

383682



Cas 3-3162⁺

SECCION	TELEFONOS
CLASIFICACION	100
CLASE	
SUBCLASE	

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 CUMARINA", 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 nuevas cumarinas substituidas en posición 3 mediante un grupo mononuclear, aromático, carbocíclico o heterocíclico, que contiene en posición 7 un grupo v-triazolílico, en el que en posición 4,5 está anillado un radical de cumarano, tionafteno o 1,1-dioxotio-nafteno.

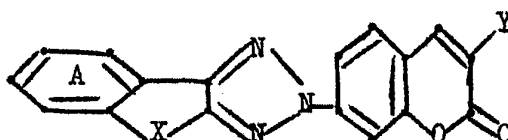
- 5.
- Las 3-fenil-cumarinas, que contienen en posición 7 un grupo de v-triazolilo-(2), que está substituido con un grupo tetrametilénico o un grupo o, omega-fenilmetilé-
- 10.



5. nico o -etilénico, ya son conocidas como aclaradores ópticos. Muestran escaso color propio, fluorescen a la luz diurna desde violeta azulado intenso hasta violeta y son más sólidos a la luz que otros aclaradores conocidos de estructura similar.

Ahora se ha encontrado, que las v-triazolil-cumarinas de la fórmula I

10.



(I)

en la que

15.

X representa oxígeno, azufre o el grupo sulfonílico e

Y representa un grupo arílico mononuclear carbocíclico o heterocíclico que está en conjugación con el anillo de cumarina

20.

y el anillo de cumarina, así como el núcleo bencénico A todavía pueden estar substituidos mediante halógeno, grupos alquílicos o alcoxi inferiores, representan una clase con efecto de aclarado sorprendentemente elevado y brillante, en donde al propio tiempo la solidez a la luz todavía es esencialmente mayor que en los compuestos conocidos

25.

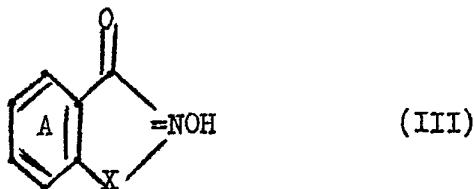


mencionados. Ya que los nuevos compuestos son más difícilmente fluidos que aquellos, son en especial apropiados para el aclarado de materiales orgánicos, que se exponen a temperaturas elevadas, como por ejemplo masas de hilatura.

5.

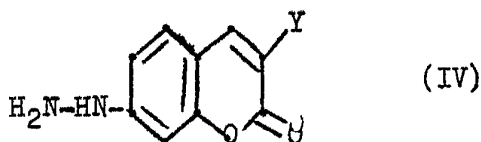
Los nuevos aclaradores se preparan de acuerdo con la invención al hacer reaccionar una oxima de la fórmula III

10.



con una hidracina cumarinílica de la fórmula IV

15.



20. en medio debilmente ácido para formar la oximhidrazona correspondiente y ésta se transforma con ayuda de un agente de condensación en un compuesto de la fórmula I. En las fórmulas, X significa oxígeno, azufre o el grupo sulfonílico, Y significa un grupo arílico mononuclear, carbocíclico o heterocíclico que se encuentra en conjugación con el anillo de cumarina. El núcleo bencénico A así como el

25.

383682



anillo de cumarina pueden estar todavía substituidos mediante halógeno, grupos alquílicos inferiores y/o alcoxi.

- En la primera etapa se trabaja ventajosamente en medio ácido acético a temperatura elevada. Como agente
5. de condensación en la segunda etapa se utilizan ácidos protónicos o anhídridos de ácido, con lo que se condensa bajo exclusión de agua y eventualmente bajo calentamiento.

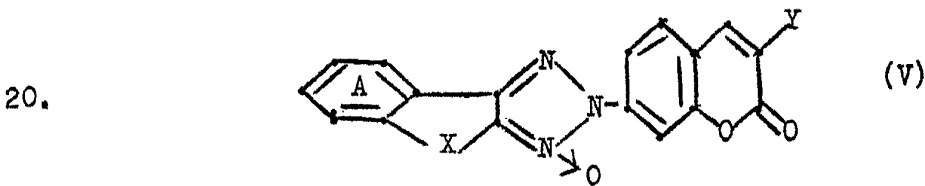
- Como ejemplos de ácidos protónicos que cierran el anillo se citan en primer lugar los hidrácidos, como anhídridos de ácido activo, los anhídridos inorgánicos, el pentóxido de fósforo y el anhídrido sulfúrico, los anhídridos mixtos inorgánicos-orgánicos, como los haluros alcanoílicos y aroílicos, alquilsulfonílicos y arilsulfonílicos, por ejemplo cloruro acetílico, cloruro de benzoilo, cloruro toluensulfónico, así como los anhídridos orgánicos puros, como anhídrido acético, anhídrido de ácido benzoico, además los anhídridos mixtos de ácido fórmico y de ácido acético.
- 10.
- 15.

- La condensación puede realizarse en presencia de disolventes orgánicos inertes bajo las condiciones reaccionales. Como tales pueden entrar en consideración los hidrocarburos y los hidrocarburos halogenados de alto punto de ebullición, por ejemplo clorobenceno, diclorobencenos, xilenos; también se puede utilizar disolventes ligeros inertes o básicos fuertes, por ejemplo dimetilformamida, dime-
- 20.
- 25.



- tilacetamida, o piridina, picolinas, quinolinas. Según los substituyentes de las oxim-hidrazonas el cierre del anillo puede efectuarse por si mismo dejando reposar sencillamente la mezcla reaccional o mediante calentamiento. Como temperatura reaccional pueden entrar en consideración temperaturas entre la temperatura ambiente y 250°C, de preferencia 200°C. Algunas veces, la presencia de catalizadores básicos, como sales alcalinas o alcalinotérreas exentas de agua de ácidos orgánicos, por ejemplo acetato sódico o potásico muestran resultados favorables referentes al rendimiento y pureza de los productos finales.

- En una variante del procedimiento de preparación descrito puede transformarse en primer lugar la oximhidrazona formada con un agente de oxidación en un óxido de v-triazol de la fórmula V



- y éste se reduce luego con hidrógeno nascente para formar un compuesto de la fórmula I.
25. El cierre de anillo oxidativo puede efectuarse mas

383682



te acción de agentes de oxidación diferentes; además se recomienda efectuar el trabajo en disolventes estables a la oxidación. En solución ácida, por ejemplo ácida acética son agentes de oxidación utilizables el bicromato o el peróxido de hidrógeno; en disolventes básicos, como piridina o mezclas de piridina-agua, puede entrar en consideración por ejemplo el 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 precisa utilizar dosis estequiométricas en cobre, ya que el cobre monovalente que se origina en la reacción durante la reacción por insuflado de aire o de oxígeno puede transformarse de nuevo continuamente en la etapa bivalente.

Para la reducción de los óxidos de triazol para formar los triazoles según métodos conocidos se elige ventajosamente la reducción con metales comunes y ácidos como polvo de cinc y ácido acético o mezclas de ácido acético-agua. Sin embargo para la reducción también puede utilizarse sales de ácidos reductores del azufre o del fósforo.

Los nuevos v-triazoles de la fórmula I forman sustancias cristalinas desde incoloras hasta amarillentas. Los productos substituidos ionógenos, disueltos en agua o disolventes orgánicos polares, los compuestos sin grupos ionógenos, disueltos en disolventes orgánicos, muestran

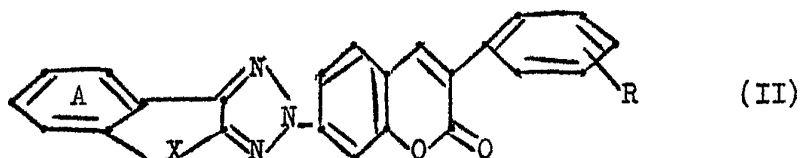
383682



- una fluorescencia desde azul intensa hasta violeta. Los nuevos compuestos de cumarina prestan en dosis escasas al material orgánico amarilleado, al que se incorpora según métodos usuales o bien al que recubre según métodos usuales, un aspecto blanco puro, a la luz diurna y por ello son agentes de blanqueo óptico valiosos.

5. El grupo arílico mononuclear carbocíclico o heterocíclico Y es de preferencia un radical fenílico insustituido o sustituido no cromógeno.
10. Especialmente valiosos son los compuestos de la fórmula I, en la que Y representa un grupo fenílico sustituido mediante halógeno, como fluor, cloro o bromo, o un grupo alquílico con de 1 a 4 átomos de carbono, en especial compuestos de la fórmula II

15.



20.

en la que

- X representa oxígeno, azufre o el grupo sulfonílico y
25. R representa hidrógeno, halógeno o un grupo alquílico con de 1 a 4 átomos de carbono, y

383682



el radical bencénico A puede estar substituido por halógeno o grupos alquílicos con de 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia aquellos, en los cuales A está insubstituido o está substituido por cloro o el grupo bencílico y R significa hidrógeno, cloro o el grupo metílico.

5. Los compuestos se utilizan para el aclarado óptico de materiales orgánicos. Según los substituyentes son apropiados particularmente para substratos determinados. Así los compuestos con ácidos sulfónicos o carboxílicos muestran buen efecto de blancura sobre materiales de celulosa y poliamida, como algodón, seda viscosa, viscosilla, nylon, poliamidas a base de caprolactama, lana y seda, en donde las poliamidas se aclaran de preferencia en baño acuoso, ácido o en la hilatura, y los substratos de celulosa en baño acuoso desde ácido hasta alcalino. Los productos con carácter catiónico son apropiados en especial para el aclarado de materiales textiles de acrilonitrilo polímero y copolímero. Especialmente valiosos son sin embargo las v-triazolil-cumarinas según la invención, que no contienen grupos ionógenos. Estos productos son apropiados para el aclarado óptico de material orgánico, hidrófobo de alto peso molecular, sobre todo para el aclarado de poliplastos orgánicos sintéticos, en especial en la masa de hilatura, es decir mediante polimerización, por ejemplo materias sintéticas obtenibles por policondensación o poliadición, como
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



38 3 682

- poliolefinas, por ejemplo polietileno o polipropileno, además cloruro de polivinilo, pero sobre todo poliésteres, en especial poliésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes, como ésteres glicólicos
5. de ácido politereftálico, poliamidas sintéticas, como nylon-6 y nylon-66, pero también ésteres de celulosa, como acetatos de celulosa.

- El aclarado óptico del material orgánico hidrófobo de alto peso molecular se efectúa por ejemplo de forma que se
10. incorpora dosis escasas del aclarador óptico según la invención, de preferencia de 0,001 a 1% calculado sobre el material a aclarar, eventualmente junto con otras sustancias, como ablandadores, estabilizadores o pigmentos. El aclarador puede disolverse por ejemplo en ablandadores, como ftalato dioctílico, o incorporarse junto con estabilizadores,
15. como dilaurato dibutil-estánnico o tripolifosfato pentaoctílico de sodio o junto con pigmentos, como por ejemplo dióxido de titanio, en la materia sintética. Según la clase del material a aclarar, el aclarador puede también disolverse en los monómeros antes de la polimerización, en
20. las masas de polímero o junto con los polímeros en un disolvente. El material así tratado previamente se lleva luego a la forma definitiva deseada en procedimiento de por sí conocido, como calandrado, prensado, extrusionado, recubrimiento por extensión, colado y sobre todo hilado y estirado
- 25.

383 682



El aclarador puede incorporarse en aprestos, por ejemplo en aprestos para fibras textiles, como alcohol polivinílico, o en resinas o bien precondensados de resina, por ejemplo compuesto de metilol de etilenurea, que se utilizan para el tratamiento de textiles.

5.

Sin embargo, de preferencia se aclara material orgánico de alto peso molecular en forma de fibras. Para el aclarado de estos materiales fibrosos se utiliza ventajosamente una dispersión acuosa de v-triazoles de la fórmula I según

10.

la invención. La dispersión del aclarador muestra aquí de preferencia un contenido de 0,005-0,5% de un 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

15.

alcoholes grasos que muestran de 10 a 18 átomos de carbono, o alquilfenoles con de 15 a 25 moles de óxido de etileno o productos de condensación de alquilmonoaminas o poliaminas que muestran de 16 a 18 átomos de carbono con por lo menos 10 moles de óxido de etileno, ácidos orgánicos,

20.

como ácido fórmico, ácido oxálico o ácido acético, agentes de lavado, hinchantes, como di- o triclorobencenos, humectantes como éster alquílico de ácido sulfosuccínico, blanqueantes, como clorito sódico, peróxidos o hidrosulfitos, así como eventualmente agentes de aclarado de otras clases,

25.

como por ejemplo derivados de estilbena afines a la celu-

383682



losa.

- El aclarado del material fibroso con la dispersión de aclarador acuosa se efectúa o en el procedimiento de extracción, a temperaturas de preferencia de 30 a 150°C o en el procedimiento de fular. En el último caso se impregna el género con una dispersión de aclarador por ejemplo de 0,2 al 0,5% y se acaba por ejemplo mediante termotratamiento seco o húmedo, por ejemplo mediante vaporizado a 2 atmósferas o tras efectuar el secado mediante breve calentamiento seco a 180-220°, en donde eventualmente se termofija asimismo el tejido. Por último, el material fibroso tratado de tal modo se enjuaga y seca.
- 5.
- 10.

- El material orgánico, de alto peso molecular, aclarado ópticamente de acuerdo con la invención, en especial el material fibroso sintético aclarado según el procedimiento de extracción, muestra un aspecto fluorescente agradable, blanco puro, desde violeta azulado hasta azulado.
- 15.

En los ejemplos siguientes las temperaturas se indican en grados celsius.

20. EJEMPLOS 1 - 5

El aclarador óptico indicado en la siguiente tabla a continuación del ejemplo 1 se prepara de la forma siguiente:

25. 33,7 gramos de 2-oxima de tionaftenquinona y 68,0

383 682



- gramos de 3-fenil-7-hidracinocumarina con un contenido de 70,1% se acidifican en 400 cc de éter monometílico de etilenglicol con 100 cc de ácido acético al 50% y se calienta a 70-80°. A esta temperatura se agita durante 6 horas, con lo
5. que la alfa-oximino-hidrazona precipita en forma de cristales pardo rojizos. Después que se ha consumido toda la 3-fenil-7-hidracinocumarina, el producto de condensación se succiona, se lava con etanol y se seca.
- 58,0 gramos de la alfa-oximinohidrazona así obtenida
10. se agita luego durante 30 minutos a 70° con 50,0 gramos de acetato potásico exento de agua en 400 cc de anhídrido de ácido acético. Seguidamente, la mezcla reaccional se lleva a temperatura de reflujo y se agita a esta temperatura durante 8 horas. Los cristales precipitados al enfriar se
15. lavan con etanol, agua caliente y una vez más con etanol. Tras una recristalización en clorobenceno bajo utilización de carbón activo se obtiene el aclarador 1 de la siguiente tabla en forma de cristales amarillo claros, que se disuelven en clorobenceno con fluorescencia violeta azulada intensa.
- 20.

Los aclaradores relacionados bajo los ejemplos 2-5 se preparan en forma análoga: Para los aclaradores bajo 4 y 5 se utiliza en lugar de la 3-fenil-7-hidracinocumarina, la 3-(4-clorofenil)-7-hidracinocumarina o bien la 3-p-tolil-

383682

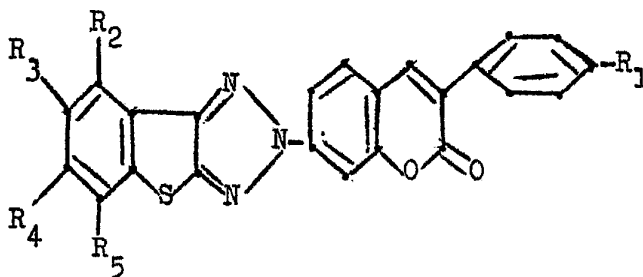


- 7-hidracinocumarina. Para los aclaradores relacionados bajo 2 y 3 se condensa en lugar de la 2-oxima de tionaftenquinona, la 2-oxima de 5-cloro-tionaftenquinona o bien la 2-oxima de 5-metil-tionaftenquinona con 3-fenil-7-hidracinocumarina y este producto de condensación se cicla como se ha descrito anteriormente para formar triazol.
5. El aclarador relacionado bajo 6 se prepara como sigue:
- 17,9 gramos de 2-oxima de tionaftenquinona y 41,0
10. gramos de 3-(4-n-butyl-fenil)-7-hidracinocumarina con un contenido de 75,0% se acidifican en 300 cc de éter monometílico de etilenglicol con 75 cc de ácido acético al 50% y se calienta a 75° durante 6 horas. Los cristales pardo rojizos precipitados se filtran por succión, se lavan con
15. etanol y se secan.
- 20,0 gramos de la alfa-oximinohidrazona así obtenida se agitan a 70° durante 30 minutos con 20,0 gramos de acetato potásico exento de agua en 200 cc de anhídrido de ácido acético. Luego, la mezcla reaccional se hierve a reflujo
20. durante 6 horas. Los cristales precipitados al enfriar se succionan, se lavan con etanol y con agua caliente. Tras una recristalización en tolueno bajo utilización de carbón activo se obtiene el aclarador 6 en forma de cristales amarillo claros con un máximo de extinción en dimetilformamida
25. a 369 milimicras.

383 682



5.



10.

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Punto de fusión
1	H	H	H	H	H	267°
2	H	H	Cl-	H	H	298°
3	H	H	CH ₃ -	H	H	280°
4	Cl-	H	H	H	H	305°
5	CH ₃ -	H	H	H	H	288°
6	n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	-

15.

EJEMPLOS 7-13

20.

El aclarador indicado en la tabla relacionada a continuación bajo 7 se prepara de la forma siguiente:

Una solución de 18,0 gramos de 2-isonitrosocumarano-3 (Gaz. chim. ital. 56, 768) y 25,2 gramos de 3-fenil-7-hidracinocumarina en 150 cc de éter monoetílico de etilenglicol se calienta a 70°, se acidifica con 50 cc de ácido

25.

383 682



acético al 50% y se deja reposar durante 12 horas a 70-80°. Con ello se separa por cristalización la alfa-oximinohidrazona en forma de cristales pardo rojizos. Estos se succionan, se lavan con metanol y se secan.

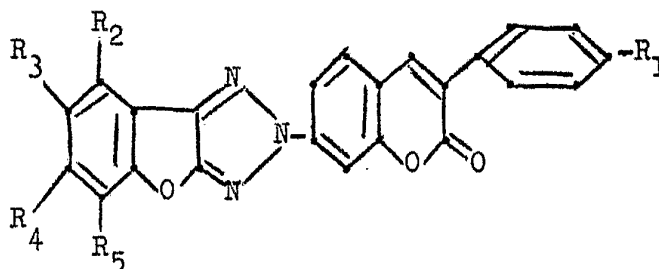
5. 20,0 gramos de la alfa-oximinohidrazona así obtenida se hierven a reflujo durante 5 horas con 20,0 gramos de acetato potásico exento de agua en 50 cc de anhídrido de ácido acético. La torta cristalina formada al enfriar la mezcla reaccional se filtra por succión, se lava con metanol y con agua caliente. Tras una recristalización en clorobenceno bajo utilización de carbón activo se obtiene el agente de aclarado relacionado bajo 6 en la tabla en forma de cristales amarillo claros, que se disuelven en clorobenceno con fluorescencia violeta azulada.
- 10.
15. Los agentes de aclarado relacionados bajo 8-12 se preparan de la forma siguiente. Para los aclaradores relacionados bajo 8 y 9 se utiliza en lugar de la 3-fenil-7-hidracinocumarina, la 3-(4-clorofenil-7-hidracinocumarina o bien la 3-p-tolil-7-hidracinocumarina. Para los ejemplos
20. 10 - 13 se condensa la 2-isonitroso-7-metilcumarana-3, o bien la 3-isonitroso-6-metilcumarana-3, o bien la 2-isonitroso-5-metilcumarana-3, o bien la 2-isonitroso-5-clorocumarana-3 con 3-fenil-7-hidracinocumarina y este producto de condensación se cicla a continuación para formar los triazoles correspondientes.
- 25.

= 16 =

383602



5.



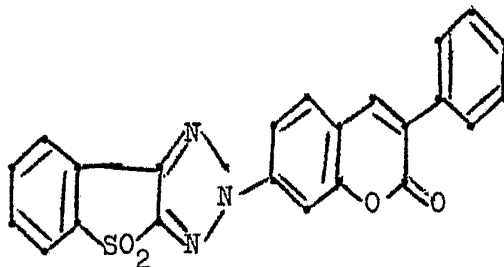
10.

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Punto de fusión
7	H	H	H	H	H	271°
8	CH ₃ -	H	H	H	H	302°
9	Cl	H	H	H	H	299°
10	H	H	H	H	CH ₃ -	270°
11	H	H	H	CH ₃ -	H	307°
12	H	H	CH ₃ -	H	H	272
13	H	H	Cl-	H	H	270

15.

EEJEMPLO 14

20.



383682



5. 23,3 gramos de 2-oxima de 1,1-dióxido de tionaften-quinona y 25,2 gramos de 3-fenil-7-hidracinocumarina se disuelven a 70° en 200 cc de éter monometílico de etilenglicol. Esta solución se acidifica con 50 cc de ácido acético al 50% y se deja reposar durante 12 horas a 70-80°. Con ello cristaliza la alfa-oximinohidrazona en forma de cristales anaranjados. Estos se separan, se lavan con etanol y se secan.
10. 15,0 gramos de la alfa-oximinohidrazona así obtenida se calientan a temperatura de reflujo en 200 cc de piridina. En el término de una hora se introduce a gotas una solución de 25,0 gramos de pentahidrato de sulfato de cobre en 1.000 cc de agua y luego se agita a temperatura de reflujo durante otras 5 horas. El óxido de triazol formado se filtra por succión y se hierve a reflujo durante 6 horas en 250 cc de clorobenceno con 5,0 gramos de polvo de cinc y 10 cc de ácido acético. Luego se filtra caliente y en lo filtrado se separa por cristalización al cumarinil-triazol de la fórmula arriba indicada en forma de cristales amarillo claros como punto de fusión 305-307°.
15. El compuesto se puede preparar asimismo como sigue:
4,0 gramos del aclarador 1 se calientan a 90-100° en 400 cc de ácido acético glacial. En la suspensión obtenida se introduce a gotas a esta temperatura 4,0 gramos de perhidrol en el término de 20 minutos. La mezcla reaccio-
- 20.
- 25.

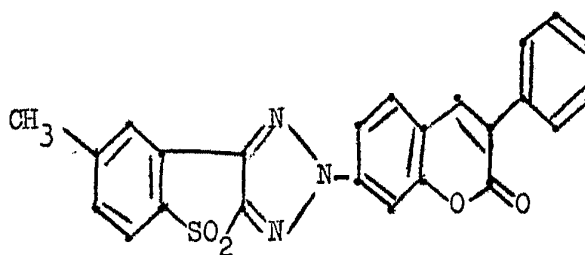


- nal se agita luego a 100° durante 8 horas, de forma que se filtra caliente. Los cristales obtenidos se lavan con etanol y luego recrystalizan en cloroformo bajo adición de un poco de polvo de cinc y ácido acético glacial. Se obtiene así el aclarador 14 en forma de cristales amarillo claros con igual punto de fusión.
- 5.

EJEMPLO 15

10. En caso de que se utilice en lugar de 23,3 gramos de 2-oxima de 1,1-dioxido de tionaftenquinona, una dosis equivalente de 2-oxima de 1,1-dióxido de 5-metil-tionaftenquinona y se proceda en forma análoga a como se ha descrito en el ejemplo 13, se obtiene el compuesto de la fórmula

15.



20.



EJEMPLO 16

5. A 100 cc de agua se adiciona 0,2 gramos de triclorobenceno como soporte. Del aclarador óptico según el ejemplo 1 se prepara una solución al disolver un gramo del aclarador en 100 cc de éter monoetílico de etilenglicol. De esta solución de origen se adiciona 1,5 cc a la mezcla abajo descrita. Esta dispersión acuosa que contiene el aclarador se calienta a 60º, luego se adiciona en la solución
10. 3 gramos de tejido de poliéster grueso. Se eleva la temperatura en el término de 10-15 minutos a 95-98º y el baño se deja a esta temperatura durante una hora. El tejido se enjuaga luego durante 2 minutos en agua fría circulante y a continuación se seca durante 20 minutos a 60º. El tejido así
15. tratado muestra un efecto de aclarado manifiesto.

Si se utiliza en lugar del aclarador citado uno de aquellos según uno de los ejemplos 2, 3, 4, 7, 11, 12 ó 14, se obtiene un efecto similar.

20. "Triclorobenceno como soporte" significa en este y en el ejemplo siguiente, una mezcla de 76 partes de triclorobenceno y 27 partes de emulgentes diferentes.

EJEMPLO 17

25. A 100 cc de agua se adicionan 0,2 gramos de tri



- clorobenceno, 0,2 gramos de clorito sódico al 80%, 0,2 gramos de nitrato sódico y 0,2 gramos de ácido oxálico. A partir del aclarador óptico según el ejemplo 3 se prepara una solución; en la que se disuelve un gramo del aclarador en
5. 1.000 cc de dimetilformamida. De esta solución de origen se adiciona 1,5 cc a la mezcla arriba descrita. Esta dispersión acuosa que contiene el aclarador se calienta a 60°; luego se adiciona a la solución 5 gramos de tejido de poliéster grueso. Se eleva la temperatura en el término de
10. 15-20 minutos a 95-98° y el baño se deja a esta temperatura durante 60 minutos. El tejido se enjuaga luego durante 2 minutos en agua fría circulante y a continuación se seca durante 20 minutos a 60°. El tejido así tratado muestra un efecto de aclarado manifiesto.
15. En lugar del ácido oxálico puede utilizarse una dosis equivalente de otros ácidos inorgánicos u orgánicos.

EJEMPLO 18

20. A 290 cc de agua se adicionan 0,15 cc de triclorobenceno y 0,3 cc de éter alquilpoliglicólico.
- A partir del aclarador óptico según el ejemplo 1 se prepara una solución, en la que se disuelve un gramo del aclarador en 1.000 cc de éter monoetílico de etilenglicol.
25. De esta solución de origen se adicionan 7,5 cc a la solu-

383682



5. ción arriba descrita. Esta dispersión acuosa, que contiene el aclarador se calienta a 60°. Luego se adiciona a la solución 15 gramos de tejido de poliéster grueso. Se eleva la temperatura en el término de 15-20 minutos a 130° y el baño se deja a esta temperatura durante 30 minutos. Luego se deja enfriar a 60° en el término de 10-15 minutos. El tejido se enjuaga luego durante 2 minutos en agua fría circulante y a continuación se seca a 60° durante 20 minutos.

10. El tejido así tratado muestra un efecto de aclarado manifiesto.

Si se utiliza en lugar del aclarador citado uno de los aclaradores según los ejemplos 2, 7 ó 10, se obtiene acciones de aclarado similares.

15. EJEMPLO 19

20. A partir del aclarador óptico según el ejemplo 1 se prepara una solución, en la que se disuelve un gramo del aclarador en 1.000 cc de dimetilformamida. Con esta solución se fulardea a 20° un tejido de poliéster (efecto de exprimido 50-60%, presión de los cilindros 30 kg/cm²., velocidad 3 metros/minuto). El tejido se seca a 60° durante 20 minutos.

El tejido seco se fija a continuación a 200° durante

= 22 =

383682



30 segundos.

El tejido así tratado muestra un efecto de aclarado manifiesto.

5. Procedimiento igual, pero bajo utilización de un aclarador óptico según el ejemplo 2, 4, 5, 7, 10, 11 ó 12 se obtiene un efecto de aclarado similar.

EJEMPLO 20

10. A partir del aclarador óptico según el ejemplo 1 se prepara una dispersión aproximadamente al 0,1%, en la que se diluye 10 gramos de una molienda de arena con 1.000 cc de agua y se adiciona 2 gramos de sulfosuccinato di-n-octil-sódico. Con esta dispersión se fulardea a 20° un tejido de poliéster (efecto de exprimido 50-60%, presión de los cilindros 30 kg/cm²., velocidad 3 metros/minuto). El tejido se seca a 60° durante 20 minutos.

15. El tejido seco se fija a continuación a 200° durante 30 segundos.

20. El tejido así tratado muestra un efecto de aclarado manifiesto.

Se obtienen resultados similares al utilizar un aclarador óptico según el ejemplo 2, 7, 12 ó 14.

383682



EJEMPLO 21

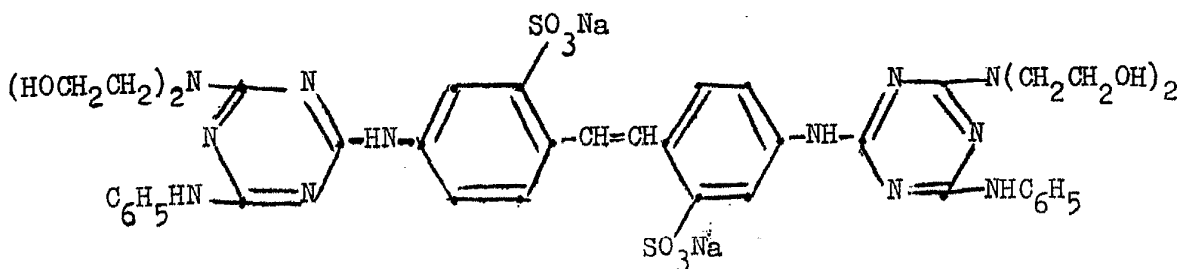
A 800 cc de agua se adiciona 0,2 gramos de sulfosucinato di-n-octil sódico y 0,2 gramos de éter alquilpoliglicólico.

5.

A partir del aclarador óptico según el ejemplo 1 se prepara una solución, en la que se disuelve 10 gramos del aclarador en 1.000 cc de dimetilformamida = solución de origen I.

10.

A partir del aclarador óptico de la fórmula



se prepara una solución, en la que se disuelve 20 gramos en 1.000 cc de agua = solución de origen II.

20.

A partir de las soluciones I y II se adiciona 10 cc de cada una a la solución descrita al principio. Con esta dispersión se fulardea un tejido de poliéster-algodón previamente blanqueado (mezcla de 67 : 33 partes, efecto de exprimido 50-60%, presión de los cilindros 30 kg/cm²., velocidad 3 metros/minuto).

25.

El tejido se seca a 60° durante 20 minutos. El tejido



seco se fija por último a 200° durante 30 segundos. El tejido así tratado muestra un efecto de aclarado manifiesto.

Similarmente actua el aclarador óptico según el ejemplo 7. En igual forma se aclara un tejido, que consta de 50 partes de poliester y 50 partes de algodón.

5.

EJEMPLO 22

A 290 cc de agua se adicionan como soporte 0,3 cc de éter alquilpoliglicólico y 0,15 cc de triclorobenceno. A partir del aclarador óptico según el ejemplo 1 se prepara una solución, en la que se disuelve un gramo del aclarador en 1.000 cc de éter monometílico de etilenglicol. De esta solución de origen se adiciona 4,5 cc a la solución arriba descrita. Esta dispersión acuosa que contiene el aclarador se calienta a 60°. Luego se adiciona 15 gramos de tejido de poliéster grueso a la solución. La temperatura se eleva en el término de 15-20 minutos a 130° y se deja a esta temperatura durante 30 minutos. Luego se enfría a 60° en el término de 10-15 minutos. El tejido se enjuaga luego durante 2 minutos en agua fría circulante y se seca a 60° durante 20 minutos. El tejido seco se termofija por último durante 30 segundos a 200°.

10.

15.

20.

El tejido así tratado muestra un efecto de aclarado manifiesto.

25.

383682



Si se utiliza un aclarador óptico según el ejemplo 2, 3, 7, 9 ó 14, se obtiene efectos similares.

EJEMPLO 23

5. A 95 cc de agua se adiciona 0,06 cc de ácido acético al 40% y 0,06 cc de éter alquilpoliglicólico. A partir del aclarador óptico según el ejemplo 1 se prepara una solución, en la que se disuelve un gramo del aclarador en 1.000 cc de dimetilformamida. De esta solución de origen se adiciona 6 cc a la solución arriba descrita. Esta dispersión acuosa, que contiene el aclarador, se calienta a 40°, luego se adiciona 3 gramos de tejido de acetato grueso a la solución. La temperatura se eleva en el término de 10-15 minutos a 75-80° y se deja el baño a esta temperatura durante 30 minutos. El tejido se enjuaga luego durante 2 minutos en agua fría circulante y a continuación se seca a 60° durante 20 minutos.

20. El tejido así tratado muestra un efecto de aclarado manifiesto.

EJEMPLO 24

25. A 95 cc de agua se adicionan 0,06 cc de ácido acético al 40% y 0,06 cc de éter alquilpoliglicólico. Del aclara-



- dor óptico según el ejemplo 10 se prepara una solución, en la que se disuelve un gramo del aclarador en 1.000 cc de éter monometílico de etilenglicol. De esta solución de origen se adiciona 6 cc a la solución arriba descrita. Esta
5. dispersión acuosa, que contiene el aclarador se calienta a 60°, luego se adiciona 3 gramos de tejido de triacetato grueso a la solución. La temperatura se eleva a 95-98° en el término de 10-15 minutos y el baño se deja a esta temperatura durante 30 minutos. El tejido se enjuaga luego
10. durante 2 minutos en agua fría circulante y por último se seca a 60° durante 20 minutos.

El tejido así tratado muestra un efecto de aclarado manifiesto.

15. EJEMPLO 26

- A 100 cc de agua se adiciona 0,06 gramos de ácido acético al 40° y 0,06 gramos de éter alquilpoliglicólico. A partir del aclarador óptico según el ejemplo 5 se prepara una solución, en la que se disuelve un gramo del aclarador en 1.000 cc de dimetilformamida. De esta solución de origen se adiciona 1,5 cc a la solución arriba descrita. Esta dispersión acuosa que contiene el aclarador se calienta a 60°. Luego se adiciona 3 gramos de tejido de polipropileno grueso a la solución. La temperatura se eleva a
- 20.
25. 95-98° en el término de 10-15 minutos y el baño se deja a

383 682



esta temperatura durante 30 minutos. El tejido se enjuaga luego durante 2 minutos en agua fria circulante y por último se seca a 60° durante 20 minutos.

5. El tejido así tratado muestra un efecto de aclarado manifiesto.

Si se utiliza en lugar del aclarador indicado, uno según el ejemplo 10, 11 ó 12 se obtiene efectos similares.

EJEMPLO 26

10.

A 100 cc de agua se adiciona 0,06 gramos de éter alquilpoliglicólico. A partir del aclarador óptico según el ejemplo 2 se prepara una solución, en la que se disuelve un gramo del aclarador en 1.000 cc de éter monometílico de etilenglicol. De esta solución de origen se adiciona 3 cc a la solución arriba descrita. Esta dispersión acuosa que contiene el aclarador, se calienta a 60°; luego se adiciona a la solución 3 gramos de tejido de nylon grueso.

15.

20.

La temperatura se eleva en el término de 10-15 minutos a 92-95° y el baño se deja a esta temperatura durante 30 minutos. El tejido se enjuaga luego durante 2 minutos en agua fria circulante y por último se seca durante 20 minutos a 60°.

25.

El tejido así tratado muestra un efecto de aclarado manifiesto.

En igual forma de trabajo, pero bajo utilización de



uno de los aclaradores ópticos 3, 5, 8, 9 ó 12 se obtiene efectos similares.

EJEMPLO 27

5.

A 100 cc de agua se adiciona 0,12 cc de ácido fórmico al 85%, junto a aclaradores no acuosolubles adicionalmente 0,06 gramos de éter alquilpoliglicólico. A partir del aclarador óptico según el ejemplo 3 se prepara una solución, en la que se disuelve un gramo del aclarador en

10.

1.000 cc de éter monometílico de etilenglicol. De esta solución de origen se adiciona 3 cc a la solución arriba descrita. Esta dispersión acuosa que contiene el aclarador, se calienta a 60°, luego se adiciona a la solución

15.

3 gramos de tejido de poliamida grueso. La temperatura del baño se eleva a 92-95° en el término de 10-15 minutos y se deja a esta temperatura durante 30 minutos. El tejido se enjuaga luego durante 2 minutos en agua fría circulante y a continuación se seca durante 20 minutos a 60°.

20.

El tejido así tratado muestra un efecto de aclarado manifiesto.

En la utilización de un aclarador según el ejemplo 7 ó 10 se alcanza un efecto similar.



EJEMPLO 28

A 290 cc de agua se adiciona 0,6 gramos de un ditio-
nito sódico estabilizado al 70% como agente reductor, 0,6
5. gramos de una mezcla de detergentes sintéticos, 0,15 gra-
mos de formadores de complejo metálico y 0,06 gramos de
éter alquilpoliglicólico.

A partir del aclarador óptico según el ejemplo 2
se prepara una solución, en la que se disuelve un gramo
10. del aclarador en 1.000 cc de dimetilformamida. De esta so-
lución de origen se adiciona 10 cc a la solución arriba
descrita. Esta dispersión acuosa que contiene el aclara-
dor se calienta a 60°. Luego se adiciona a la solución 15
gramos de tejido de nylon grueso. La temperatura se eleva
15. a 120° en el término de 15-20 minutos y el baño se deja a
esta temperatura durante 30 minutos. Luego se enfria a 60°
en el término de 10-15 minutos. El tejido se enjuaga segui-
damente durante 2 minutos en agua fria circulante y por úl-
timo se seca a 60° durante 20 minutos.

20. El tejido así tratado muestra un efecto de aclarado
manifiesto.

Un resultado similar se alcanza al utilizar un aclara-
rador óptico de los ejemplos 1, 3 ó 7.



EJEMPLO 29

5. En la amasadora se homogeneizan a 200°, 100 partes de polipropileno con 0,5 partes de dióxido de titanio y 0,05 partes del aclarador óptico según el ejemplo 5. La masa fundida se hila por toberas de hilatura según métodos conocidos bajo gas inerte de 2-3 atmósferas y a una temperatura de 280-300°. Los filamentos de polipropileno así obtenidos se caracterizan por un grado de blancura elevado.

10.

EJEMPLO 30

15. 1.000 partes de granulado de poliéster de éster etilenglicólico de ácido politereftálico se mezclan íntimamente con 0,25 partes del aclarador óptico según el ejemplo 1 y luego se hila para formar filamentos en forma de por sí conocida mediante una tobera de hilatura bajo nitrógeno en una extrusora a una temperatura de 265-285°. Los filamentos de poliéster así obtenidos son aclarados pulcramente.

20. Si se utiliza uno de los aclaradores ópticos descritos en los ejemplos 2-15, se obtiene fibras aclaradas similarmente.

383682

EJEMPLO 31

- En un autoclave de acero inoxidable, que está provisto de agitador, un tubo de entrada de gas, un dispositivo de vacio, un refrigerador descendente y una camisa térmica, se calientan 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. Con ello destila lentamente metanol. Luego se introducen cuidadosamente en el autoclave bajo exclusión de aire 0,4 gramos del aclarador óptico según el ejemplo 1, disuelto en 40 gramos de 1,2-etandiol, después de lo cual la temperatura desciende a 190°. Tras finalizar la adición se eleva la temperatura en el término de una hora a 285° de temperatura exterior, con lo cual destila 1,2-etandiol. Luego se aplica vacio en el autoclave, la presión se reduce lentamente a 0,2 torr y la condensación finaliza bajo estas condiciones durante 3 horas. Durante estas operaciones se agita a fondo. El polímero de condensación fluido se extruye luego con nitrógeno por la tobera de fondo. Del polímero así obtenido pueden prepararse monofilamentos, que muestran un aspecto blanco brillante.
- Si se utiliza un aclarador descrito en los ejemplos 2 - 15, se obtiene resultados igualmente buenos.

383682



EJEMPLO 32

- 2 gramos del aclarador óptico según el ejemplo 1 se disuelven en 40 cc de N-metil-pirrolidina. La solución se vierte en 960 cc de tetracloroetileno. Con esta solución se fulardea un tejido de poliéster a 20° y éste se exprime sobre el 80%, calculado sobre el peso del género, a una velocidad de 10 metros/minuto entre cilindros con una presión de 30 kg/cm². El tejido fulardeado se seca a 60° durante un minuto y por último se termofija a 200° durante 30 segundos.
- 5.
- 10.

El material de poliéster así tratado muestra un blanco elevado y brillante.

- En igual forma puede utilizarse el aclarador según el ejemplo 7 para el aclarado de tejido de poliéster.
- 15.

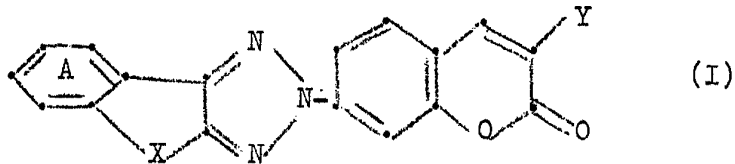
383682



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 14.088/69 del 17 de Septiembre de 1969.

5. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos de cumarina de la fórmula I



10.

en la que

X significa oxígeno, azufre o el grupo sulfonílico,

Y significa un grupos arílico carbocíclico o hetero-

15.

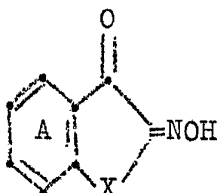
cíclico, mononuclear, que se encuentra en conjugación con el anillo de cumarina,

y el anillo de cumarina, así como el núcleo bencénico A pueden todavía estar substituidos mediante halógeno, grupos alquílicos y/o alcoxi inferiores, caracterizado porque una

20.

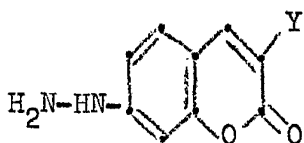
oxima de la fórmula III,

383682



(III)

5. se hace reaccionar en medio débilmente ácido con una cumarilhidrazina de la fórmula IV,



(IV)

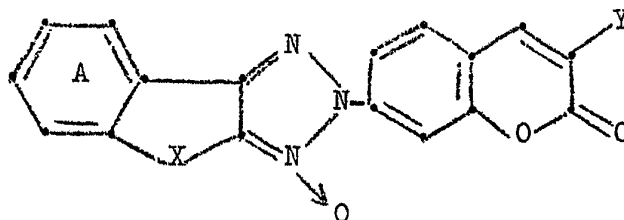
10.

que puede estar substituida todavía correspondientemente en el anillo cumarinílico, para formar la oxihidrazona correspondiente y ésta se transforma con ayuda de un agente de condensación en un compuesto de la fórmula I.

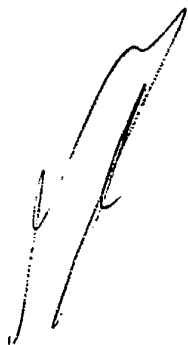
15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza porque la oxihidrazona primeramente formada se transforma con un agente de oxidación en un óxido de v-triazol de la fórmula V

20.



(V)





y éste se reduce con hidrógeno nascente para formar un compuesto de la fórmula 1.

2. Procedimiento para la preparación de compuestos de curarina.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 de Septiembre 1970

p.a.

J. R.
JAIMÉ IBERN
 P. P.
 firmado: JOSÉ RODRIGUEZ