

380685

Case 3-3079

SEC.	
CLASE	C.07
SUBCLAS.	D
	D.06
	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 COMPUESTOS DE  
V-TRIAZOL CONTENIENDO CLORO" a favor de la firma suiza  
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 cloro.

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 métodos de síntesis conocidos tales compuestos son difícil-

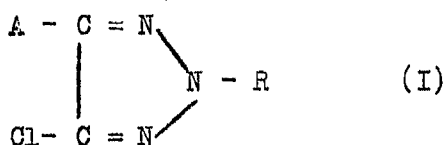




materiales de partida son substituidos correspondientemente, muestran ya productos finales valiosos. En especial, los productos muestran en presencia de un grupo fluorescente, una acción aclaradora óptica buena. El átomo de cloro

5. en el anillo de  $\nu$ -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  $\nu$ -triazoles deseados conteniendo cloro de la fórmula I,



15. en la que

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  $\nu$ -triazol, y

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

al hacer reaccionar primeramente un óxido de  $\nu$ -triazol de la fórmula II



380685



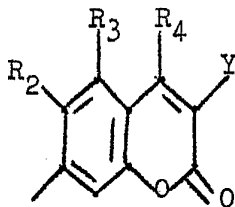
ción por ejemplo ferricianuro potásico. El procedimiento en general utilizable y por ello ventajoso consiste en la oxidación con sulfato de cobre-(II) en piridina-agua. Para ello no se usan dosis estequiométricas en cobre ya que el cobre monovalente que se origina en la reacción puede transformarse durante la reacción por insuflado de aire u oxígeno constantemente de nuevo en la etapa bivalente.

5. Los compuestos de la fórmula IIa pueden prepararse mediante reacción de compuestos de la fórmula A-CO-CH=NOH con R-NH-NH<sub>2</sub>.

10. 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 estilbólicos substituidos.

15. Los aclaradores de la fórmula I, en donde R un grupo cumarinílico de la fórmula III

20.



(III)

380685



en la que

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

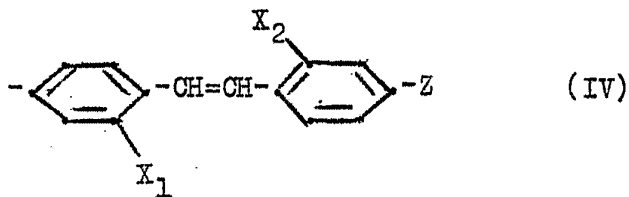
5.  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  significan hidrógeno o un grupo alquílico inferior,

se obtiene mediante reacción de óxido de v-triazol de la fórmula II substituido correspondiente con  $SO_2Cl_2$  y a continuación reducción con hidrógeno nascente. Los grupos

10. alquílicos inferiores son aquellos grupos alquílicos, que muestran 1-6, en especial 1-4 átomos de carbono.

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

15.



en la que

$X_1$  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

20.

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

114473

380685



Z significa hidrógeno, halógeno, el grupo ciano, un grupo amino acilado o un grupo de v-triazolilo, pirazolilo o triazinilo eventualmente substituido.

5. 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 ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes, como éster glicólico de ácido politeraftálico, poliamidas sintéticas, como nilón-6 y nilón-66, pero también ésteres de celulosa, como acetato de celulosa.
- 10.
- 15.

- 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 de 0,001 a 1% calculado sobre el material a aclarar, eventualmente junto con otras sustancias, como plastificantes, estabilizadores o pigmentos. El aclarador puede incorporarse por ejemplo disuelto en plastificantes, como ftalato dioctílico o junto con estabilizadores, como dilaurato di-
- 20.
- 25.

380685



- butílico de estaño o tripolifosfato pentaocílico 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
5. los monómeros antes de la polimerización, en la 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
10. 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
15. se utilizan para el tratamiento textil.

- El material orgánico de alto peso molecular, incoloro, 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
20. 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
25. materias auxiliares, como dispersantes, por ejemplo productos de condensación de alcoholes grasos que muestran de 10 a 18 átomos de carbono o alquilfenoles con de 15 a 25 moles

380685



- de óxido de etileno, o productos de condensación alquilmono-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, 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 estilbano afines a la celulosa.
- 5.
- 10.

- 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 se impregna el género con una dispersión de aclarador de por 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 termofija eventualmente el tejido. El material fibroso tratado de tal forma por último se enjuaga y seca.
- 15.
- 20.

- 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
- 25.

380685



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.

5. 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
10. alcalinos, sales alcalinas de las carboximetilcelulosa, estabilizadores de espuma, como alcanolamidas, ácidos grasos superiores, o complexonas, como sales solubles del ácido etilendiamintetraacético, así como blanqueantes químicos, como perboratos o percarbonatos.
15. 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, alcoxialcoholes inferiores o cetonas alifáticas inferiores. Sin embargo también pueden utilizarse
20. 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
25. aclaradores se agitan para formar una pasta por ejemplo con



380685

- las substancias 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 volatilizable y/o acuosoluble sobre el detergente seco mantenido en movimiento.
- 5.
- 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.
- 10.
- Los baños de lavado, que contienen aclarador óptico 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 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, por ejemplo para celulosa.
- 15.
- 20.
- 25.
- En los ejemplos siguientes, las temperaturas se indican en grados Celsius.

380685



EJEMPLO 1

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

5. 38,2 gramos de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol se calientan a 80° en 500 cc de tetradroetano seco. A esta temperatura se adiciona a gotas en el término de 1 hora 15,0 gramos de cloruro sulfurilico y esta mezcla reaccional se agita durante otras 12 horas a 80-90°. La solución pardo oscura obtenida se filtra y lo filtrado se trata con 600 cc de ligroina. En frío se separa un precipitado cristalino. El 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol así obtenido funde, tras re-  
10. cristalización en clorobenceno bajo utilización de carbón activo a 258°.

15. 20,8 gramos del 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol así obtenido se hierve a reflujo durante 6 horas con 10,0 gramos de polvo de zinc en 200 cc de ácido acético glacial. La mezcla reaccional se filtra caliente. En lo filtrado precipita en frío cristales amarillo claros de punto de fusión 195°, que se disuelven fá-  
20. cilmente en clorobenceno con fluorescencia violeta azulada intensa.

25. 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 arriba descrita, se obtiene los v-triazoles siguientes:

380685



- A partir de 1-óxido de 2-[3-(4-metilfenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol,
- 1.2. el 2-[3-(4-metilfenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol, punto de fusión 241-242°
5. A partir de 1-óxido de 2-[3-(3-clorofenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol
- 1.3. el 2-[3-(3-clorofenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol.
- A partir de 1-óxido de 2-[3-(3-metoxifenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol
10. 1.4. el 2-[3-(3-metoxifenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol.
- A partir de 1-óxido de 2-[3-(2-clorofenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol
15. 1.5. el 2-[3-(2-clorofenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol, punto de fusión 219-220°.
- A partir de 1-óxido de 2-[3-(4-clorofenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-v-triazol
- 1.6. el 2-[3-(4-clorofenil)-cumarinil-(7)]-4-fenil-5-cloro-v-triazol, punto de fusión 252°.
- 20.

Los aclaradores obtenidos según este Ejemplo confieren a los tejidos de poliéster, poliamida y polipropileno según el procedimiento de extracción o de fulardeo un aspecto blanco y brillante; asimismo cuando se adiciona a los componentes de partida monómeros para la preparación de poliésteres o a un baño de hilatura de poliéster, se obtiene

25.



380685

tras la hilatura fibras blancas y brillantes. Con buen resultado pueden asimismo adicionarse a baños de detergentes para textiles, en especial fibras de poliéster y de poliámi- da y baños aprestantes para mezclas fibrosas.

5. Los óxidos de fenilcumariniltriazol utilizados en este Ejemplo y en los Ejemplos 2, 3 y 6 se pueden preparar según métodos conocidos; por ejemplo según el procedimiento descrito en la patente belga nº 710.868.

EJEMPLO 2

10. 2.1. 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-metil-5-cloro-v-triazol

32,0 gramos de l-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-metil-v-triazol se calientan a 80° en 500 cc de tetracloroetano seco. A esta temperatura se adiciona a gotas en el término de 1 hora 16,2 gramos de cloruro sulfúrico. Luego, la mezcla reaccional se agita a 80-90° durante 10 horas. La solución obtenida se filtra caliente, y en lo filtrado precipita mediante adición de ligroina, el l-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-metil-5-cloro-v-triazol.

20. 25,0 gramos del óxido de clorotriazol arriba obtenido se hierven a reflujo durante 5 horas con 5,0 gramos de polvo de zinc en 500 cc de ácido acético glacial. La mezcla reaccional se filtra caliente, y en lo filtrado se separa por cristalización al enfriar el 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-metil-5-cloro-v-triazol en forma de cristales amarillo claros, que se disuelven en clorobenceno con fluo-
- 25.

380685



rescencia violeta azulada; punto de fusión 249-250<sup>o</sup>.

5. Si se hace reaccionar en lugar de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-metil-v-triazol, el 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-n-butil-v-triazol, como se ha descrito anteriormente con SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y a continuación se reduce, se obtiene:

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

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

10. 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:

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

15. Asimismo estos aclaradores se utilizan sobre todo en el tono de blancura de material textil de poliésteres y nilón según el procedimiento de extracción o de fulardeo. Además pueden adicionarse a masas de hilatura de poliéster y asimismo utilizarse en la preparación de poliésteres.

### EJEMPLO 3

20. 3.1. 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-metil-fenil)-5-cloro-v-triazol

39,6 gramos de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-metil-fenil)-v-triazol se calientan a 80<sup>o</sup> en 400 cc

380685



- de tetracloroetano seco. A esta temperatura se adiciona en el término de 1 hora 16,2 gramos de cloruro sulfurílico. Luego se agita durante 12 horas a 80-90°. La solución obtenida teñida de color parduzco se filtra caliente. En
5. lo filtrado precipita mediante adición de ligroina el 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-metil-fenil)-5-cloro-v-triazol en forma cristalina.

- 20,2 gramos de este compuesto se hierven a reflujo durante 5 horas con 5,0 gramos de polvo de zinc en 400
10. cc de ácido acético glacial. La mezcla reaccional se filtra luego en caliente. Al enfriar se separa por cristalización el 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(metil-fenil)-5-cloro-v-triazol. Este funde a 216° tras una recristalización en tolueno.

15. Si en lugar de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-metil-fenil)-v-triazol se hace reaccionar los óxidos de triazol siguientes en forma análoga a la arriba descrita, se obtiene los siguientes v-triazoles:

- A partir de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-cloro-fenil)-v-triazol,
- 20.

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

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

380685



3.3. el 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-metoxi-fenil)-5-cloro-v-triazol, punto de fusión 197-198°.

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

5. 3.4. el 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(2-niftil)-5-cloro-v-triazol, punto de fusión 236-237°.

A partir de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-fenil-fenil)-5-cloro-v-triazol,

10. 3.5. el 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(4-fenil-fenil)-5-cloro-v-triazol, punto de fusión 205°.

A partir de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(3,4-dimetil-fenil)-5-cloro-v-triazol,

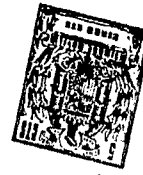
3.6. el 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(3,4-dimetil-fenil)-5-cloro-v-triazol.

15. A partir de 1-óxido de 2-[3-fenil-cumarinil-(7)]-4-(tienil-(2))-v-triazol,

3.7. el 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 sobre el material textil según el procedimiento de extracción o el procedimiento de fulardeo. Además pueden estar contenidos en un detergente para fibras textiles. Asimismo

380685



la adición a una masa de hilatura de poliéster o polipropileno conduce a fibras fuertemente aclaradas.

EJEMPLO 4

5. 4.1. éster fenílico del ácido 4,4'-bis-[4-fenil-5-cloro-triazolil-(2)]-estilben-2,2'-disulfónico

10. 4,2 gramos de éster fenílico del ácido 4,4'-bis-[4-fenil-triazolil-(2)-1-óxido]-estilben-2,2'-disulfónico se agitan durante 24 horas a 80-90° con 2,5 gramos de cloruro sulfurílico en 100 cc de tetracloroetano. Así se obtiene el éster fenílico del ácido 4,4'-bis-[4-fenil-5-cloro-triazolil-(2)-1-óxido]-estilben-2,2'-disulfónico. Este se reduce mediante 4 horas de ebullición en ácido acético glacial con 2,0 gramos de polvo de zinc para formar el éster difenílico del ácido 4,4'-bis-[4-fenil-5-cloro-triazolil-(2)]-estilben-2,2'-disulfónico.

15.

Este compuesto puede aplicarse según procedimientos usuales para aclarar ópticamente fibras textiles sintéticas, como fibras de poliéster o de polipropileno.

20. 4.2. Acido 4,4'-bis-[4-fenil-5-cloro-triazolil-(2)]-estilben-2,2'-disulfónico: el éster 4.1. se saponifica con hidróxido potásico en metanol para formar la sal potásica del ácido 4,4'-bis-[4-fenil-5-cloro-triazolil-(2)]-estilben-2,2'-disulfónico, que se obtiene en forma de un polvo ama-

380685



rillo claro.

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

5.

EJEMPLO 5

5.1. éster fenílico del ácido 4,4'-bis-4-metil-5-cloro-triazolil-(2)-estilben-2,2'-disulfónico

10.

Este compuesto se obtiene en la forma de trabajo descrita en el Ejemplo 4 a partir del éster fenílico del ácido 4,4'-bis-[4-metil-triazolil-(2)-1-óxido]-estilben-2,2'-disulfónico. Puede aclarar ópticamente material textil de fibras sintéticas, como fibras de poliéster y polipropileno, cuando se incorpora sobre las fibras según métodos usuales.

15.

5.2. ácido 4,4'-bis-[4-metil-5-cloro-triazolil-(2)]-estilben-2,2'-disulfónico:

20.

Mediante saponificación del éster 5.1. en la forma descrita en el Ejemplo 4, se obtiene la sal potásica del ácido 4,4'-bis-[4-metil-5-cloro-triazolil-(2)]-estilben-2,2'-disulfónico en forma de un polvo amarillo claro.

También este compuesto es apropiado para aclarar

380685



ópticamente fibras de algodón o de poliamida al incorporarse sobre las fibras según procedimientos usuales.

EJEMPLO 6

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

5. 30,2 gramos de 1-óxido de 2-(2-metoxi-5-clorofenil)-4-fenil-v-triazol se calienta a 90° en 100 cc de tetracloroetano seco. A esta temperatura se adiciona a gotas en el término de 1 hora 25,0 gramos de cloruro sulfurílico y luego se agita durante otras 8 horas a 80-90°. La solución se concentra hasta sequedad y el residuo recristaliza en alcohol. Así se obtiene el 1-óxido de 2-(2-metoxi-5-clorofenil)-4-fenil-5-cloro-v-triazol con un punto de fusión de 144°.

10. 10,0 gramos del óxido de clorotriazol arriba obtenido se hierven a reflujo durante 4 horas en 100 cc de ácido acético glacial con 5,0 gramos de polvo de zinc. Luego se filtra y lo filtrado se deslíe con agua. Se separa con ello un precipitado cristalino blanco. Tras una recristalización en alcohol, el 2-(2-metoxi-5-clorofenil)-4-fenil-5-v-triazol así obtenido, funde a 81°.



380685

EJEMPLO 7

- 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.
5. en 3 cc de éter monometílico de etilenglicol. El baño así obtenido se calienta a 60° y en éste se adiciona 3 gramos de un tejido de poliéster. La temperatura se eleva en el término de 10-15 minutos a 95-98° y se deja reposar 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 como se indica 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 obtiene resultados similares.
- 15.

- En este y en los ejemplos siguientes 8, 9 y 24 "triclorobenceno como Carrier" significa una mezcla de 76 partes en peso de 1,2,4-triclorobenceno y 27 partes en peso de una mezcla apropiada para la preparación de emulsiones acuosas en calidad de emulgente.
- 20.

EJEMPLO 8

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 pre-

380685



- parado en el Ejemplo 2.1. La solución de origen se prepara al disolver 1 gramo del aclarador citado en 1000 cc de éter monometílico de etilenglicol. Adicionalmente se adiciona a esta solución 0,2 gramos de triclorobenceno como
5. Carrier. Este baño se calienta a 60<sup>o</sup>, luego se adiciona 3 gramos de un tejido de poliéster, la temperatura se eleva a 85<sup>o</sup> en el término de 10-15 minutos y se deja reposar el baño durante 30 minutos a esta temperatura. A continuación se eleva la temperatura a 98-100<sup>o</sup> y a esta temperatura se
10. trata el tejido de poliéster durante otros 30 minutos. Luego el tejido se enjuaga y seca. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.

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

#### EJEMPLO 9

- A 285 cc de agua se adiciona 0,3 gramos de éter alquilpoliglicólico y 0,15 gramos de triclorobenceno como
20. Carrier. Del aclarador óptico según el Ejemplo 3.1 se prepara una solución al disolver 1 gramo en 1.000 cc en éter monometílico de etilenglicol. De esta solución de origen se adiciona 15 cc a la solución arriba descrita. El baño se calienta de 20 a 30<sup>o</sup>, luego se adiciona a la solu-

380685



5. ción 15 gramos de tejido de poliéster. Se eleva a la temperatura en el término de 30 minutos a 130° y se deja reposar durante 30 minutos a esta temperatura. Luego se enfría a 60° en el término de 15-20 minutos. 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 y brillante.

10. Se obtienen resultados similares, cuando se procede igual a como se ha indicado anteriormente, sin embargo utilizando los aclaradores relacionados en los Ejemplos 2.1, 1.1, 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5.

#### EJEMPLO 10

15. A 100 cc de agua se adiciona 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 tejido de poliéster (efecto de exprimido 50-60%, presión de los cilindros 30 kg/cm<sup>2</sup>, velocidad 3 metros/minuto). El

20. tejido se seca a unos 60°. El tejido seco se fija a 200° durante 30 segundos. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.

Con los aclaradores según los Ejemplos 2.1, 3.2, 3.1, 3.3, 3.4 y 3.5 se obtienen resultados similares.

380685



EJEMPLO 11

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

	Sulfonato dodecibencénico	16%
5.	Sulfonato de alcohol graso	4%
	Tripolifosfato sódico	35%
	Pirofosfato tetrasódico	7%
	Silicato magnésico	2%
	Disilicato sódico	7%
10.	Carboximetilcelulosa	1%
	Sulfato sódico	25,5%
	Agua	2,5%

15. 1,0 gramos del aclarador óptico obtenible según el Ejemplo 1.1 se disuelve en 1.000 cc de éter monoetilico 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 de un tejido de poliéster. Se lava a esta temperatura durante 20 minutos. El tejido se enjuaga y seca. Los trozos  
20. de tejido lavados muestran tras el tratamiento un aspecto blanco y brillante.

Si se procede a como se ha indicado precedentemente, pero se utiliza en lugar del aclarador anterior el aclarador descrito en el Ejemplo 3.5, se obtiene resultados simi-

380685



lares.

EJEMPLO 12

5. 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 1.000 cc de dimetilformamida. De esta solución de origen se adiciona 1,5 cc a la solución acuosa arriba descrita. Este baño se calienta a 60°, luego se adiciona a la solución 3 gramos de tejido de fibras cortadas de nilón. La temperatura se eleva en el término de 10-15 minutos a 90-92° y se deja reposar a esta temperatura durante 30 minutos. El tejido se enjuaga y seca. El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.
- 10.

15. 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.

EJEMPLO 13

20. 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. De esta solución de origen se adiciona 1,5 cc a la solución acuosa arriba descrita. Esta solución acuosa que contiene

380685



- el aclarador se calienta a 60°. Luego se adiciona a este baño 3 gramos de un tejido denso de fibras cortadas de nylon. Se eleva la temperatura en el término de 10 minutos a 90-92° y 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.
- 5.

- Se obtienen resultados similares en igual forma de aplicación a como se ha descrito anteriormente con los aclaradores descritos en los Ejemplos 2.1, 1.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 4 y 5.
- 10.

#### EJEMPLO 14

- A 100 cc de agua se adiciona 0,4 gramos de detergente como en el Ejemplo 11. 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 tejido denso de poliamida. Se deja reposar durante 20 minutos a esta temperatura. El tejido muestra tras el enjuagado y secado un aspecto brillante y blanco.
- 15.
- 20.

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



380685

EJEMPLO 15

- 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 un gramo en 1.000 cc de dimetilformamida.
5. 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"). Se eleva la temperatura en el término de 10-15 minutos a 95-98° y se deja reposar durante
10. 30 minutos a esta temperatura. El tejido se enjuaga y seca.

El tejido así preparado muestra un aspecto blanco y brillante.

EJEMPLO 16

15. 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 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
20. aclarador óptico se calienta a 60°, luego se adiciona a la solución 3 gramos de tejido denso de sarga de triacetato. Se eleva la temperatura en el término de 10-15 minutos a

380685



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 brillante y blanco.

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 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 denso de satén de acetato. Se eleva la temperatura en el término de 10-15 minutos a 75° y se deja reposar durante 30 minutos a esta temperatura.
10. El tejido se enjuaga y seca. El tejido así tratado muestra un aspecto brillante y blanco.
15. El tejido se enjuaga y seca. El tejido así tratado muestra un aspecto brillante y blanco.

EJEMPLO 18

20. A 100 cc de agua se adiciona 0,2 gramos de sulfato sódico y 0,06 gramos de éter alquilpoliglicólico. Del aclarador óptico según el Ejemplo 4 se disuelve 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 40-45°, luego se adiciona a la solución 3 gramos de tejido denso de algodón.

380685



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.

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

EJEMPLO 19

10. A 100 cc de agua se adiciona 0,4 gramos de detergente de la misma composición que la descrita en el Ejemplo 11. (El detergente puede contener en lugar de sulfato sódico asimismo 10-20% de perborato sódico u otro agente cesor de oxígeno),

15. Del aclarador óptico según el Ejemplo 5 se prepara una solución al disolver 1 gramo en 1000 cc de agua. De esta solución de origen se adiciona 2 cc al baño arriba descrito. Esta solución acuosa 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 y brillante.
- 20.

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

380685



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

5. Del aclarador óptico descrito en el Ejemplo 4 se prepara una solución al disolver 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°, luego se adiciona a la solución
10. 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.

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

EJEMPLO 21

20. A 100 cc de agua se adiciona 0,1 gramo 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 de 1.000 cc de agua desalinizada. De esta solución de origen se adiciona 2 cc a la solución arriba descrita.

380685

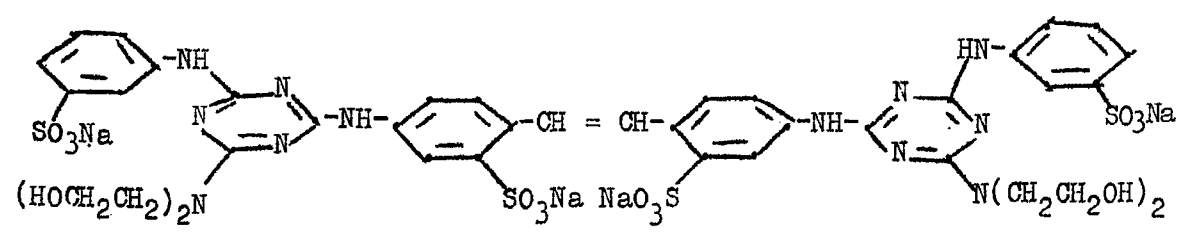


Esta solución acuosa que contiene el aclarador se calienta a 40°, luego se adiciona a la solución 3 gramos de tejido denso de poliamida. Se eleva la temperatura en el término de 15-20 minutos a 85° y se deja reposar durante 60 minutos a esta temperatura. El tejido se enjuaga y seca.

El tejido así tratado muestra un aspecto blanco y brillante.

EJEMPLO 22

- Se prepara una solución acuosa de la composición siguiente:
- 10. 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
  - 15. 1 gramo/litro del aclarador de la fórmula



380685



- Esta solución se completa a 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 solución de lavado alcalina a la sosa. El tejido así tratado muestra un aspecto brillante y blanco.
- 5.

EJEMPLO 23

- A 100 cc de agua se adiciona 0,2 cc de éster dioc-tílico del ácido sulfosuccínico. Además se prepara del v-triazol del Ejemplo 1.1 ó 2.1 una molienda arenosa al 10%. De tal molienda arenosa 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.
- 10.
- 15.

- Si se utiliza en lugar de tejido de poliéster, un tejido mixto de poliéster/algodón y se realiza a continuación un blanqueo con clorito sódico, se obtiene un tejido de aclarado brillante.
- 20.



380685



- que se origina una pasta homogénea. Esta pasta se seca en el armario de secado por vacío. La pasta seca se pulveriza seguidamente. Puede humedecerse en una dosis de adición de 1-5 gramos/litro para el aclarado de un tejido mixto de algodón/poliéster.
- 5.

EJEMPLO 26

- En la amasadora se homogeinizan a 200° 100 partes de polipropileno con 0,5 partes de hidróxido de titanio y 0,05 partes del aclarador óptico según el Ejemplo 3.1.
10. La masa fundida se hila bajo gas inerte de 2-3 atmósferas y a una temperatura de 280-300° según métodos conocidos por toberas de hilatura. Las fibras de polipropileno así obtenidas se caracterizan por un elevado grado de blancura.

EJEMPLO 27

- 1.000 partes de granulado de poliéster de etilenglicol de ácido politereftalico se mezclan íntimamente con 0,25 partes del aclarador óptico, como se ha descrito en el Ejemplo 2.1, y luego se hila bajo nitrógeno en una extrusora a una temperatura de 265-285° en forma conocida por una tobera de hilatura para formar fibras. Las fibras de poliéster así obtenidas muestran un aspecto claramente más blanco que las fibras de poliéster correspondientes, que se preparan sin adición de este agente de aclarado.
- 15.
- 20.

1-35-4-7-73  
380685



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

EJEMPLO 28

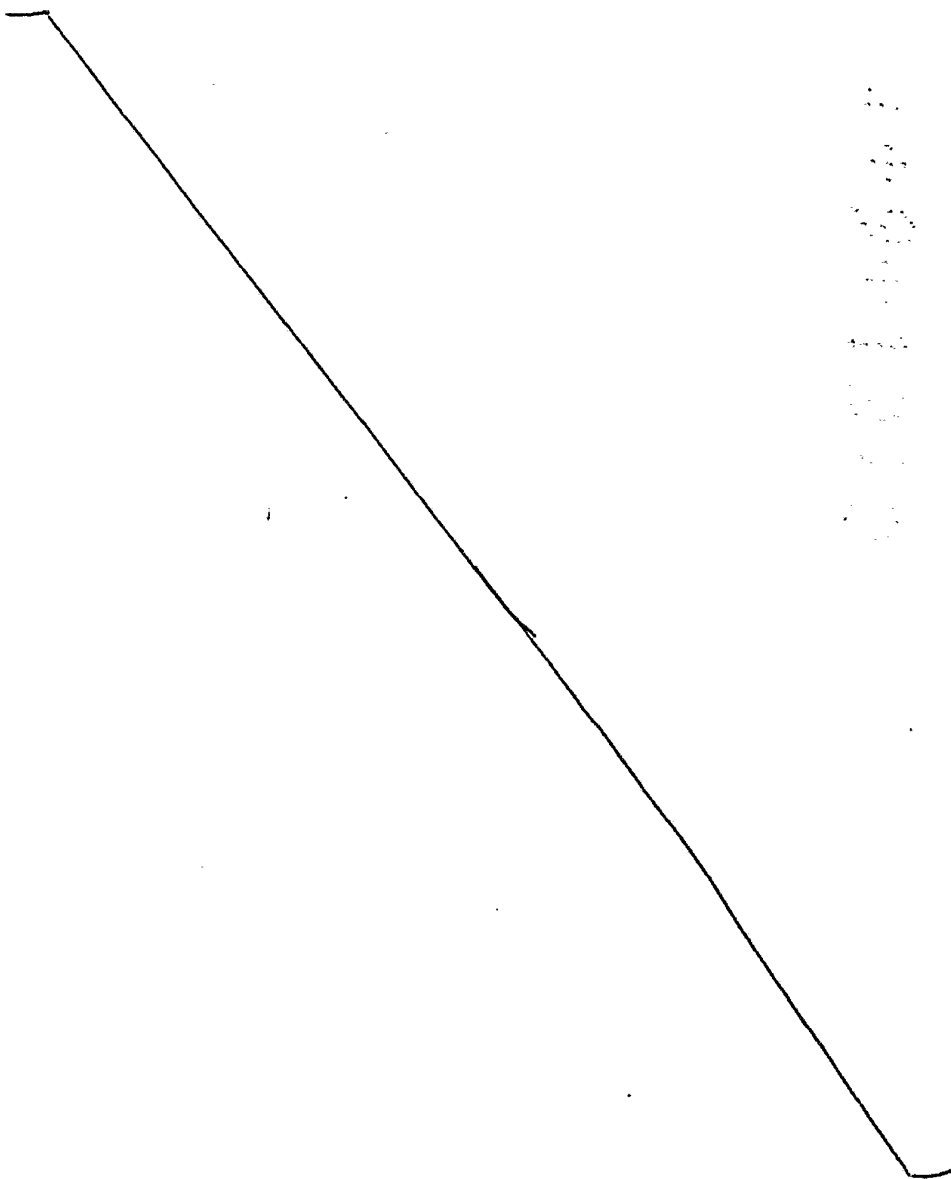
5. En un autoclave de acero inoxidable, que está provista de un agitador, un tubo de entrada de gas, un dispositivo de vacío, un refrigerador descendente y una camisa de calefacción, se calienta a una temperatura exterior de 200° bajo insuflado de nitrógeno puro, 388 gramos de éster dimetílico de ácido bencen-1,4-dicarboxílico, 300 gramos de 1,2-etandiol y 0,4 gramos de óxido de antimonio y se mantiene a esta temperatura durante 3 horas. Luego se destila el metanol lentamente. Se introduce en el autoclave cautelosamente bajo exclusión del aire 0,4 gramos del aclarador óptico según el Ejemplo 2.1 disuelto en 40 gramos de 1,2-etandiol, después de lo cual se deja descender la temperatura a 190°. Tras finalizar la adición la temperatura se eleva en el término de 1 hora a una temperatura exterior de 285° con lo que se destila 1,2-etandiol. Luego se lleva el autoclave a vacío, la presión se reduce lentamente a 0,2 Torr y la condensación se lleva hasta el final bajo estas condiciones durante 3 horas. Durante esta operación se agita a fondo. El polímero de condensación líquido se extruye luego con nitrógeno por la tobera del fondo. De los polímeros así obtenidos pueden prepararse monofilamentos, que mues-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

380685



tran un aspecto brillante y blanco.

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



380685

- 37 -

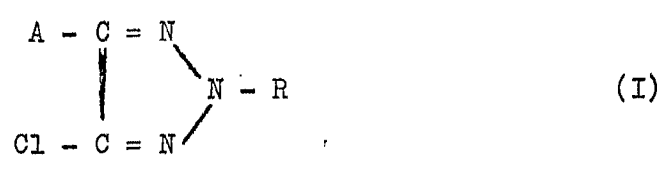
380685



NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 9054/69 del 13.6.69.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos de v-triazol conteniendo cloro de la fórmula I

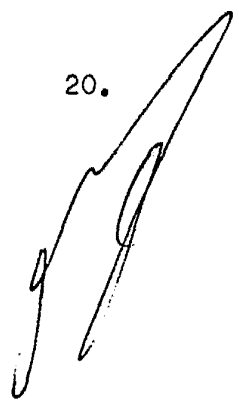


- 10. en la que

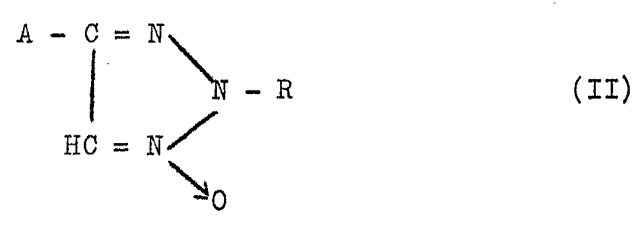
R significa un radical orgánico que está enlazado mediante un átomo de carbono al nitrógeno del anillo de v-triazol, y

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

- 15. caracterizado porque se hace reaccionar primero un óxido de v-triazol de la fórmula II



20.



380685



con cloruro sulfurílico para formar el compuesto correspondiente de óxido de triazol que contiene cloro en posición 5 y éste se reduce luego con hidrógeno nascente para formar un compuesto de la fórmula I.

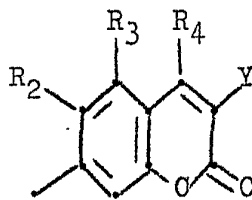
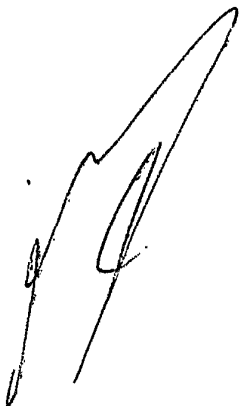
5. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque para la reacción se utiliza un compuesto de la fórmula II, en la que R es un radical carbocíclico o heterocíclico.

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

15. 4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la reducción se realiza mediante polvo de zinc y ácido acético glacial.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 2-4, caracterizado porque un óxido de v-triazol de la fórmula II, en la que R significa un radical cumarinílico de la fórmula III

20.



(III)

380685



en la que

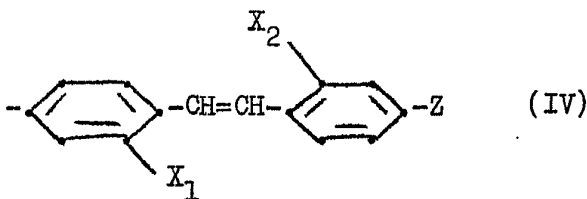
Y significa un grupo arílico carbocíclico o heterocíclico, mononuclear que se encuentra en conjugación con el anillo de cumarina, y

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

se hace reaccionar con cloruro sulfurílico y luego se reduce.

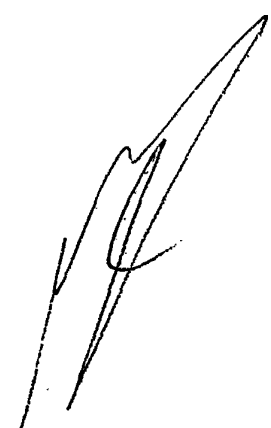
6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 2-4, caracterizado porque un óxido de v-triazol de la fórmula II, en la que R significa un radical estilbílico de la fórmula IV

15.



en la que

20. X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> significa hidrógeno, el radical de ácido sulfónico, de ácido carboxílico o de amida sulfónica, un radical de sulfoéster, carboxamida, carboxiéster, alquilsulfónico o arilsulfónico, o el grupo ciano, y Z significa, halógeno, el grupo ciano, un grupo amino acilado o un grupo v-triazolí-





380685

lico, pirazolílico o triazinílico, eventual-  
mente substituido,  
se hace reaccionar con cloruro sulfurílico y luego se reduce.

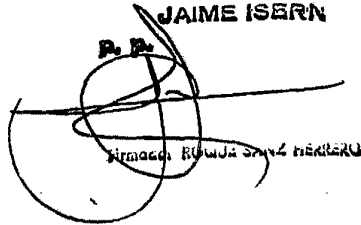
7. Procedimiento para la preparación de com-  
puestos de v-triazol conteniendo cloro.
- 5.

Según se describe y reivindica en la presente  
memoria descriptiva que consta de 40 hojas foliadas y es-  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 12 de Junio de 1970

JAIME ISERN

p.a.

  
p.a.

