

3-3078



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE 07 D.06  
SUBCLASE D. L

P A T E N T E  
D E **380684**  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE V-TRIAZOL CONTENIENDO HALOGENO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos de v-triazol, que muestran en posición 4 o bien 5 del anillo de triazol un átomo de halógeno.

- 5. Los compuestos de v-triazol, que contienen un átomo de halógeno como substituyente en el anillo de triazol, se citan como posibilidad en patentes, sin embargo nunca se caracterizó o se describió hasta el presente.
  
- 10. Es probablemente base para ello, que según los

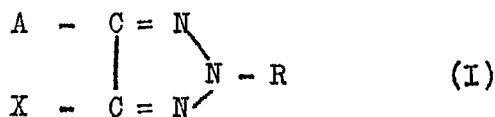


380684



5. rrespondientemente, muestran ya productos finales valiosos. En especial, los productos muestran en presencia de un grupo fluorescente, una acción aclaradora óptica buena. El átomo de halógeno en el anillo de v-triazol es apto para reacción, de forma que en la utilización de los compuestos como aclaradores ópticos, por ejemplo en masas de hilatura, no se presentan reacciones secundarias molestas.

10. Ahora se ha encontrado sorprendentemente, que se alcanza en forma sencilla a los v-triazoles deseados conteniendo halógeno de la fórmula I



15.

en la que

20. R significa un radical orgánico, en especial un radical carbocíclico o heterocíclico, que está enlazado mediante un átomo de carbono al nitrógeno del anillo de v-triazol,

A significa un grupo alquílico, alquénílico, aralquílico, aralquénílico o arílico o un radical heterocíclico de carácter aromático

25.

Y  
X significa cloro o bromo,

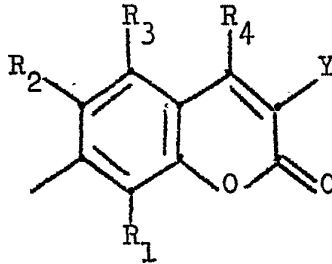




380684

- El cierre oxidativo de anillo puede realizarse mediante acción de los agentes de oxidación más diferentes; además es recomendable el trabajo en disolventes estables a la oxidación. En solución ácida, por ejemplo de ácido acético son agentes de oxidación usuales el bicromato o peróxido de hidrógeno; en disolventes básicos, como piridina o mezclas de piridina-agua pueden entrar en consideración por ejemplo ferricianuro potásico. El procedimiento en general utilizable y por ello ventajoso consiste en la oxidación con sulfato de sobre-(II) en piridina-agua. Para ello no se usan dosis estequiométricas en cobre, ya que el cobre monovalente que se origina en la reacción puede transformarse durante la reacción por insuflado de aire u oxígeno constantemente de nuevo en la etapa bivalente.
- 5.
- 10.
15. Los compuestos de la fórmula IIa pueden prepararse mediante reacción de compuestos de la fórmula
- $A-CO-CH=NOH$  con  $R-NH-NH_2$ .
- Compuestos en especial interesantes, que se obtienen según el nuevo procedimiento, son aquellos con un grupo fluorescente, que pueden utilizarse por ello como aclarador óptico. Como grupos fluorescentes pueden entrar en consideración en especial grupos cumarinílicos o estilbílicos substituidos.
- 20.
25. Los aclaradores de la fórmula I, en donde X significa cloro y R un grupo cumarinílico de la fórmula III

380684



(III)

5.

en la que

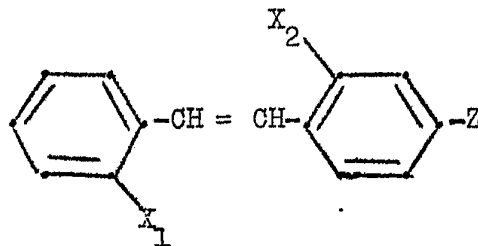
10. Y significa un grupo arílico carbocíclico o heterocíclico mononuclear que se halla en conjunción con el anillo cumarínico y

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> significan hidrógeno o un grupo alquílico inferior,

15. se obtiene mediante reacción de óxido de v-triazol de la fórmula II substituido correspondiente con ácido clorhídrico. Los grupos alquílicos inferiores son aquellos grupos alquílicos, que muestran 1-6, en especial 1-4 átomos de carbono.

20. En igual forma se preparan aclaradores ópticos de la fórmula I, en la que X significa cloro y R significa un grupo estilbilico de la fórmula IV,

25.



(IV)

9-12-72

= 7 =



380684

en la que

5.  $X_1$  y  $X_2$  significan hidrógeno, el radical de ácido sulfónico, de ácido carboxílico o de sulfonamida, un radical de éster sulfónico, de carboxamida, de éster carboxílico, alquilsulfonílico o arilsulfonílico o el grupo ciano y
10. Z significa hidrógeno, halógeno, el grupo ciano, un grupo amino acilado o un grupo de  $\nu$ -triazolilo, pirazolilo o triazinilo eventualmente substituido.

15. Estos derivados cumarínicos y estilbénicos, que se caracterizan por buena compatibilidad con sustancias orgánicas hidrófobas de alto peso molecular, son apropiadas para tonos de blanco de aquellos materiales, que pueden obtenerse, por ejemplo mediante polimerización o policondensación, como poliolefinas, por ejemplo polietileno o polipropileno, además cloruro polivinílico, pero sobre todo poliéster, en especial poliésteres de
20. ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes, como éster glicólico de ácido politereftálico, poliamidas sintéticas, como nilón-6 y nilón-66, pero también ésteres de celulosa, como acetato de celulosa.



380684

- El aclarador óptico del material orgánico incoloro, hidrófobo de alto peso molecular se efectúa por ejemplo de modo que el aclarador óptico obtenido según la invención se incorpora en dosis escasas, de preferencia
5. de 0,001 a 1% calculado sobre el material a aclarar, eventualmente junto con otras substancias, como plastificantes, estabilizadores o pigmentos. El aclarador puede incorporarse por ejemplo disuelto en plastificantes, como ftalato dioctílico o junto con estabilizadores, como dilaurato dibutílico de estaño o tripolifosfato pentaoctílico
  10. de sodio, o junto con pigmentos, como por ejemplo dióxido de titanio, dentro de la materia sintética. Según el tiempo del material a aclarar, el aclarador puede asimismo disolverse en los monómeros antes de la polimerización, en la
  15. masa de polímero o junto con los polímeros en un disolvente. El material así tratado previamente se lleva luego a la forma definitiva deseada según un procedimiento de por sí conocido, como calandrado, prensado, extrusionado, recubrimiento por extensión, colada, y sobre todo hilatura y estirado. El aclarador también puede incorporarse en aprestantes, por ejemplo en aprestantes para fibras textiles, como alcohol polivinílico, o en resinas o bien condensados de resina, como por ejemplo compuestos de metilol de etilenurea, que se utilizan para el tratamiento textil.
  - 20.
  25. El material orgánico de alto peso molecular, inco-

380684



- loro, se aclara asimismo en forma de fibras. Para el aclarado de estos materiales fibrosos se utiliza ventajosamente una dispersión o solución acuosa de v-triazoles de la fórmula I preparados según la invención. La preparación de
5. aclarador muestra aquí de preferencia un contenido de 0,005-0,5% en v-triazol según la invención, calculado sobre el material fibroso. Además la dispersión puede contener materias auxiliares, como dispersantes, por ejemplo productos de condensación de alcoholes grasos que muestran de 10 a
10. 18 átomos de carbono o alquifenoles con de 15 a 25 moles de óxido de etileno, o productos de condensación alquilmon-aminas o poliaminas que muestran de 16 a 18 átomos de carbono, con por lo menos 10 moles de óxido de etileno, ácidos orgánicos, como ácido fórmico, ácido oxálico o ácido acético,
15. detergentes, hinchantes, como diclorobenceno o triclorobenceno, reticulantes, como ésteres alquílicos de ácido sulfosuccínico, blanqueantes, como clorito sódico, peróxidos o hidrosulfitos, así como eventualmente aclaradores de otras clases, como por ejemplo derivados del estilbena afines a
20. la celulosa.

La aclaración del material fibroso con las preparaciones de aclarador acuosas se efectúa o en procedimiento de extracción, a temperaturas de preferencia de 30 a 150°C o en el procedimiento de fulardeo. En el último caso

25. se impregna el género con una dispersión de aclarador de por



380684

- ejemplo de 0,2 a 0,5% y se acaba por ejemplo mediante termotratamiento seco o húmedo, por ejemplo mediante vapor a dos atmósferas o tras efectuar el secado mediante breve calentamiento seco a 180-220°, con lo que simultáneamente se
5. termofija eventualmente el tejido. El material fibroso tratado de tal forma por último se enjuaga y seca.

- El material orgánico de alto peso molecular, incoloro aclarado ópticamente de la forma descrita, en especial el material fibroso sintético aclarado según el procedimiento de extracción, muestra una apariencia agradable, blanca pura con fluorescencia desde violeta azulada hasta azulada, el material teñido en tonos de color claros y de tal forma en tonos blancos según la invención se caracteriza por un tono de color puro.
- 10.

15. A los v-triazoles obtenidos según la invención pueden adicionarse asimismo detergentes. Tales v-triazoles que contienen detergentes pueden utilizarse asimismo para el aclarado de textiles. Pueden contener los agentes de relleno y auxiliares usuales, por ejemplo polifosfatos y polimetafosfatos alcalinos, silicatos alcalinos, boratos alcalinos, sales alcalinas de las carboximetilcelulosas, estabilizadores de espuma, como alcanolamidas, ácidos grasos superiores, o complexonas, como sales solubles del ácido etilendiamintetraacético, así como blanqueantes químicos, como perboratos o percarbonatos.
- 20.
- 25.

380684



- Los nuevos v-triazoles se incorporan en los detergentes y en los baños de lavado convenientemente en forma de sus soluciones en disolventes orgánicos neutros, miscibles con agua y/o fácilmente volatilizables, como alcoholes inferiores, alcoxi-alcoholes inferiores o cetonas alifáticas inferiores. Sin embargo también pueden utilizarse en forma sólida finamente dividida de por sí o en mezcla con dispersantes. Puede mezclarse, amasarse o molerse por ejemplo con las sustancias activas al lavado y mezclarse luego con materias auxiliares y de relleno usuales. Los aclaradores se agitan para formar una pasta por ejemplo con las sustancias activas al lavado, las materias auxiliares y de relleno usuales y agua y ésta se pulveriza luego en secador por pulverización. Los nuevos derivados de v-triazol pueden mezclarse asimismo a detergentes acabados, por ejemplo mediante pulverizado de una solución en un disolvente orgánico fácilmente volatizable y/o acuosoluble sobre el detergente seco mantenido en movimiento.

- El contenido del detergente en aclarador óptico asciende ventajosamente a 0,001 - 0,5% calculado sobre el contenido de materia sólida del detergente. Tales detergentes conteniendo aclarador óptico tienen frente a los detergentes exentos de aclarador óptico una apariencia en blancura a la luz diurna fuertemente mejorada.

- Los baños de lavado, que contienen aclarador óptico



380684

- preparado según la invención, se prestan para el lavado de las fibras textiles tratadas con ellos, por ejemplo fibras sintéticas de poliamida, poliéster, poliolefina y ésteres de celulosa con un aspecto brillante a la luz diurna. Por
5. ello pueden utilizarse en especial para el lavado de estas fibras sintéticas o de los textiles o bien componentes de textiles y de ropa blanca que constan de tales fibras. Para la utilización en el lavado casero pueden contener todavía otros agentes de aclarado óptico afines para otras fibras,
10. por ejemplo para celulosa.

En los ejemplos siguientes, las temperaturas se indican en grados Celsius.

EJEMPLO 1

1.1. 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol

15. En una suspensión de 50,0 gramos de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol en una mezcla de 1500 cc de dioxano y 200 cc de agua se hace pasar a temperatura de reflujo durante 5 horas ácido clorhídrico gaseoso. Después de este tiempo ya no se aprecia en el cromatograma de capa delgada (agente de experimentación: tolueno/metanol 8:2) ningún producto de partida, y el triazol clorado formado está totalmente en solución. Esta solución se concentra hasta sequedad en el evaporador rotativo, y el residuo sólido recristaliza tras
20. lavado con agua y metanol en tolueno bajo utilización
- 25.



de carbón activo. Así se obtienen en buen rendimiento 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol como cristales amarillo claros, de punto de fusión 195-196°, que se disuelven fácilmente en clorobenceno con fluorescencia violeta azulada intensa.

5.

Cuando en lugar de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol se hace reaccionar los óxidos de triazol siguientes según la forma de trabajo antes descrito se obtiene los v-triazoles siguientes:

10.

A partir de 1-óxido de 2-[3-(4-metilfenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol:

1.2.

2-[3-(4-metilfenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol, punto de fusión 241-242°.

15.

A partir de 1-óxido de 2-[3-(3-clorofenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol:

1.3.

2-[3-(3-clorofenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol.

20.

A partir de 1-óxido de 2-[3-(3-metoxifenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol:

1.4.

2-[3-(3-metoxifenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol.

25.

A partir de 1-óxido de 2-[3-(2-clorofenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol:

1.5.

2-[3-(2-clorofenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol, punto de fusión 219-220°.



380684

A partir de l-óxido de 2-[3-(4-clorofenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol:

1.6. 2-[3-(4-clorofenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol, punto de fusión 252°.

5. El aclarador obtenido según este ejemplo confiere a los tejidos de poliéster, poliamida y polipropileno según el procedimiento de extracción o de fulardeo, una apariencia blanca brillante; asimismo cuando se adicionan a los componentes de partida monómeros para la preparación de poliésteres o
10. de un baño de hilatura de poliéster, se obtiene tras la hilatura fibras blancas brillantes. Se pueden adicionar con buen éxito asimismo a baños de lavado para textiles, en especial de fibras de poliéster y de poliamida y a baños aprestantes para mezclas de fibras.
15. Los óxidos de triazolfenilcumarinílicos utilizados en este ejemplo y en los ejemplos 2, 3, 6 y 7 se pueden preparar según los métodos conocidos, por ejemplo según el procedimiento descrito en la patente belga nº 710.868.

EJEMPLO 2

20. 2.1 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-metil-5-cloro-v-triazol

20,0 gramos de l-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-metil-v-triazol se suspenden en una mezcla de 300 cc de dioxano y 50 cc de agua. En esta suspensión se hace pasar a temperatura de reflujo durante 4 horas ácido clor-



380684

- hídrico, con lo que se inicia la precipitación después de aproximadamente 2 horas, de un precipitado cristalino. Tras finalizar la reacción (la reacción se sigue mediante cromatografía en capa delgada. Agente de experimentación: tolueno/metanol 8:2) se enfría la mezcla reaccional, se succiona el precipitado cristalino voluminoso, se lava con agua y metanol y recrystaliza en clorobenceno bajo utilización de carbón activo. Así se obtiene en buen rendimiento
5. 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-metil-5-cloro-v-triazol en forma de cristales amarillo claros, que se disuelven en clorobenceno con fluorescencia violeta azulada intensa. Punto de fusión 249-250°.

- Si en lugar de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-metil-v-triazol se lleva a reacción 1-óxido de
15. 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-n-butil-v-triazol, como se ha descrito anteriormente, con ácido clorhídrico, se obtiene:

2.2 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-n-butil-5-cloro-v-triazol.

20. A partir de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-etil-v-triazol se obtiene:

2.3 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-etil-5-cloro-v-triazol.

A partir de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-bencil-v-triazol se obtiene:

25. 2.4 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-bencil-5-cloro-v-triazol.

Asimismo estos aclaradores se utilizan sobre todo en el matizado blanco del material textil de poliésteres y nilón según el procedimiento de extracción o de fulardeo. Además pueden edicionarse a masas de hi-

380684



latura de poliéster y asimismo utilizarse en la preparación de poliésteres.

EJEMPLO 3

3.1. 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-metil-fenil)-5-cloro-v-triazol

5. 7,5 gramos de óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-metil-fenil)-triazol se hierven a reflujo en 300 cc de dioxano y 50 cc de agua. Durante 6 horas se hace pasar a temperatura de reflujo ácido clorhídrico gaseoso. La solución pardo oscura obtenida se enfría luego y se evapora hasta sequedad en el evaporador rotativo. El residuo cristalino se  
10. lava con agua caliente y metanol y recristaliza en tolueno con carbon activo. Así se obtiene en buen rendimiento 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-metil-fenil)-5-cloro-v-triazol en forma de cristales amarillo claros de punto de fusión 216-217°.

15. Si en lugar de l-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-metil-fenil)-triazol se hace reaccionar en la forma análoga a la arriba descrita los óxidos de triazol siguientes, se obtienen los v-triazoles siguientes:

20. A partir de l-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-cloro-fenil)-v-triazol:

3.2 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-cloro-fenil)-5-cloro-v-triazol, punto de fusión 229-230°.

A partir de l-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-metoxi-fenil)-v-triazol:

380684



- 3.3 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-metoxi-fenil)-5-cloro-v-triazol, punto de fusión 197-198º.  
A partir de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(2-naftil)-4-triazol:
5. 3.4 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(2-naftil)-5-cloro-v-triazol, punto de fusión 236-237º.  
A partir de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-fenil-fenil)-v-triazol:
10. 3.5 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-fenil-fenil)-5-cloro-v-triazol, punto de fusión 205º.  
A partir de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(3,4-dimetil-fenil)-v-triazol:
- 3.6 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(3,4-dimetil-fenil)-5-cloro-v-triazol.  
A partir de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(tienil-(2))-v-triazol:
15. 3.7 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4[tienil-(2)]-5-cloro-v-triazol.

20. Estos compuestos se utilizan para el aclarado óptico de fibras textiles diferentes, en especial las de poliésteres, poliamidas o polipropileno. Puede incorporarse a material textil según el procedimiento de extracción o el procedimiento de fulardeo. Además pueden estar contenidos en un detergente para fibras textiles. Asimismo

380684



puede adicionarse a una masa de hilatura de poliéster o poli-propileno para constituir fibras fuertemente aclaradas.

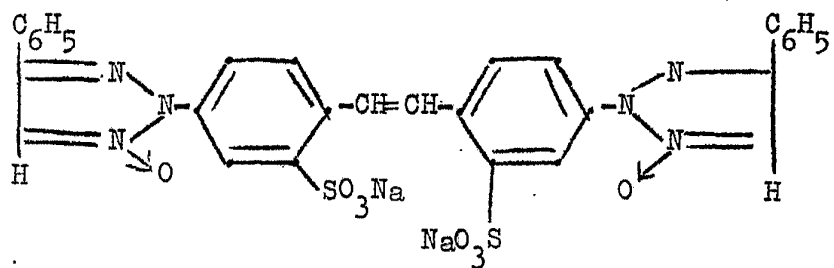
EJEMPLO 4

28,2 gramos de ácido bis-(oximinoacetofenon)-estil-

5. benhidrazondisulfónico se disuelven en caliente en 250 cc de piridina y 50 cc de agua. En esta solución se introduce a gotas a temperatura ambiente en el término de 30 minutos una solución de 40,0 gramos de sulfato de cobre en 250 cc de agua. Luego se agita durante 4 horas a temperatura de
10. reflujo, la mezcla reaccional se lleva a un valor de pH de 8-10 con 40 cc de lejía de sosa concentrada y la piridina se expulsa con vapor de agua. El residuo se enfría, se filtra y recristaliza en alcohol acuoso. Así se obtiene el óxido de triazol de la fórmula:

15.

20.





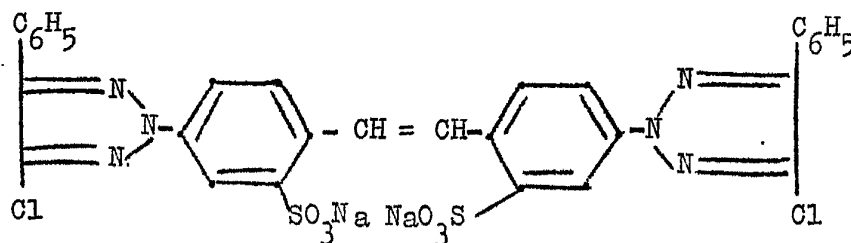
380684

como polvo amarillo.

24,0 gramos de este óxido de triazol se llevan a temperatura de reflujo en 1500 cc de dioxano y 200 cc de agua. Bajo agitación se hace pasar en la suspensión caliente hirviente durante 6 horas, ácido clorhídrico gaseoso. Luego, la mezcla reaccional se concentra en vacío a 1/3 del volumen. El residuo se filtra, se disuelve en agua y la solución acuosa se lleva a un valor de pH de 8-10 con lejía de sosa concentrada. La sal sódica del ácido 4,4'-bis[4-fenil-5-cloro-triazolil-(2)]-estilben-2,2'-disulfónico precipitada se purifica mediante disolución y precipitación en etanol acuoso al 50%. Así se obtiene en buen rendimiento el clorotriazol de la fórmula

15.

20:



como polvo amarillo claro.

25.



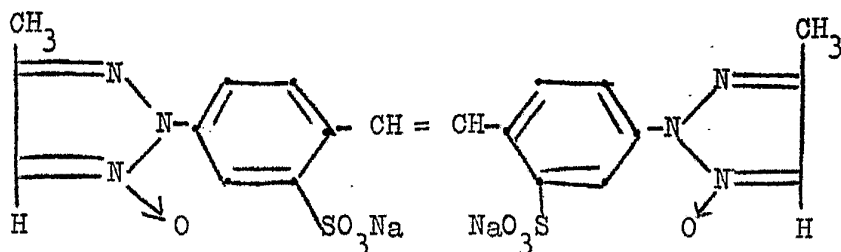
380684

El compuesto puede aclarar fuertemente por ejemplo algodón o fibras de poliamida, para lo cual puede disponerse sobre las fibras según el procedimiento de extracción, por ejemplo en un baño de lavado o un baño de blanqueo.

5. EJEMPLO 5

30,0 gramos de ácido bis-(oximinoacetón)-estilben-  
hidrazon-disulfónico se disuelven en caliente en 200 cc de  
piridina y 50 cc de agua. En esta solución se adiciona a go-  
tas a temperatura de ebullición y en el término de 30 minutos  
10. una solución de 45,0 gramos de sulfato de cobre en 250 cc  
de agua. Luego se agita a temperatura de reflujo durante 4  
horas. La mezcla reaccional se lleva a un valor de pH de 8-10  
con lejía de sosa concentrada, después de lo cual la piridina  
se expulsa con vapor de agua. El residuo se filtra y recrís-  
15. taliza en alcohol acuoso. Así se obtiene el óxido de triazol  
de la fórmula

20.



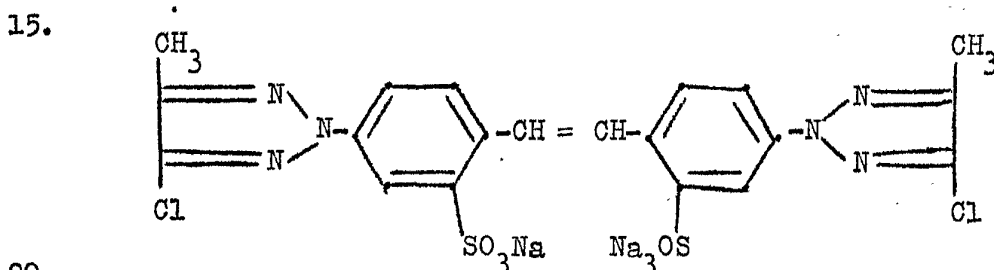
25.

como polvo amarillo.



# 380684

16,0 gramos de óxido de triazol arriba obtenido se adicionan a temperatura de reflujo en 1200 cc de dioxano y 150 cc de agua. Durante 6 horas se hace pasar a temperatura de reflujo en esta mezcla reaccional ácido clorhídrico gaseoso. La mezcla reaccional se concentra luego hasta sequedad. El residuo se disuelve en agua, se filtra y en lo filtrado precipita con solución concentrada de cloruro sódico, la sal sódica del ácido 4,4'-bis-[4-metil-5-cloro-*v*-triazolil-(2)]-estilben-2,2'-disulfónico, que purifica mediante disolución y precipitación en etanol acuoso al 50%. Así se obtiene en buen rendimiento el clorotriazol de la fórmula:



como polvo amarillo claro.

El compuesto incorporado en un baño, por ejemplo un baño de lavado, confiere una apariencia blanca pura a material textil de algodón o poliamida, como nilón.

25.



380684

EJEMPLO 6

2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-bromo-v-triazol

5. En una suspensión de 25,0 gramos de l-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol en una mezcla de 1000 cc de dioxano y 100 cc de agua se introduce a gotas a temperatura de reflujo 300 cc de ácido bromhídrico al 50%. Tras enfriado se forma un precipitado del cual mediante recristalización en clorobenceno y mediante cromatografía en columna se aísla el 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-bromo-v-triazol.
- 10.

El compuesto puede aclarar materiales textiles diferentes, como fibras de poliéster, poliamida o pclipropileno, según procedimientos de aplicación usuales.

EJEMPLO 7

15. 2-(2-metoxi-5-clorofenil)-4-fenil-5-cloro-v-triazol

- 30,2 gramos de l-óxido de 2-(2-metoxi-5-clorofenil)-4-fenil-v-triazol se disuelven en una mezcla de 100 cc de dioxano y 20 cc de agua. Se hace pasar a temperatura de reflujo durante 6 horas ácido clorhídrico por esta solución.
20. La mezcla reaccional se concentra luego hasta sequedad y el residuo recristaliza en alcohol. El 2-(2-metoxi-5-clorofenil)-4-fenil-5-cloro-v-triazol así obtenido funde a 81°.



380684

EJEMPLO 8

5. A 100 cc de agua se adiciona 0,2 gramos de triclorobenceno como carrier, y se trata con una solución de 0,003 gramos del derivado de triazol descrito en el Ejemplo 1.1 en 3 cc de éter monometílico de etilenglicol. El baño así obtenido se calienta a 60° y en éste se adicionan 3 gramos de un tejido de poliéster. La temperatura se eleva en el término de 10-15 minutos a 95-98° y se deja a esta temperatura durante 1 hora. El tejido se enjuaga luego y se seca. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.

10.

Si se procede a como se ha indicado en el ejemplo anterior, pero se utiliza en lugar del aclarador ya citado, los v-triazoles descritos en los ejemplos 2.1, 3.2, 3.1, 3.3, 3.4 y 3.5, se obtienen resultados similares.

15. En este y en los ejemplos siguientes 9, 10 y 25, "triclorobenceno como Carrier", significa una mezcla de 75 partes en peso de 1,2,4-triclorobenceno y 27 partes en peso de una mezcla apropiada como emulgente para la preparación de emulsiones acuosas.

EJEMPLO 9

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 una solución de origen del aclarador preparado en el Ejemplo 2.1. La solución de origen se prepara



380684

- al disolver un gramo del aclarador citado en 1.000 cc de éter monometílico de etilenglicol. Adicionalmente se adiciona como Carrier a esta solución, 0,2 gramos de triclorobenceno. Este baño se calienta a 60º, luego se adiciona 3 gramos
5. de un tejido de poliéster, la temperatura se eleva en el término de 10-15 minutos a 85º y el baño se deja durante 30 minutos a esta temperatura. A continuación se eleva la temperatura a 98-100º y a esta temperatura se trata el tejido de poliéster durante otros 30 minutos. Luego el tejido se en-
10. juaga y se seca. El tejido así tratado muestra un aspecto brillante, blanco.

- Si se procede a como se ha indicado en este ejemplo, pero se utiliza en lugar del aclarador citado, los triazoles clorados según los ejemplos 1.1, 3.1, 3.5, se
15. obtiene asimismo un tejido ostensiblemente aclarado.

EJEMPLO 10

- A 285 cc de agua se adiciona como Carrier 0,3 gramos de éter alquilpoliglicólico y 0,15 gramos de triclorobenceno. Del aclarador óptico según el Ejemplo 3.1 se
20. prepara una solución al disolver 1 gramo en 1000 cc de éter monoetílico de etilenglicol.

- De esta solución de origen se adiciona 15 cc a la solución arriba descrita. El baño se calienta a 20-30º, luego se adiciona en la solución 15 gramos de tejido de poliéster. La temperatura se eleva en el término de 30 minutos a 130º
25. y se deja a esta temperatura durante 30 minutos. Luego se



380684

enfria en el término de 15-20 minutos a 60°. El tejido se enjuaga y seca y a continuación se termofija con aire caliente a 200° durante 30 segundos. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco brillante.

5. Se obtiene resultados similares cuando se procede en la misma forma arriba descrita, pero sin embargo utilizando los aclaradores relacionados en los Ejemplos 2.1, 1.1, 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5.

EJEMPLO 11

10. A 100 cc de agua se adicionan 0,2 gramos de sulfosuccinato di-n-octilsódico. Del aclarador óptico según el Ejemplo 1.1 se prepara una molienda arenosa al 10%. De esta molienda arenosa se adiciona 3 gramos a la solución acuosa arriba descrita. Con esta solución (20°) se fulardea un
15. tejido de poliéster (efecto de exprimido 50-60%, presión de los rodillos 30 kg/cm<sup>2</sup>, velocidad 3 m/minuto). El tejido se seca a unos 60°. El tejido seco se fija a 200° durante 30 segundos. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco, brillante.
20. Con los aclaradores según los ejemplos 2.1, 3.2, 3.1, 3.3, 3.4 y 3.5 se obtiene resultados similares.

EJEMPLO 12

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



380684

- |    |                            |      |   |
|----|----------------------------|------|---|
|    | Sulfonato dodecilbencénico | 16   | % |
|    | Sulfonato de alcohol graso | 4    | % |
|    | Tripolifosfato sódico      | 35   | % |
|    | Fosfato tetrasódico        | 7    | % |
| 5. | Silicato magnésico         | 2    | % |
|    | Disilicato sódico          | 7    | % |
|    | Carboximetilcelulosa       | 1    | % |
|    | Sulfato sódico             | 25,5 | % |
|    | Agua                       | 2,5  | % |
10. 1,0 gramos del aclarador óptico obtenible según el Ejemplo 1:1 se disuelve en 1000 cc de éter monoetílico de etilenglicol. De esta solución de origen se adiciona 0,8 cc a la solución acuosa arriba descrita. El baño de lavado así obtenido se calienta a 55-60° y se trata con 3 gramos
15. de tejido de poliéster. Se lava a esta temperatura durante 20 minutos. El tejido se enjuaga y seca. Los trozos de tejido lavados muestran tras el tratamiento un aspecto blanco, brillante. Si se procede a como se ha descrito anteriormente, pero se utiliza en lugar del aclarador anterior el aclarador
20. descrito en el Ejemplo 3.5, se obtiene resultados similares.

EJEMPLO 13

25. A 100 cc de agua se adiciona 0,06 gramos de un éter alquilpoliglicólico. Del aclarador óptico según el ejemplo 2.1 se prepara una solución al disolver 1,0 gramos en 1000 cc de dimetilformamida. De esta solución de origen se adiciona 1,5 cc a la solución acuosa descrita

38068A



anteriormente. Este baño se calienta a 60°, luego se adiciona en esta solución 3 gramos de tejido de nilón de fibra cortada. Se eleva la temperatura 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. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.

Con los aclaradores según los Ejemplos 1.1, 3.1, 3.2, 3.4, 3.5, 4 y 5 se obtiene en igual forma de aplicación, resultados similares.

10. EJEMPLO 14

A 100 cc de agua se adiciona 0,12 cc de ácido fórmico al 85% y 0,06 gramos de un éter alquilpoliglicólico. Del aclarador óptico según el Ejemplo 3.1 se prepara una solución al disolver 1 gramo en 100 cc de dimetilformamida.

15. De esta solución de origen se adiciona 1,5 cc a la solución acuosa arriba descrita. Esta solución acuosa que contiene el aclarador se calienta a 60°. Luego se adiciona en este baño 3 gramos de tejido pesado de fibras cortadas de nilón. La temperatura se eleva en el término de 10 minutos a 90-92° y se deja durante 30 minutos a esta temperatura. Luego el tejido se enjuaga y seca. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.

25. Se obtienen resultados similares en igual forma de aplicación que la antes descrita con los aclaradores citados en los Ejemplos 2.1, 1.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 4 y 5.



380684

EJEMPLO 15

A 100 cc de agua se adiciona 0,4 gramos de detergente, como en el Ejemplo 12. Del aclarador óptico según el Ejemplo 1:1 se prepara una solución al disolver 1 gramo en 1.000 cc de éter monometílico de etilenglicol. De esta solución de origen se adiciona 1 cc al baño arriba descrito. Este se calienta a 60°, luego se adiciona a la solución 3 gramos de un tejido denso de poliamida. Se deja a esta temperatura durante 20 minutos. El tejido muestra tras el enjuagado y secado un aspecto blanco y brillante.

Se obtiene resultados similares en igual forma de trabajo con los aclaradores descritos en los ejemplos 3.1, 3.3, 3.7, 4 y 5.

EJEMPLO 16

A 100 cc de agua se adiciona 0,6 cc de ácido acético al 8% y 0,06 gramos de éter alquilpoliglicólico. Del aclarador óptico según el Ejemplo 1:1 se prepara una solución al disolver 1 gramo en 1.000 cc de dimetilformamida. De esta solución de origen se adiciona 6 cc a la solución acuosa arriba descrita. Este baño se calienta a 40°, luego se adiciona a la solución 3 gramos de tejido denso de polipropileno ("Meraclon"). La temperatura se eleva en el término de 10-15 minutos a 95-98° y se deja reposar durante 30 minutos a esta temperatura. El tejido se enjuaga y seca.



380684

El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.

EJEMPLO 17

5. A 100 cc de agua se adiciona 0,6 cc de ácido acético al 8% y 0,06 gramos de éter alquilpoliglicólico. Del aclarador óptico según el Ejemplo 3.7 se prepara una solución al disolver 1 gramo en 1000 cc de dimetilformamida. De esta solución de origen se adiciona 6 cc a la solución acuosa arriba descrita. Esta solución acuosa conteniendo el aclarador óptico se calienta a 60°, luego se adiciona a la solución
10. 3 gramos de tejido de sarga denso de triacetato. Se eleva la temperatura en el término de 10-15 minutos a 95-98° y se deja reposar durante 30 minutos a esta temperatura. El tejido se enjuaga y seca. El tejido así tratado muestra un aspecto
15. blanco y brillante.

EJEMPLO 18

20. A 100 cc de agua se adiciona 0,6 gramos de ácido acético al 8% y 0,06 gramos de éter alquilpoliglicólico. De este aclarador óptico según el Ejemplo 3-7 se prepara una solución al disolver 1 gramo en 1.000 cc de dimetilformamida. De esta solución de origen se adiciona 6 cc a la solución acuosa arriba descrita. Esta solución acuosa que contiene el aclarador se calienta a 40°. Luego se adiciona a la solución 3 gramos de tejido de satén denso de acetato. Se eleva
25. la temperatura en el término de 10-15 minutos a 75° y se deja



380684

reposar durante 30 minutos a esta temperatura. El tejido se enjuaga y seca. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.

EJEMPLO 19

5. A 100 cc de agua se adiciona 0,2 gramos de sulfato sódico y 0,06 gramos de éter alquillpoliglicólico. Del aclarador óptico según el Ejemplo 4 se disuelve 1 gramo en 1000 cc de agua. De esta solución de origen se adiciona 2 cc a la solución arriba descrita. Esta solución acuosa que contiene el aclarador se calienta a 40-45°, luego se adiciona a la solución 3 gramos de tejido denso de algodón. Se deja reposar durante 30 minutos a esta temperatura. Luego, el tejido se enjuaga y seca.

El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.

15. Con el aclarador según el Ejemplo 5 se obtiene resultados similares en igual forma de aplicación.

EJEMPLO 20

20. A 100 cc de agua se adiciona 0,4 gramos de detergente de la composición igual a la descrita en el Ejemplo 12. (El detergente puede contener en lugar de sulfato sódico asimismo 10-20% de perborato sódico u otro agente cesor de oxígeno).

25. Del aclarador óptico según el Ejemplo 5 se prepara una solución al disolver 1 gramo en 1000 cc de agua.

= 31 =

380684



- De esta solución de origen se adiciona 2 cc al baño arriba descrito. Esta solución que contiene el aclarador se calienta a 92°, luego se adiciona a la solución 3 gramos de tejido denso de algodón. Se deja reposar durante 30 minutos a esta temperatura, luego el tejido se enjuaga y seca. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco brillante.

Con el aclarador según el Ejemplo 4 se obtiene en igual forma de aplicación a la arriba descrita, resultados similares.

10. EJEMPLO 21

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 o una dosis equivalente de otro ácido orgánico o inorgánico apropiado para este objeto.

15. Del aclarador óptico descrito en el Ejemplo 4 se prepara una solución al disolver 1 gramo en 1.000 cc de agua. De esta solución de origen se adiciona 2 cc a la solución arriba descrita. Esta solución acuosa que contiene el aclarador se calienta a 40°, luego se adiciona a la solución 3 gramos de tejido denso desaprestado de algodón bruto. La temperatura se eleva en el término de 15-20 minutos a 85° y se deja reposar durante 60 minutos a esta temperatura. El tejido se enjuaga y seca.

25. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.



380684

EJEMPLO 22

A 100 cc de agua se adiciona 0,1 gramos de clorito sódico, 0,1 gramo de nitrato sódico y 0,1 gramo de ácido oxálico o una dosis equivalente de otro ácido orgánico o inorgánico apropiado para este objeto. Del aclarador óptico según el Ejemplo 4 se prepara una solución al disolver 1 gramo en 1000 cc de agua desalinizada. De esta solución de origen se adiciona 2 cc a la solución arriba descrita. Esta solución acuosa conteniendo el aclarador se calienta a 40°, luego se adiciona a la solución 3 gramos de tejido denso de poliámidá. Se eleva la temperatura en el término de 15-20 minutos a 85° y se deja reposar durante 60 minutos a esta temperatura. El tejido se enjuaga y seca. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.

15.

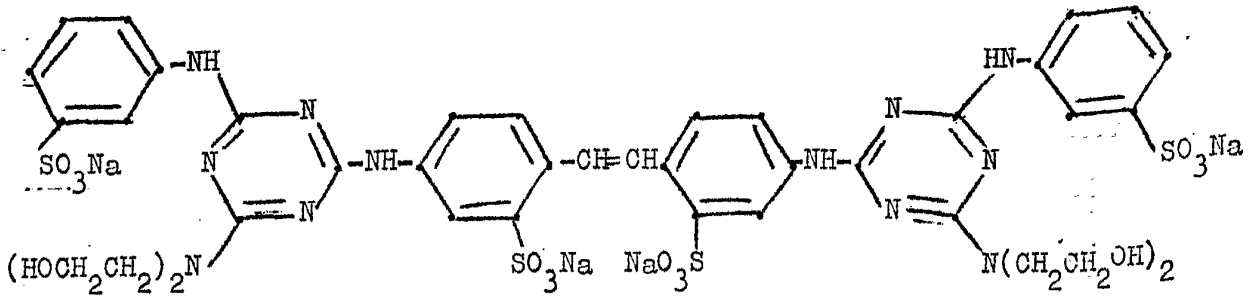
EJEMPLO 23

Se prepara una solución acuosa de la composición siguiente:

- 150 gramos/litro de una resina reactiva a base de dimetilol-  
-etilenurea  
15 gramos/litro de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$   
20 gramos/litro de una dispersión acuosa al 10% del aclarador descrito en el Ejemplo 1.1  
1 gramo/litro del aclarador de la fórmula



380684



5.

Esta solución se completa hasta 1.000 cc con agua. Con esta solución se fulardea un tejido mixto de algodón/poliéster (efecto de exprimido 50-60%), se seca a 100° y a continuación se condensa durante 5 minutos a 140°. El tejido se lava con una solución de lavado alcalina a la sosa. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.

10.

EJEMPLO 24

15.

A 100 cc de agua se adiciona 0,2 cc de éster dioc-tílico del ácido sulfosuccínico. Además se prepara una molienda arenosa al 10% del v-triazol del Ejemplo 1.1 o 2.1. De una de tales moliendas arenosas se adiciona 3 gramos a la solución acuosa arriba descrita. Con esta solución se fulardea a 20° un tejido de poliéster (presión de los rodillos 30 kg/cm<sup>2</sup>, velocidad 3 metros/minuto). El tejido todavía húmedo se vaporiza durante 30 minutos a 2 atmósferas. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.

20.



380684

Si se utiliza en lugar del tejido de poliéster, un tejido mixto de poliéster/algodón y se realiza a continuación un blanqueado de clorito sódico, se obtiene un tejido aclarado brillante.

5. EJEMPLO 25

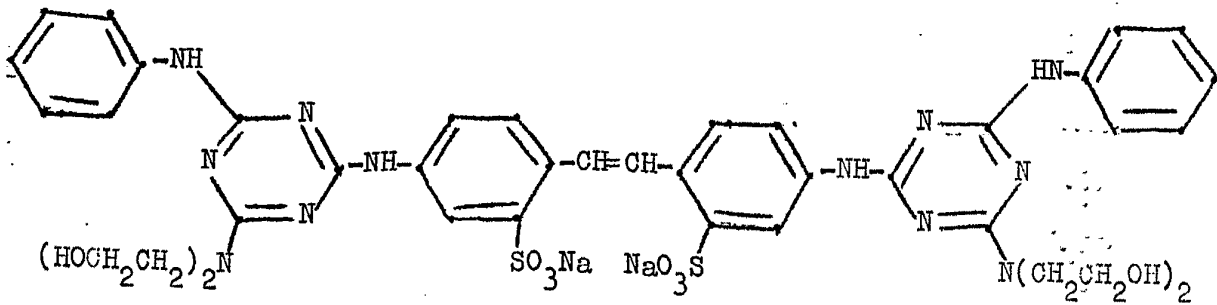
- A 285 cc de agua se adiciona 0,3 gramos de éter pentadecilglicólico de alcohol octadecílico así como 0,15 cc de triclorobenceno como soporte y se trata con una solución de 0,015 gramos del v-triazol descrito en el Ejemplo 1.1 en 15 cc de éter dimetilico de etilenglicol. Este baño acuoso que contiene el aclarador se calienta a 20-30° y se le adiciona 15 gramos de un tejido de poliéster. La temperatura se eleva en el término de 30 minutos a 130° y se deja reposar el baño durante 1 hora a esta temperatura. Luego se enfría en el término de 15-20 minutos a 60°. El tejido se enjuaga y seca. El tejido así preparado muestra un aspecto blanco y brillante.

EJEMPLO 26

20. 20 gramos de un detergente de la composición descrita en el Ejemplo 12, se mezcla en seco con 20 mg del v-triazol descrito en el Ejemplo 3.1 y 15 mg del aclarador de la fórmula



380684



10.

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

15.

continuación. Puede utilizarse en una dosis aditiva de 1-5 gramos/litro para aclarar un tejido mixto de algodón/poliéster.

EJEMPLO 27

20.

Se homogenizan en la amasadora a 200<sup>o</sup> 100 partes de polipropileno con 0,5 partes de dióxido de titanio y 0,05 partes de aclarador óptico según el Ejemplo 3.1. La masa fundida se hila bajo gas inerte de 2-3 atmósferas y a una temperatura de 280-300<sup>o</sup> según métodos conocidos por toberas de hilatura. Las fibras de polipropileno así obtenidas se

25.

caracterizan por un grado de blancura elevado.



# 380684

## EJEMPLO 28

10. 1000 partes de granulado de poliéster de etilenglicol del ácido politeroftálico se mezclan íntimamente con 0,25 partes del aclarador óptico, como se ha descrito en el Ejemplo 2.1, y luego se hila en forma conocida por una tobera de hilatura para formar hilos bajo nitrógeno en una extrusora a una temperatura de 265-285°. Las fibras de poliéster así preparadas muestran un aspecto claramente más blanco que las fibras de poliéster correspondientes, que se preparan sin adición de este aclarador.

Con buen éxito puede utilizarse asimismo los aclaradores descritos en los Ejemplos 1.1, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, y 3.5.

## EJEMPLO 29

15. En un autoclave de acero inoxidable, que está provisto de un agitador, un tubo de entrada de gas, un dispositivo de vacío, un refrigerador ascendente y una camisa de calefacción, se calienta a una temperatura exterior de 200°, 388 gramos de éster dimetílico del ácido bencen-1,4-dicarboxílico, 300 gramos de 1,2-etandiol y 0,4 gramos de óxido de antimonio bajo insuflado de nitrógeno puro y se mantiene durante 3 horas a esta temperatura. Luego se destila lentamente el metanol. A continuación se introduce cuidadosamente en el autoclave 0,4 gramos del aclarador óptico según el Ejemplo 2.1, disuelto en 40 gramos de 1,2-etandiol
- 20.
- 25.

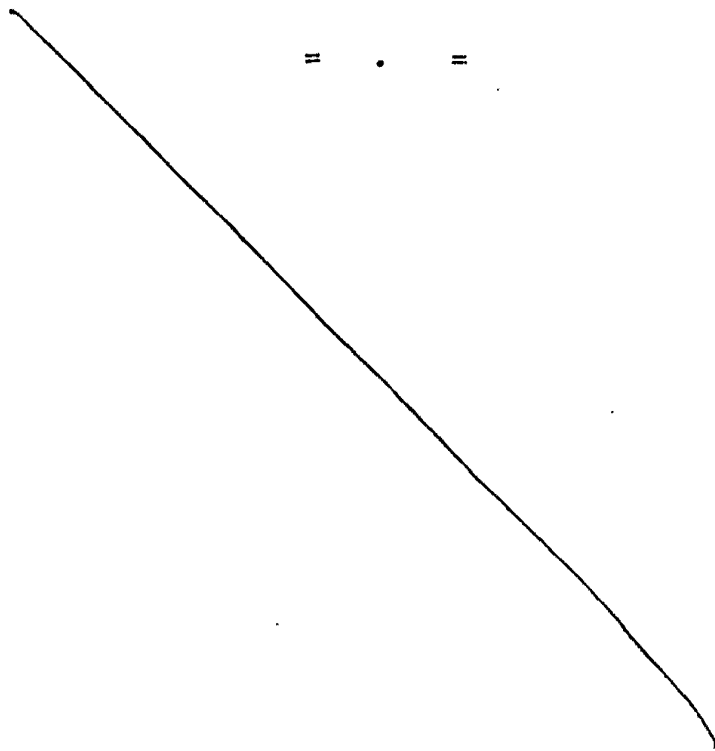


# 380684

- bajo exclusión del aire, después de lo cual se deja descender la temperatura a 190°. Tras finalizar la adición se eleva la temperatura en el término de 1 hora a 285° de temperatura exterior, con lo que se destila 1,2-etandiol. Luego
5. se crea el vacío en el autoclave, la presión se reduce lentamente a 0,2 Torr 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 líquido se extrusiona luego con nitrógeno por la tobera del
  10. fondo. Del polímero así preparado pueden prepararse monofilamentos, que muestran un aspecto blanco y brillante.

Con buen resultado pueden utilizarse asimismo los aclaradores descritos en los Ejemplos 1.1, 3.1, 3.3, 3.4 y 3.5

= . =

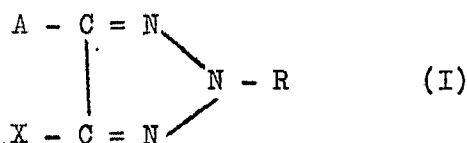




NOTA **380684**

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 9053/69 del 13.6.69.

5. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos de v-triazol conteniendo halógeno, de la fórmula



10.

en la que

R significa un radical orgánico, que está enlazado mediante un átomo de carbono al nitrógeno del anillo de v-triazol,

15. A significa un grupo alquílico, alquenílico, aralquílico, aralquenílico o arílico o un radical heterocíclico de carácter aromático y

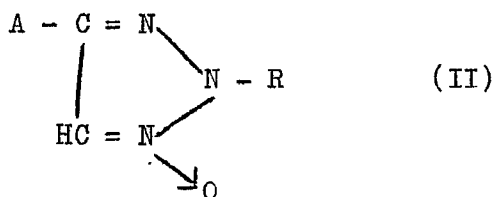
X significa cloro o bromo,

caracterizado porque se hace reaccionar óxido de vi-triazol

20. de la fórmula II,



380684



5. con ácido clorhídrico o bromhídrico.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula II, en la que R es un radical carbocíclico o heterocíclico, con ácido clorhídrico o bromhídrico.

10. 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula II, en la que R es un radical fluorescente resistente a los ácidos, con ácido clorhídrico.

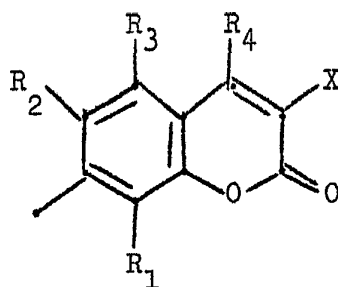
15. 4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque para la reacción se utiliza ácido clorhídrico gaseoso.

20. 5. Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque el óxido de v-triazol se dispersa en una mezcla de un disolvente orgánico acuosoluble con agua y en esta mezcla se hace pasar a temperatura de reflujo gas de ácido clorhídrico.



6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3-5, caracterizado porque un óxido de v-triazol de la fórmula II, en la que R significa un radical cumarínico de la fórmula III

5.



(III)

10. en la cual

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

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> significa hidrógeno o un grupo alquí-

15. lico inferior,

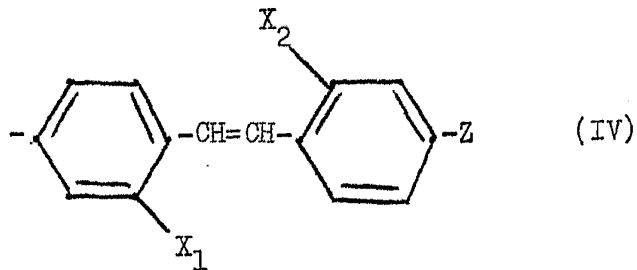
se hace reaccionar con ácido clorhídrico.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3-5, caracterizado porque un óxido de v-triazol de la fórmula II, en la que R significa un radical estilbílico de la fórmula IV

20.



# 380684



10.

$X_1$  y  $X_2$  significan hidrógeno, el radical de ácido sulfónico, de ácido carboxílico o de amida/sulfónica, un radical de sulfoéster, carboxamida, carboxiéster, alquilsulfónico o arilsulfónico y el grupo ciano y Z significa hidrógeno, halógeno, el grupo ciano, un grupo amino acilado o un grupo v-triazolilico, pirazolílico o triazinílico eventualmente substituido,

15.

se hace reaccionar con ácido clorhídrico.

8. Procedimiento para la preparación de compuestos de v-triazol conteniendo halógeno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 41 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 12 de Junio de 1970

**JAIME ISERN**

p.a.

P. P.  
  
 JIMENA RODRIGUEZ HERRERO