-clorobeta-dicarbonílico alifático, que puede estar substituido ulteriormente en posición extrema, o con un compuesto, que contiene una agrupación, que reacciona como un compuesto alfa-cloro-beta-dicarbonílico alifático correspondiente, para formar una 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina eventualmente substituida.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las 3-fenil-7-hidrazino-cumarinas utilizables como materias de partida se obtienen a partir de las 3-fenil-7-amino-cumarinas conocidas fácilmente mediante diazoación y reducción de los grupos diazoico a grupos hidrazino para lo cual se utilizan para la reducción los agentes usuales, por ejemplo sales solubles de ácido sulfuroso, zinc, solución alcalina o sales estannosas en solución ácida. En lugar de los compuestos hidrazino libres pueden utilizarse como derivados de reacción de los mismos, por ejemplo sus sales estables con ácidos minerales fuertes, como los clor-
- 20.
- 25.



- hidratos, los bromhidratos, los sulfatos, además ácidos hidrazino-N-sulfónicos correspondientes y los compuestos N-acil-hidrazino correspondientes, que se condensaron bajo condiciones con los compuestos dicarbonílicos, que actúan simultáneamente para la liberación del grupo hidrazino.
- 5.

- Los compuestos alfa-cloro-beta-dicarbonílicos alifáticos utilizados según la invención pueden mostrar como substituyentes de posición extrema, solamente hidrógeno o también radicales orgánicos monovalentes, por ejemplo radicales alquílicos, aralquílicos, como bencílico, cicloalquílico arílico, como fenílico, alquilfenílico, alcoxifenílico, halogenofenílico, radicales heterocíclicos, como grupos tienílicos, furfurílicos, es decir se puede utilizar como materias de partida, beta-dialdehidos, beta-cetoaldehidos y beta-dicetonas o compuestos que reaccionan como éstos, en donde las materias de partida citadas están substituidas en posición alfa por cloro.
- 10.
- 15.

- Compuestos utilizables según la invención, que muestran una agrupación alfa-halógeno-beta-dicarbonílica alifática, son las beta-dicetonas como por ejemplo alfa-cloroacetilacetona, alfa-bromo-propionilacetona, alfa-clorobutirolacetona, alfa-cloro-acetil-isobutirolmetano, alfa-cloro-acetilcaproilmetano, alfa-cloro-dibenzoilmetano, alfa-cloro-benzoilacetona, alfa-cloro-propionilaceto-
- 20.
- 25.



- fenona alfa-cloro-butirolacetofenona, alfa-cloro-fenilacetilacetona; los beta-cetoaldehidos o bien los acetales e hidroximetilencetonas que reaccionan como éstos, por ejemplo dimetilacetal de alfa-cloro-beta-cetobutirolaldehido,
5. alfa-cloroformilacetona o bien alfa-cloro-hidroximetilencetona, 2-hidroximetilendietilcetona, acetaldehido alfa-cloro-dietilacetílico, acetaldehido trimetilacetílico, acetaldehido isovalerílico, alfa-cloro-formilacetofenona o bien alfa-cloro-hidroximetilencetofenona; beta-dialcehidos o bien
10. los acetales y alfa-(aciloximetilen)- y alfa-(alcoximetilen)-aldehidoacetales que reaccionan como éstos, por ejemplo alfa-cloro-malonaldehido, tetraetilacetal de alfa-cloro-malonaldehido, alfa-cloro-beta-etoxiacroleinacetal. Como compuestos utilizables según la invención, que contienen
15. una agrupación, que reacciona como un compuesto alfa-halógeno-beta-dicarbonílico alifático, pueden entrar en consideración por ejemplo las alfa-hidroximetilencetonas ya citadas, así como sus éteres, ésteres o anilidas, además aldehidoacetales o octaacetales es decir pueden utilizarse derivados de
20. los aldehidos, aldehidocetonas y dicetonas arriba citadas, en los que solamente está acetalizado un grupo carbonílico o están acetalizados ambos grupos carbonílicos.

- Por último puede utilizarse en lugar del compuesto
25. beta-dicarbonílico arriba citado, asimismo sus productos de adición con sales ácidas alcalinas del ácido sulfuroso



que están substituidas en posición alfa mediante cloro en donde las condiciones de condensación se eligen convenientemente de forma que reaccione el grupo carbonílico. Todos los radicales orgánicos pueden contener en estos compuestos eventualmente todavía substituyentes inertes.

5. La condensación de la 7-hidrazino-3-fenilcumarina o bien de un derivado que reacciona como tal con el compuesto alfa-cloro-beta-dicarbonílico o un acetal correspondiente se realiza convenientemente en un disolvente orgánico polar en presencia de aceleradores de reacción ácidos. Un disolvente apropiado es el ácido acético glacial, que puede utilizarse eventualmente en mezcla con otros disolventes.

15. El aclarador óptico, según la invención, de la fórmula I se caracteriza frente a los aclaradores ópticos, que no están substituidos en posición 4 del radical pirazolílico por cloro, porque el índice de fluorescencia y el grado de blancura por ejemplo sobre poliéster en los compuestos de 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina según la invención es esencialmente más favorable. Además los aclaradores ópticos de la fórmula I se caracterizan por una solidez al cloro mejorada y cambian de color en el blanqueo por clorito menos que las 3-fenil-7-[pirazolil-(1')]-cumarinas correspondientes, exentas de cloro en posición 4 del radical pirazolílico. Frente a los compuestos exentos de cloro, los

20.

25.



- aclaradores ópticos según la invención muestran en la práctica un matiz rojizo deseado sobre el material polímero aclarado ópticamente, tratado con ellos, en especial sobre material de poliéster. Asimismo, los aclaradores ópticos según la invención son apropiados para utilizar sobre por ejemplo propileno, polietileno y poliamida. Los agentes aclaradores pueden incorporarse asimismo sobre masas de co-  
lada o masas de hilatura de cloruro polivinílico, polipropileno, poliéster, poliamida, cloruro de polivinilideno, poliestireno, acrilonitrilo polímero y copolímero que se utilizan para la preparación de cuerpos de materia sintética como láminas, fibras, filamentos, cerdas o similares. Asimismo, a los aclaradores según la invención de la fórmula I se les puede adicionar o incorporar en ellos, detergentes, ablandadores y materias similares como aprestantes.
5.  
10.  
15.

La utilización de los compuestos de 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina según la invención como aclaradores ópticos puede efectuarse en forma usual, o en forma de soluciones en disolventes orgánicos o en forma de soluciones o dispersiones en agua.

20.

Los ejemplos siguientes aclaran la invención. En ellos, mientras no se indique lo contrario, las partes significan partes en peso. Las temperaturas se indican en grados Celsius. Las partes en peso se corresponden a las partes



en volumen en proporción igual que el gramo al  $\text{cm}^3$ .

EJEMPLO 1

- 30,2 partes de 3-fenil-7-[3'-metil-pirazolil-(1')]-cumarina se disuelven bajo agitación en 300 partes en volumen de tetracloroetano y a la solución obtenida se adiciona a gotas en el término de 1 hora bajo agitación a 25-30°, 16,8 partes de cloruro sulfurílico, disueltas en 15 partes en volumen de tetracloroetano. Durante la adición del cloruro sulfurílico precipita la pirazolilcumarina clorada.
5. Tras finalizar la adición del cloruro sulfurílico se calienta la suspensión obtenida durante 2 horas a 60-70°, se enfría a temperatura ambiente y se destila por vapor de agua. El producto precipitado se filtra, se seca y mediante recristalización en tolueno-clorobenceno (7:1) se purifica. Se obtiene
10. la 3-fenil-7-[3'-metil-4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina como cristales teñidos débilmente de color amarillo de punto de fusión 220-221°.
- 15.

Análisis:  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2$  (336,75)

Calculado: C 67,77%, H 3,89%, Cl 10,53%, N 8,31%, O 9,50%

20. Hallado: C 67,49%, H 3,88%, Cl 10,82%, N 8,34%, O 9,50%

El producto se disuelve en acetona con fluorescencia violeta azulada. El nuevo compuesto es ópticamente apro-



piado para aclarar materias polímeras orgánicas diferentes, en especial fibras textiles sintéticas y resinas polímeras.

EJEMPLO 2

5. 30,2 partes de 3-fenil-7-[3'-metil-pirazolil-(1')]-  
cumarina se disuelven bajo agitación en 200 partes en vo-  
lumen de tetracloroetano a 70° y se trata en el término de  
1 1/2 horas con 16,8 partes de cloruro sulfurílico en 15  
partes en volumen de tetracloroetano. La suspensión blanca  
obtenida se calienta bajo agitación durante 1 hora a 70° y  
10. luego se enfría a 0°. El precipitado blanco separado se  
filtra, se lava a fondo con n-hexano y recristaliza en tolu-  
eno-clorobenceno (7 : 1). Así se obtiene 3-fenil-7-[3'-metil-  
-4'-cloropirazolil-(1')]-cumarina con las propiedades des-  
critas en el ejemplo 1.
15. Si se utiliza en este ejemplo en lugar de 3-fenil-  
7-[3'-metil-pirazolil-(1')]-cumarina,  
31,6 partes de 3-fenil-7-[3',5'-dimetil-pirazolil-(1')]-  
cumarina, o  
36,4 partes de 3-fenil-7-[3'-fenil-pirazolil-(1')]-cumarina,  
20. o  
37,8 partes de 3-fenil-7-[3'-p-tolil-pirazolil-(1')]-cumari-  
na, o  
37,0 partes de 3-fenil-7-[3'-metil-5'-trifluormetil-pirazo-  
lil-(1')]-cumarina, o

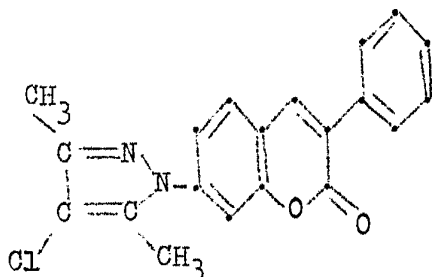


37,0 partes de 3-fenil-7-[3'-trifluormetil-5'-metil-pirazo-  
lil-(1')]-cumarina, o

33,6 partes de 3-fenil-7-[3'-metil-5'-cloro-pirazolil-(1')]-  
cumarina, o

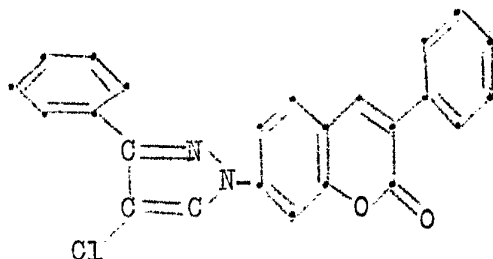
5. 39,8 partes de 3-fenil-7-[3'-fenil-5'-cloro-pirazolil-(1')]-  
cumarina,

se obtiene los compuestos siguientes:



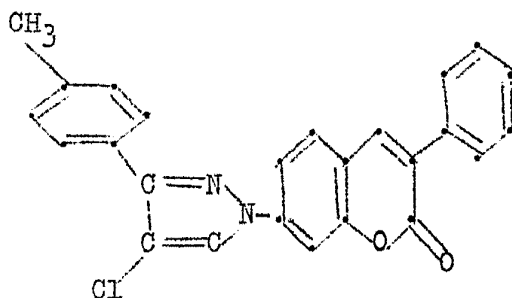
Punto de fusión  
215 - 216°

10.

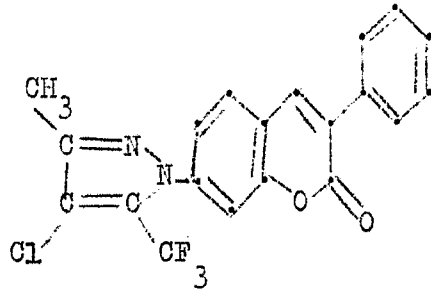


Punto de fusión  
221 - 223°

15.

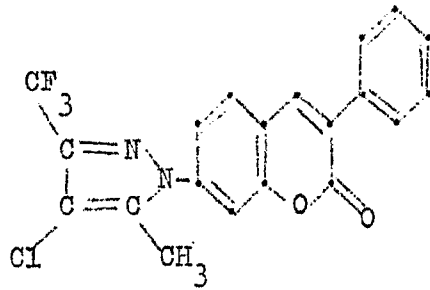


Punto de fusión  
233 - 234°



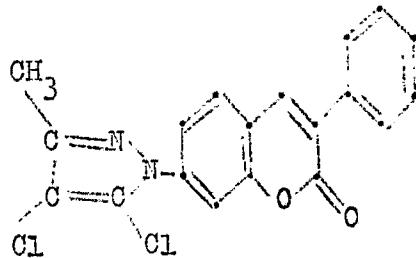
Punto de fusión  
189 - 191°

5.



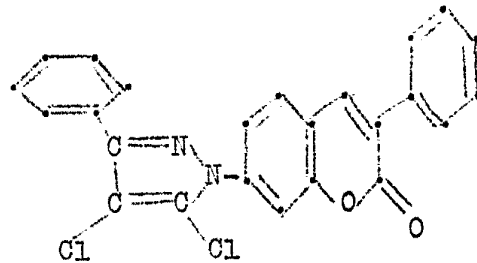
Punto de fusión  
198 - 199°

10.



Punto de fusión  
246 - 247°

15.



Punto de fusión  
218 - 219°



Estos compuestos son productos valiosos para aclarar fibras de poliéster.

EJEMPLO 3

5. a) 2,9 partes de 3-fenil-7-[pirazolil-(1')]-cumarina se disuelven bajo agitación en 150 partes en volumen de tetracloroetano y a la solución obtenida se adiciona bajo agitación a 25-30°, 1,6 partes de cloruro sulfurílico, disuelta en 5 partes en volumen de tetracloroetano. La suspensión originada se calienta durante 2 horas a 25-30° y
10. durante 1 hora a 50°. Se enfría a temperatura ambiente y se destila por vapor de agua. El producto precipitado se filtra, se seca y se purifica mediante recristalización en clorobenceno. La 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina que funde a 234° da fluorescencia violeta en solución orgánica y es optimamente apropiada para aclarar mate-
15. rias orgánicas en especial de fibras textiles sintéticas y resinas de polímeros.

Análisis:  $C_{18}H_{11}ClN_2O_2$  (322,74)

Calculado: C 66,98%, H 3,43%, Cl 10,99%, N 8,68%

20. Hallado: C 66,80%, H 3,43%, Cl 10,91%, N 8,76%

- b) Se obtiene asimismo el mismo producto cuando se disuelve 15,9 partes de dialdehído 2-cloro-malónico y 25,2 partes de 3-fenil-7-hidrazino-cumarina en 250 partes en



volumen de éter monometílico de etilenglicol y 50 partes en volumen de ácido acético glacial y la solución original se calienta durante 12 horas bajo agitación a 70-80°.

Al enfriar se separa de la solución pardo-oscura un precipitado pardo claro, que se filtra, se lava con ácido acético glacial y agua y se purifica mediante recristalización en clorobenceno.

5. Al enfriar se separa de la solución pardo-oscura un precipitado pardo claro, que se filtra, se lava con ácido acético glacial y agua y se purifica mediante recristalización en clorobenceno.

EJEMPLO 4

10. 15,8 partes de 3-fenil-7-[3',5'-dimetil-pirazolil-(1')] -cumarina se disuelven bajo agitación en 350 partes en volumen de tetracloroetano; a la solución obtenida se adiciona a gotas en el término de 1 hora bajo agitación a 15-17°, 8,7 partes de cloruro sulfurílico disueltas en 10 partes en volumen de tetracloroetano. Durante la adición del cloruro sulfurílico precipita la pirazolilcumarina clorada. Tras finalizar la adición del cloruro sulfurílico, la suspensión obtenida se agita durante 15 horas a 20°. El producto precipitado se filtra, se seca y se purifica mediante recristalización en tolueno. Se obtiene la 3-fenil-7-[3',5'-dimetil-4'-cloro-pirazolil-(1')] -cumarina en forma de cristales blancos de punto de fusión 215-216°.
- 15.
- 20.

Análisis:  $C_{20}H_{15}ClN_2O_2$  (350,70)

Calculado: C 68,47%, H 4,30%, Cl 10,11%, N 7,99%, O 9,13%

Hallado: C 68,42%, H 4,35%, Cl 10,38%, N 8,02%, O 9,11%



EJEMPLO 5

5. A 100 cc de agua se adiciona 0,2 gramos de triclorobenceno. Se prepara una solución generatriz de aclarador óptico al disolver 1 gramo de 3-fenil-7-[3'-metil-4'-cloropirazolil-(1')]-cumarina en 1000 cc de éter monoetílico de etilenglicol. De esta solución generatriz se adiciona 3 cc a la solución acuosa arriba descrita. Esta solución acuosa que contiene el aclarador se calienta a 60°, luego se adiciona un tejido de poliéster de 3 gramos de peso en la solución. La temperatura se asciende en el término de 10-15 minutos a 95-98° y la totalidad se deja durante 1 hora a esta temperatura. El tejido se enjuaga y seca.
- 10.

15. El tejido así tratado muestra frente al material de partida no tratado, un aspecto más brillante, y claramente más blanco.

EJEMPLO 6

20. A 100 cc de agua se adiciona 0,2 gramos de clorito sódico, 0,2 gramos de nitrato sódico y 0,2 gramos de ácido oxálico y 3 cc de la solución generatriz descrita en el ejemplo 4 del aclarador de 3-fenil-7-[3'-metil-4'-cloropirazolil-(1')]-cumarina. Adicionalmente se adiciona a esta solución acuosa 0,2 gramos de triclorobenceno.

La solución se calienta a 60°, luego se adiciona en



- la solución un tejido de poliéster de 3 gramos de peso, Se eleva la temperatura en el término de 10 a 15 minutos a 65° y la totalidad se deja durante 30 minutos a esta temperatura. Luego se eleva la temperatura a 98-100° y se trata durante otros 30 minutos a esta temperatura. El tejido se enjuaga en seco.
- 5.

El tejido así tratado muestra frente el material de partida un aspecto más brillante y claramente más blanco.

EJEMPLO 7

10. A 285 cc de agua se adiciona 0,3 gramos de éster alquilpoliglicol y 0,15 gramos de triclorobenceno. Del aclarador óptico, que se preparó según el ejemplo 1, se prepara una solución, en la que se disuelve un gramo del mismo en 1000 cc de éter monoetílico de etilenglicol. De esta solución generatriz se adiciona 15 cc a la solución arriba descrita.
- 15.

- Esta solución acuosa que contiene el aclarador se calienta a 20-30°, luego se adiciona a la solución un tejido de poliéster de 15 gramos de peso. La temperatura se eleva en el término de 30 minutos a 160° y la totalidad se deja durante 30 minutos a esta temperatura. Luego se enfría en el término de 15-20 minutos a 60°. El tejido se enjuaga y seca.
- 20.



El tejido así tratado muestra frente al material de partida no tratado, un aspecto más brillante y claramente más blanco.

EJEMPLO 8

5. A 100 cc de agua se adiciona 0,2 gramos de la sal sódica del éster del ácido dioctilsulfosuccínico. Del aclarador óptico, según el ejemplo 1, se prepara una molienda de arena al 10%. De esta molienda de arena se adiciona 3 gramos a la solución acuosa arriba descrita.
10. Con esta solución se fulardea (efecto de exprimido 50-60%) a 20° un tejido de poliéster (presión de los rodillos 30 kg/cm<sup>2</sup>, velocidad 3 metros/minutos). El tejido se seca a unos 60° y el tejido seco se fija durante 30 segundos a 200°.

15. El tejido así tratado muestra frente al material de partida sin tratar, un aspecto más brillante y claramente más blanco.

EJEMPLO 9

20. A 100 cc de agua se adiciona 0,12 cc de ácido fórmico al 85 % y 0,06 gramos de un éter de alquilpoliglicol. Del aclarador óptico, que se preparó según el ejemplo 1, se prepara una solución, en la que se disuelve 1 gramo en 1000



cc de éter monoetílico de etilenglicol, De esta solución generatriz se adiciona 1,5 cc a la solución acuosa arriba descrita.

5. Esta solución acuosa que contiene el aclarador caliente a 60°, luego se adiciona en la solución un tejido de fibra cortada de nilón de 3 gramos de peso. La temperatura se eleva en el término de 10-15 minutos a 90-92° y se deja a esta temperatura durante 30 minutos. El tejido se enjuaga y seca.

10. El tejido así tratado muestra frente al material de partida sin tratar, un aspecto más brillante y claramente más blanco.

EJEMPLO 10

15. A 100 cc de agua se adiciona 0,4 gramos de un detergente de la composición siguiente:

	sulfonato dodecibencénico	16 %
	sulfonato de alcohol graso	4 %
	tripolifosfato de sodio	35 %
	pirofosfato tetrasódico	7 %
20.	silicato de Mg ( $\text{Na}_2(\text{SiO}_3)_2$ )	2 %
	disilicato sódico ( $\text{MgSiO}_3$ )	7 %
	celulosa carboximetilica	1 %
	ácido etilendiamintetraacético	0,5 %
	sulfato sódico                   aprox.	25 %
25.	agua	2,5 %.



Del aclarador óptico, según el ejemplo 1, se prepara una solución, en la que se disuelve 1 gramo en 1000 cc de éter monoetílico de etilenglicol. De esta solución generatriz se adiciona 1 cc a la solución acuosa arriba descrita.

5.

Esta solución acuosa que contiene el aclarador se calienta a 55-60°, luego se adiciona en la solución un tejido de poliamida de 3 gramos de peso. Se deja a esta temperatura durante 20 minutos. El tejido se enjuaga y seca.

10.

El tejido así tratado muestra frente al material de partida sin tratar, un aspecto claramente más blanco.

#### EJEMPLO 11

1.000 partes de granulado de poliéster de etilenglicol del ácido politereftálico se mezclan íntimamente con 0,2 partes de 3-fenil-7-[3'-metil-4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina y luego se hila bajo nitrógeno en un aparato extrusor a una temperatura de 260-285° en forma conocida mediante una tobera de hilatura. Las fibras de poliéster así obtenidas muestran un grado de blancura bueno de solidez a la luz y al lavado sobresalientes.

20.

Un efecto similar se obtiene cuando en el ejemplo anterior se substituye el aclarador utilizado por 0,2 partes de 3-fenil-7-[3',5'-dimetil-4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina o 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina.



EJEMPLO 12

1000 partes de etilenglicol de ácido politereftálico granulado se mezclan durante 3 horas en un recipiente rotativo con una parte de 3-fenil-7-[3'-metil-4'-cloro-pirazolil-(1')]-dumarina finamente pulverizada. El granulado se prensa a continuación mediante una prensa de extrusión a una temperatura de la masa de 250° como barra sin sin de 2 mm de diámetro y a continuación se granula.

10. El material obtenido de tal forma muestra frente al granulado de partida un color mejorado, es decir un grado de blancura elevado. Puede hilarse en las máquinas usuales para formar filamentos, que muestran un grado de blancura brillante.

15. EJEMPLO 13

En la amasadora se homogeneizan 100 partes de polipropileno con 0,5 partes de dióxido de titanio y 0,06 partes de 3-fenil-7-[3'-metil-4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina a 200°. La masa fundida se hila bajo gas inerte de 2-3 atmósferas y a una temperatura de 280-300°, según métodos conocidos, mediante toberas de hilatura. Las fibras de polipropileno así obtenidas se caracterizan por un grado de blan-



cura elevado.

- Se obtiene un efecto similar cuando en el ejemplo anterior, el aclarador utilizado se substituye por 0,06 partes de 3-fenil-7-[3',5'-dimetil-4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina o 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina.
- 5.

EJEMPLO 14

- 0,06 partes de 3-fenil-7-[3'-metil-4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina se gelatinizan con una mezcla que consta de 67 partes de polvo de cloruro polivinílico, 33 partes de ftalato dioctílico, 2 partes de dioxiestannato di-n-butildilaurílico y 0,3 partes de tripolifosfato pentaoctílico de sodio sobre el laminador mezclador a 160° durante 15 minutos y a continuación se extiende para formar láminas.
- 10.

- Las láminas de cloruro polivinílico preparadas de tal forma muestran a la luz diurna una fluorescencia violeta y un aspecto claramente más blanco que las láminas correspondientes, que se prepararon sin adición de este agente de aclarado.
- 15.

EJEMPLO 15

- En un autoclave de acero fino, que está provisto de un agitador, un tubo de entrada de gas, un dispositivo de vacío, un refrigerador descendente, una tobera de suelo
- 20.



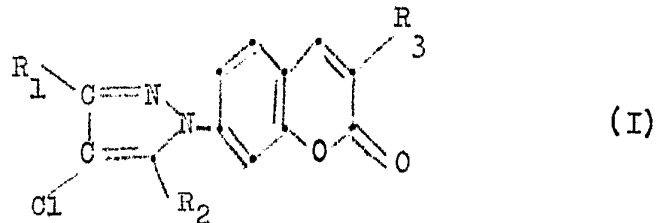
- obturable, una compuerta de carga y una camisa de calefacción, se calientan 388 gramos de éster dimetílico de ácido bencen-1,4-dicarboxílico, 300 gramos de 1,2-etandiol y 0,4 gramos de óxido de antimonio bajo insuflado de nitrógeno
5. puro a 200° de temperatura exterior y se mantiene durante 3 horas a esta temperatura. Con ello se destila lentamente metanol. Bajo exclusión del aire se introducen cautelosamente en el autoclave, 0,4 gramos de 3-fenil-7-[3'-metil-4'-cloropirazolil-(1')]-cumarina, disuelta en 40 gramos de 1,2-etandiol después de lo cual se deja descender la temperatura a
10. 190°. Tras finalizar la adición la temperatura se eleva en el término de 1 hora a 285° de temperatura exterior, con lo cual se destila 1,2-etandiol. Luego se produce vacío en el autoclave, la presión se reduce lentamente a 0,2 Torr
15. y la condensación se realiza hasta el final bajo estas condiciones durante 3 horas. Durante estas operaciones se agita a fondo. El polímero de condensación fluido se prensa luego con nitrógeno por la tobera del piso. A partir del polímero así preparado puede obtenerse monofilamentos, que
20. muestran un aspecto blanco brillante.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como no divulgadas ni practicadas en España, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza nº 9232/68 del 26 de Junio de 1968

5. 1. Procedimiento para la preparación de aclaradores de la serie de la 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina mejorados en el tono de color caracterizado porque 3-fenil-7-[pirazolil-(1')]-cumarinas con posición 4 libre en el radical pirazólico se cloran para formar un compuesto de la fórmula I,
- 10.



en la que

15.  $R_1$  y  $R_2$  significan, cada una, hidrógeno, alquilo con 1-4 átomos de carbono, un radical aromático eventualmente sustituido, halógeno hasta el número atómico 35 o el grupo trifluorometílico  
y
20.  $R_3$  significa un grupo fenílico eventualmente sustituido.



2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula I,  $R_2$  significa hidrógeno y  $R_3$  significa fenilo.
3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la fórmula I  $R_1$  significa metilo.
4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1-3 caracterizado porque la cloración se realiza con cloruro sulfurílico con pentacloruro de fósforo o con hipoclorito/ácido acético glacial.
10. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza porque una 3-fenil-7-hidrazino-cumarina que puede estar substituida todavía ulteriormente, o un compuesto, que reacciona como una 3-fenil-7-hidrazino-cumarina, se condensa con un compuesto alfa-cloro-beta-dicarbonílico alifático, que puede estar substituido en posición extrema o con un compuesto, que contiene una agrupación, que reacciona como uno de tales compuestos alfa-cloro-beta-dicarbonílicos alifáticos, para formar una 3-fenil-7-[4'-cloropirazolil-(1')]-cumarina eventualmente substituida, de la fórmula I.
15. 6. Procedimiento para la preparación de aclaradores de la serie de la 3-fenil-7-[4'-cloro-pirazolil-(1')]-cumarina.
- 20.



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 25 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 de Junio de 1.969

p.a.

JAIME ISERN

P. P.