



CASE L-8243/+

Int. Cl. Co7D

416119

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

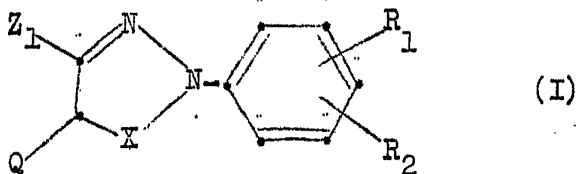
por "PROCEDIMIENTO PARA LA ACLARACIÓN OPTICA DE MATE-
RIALES ORGANICOS", a favor de la firma suiza
CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta solicitud se refiere a nuevos derivados de
cumarina, a su empleo como aclaradores ópticos para los
materiales orgánicos y al procedimiento para prepararlos.

5. Los nuevos derivados de cumarina corresponden
a la fórmula

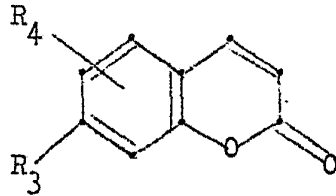


10. en la que

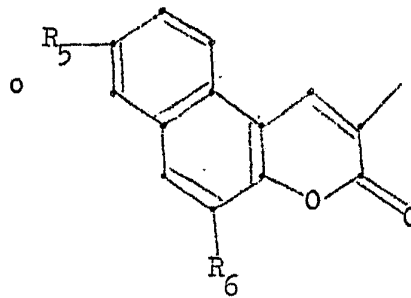


- Z₁ significa hidrógeno, cloro o metilo;
- R₁ significa hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcóxido con 1 a 4 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono;
- 5. R₂ significa hidrógeno, halógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;
- X significa hidrógeno o -CH=; y
- Q representa un radical

10.



15.



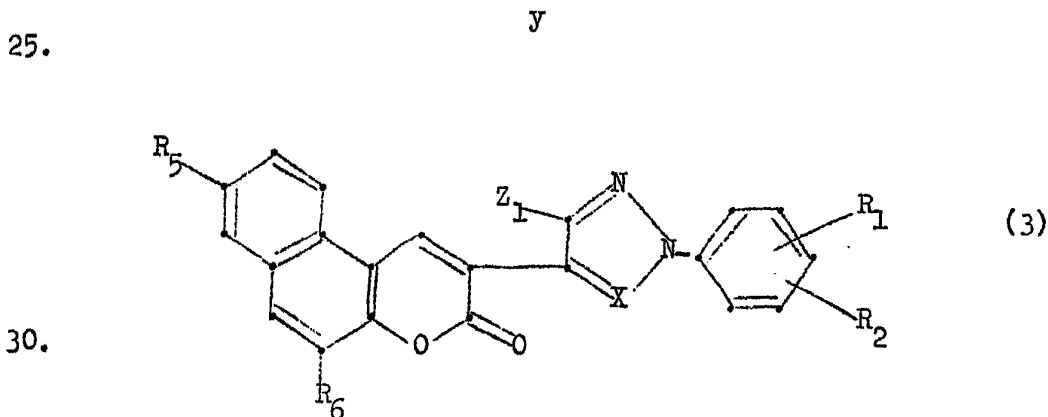
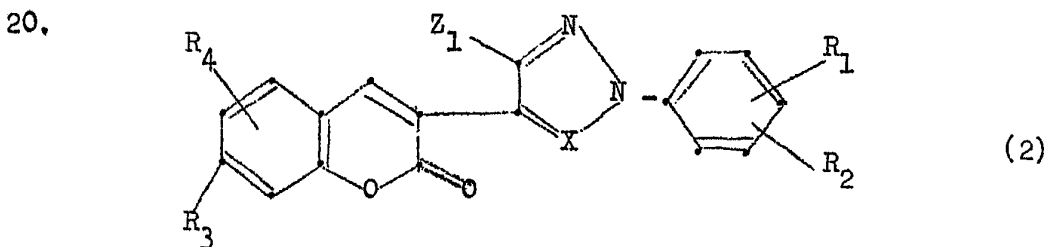
donde

- 20. R₃ significa alcóxido con 1 a 12 átomos de carbono, alquinoxilo con 2 a 5 átomos de carbono, benciloxilo (eventualmente sustituido con cloro en el radical fenílico), aciloxilo con 2 a 12 átomos de carbono, benzoiloxilo (eventualmente sustituido con cloro, metilo o metoxilo), acilamino con 2 a 12 átomos de carbono, benzoilamino (eventualmente sustituido con cloro, metilo o metoxilo), un radical -NHCOOY (en el que Y representa alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o bien fenilo,
- 25. eventualmente sustituido con cloro, metilo o metoxilo), un radical -NHCONHY₁ (en el que
- 30.



5. Y_1 representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien fenilo, eventualmente sustituido con cloro, metilo o metoxilo) o un radical, eventualmente cuaternizado, $-O-A-N \begin{matrix} \swarrow Y_2 \\ \searrow Y_3 \end{matrix}$ (en el que A representa alquileno con 2 a 4 átomos de carbono, mientras que Y_2 e Y_3 independientemente uno de otro, representan alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido con hidroxilo, o bien
10. Y_2 e Y_3 junto con el nitrógeno representan pirrolidino, piperidino o morfolino;
- R_4 significa hidrógeno, cloro, metilo o metoxilo; y
- R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o carboalcoxilo con 2 a 5 átomos de carbono.
- 15.

La fórmula (1) abarca pues los compuestos de las fórmulas



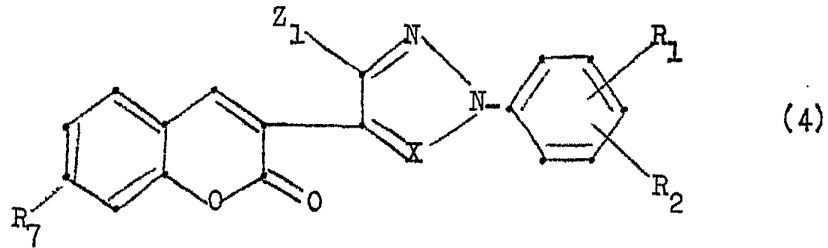
= 4-5 =

416119'



Cabe citar especialmente los compuestos de la fórmula

5.



10.

en la que

R_7

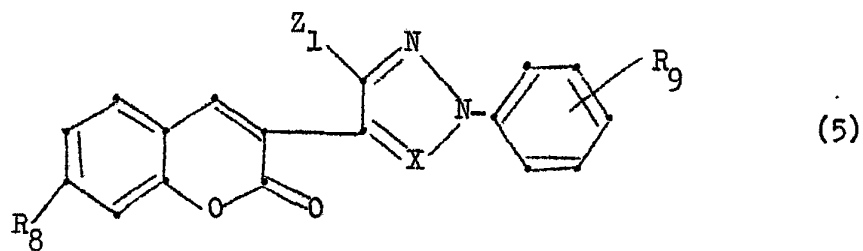
significa alcoxilo con 1 a 12 átomos de carbono, alquenciloxilo con 2 a 5 átomos de carbono o benciloxilo, eventualmente substituido con cloro en la porción fenilica; y

15.

X , Z_1 , R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

En el cuadro de la fórmula (4) interesan sobre todos los compuestos de la fórmula

20.



25.

en la que

Z_1

significa hidrógeno, cloro o metilo;

R_8

alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o benciloxilo;

R_9

significa hidrógeno, cloro o metilo;

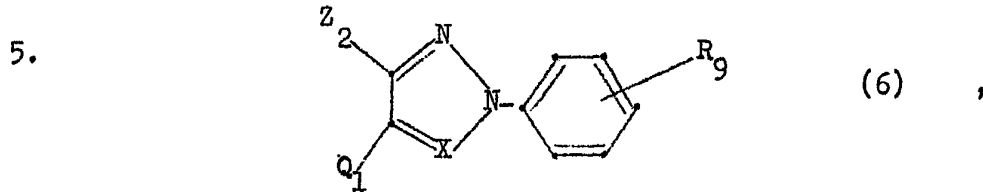
30.

y

X tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes.

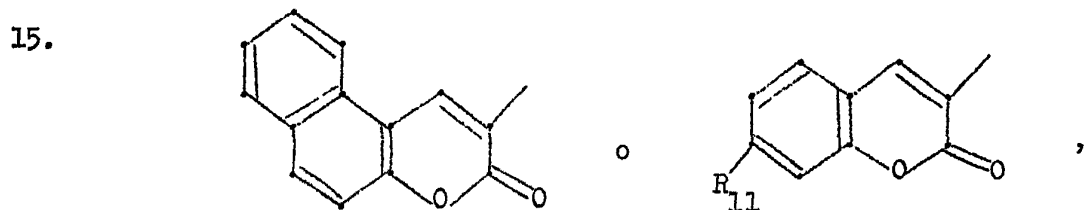


Compuestos de particular interés práctico corresponden a la fórmula



en la que

10. Z_2 significa hidrógeno o metilo;
 R_9 significa hidrógeno, metilo o cloro;
 Q_1 representa un radical



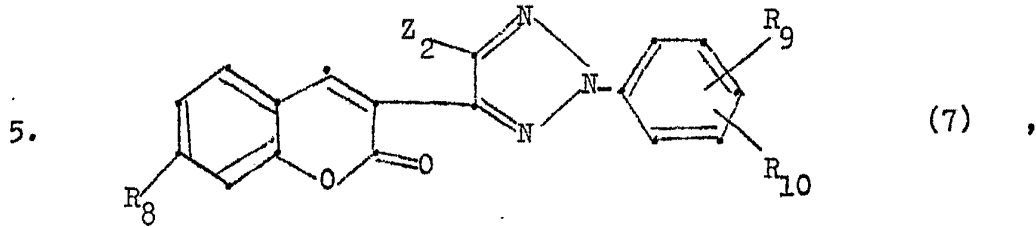
20. (donde R_{11} representa alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, benciloxilo, acetamido o un radical de éster etílico de ácido carbamídico);

25. y
 X tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes.

Compuestos preferidos de la fórmula (1) a (6) son en todo caso aquellos en los que el símbolo X representa nitrógeno.

30. Merecen todavía mención especial los compuestos de la fórmula

416119

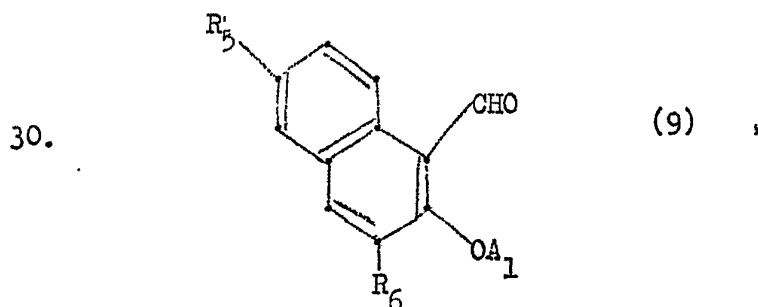
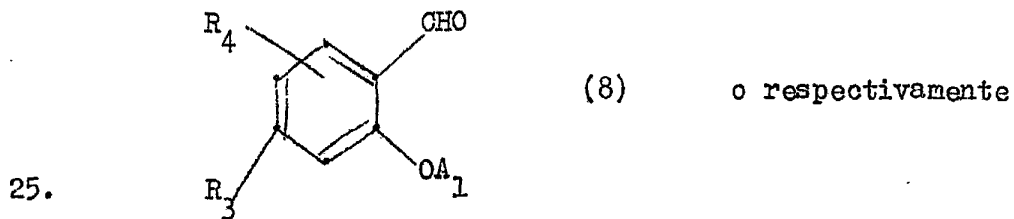


en la que

10. Z_2 significa hidrógeno o metilo;
 R_8 significa alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o benciloxilo;
 R_9 significa hidrógeno, cloro o metilo;
 y
 R_{10} significa hidrógeno, cloro o metilo.

15. Los compuestos de la fórmula (1) o de las respectivas fórmulas subordinadas pueden prepararse en analogía con procedimientos ya de sí conocidos.

20. Se obtienen, por ejemplo, compuestos de la fórmula (1) conformes a este invento si se condensa, en condiciones de cierre del anillo, un aldehído de la fórmula





416119

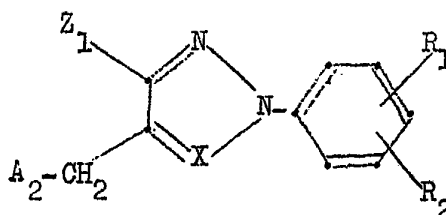
donde

A_1 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o acilo con 1 a 4 átomos de carbono, mientras que

5. R_3 , R_4 , R_5 y R_6 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

o un derivado de él que reaccione de igual manera en las condiciones de la reacción (por ejemplo, un anilo), por métodos conocidos con un derivado de ácido acético de la fórmula

10.



(10) ,

15.

donde

A_2 representa un grupo de carboxilo o respectivamente sus sales (como, por ejemplo, las sales de potasio, sodio y amonio), carboalcoxilo con 2 a 5 átomos de carbono o el grupo ciano;

20.

y

Z_1 , R_1 , R_2 y X tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

25.

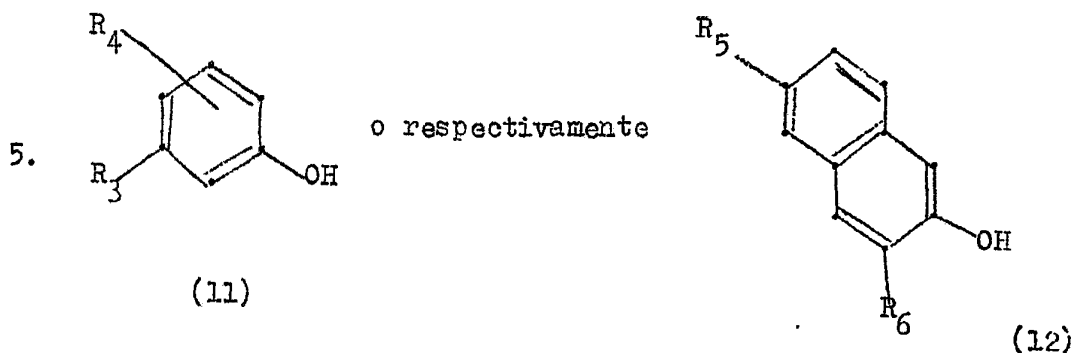
Los productos de partida de las fórmulas (8), (9) y (10) son conocidos o pueden prepararse en analogía con procedimientos ya de sí conocidos.

En otro procedimiento para la preparación de los compuestos de la fórmula (1), se condensa un compuesto de la fórmula

30.

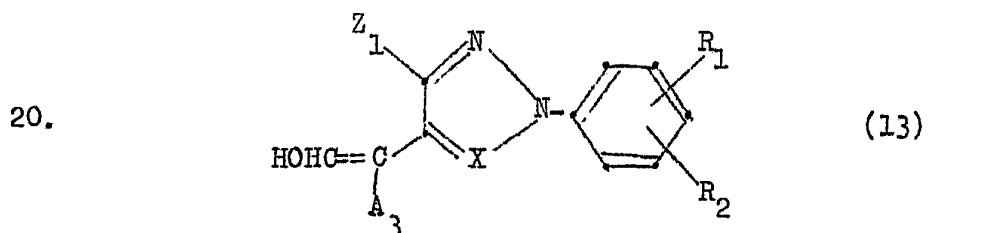


416119



donde

10. R_3 , R_4 , R_5 y R_6 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, en presencia de un disolvente orgánico inerte, y, por ejemplo, cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, hidroxidicloruro de aluminio, tricloruro de boro o éter etílico de fluoruro bórico como agente de condensación, a temperatura de 60 a 200° C,
15. con un compuesto de la fórmula



donde

25. A_3 representa el grupo ciano, el grupo carboxílico o un grupo carboalcoxílico con 2 a 5 átomos de carbono, mientras que Z_1 , R_1 , R_2 y X tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

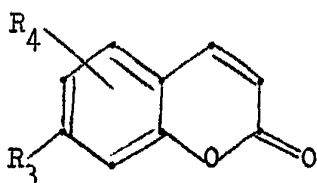
30. En calidad de disolventes orgánicos inertes son aptos, por ejemplo, el nitrobenceno, el p-nitrotolueno, el m-ni-



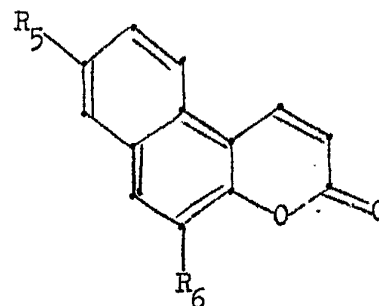
416119

troclorobenceno y el 1, 1, 2, 2-tetracloroetano. Este procedimiento es muy especialmente idóneo para la preparación de los compuestos de la fórmula (1) en los que R_3 representa un radical $-NHCOOY$ o $-NHCONHY_1$, pues en este caso se puede partir de un m-aminofenol, para derivar correspondientemente, al final de la condensación, el grupo amínico libre.

Los compuestos de la fórmula (1) pueden prepararse además según la copulación de Meerwein. Para ello se hace reaccionar un derivado de cumarina de la fórmula



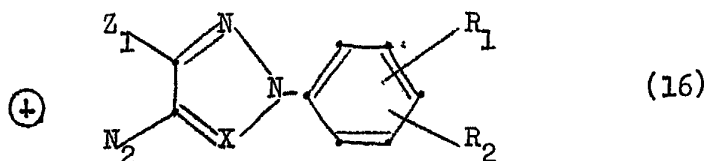
o respectivamente



(14)

(15) ,

20. donde R_3 , R_4 , R_5 y R_6 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, con una sal de diazonio de la fórmula



30. donde R_1 , R_2 , Z_1 y X tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

416119



La reacción se efectúa por lo general en fase acuosa o acuoso-orgánico (como agua-acetona, agua-metanol, agua-etanol, etc.) a temperaturas de -10° a 60° C (preferentemente, de 20 a 40°C) y en presencia de sales de cobre, eventualmente en presencia de un amortiguador que actúe en el campo ácido (por ejemplo, ácido acético-acetato sódico, trifosfato monosódico, tartrato monosódico, etc.).

Los compuestos de las fórmulas (11) hasta (16) son conocidos o pueden prepararse en analogía con procedimientos conocidos.

Los nuevos compuestos que se han definido antes tienen, en estado de disolución o de división fina, fluorescencia más o menos marcada. Se los puede emplear para la aclaración óptica de los más diversos materiales orgánicos, sintéticos, semi-sintéticos o naturales, o de sustancias que contengan tales materiales orgánicos.

Cabe citar aquí, a título de ejemplos, y sin que la sinopsis que sigue implique ninguna limitación al respecto, los grupos siguientes de materiales orgánicos, en cuanto atañe a la aclaración óptica de éstos:

I. Materiales orgánicos sintéticos de peso molecular alto:

a) Productos de polimerización a base de compuestos orgánicos que contienen a lo menos un enlace doble polimerizable de carbono-carbono, es decir, sus homopolimerizados o copolimerizados, lo mismo que sus productos de tratamiento ulterior, como, por ejemplo, productos de reticulación, de injerto o de desintegración, encabezamientos de polimerizado, productos obtenidos por modificación de grupos reactivos, por ejemplo: polimerizados a base de ácidos carboxílicos alfa, beta-insaturados o derivados de tales ácidos carboxílicos, en particular de compuestos acrílicos (como por ejemplo, ésteres acrílicos, ácido

416119



5. acrílico, acrilonitrilo, amidas acrílicas y sus derivados o sus análogos metacrílicos), o de hidrocarburos olefínicos (como, por ejemplo, etileno, propileno, estirenos o dienos y asimismo los llamados polimerizados ABS) y polimerizados a base de compuestos de vinilo y de vinilideno (como, por ejemplo, cloruro de vinilo, alcohol vinílico o cloruro de vinilideno).
- b) Productos de polimerización asequibles por abertura del anillo, como poliamidas del tipo de la policaprolactama; y asimismo polímeros que son asequibles lo mismo mediante poliadiación que mediante policondensación, como los poliésteres o los poliacetales.
- 10.
- c) Productos de policondensación o precondensados a base de compuestos bifuncionales o polifuncionales con grupos condensables, sus productos de homocondensación y condensación mixta y asimismo los productos del tratamiento ulterior, por ejemplo poliésteres, en particular saturados (como el poliéster de etilenglicol y ácido tereftálico) o insaturados (por ejemplo, policondensados de ácido maleico y dialcohol, lo mismo que sus productos de reticulación con monómeros vinílicos yuxtapolimerizables), poliésteres no ramificados o ramificados (también a base de alcoholes de valencia elevada, como, por ejemplo, las resinas alquídicas), poliamidas (como el adipato de hexametilendiamina), resinas de maleinato, resinas de melamina, sus precondensados y análogos, policarbonatos y siliconas.
- 15.
- 20.
- 25.
- d) Productos de poliadiación, como poliuretanos (reticulados y sin reticular) y resinas epóxicas.
- II. Materiales orgánicos semisintéticos, como por ejemplo ésteres de celulosa de diverso grado de esterificación (el llamado 2 1/2-acetato y el triacetato) o éteres de celulosa, celulosa regenerada (viscosa y celulosa cuproamoniacal) o
- 30.

416119



sus productos de tratamiento ulterior, y plásticos de caseína.

III. Materiales orgánicos naturales de origen animal o vegetal; por ejemplo, a base de proteínas, como lana, seda, resinas naturales para barnices, almidón y caseína.

5. Los materiales orgánicos para aclarar ópticamente pueden hallarse en los más diversos estados de elaboración (materias primas, semifabricados o productos acabados). Por otra parte, pueden hallarse en forma de los más diversos artículos moldeados, o sea, por ejemplo, en forma de cuerpos de extensión predominantemente tridimensional, como placas, perfiles, piezas de fundición inyectada, piezas de trabajo de diversa índole, recortes, granulados o materias de espuma; en forma de cuerpos de configuración predominantemente bidimensional, como películas, láminas, barnices, revestimientos, impregnaciones y estratificaciones; o en forma de cuerpos de configuración predominantemente unidimensional, como hilos, fibras, copos y alambres. Por otra parte, dichos materiales, aún en estados no moldeados, pueden hallarse en las más diversas formas de división, homogéneas o no homogéneas, como, por ejemplo, en forma de polvos, soluciones, emulsiones, dispersiones, látices, pastas o ceras.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los materiales fibrosos pueden hallarse, por ejemplo, en forma de filamentos sin fin (estirados o sin estirar), fibras de hebra, copos, cinta de extrusión, filamentos textiles, hilos, torcidos, vellón de fibra, fieltros, guatas y artículos de floculación, o en forma de tejidos textiles o vendajes textiles, géneros de punto y asimismo como papeles, cartones o pastas para papel.
- 25.

- Los compuestos utilizables según este invento tienen importancia, entre otras cosas, para el tratamiento de materiales orgánicos textiles, particularmente tejidos textiles. Siempre que se hayan de aclarar ópticamente según este invento
- 30.

416119[®]



fibras, las cuales pueden hallarse en forma de fibras de hebra o de filamento sin fin, de madejas, tejidos, géneros de punto, vellones, substratos flocculados o vendajes, ello se realiza en medio acuoso en el que los compuestos respectivos se hallen en forma finamente dividida (suspensiones, las llamadas microdispersiones y, eventualmente, soluciones). Si es preciso pueden agregarse durante el tratamiento agentes dispersantes, estabilizadores, humectantes y otros coadyuvantes.

5. En dependencia del tipo de compuesto aclarador que se emplee, puede resultar ventajoso actuar en baño neutro, alcalino o ácido. El tratamiento se realiza de ordinario a temperaturas desde unos 20 hasta 140° C; por ejemplo, a la temperatura de ebullición del baño o alrededor de ella (unos 90° C). Para la refijación según este invento de los substratos textiles, entran también en cuenta soluciones o emulsiones en disolventes orgánicos, como las que son corrientes en la práctica tintórea en la llamada tinción con disolventes (termofijación en fular, procedimiento de extracción en máquinas para teñir).

10. Los nuevos aclaradores ópticos según este invento pueden además añadirse o incorporarse a los materiales antes de la deformación de éstos o durante su deformación. Así, por ejemplo, en la preparación de películas, láminas (por ejemplo, introduciéndolos por laminación en caliente en el cloruro de polivinilo) o cuerpos moldeados, se los puede añadir a la masa para prensa o a la masa para fundición inyectada.

15. Siempre que la deformación de los materiales orgánicos totalmente sintéticos o semisintéticos se efectúe por el procedimiento de hilatura o pasando por masas para hilar, los aclaradores ópticos pueden aplicarse por los procedimientos siguientes:

20. - adición a las sustancias de partida (por ejemplo,

25.

30.

416119



monómeros) o a productos intermedios (por ejemplo, precondensados y prepolímeros), es decir, antes de la polimerización, la policondensación o la poliadición o durante ellas,

5. - espolvoreo sobre recortes de polimerizado o sobre granulados para masas de hilar,
- tinción en baño de recortes de polimerizado o de granulados para masas de hilar,
- adición dosificada a fusiones para hilar o soluciones para hilar,
10. - aplicación a cable revestido, antes del estiramiento.

Los nuevos aclaradores ópticos según este invento pueden utilizarse también, por ejemplo, en las formas de empleo siguientes:

15. a) En mezclas con colorantes (matización) o pigmentos (pigmentos colorantes o en particular, por ejemplo, pigmentos blancos) o como adición a baños tintóreos, pastas para estampar, pastas para mordentar o pastas de reserva. También para el tratamiento ulterior de tinturas, estampados o estampados por corrosión.
20. b) En mezclas con los llamados "carriers", con humectantes, suavizantes, imbibidores, antioxidantes, antiactínicos, estabilizadores térmicos y blanqueadores químicos (blanqueos de clorito, aditivos para baños de blanqueo).
25. c) En mezclas con reticuladores y aprestantes (por ejemplo, almidón o aprestos sintéticos), lo mismo que en combinación con los más diversos procedimientos de refinación textil, en particular aprestos de resinas sintéticas (por ejemplo, aprestos contra el arrugamiento, como "wash-and-wear", "permanent-press" y "no iron"), aprestos ignífugos, aprestos suavizadores del tacto, aprestos desprendedores de la suciedad ("anti-soiling"), aprestos antiestáticos o aprestos antimicro-
- 30.



416119^M

bienos.

- d) Incorporación de los aclaradores ópticos a materiales de soporte poliméricos (productos de polimerización, poli-condensación o poliadición) en forma disuelta o dispersa, para usar, por ejemplo, en agentes de estratificación, agentes de impregnación o aglutinantes (soluciones, dispersiones y emulsiones) para géneros textiles, vellón, papel y cuero.
- 5.
- e) Como aditamentos a las llamadas "master batches",
- f) Como aditamentos a los más diversos productos industriales con el fin de hacerlos aptos para el mercado (por ejemplo, mejoras del aspecto de los jabones, los detergentes, los pigmentos, etc.).
- 10.
- g) En combinación con otras sustancias de acción aclaradora óptica.
- 15.
- h) En preparaciones para baños de hilatura, es decir, como aditamentos a baños para hilar, como los que se emplean para mejorar la capacidad de deslizamiento en la elaboración ulterior de fibras sintéticas, o a partir de un baño especial antes del estiramiento de las fibras.
- 20.
- i) Como escintiladores para diversos fines del arte fotográfico, como, por ejemplo, para reproducción electrofotográfica, para la aclaración óptica de capas fotográficas, eventualmente en combinación con pigmentos blancos (como, por ejemplo, TiO_2), o para supersensibilización.
- 25.

Si el proceso de aclaración se combina con métodos de tratamiento textil o de refinación, el tratamiento combinado puede realizarse en muchos casos más ventajosamente valiéndose de preparados con la estabilidad pertinente que contengan los compuestos de aclaración óptica en concentración tal que se logre el efecto aclarador deseado.

30.

En ciertos casos, la plena acción de los aclaradores

416119



- se suscita por medio de un tratamiento ulterior. Este puede consistir, por ejemplo, en un tratamiento químico (por ejemplo, con ácido), un tratamiento térmico (por ejemplo, con calor) o un tratamiento combinado químicotérmico. Así, por ejemplo, en la aclaración óptica de una serie de substratos de fibra (por ejemplo, de fibras de poliéster) con los aclaradores de este invento se procede de conveniencia a impregnar estas fibras con las dispersiones (eventualmente también soluciones) de los aclaradores a temperaturas por debajo de 75° C
5. (por ejemplo, a la temperatura del ambiente) y someterlas a un tratamiento de calor seco a temperaturas por encima de 100° C, para lo cual se recomienda en general que previamente se seque todavía el material de fibra a temperatura moderadamente alta (por ejemplo, desde 60° C, a lo menos, hasta unos
10. 130° C). El tratamiento térmico en estado seco se efectúa entonces ventajosamente a temperaturas entre 120 y 225° C, por ejemplo mediante calentamiento en una cámara secadora, mediante planchado en el intervalo de temperatura que se ha indicado o también mediante tratamiento con vapor de agua seco recalentado. El secado y el tratamiento de calor seco pueden efectuarse también inmediatamente uno tras otro o juntarse en una sola operación.
15. 20.

La cantidad de los nuevos aclaradores ópticos que cabe emplear según este invento, en relación al material que se ha de aclarar ópticamente, puede oscilar dentro de amplios

25. límites. Ya con cantidades muy pequeñas, en ciertos casos por ejemplo de 0,0001 % en peso, puede conseguirse un efecto manifiesto y persistente. Pero también pueden emplearse cantidades hasta un 0,8 % en peso y, eventualmente, hasta un 2 % en peso. Para la mayoría de las necesidades prácticas, interesan preferentemente cantidades entre 0,0005 y 0,5 % en peso.

30.



- Los nuevos aclaradores ópticos sirven también especialmente como aditamentos para los baños de lavado o detergentes industriales y domésticos, a los que pueden añadirse de diversa manera. A los baños de lavado se añaden convenientemente en forma de sus soluciones en agua o en disolventes orgánicos, o también en división fina, como dispersiones acuosas. A los detergentes domésticos o industriales se añaden ventajosamente en cualquier fase del proceso de fabricación de los detergentes; por ejemplo a la llamada "lechada",
5. antes de la pulverización del polvo detergente o durante la preparación de combinaciones líquidas de detergente. La adición puede efectuarse tanto en forma de una solución o dispersión en agua u otros disolventes como sin agente auxiliar, en forma de polvo aclarador seco. Por ejemplo, se pueden mezclar, amasar o moler los aclaradores con las sustancias de actividad detergente e incorporarse así al polvo detergente listo.
10. Pero también se los puede rociar sobre el detergente listo disueltos o dispersos previamente.
- 15.

- En calidad de detergentes entran en cuenta las mezclas conocidas de sustancias de actividad detergente, como,
20. por ejemplo jabones en forma de recortes y polvo, materias sintéticas, sales solubles de semiésteres de ácido sulfónico y alcoholes grasos superiores, ácidos arilsulfónicos superiores y/o alquil-plurisustituídos, ésteres sulfocarboxílicos
25. de alcoholes medianos a superiores, acilaminoalquil- o aminoaril-glicerín-sulfonatos de ácido graso, ésteres fosfóricos de alcoholes grasos, etc. En calidad de materias estructurales (las llamadas "builders") entran en cuenta, por ejemplo, los polifosfatos y polinetafosfatos alcalinos, los pirofosfatos alcalinos, las sales alcalinas de la carboximetilcelulosa y otros inhibidores de la redepositación de la suciedad,
30. los silicatos alcalinos, los carbonatos alcalinos, los perbo-

416119



5. ratos alcalinos, el ácido nitrilotriacético, el ácido etilendiaminotetraacético y estabilizadores de la espuma como las alcanolamidas de ácidos grasos superiores. Por otra parte, en los agentes de lavado pueden estar contenidos, por ejemplo, agentes antiestáticos, agentes reengrasadores para la protección de la piel, como la lanolina, enzimas, agentes antimicrobianos, perfumes y colorantes.

10. Los nuevos aclaradores ópticos tienen la ventaja especial de ser eficaces aún en presencia de desprendedores de cloro activo, como el hipoclorito, y de poderse emplear, sin merma importante de los efectos, en baños de lavado con detergentes no ionógenos (por ejemplo, ésteres alquifenolpoliglicólicos).

15. Los compuestos de este invento se añaden en cantidades de 0,005 a 1 % o más respecto al peso de detergente listo, líquido o pulverulento. Los baños de lavado que contienen las cantidades indicadas de los aclaradores ópticos aquí reivindicados confieren en el lavado a los géneros textiles de fibras de poliamida, fibras de celulosa muy refinada, fibras de poliéster, lana, etc., un aspecto brillante a la luz del día.

El tratamiento de lavado se efectúa, por ejemplo, así:

25. Los géneros textiles en cuestión se tratan durante 1 a 30 minutos, a la temperatura de 20 a 100° C, en un baño de lavado que contiene 1 a 10 g/kg de un detergente compuesto, estructurado, y 0,05 a 1 % (respecto al peso del detergente) de los aclaradores aquí reivindicados. La relación de líquido puede ser de 1:3 a 1:50. Después del lavado, se enjuaga y se seca como de costumbre. El baño de lavado puede contener, como aditivo para blanqueo, 0,2 g/litro de cloro activo (por ejemplo, en forma de hipoclorito) o 0,1 a 2 g/litro de perborato sódico.

30. En los ejemplos, mientras no se advierta otra cosa,

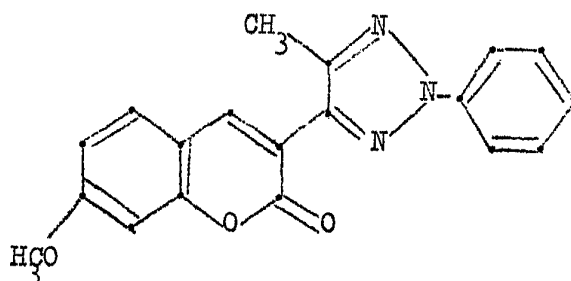


las partes son siempre partes en peso, y los porcentajes son siempre porcentajes en peso. Los puntos de fusión y de ebullición, mientras no se advierta otra cosa, están sin corregir.

Ejemplo 1

5. En una mezcla de 15,5 g de la sal sódica del ácido 5-metil-2-fenil-v-triazolik-4-acético y 130 cc de anhídrido acético se introducen 9,9 g de aldehído 2-hidroxi-4-metoxibenzoico. Se calienta la mezcla reaccional hasta ebullición en el curso de una hora y se la hierve en reflujo durante 7 1/2 horas. Cuando la mezcla reaccional se ha enfriado hasta unos 80° C, se la vierte en unos 1700 cc de agua y, después de efectuada la hidrólisis del anhídrido acético sobrante, se separa por succión el producto de la reacción, se le lava neutramente con agua, se le remueve a continuación con un poco de alcohol para formar una pasta, se separa por succión la materia cristalizada y se la vuelve a lavar con alcohol. Después de dos recristalizaciones en clorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, se obtienen unos 7 g del compuesto de la fórmula

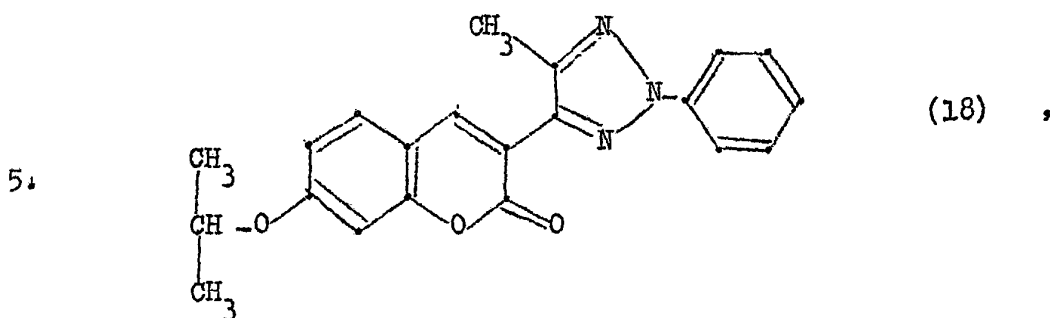
20.



25.

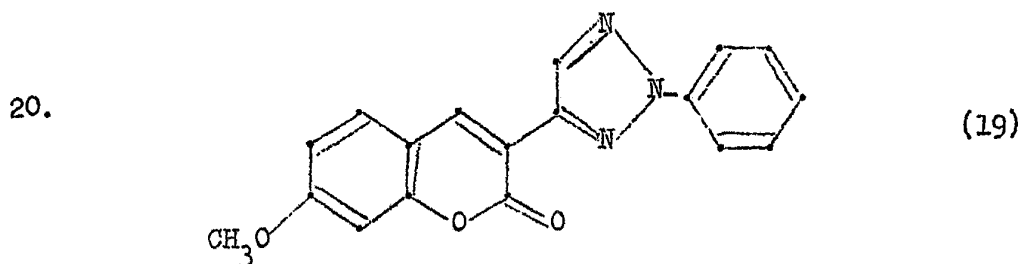
en forma de agujetas cristalinas, incoloras y afieltradas, con punto de fusión de 216 a 216,5° C.

30. Si en lugar del aldehído 2-hidroxi-4-metoxibenzoico se emplea una cantidad equivalente de aldehído 2-hidroxi-4-isopropoxibenzoico y se procede en lo demás tal como se ha descrito en este ejemplo, se obtiene el compuesto de la fórmula



10. que, después de la recristalización en isopropanol, aparece en cristales casi incoloros, de punto de fusión 138 a 139^o C.

15. Si en lugar de la sal sódica del ácido 5-metil-2-fenil-v-triazolil-4-acético se emplea una cantidad equivalente de la sal sódica del ácido 2-fenil-v-triazolil-4-acético y se procede en lo demás tal como se ha descrito en este ejemplo, se obtiene el compuesto de la fórmula



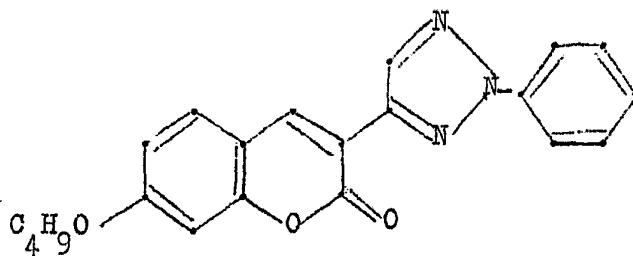
25. que después de la recristalización en clorobenceno aparece como agujetas cristalinas de color débilmente amarillo-verdoso y punto de fusión de 196 a 196,5^o C.

30. De manera análoga, a partir de aldehído 2-hidroxi-4-n-butoxi-benzoico o respectivamente aldehído 2-hidroxi-4-benciloxi-benzoico y la sal sódica del ácido 2-fenil-v-triazolil-4-acético se obtiene el compuesto de la fórmula



416119

5.

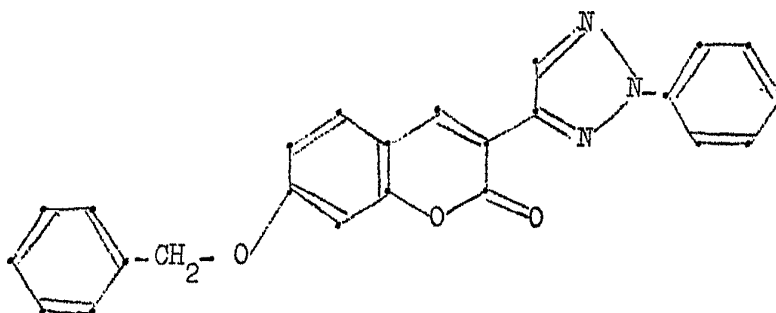


(20)

10.

que después de cristalización en tolueno aparece en forma de agujetas incoloras, afieltradas y de finura capilar, con punto de fusión de 161 a 161,5^o C; o respectivamente de la fórmula

15.



(21)

20.

que después de recristalización en clorobenceno aparece como cristalinos de color débilmente amarillo-verdoso y punto de fusión de 219 a 220,5^o C.

Ejemplo 2

25.

En una mezcla de 13,0 g de la sal sódica 2-m-clorofenil-v-triazolil-4-acético y 100 cc de anhídrido acético se introducen 7,6 g de aldehído 2-hidroxi-4-metoxi-benzoico. Se lleva la mezcla reaccional hasta ebullición en el curso de una hora y se la hierve en reflujo durante 6 1/2 horas. Después del enfriamiento, se vierte la mezcla en abundancia de agua y, después de efectuada la hidrólisis del exceso de anhídrido acético,

30.

se separa el producto de la reacción, se le lava con agua y se le seca. Tras una purificación preliminar mediante reprecipita-

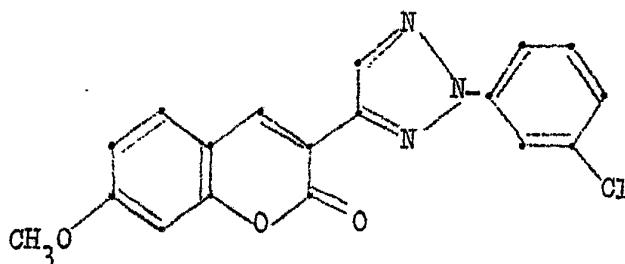


416119

ción en 270 cc de tolueno, se obtienen 9 g de producto preliminarmente purificado. Dos recrystalizaciones en tolueno con ayuda de tierra decolorante proporcionan el compuesto de la fórmula

5.

10.



(22)

con rendimiento de 7,4 g y en forma de cristales finos de color débilmente amarillo-verdoso y punto de fusión de 202 a 203° C.

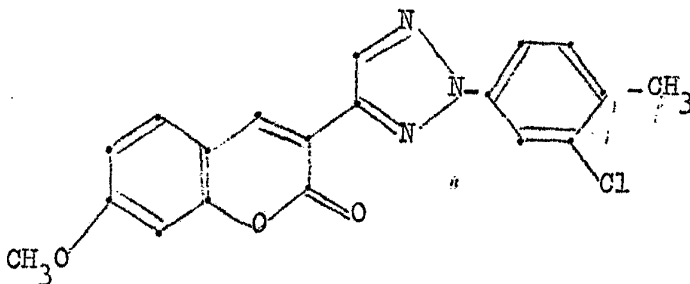
15.

Si en lugar de 13 g de la sal sódica del ácido 2-m-cloro-fenil-v-triazolil-4-ácético se emplean 13,7 g de la sal sódica del ácido 2-(4-metil-3-cloro-fenil)-v-triazolil-4-ácético o respectivamente 12 g de la sal sódica del ácido 2-p-metil-fenil-v-triazolil-4-ácético y se procede en lo demás tal como se ha descrito en este ejemplo, se obtiene, después de recrystalización en clorobenceno, el compuesto de la fórmula

20.

25.

30.



(23)

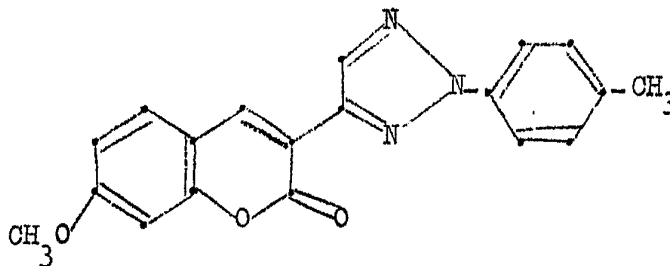
416119



en forma de agujetas cristalinas de color débilmente amarillo-verdoso y punto de fusión 241,5 a 242° C. O respectivamente, después de recristalización en tolueno, el compuesto de la fórmula

5.

10.



(24)

en forma de cristales de color amarillo brillante y punto de fusión de 202,5 a 203° C.

Los ácidos 2-fenil-v-triazolil-4-acéticos substituidos empleados como materiales de partida en los ejemplos se obtuvieron de la manera siguiente:

15.

Agitando, se suspenden en 230 cc de ácido bromhídrico al 48 % 30,5 g 4-hidroximetil-2-m-clorofenil-v-triazol y a continuación se hierve en reflujo durante una hora (temperatura de ebullición de unos 125° C). Después del enfriamiento, se separa por filtración el 4-bromometil-2-m-clorofenil-v-triazol cristalizado, se le lava con agua y se le seca.

20.

Rendimiento: 39,6 g (100 %). Punto de fusión bruto: 58 a 60° C.

25.

Una muestra recristalizada en hexano funde a 60-61° C.

30.

39,6 g del 4-bromometil-2-m-clorofenil-v-triazol bruto se añaden, a la temperatura del ambiente, a una solución de 11,5 de cianuro potásico en 11,6 de agua y 53 cc de etanol al 95%. Luego se calienta la suspensión hasta 55° C, con lo que se inicia la reacción, moderadamente exotérmica. Es ventajoso

416119



- apartar la fuente calefactora por un breve espacio de tiempo. Cuando ha remitido la reacción exotérmica, se hierve la mezcla en reflujo por 3 horas todavía, se la vierte en 500 cc de agua, se separa por filtración el 4-cianometil-2-m-clorofenil-
5. -v-triazol cristalino, se le lava con agua y se le seca. Rendimiento: 31,3 g (98 %). Punto de fusión bruto: 88 a 93° C. Una muestra reeristalizada en hexano funde a 92-93° C.
10. 31,3 g del 4-cianometil-2-m-clorofenil-v-triazol bruto se saponifican por ebullición en reflujo durante tres horas con una solución de 92 g de hidróxido sódico en 1000 cc de agua. Se clarifica por filtración en caliente la solución reaccional ligeramente turbia y a continuación se la trata, despacio y a temperatura de 50 a 60° C, con 202 cc de ácido clorhídrico al 37,3 % (pH alrededor de 3), lo que hace que se
15. segregue, en forma de producto incoloro, el ácido 2-m-clorofenil-v-triazolil-4-acético. Después de enfriar, filtrar, lavar con agua y secar, se obtienen 32,1 g (94 %) de ácido 2-m-clorofenil-v-triazolil-4-acético bruto, de punto de fusión 134 a 136° C. Una muestra recristalizada en acetato de etilo
20. funde a 139-140° C.
- De manera análoga se obtiene, a partir de 4-hidroximetil-2-p-metilfenil-v-triazol, o respectivamente 4-hidroximetil-2-(4-metil-3-clorofenil)-v-triazol, el ácido 2-p-metilfenil-v-triazolil-4-acético, de punto de fusión 115 a 116° C, o
25. respectivamente el ácido 2-(4-metil-3-clorofenil)-v-triazolil-4-acético, de punto de fusión 144 a 145° C.

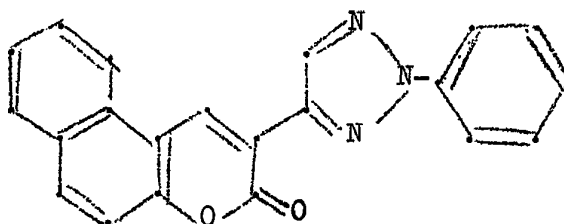
Ejemplo 3

- En una mezcla de 13,5 g de la sal sódica del ácido 2-fenil-v-triazolil-4-acético y 135 cc de anhídrido acético
30. se introducen 10,3 g de aldehído 2-hidroxi-l-naftoico. Se lleva la mezcla reaccional hasta ebullición en el curso de una hora y agitando y se la hierve en reflujo durante y 5/2 horas.



Después que la mezcla reaccional se ha enfriado hasta unos 80° C, se la vierte en unos 1700 cc de agua fría. Al cabo de varias horas se separa el producto por succión, se le lava con agua y se le seca en vacío a temperatura de 60 a 70° C. Tras una purificación preliminar por reprecipitación en 235 cc de clorobenceno, se obtienen 11,05 g de producto preliminarmente purificado (54,5 % de la teoría). Dos recrystalizaciones en clorobenceno, con ayuda de tierra decolorante, proporcionan el compuesto de la fórmula

10.

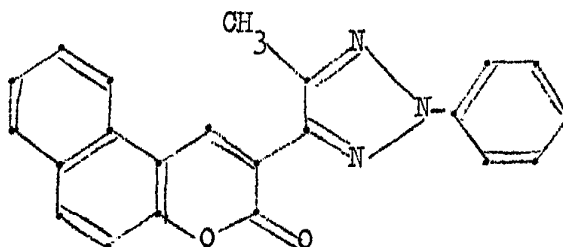


(25)

con rendimiento de 8,5 g y en forma de hojuelas cristalinas, de color amarillo brillante y punto de fusión 238 a 238° C.

Si en lugar de 13,5 g de la sal sódica del ácido 2-fenil-v-triazolil-4-acético se emplean 14,4 g de sal sódica del ácido 5-metil-2-fenil-v-triazolil-4-acético y se procede en lo demás tal como se ha descrito en este ejemplo, se obtiene el compuesto de la fórmula

25.



(26)

que recrystalizado en clorobenceno, aparece en forma de agujetas cristalinas afieltradas, de color débilmente amarillo y punto de fusión de 274,5 a 275° C.

416119



Ejemplo 4

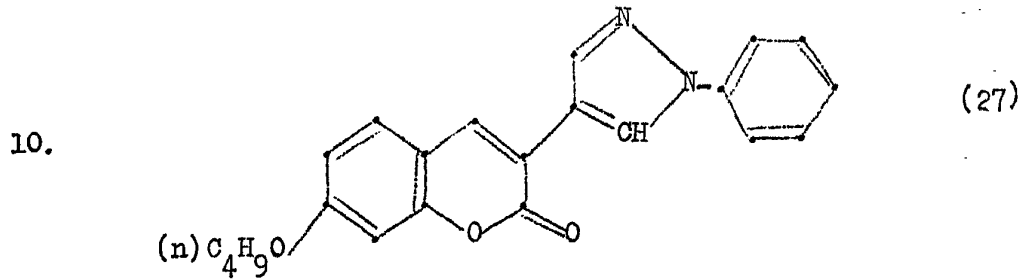
- A temperatura de 25 a 30° C, se disuelven en 80 cc de metanol 18,4 g de 1-fenilpirazolil-4-acetonitrilo y 16,6 g de aldehído 2,4-dimetoxibenzoico. Se añaden luego 1,5 cc
5. de lejía potásica al 50 %, se agita por tres horas a la temperatura del ambiente y a continuación por tres horas a temperatura de 50 a 55° C y, después de agitar todavía por una hora a la temperatura del ambiente, se enfría la mezcla reaccional hasta 0-5°, se separa por succión, al cabo de dos a
10. tres horas, el compuesto metínico amarillo, se le lava dos veces con metanol frío y luego con agua y se seca el producto en vacío, a 60° C. Se obtienen 22,1 g de alfa-(1-fenilpirazolil-4)-beta-(2,4-dimetoxifenil)-acrilonitrilo bruto. Recristalizado de benceno/ligroína, este compuesto funde a 135-137° C.
15. 16,6 g del compuesto metínico bruto se introducen, agitando, en 150 cc de benceno. Se trata la mezcla con 27 g de cloruro de aluminio anhidro y, con refrigeración por reflujo, se la calienta hasta ebullición durante 6 horas. Luego se
20. la enfría, se la trata con 275 cc de agua con hielo y con 35 cc de ácido clorhídrico al 30 % y se destila con vapor de agua el disolvente. El residuo sólido que queda de la destilación se separa por succión, se lava con ácido clorhídrico diluído y a continuación con agua para eximirlo de ácidos y se
25. le seca. Se obtienen 15,3 g de 3-(1-fenil-pirazolil-4)-7-hidroxycumarina bruta, de punto de fusión 262-265°C. Una muestra recristalizada en alcohol funde a 265-267° C.
30. 12,15 g de la 7-hidroxycumarina preparada antes se disuelven en 100 cc de etanol, a temperatura de 70 a 75° C y agitando. Luego se instilan despacio 36,8 cc de solución al 15 % de carbonato potásico. Después de añadir 16,0 g de bromuro de n-butilo, se agita la mezcla reaccional a temperatura



416119

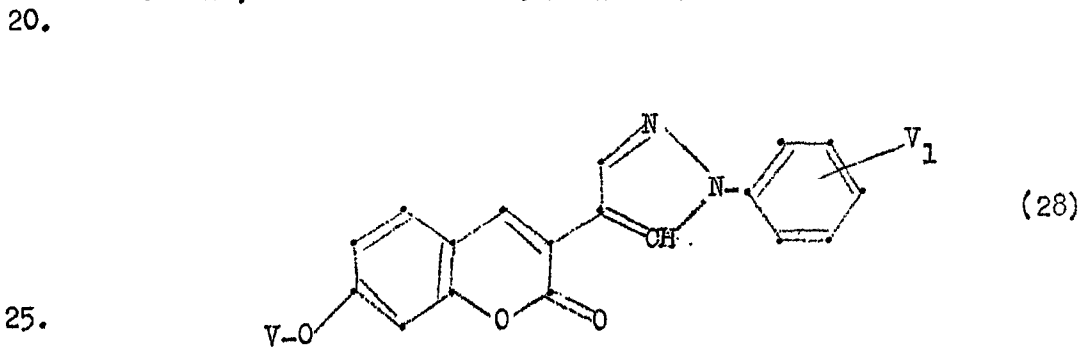
de 70 a 75° C, durante 20 horas, se la trata con 8 g de bromuro de n-butilo y 8 cc de solución al 15 % de carbonato potásico y se la agita por 18 horas más a la misma temperatura. Después del enfriamiento, se secan los cristales segregados.

5. Tras una recristalización en clorobenceno con ayuda de tierra decolorante, se obtienen 9,5 g del compuesto de la fórmula

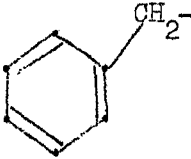


en forma de cristales de color verdiamarillo claro y punto de fusión de 207 a 208° C.

15. De manera análoga pueden prepararse, a partir de aldehído 2,4-dimetoxibenzoico y los respectivos 1-fenilpirazolil-4-acetonitrilos, con alquilación consecutiva con sulfato de dimetilo o respectivamente aralquilación con cloruro de bencilo, las cumarinas de la fórmula





Fórmulas	V	V ₁	Punto de fusión °C
(29)	CH ₃ -	H	250 a 251
(30)		H	246 a 247
(31)	CH ₃ -	4-CH ₃	246 a 247
(32)	CH ₃ -	3-Cl	259 a 260
(33)	CH ₃ -	4-Cl	273 a 275

15.

Los 1-fenil-pirazolil-4-acetonitrilos empleados como materiales de partida se obtienen de la manera siguiente:

Agitando, se suspenden en 250 cc de ligroína 25,3 g de 1-fenilpirazol, 8,5 g de paraformaldehído y 2,35 g de cloruro de zinc anhidro. Después de añadir dos gotas de ácido sulfúrico concentrado, se lleva la mezcla reaccional hasta ebullición en reflujo y se introduce durante 1 1/2 horas ácido clorhídrico gaseoso, seco. Luego, todavía en caliente, se decanta de la fase espesa la solución límpida de ligroína y se hierven las porciones oleosas 10 veces con 40 cc de benceno. Los extractos, combinados, se lavan brevemente con solución fría de bicarbonato sódico, se secan con sal de Glauber, se filtran y se excluye en vacío y en baño de agua el disolvente. Se obtienen 19,4 g de 4-clorometil-1-fenil-pirazol bruto, en forma de producto cristalino de color crema.

30.

21,0 g del 4-clorometil-1-fenil-pirazol bruto se di-

416119



- suelven a la temperatura del ambiente en 100 cc de acetona y, después de añadir 6,0 g de cianuro sódico y 0,2 g de yoduro potásico, se hierve hasta ebullición, agitando y en reflujo, durante 24 horas. Después del enfriamiento, se filtra para separar las sales inorgánicas, se lava con acetona y se destila el disolvente. El aceite que queda se disuelve a continuación con 300 cc de éter y se sacude con 50 cc de agua fría y luego con solución de saturada de sal común. Se seca la fase orgánica con sal de Glauber y, después de filtrar, se elimina el disolvente. Se obtienen 18,4 g de 1-fenil-pirazolil-4-acetonitrilo bruto, en forma de un aceite pardo, que puede utilizarse sin más purificación.

- De manera análoga pueden prepararse, a partir de 1-p-toluil-pirazol, 1-(3-clorofenil)-pirazol y 1-(4-clorofenil)-pirazol, los respectivos 1-fenil-pirazolil-4-acetonitrilos substituidos.

Ejemplo 5

- Mediante ligero calentamiento a 35° se disuelven en 200 cc de metanol 12,9 g de 2-fenil-v-triazolil-4-acetonitrilo y 13,5 g de aldehído 2-metoxi-4-acetilamino-benzoico. Luego se añaden, agitando, 2 cc de lejía potásica al 33 %, lo que hace que, con ligero aumento de la temperatura, se produzca rápidamente la segregación del compuesto metínico amarillo. Una vez remitida la reacción exotérmica, se hierve en reflujo durante 10 minutos la mezcla reaccional, se separa por succión, al cabo de 14 horas, el producto cristalino, se le lava dos veces con 15 cc de metanol y se le seca en vacío a 60°. Se obtienen 23,0 g de alfa-(2-fenil-v-triazolil-4)-beta-(2-metoxi-4-acetilaminofenil)-acrilonitrilo. Después de recristalización en metilcellosolve, una muestra funde a 242-245° C.

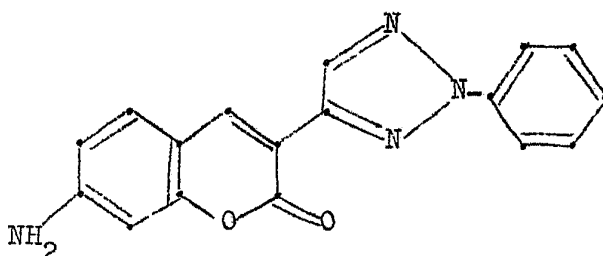
22,6 g del compuesto metínico anterior se suspen-



- den, agitando, en 375 cc de benceno seco y se trata la suspensión con 42 g de cloruro de aluminio anhidro. A continuación se calienta en ebullición y con refrigeración por reflujo durante 6 horas, lo que hace que en el curso de la reacción se segregue primeramente un compuesto complejo, oleoso y de color rojo-pardo, que por último se convierte en una masa sólida de color verde oliváceo. Después del enfriamiento, se descompone el compuesto complejo con agua y con ácido clorhídrico, se destila el disolvente con vapor de agua, se separa por succión el residuo de color verdiamarillo, se le lava con ácido clorhídrico 0,5 N y a continuación con agua y se le seca. Rendimiento: 21,1 g de producto reaccional.
- 5.
- 10.

- 21,1 g del producto anterior se suspenden con agitación en 525 cc de éter monometílico de etilenglicol y se trata la suspensión con 52,5 cc de ácido clorhídrico al 37,2 %. Se calienta la mezcla reaccional durante 1 1/2 horas hasta débil ebullición en reflujo (alrededor de 105° C) y después del enfriamiento se la trata con 4000 cc de agua que contienen 100 cc de amoníaco al 25 %. Al cabo de dos horas se separa el producto por succión, se le lava con agua y se le seca en vacío a temperatura de 70 a 80° C. Se obtienen 17,1 g (80,5 % de la teoría) de 3-(2-fenil-v-triazolil-4)7-aminocumarina de la fórmula
- 15.
- 20.

25.



(34)

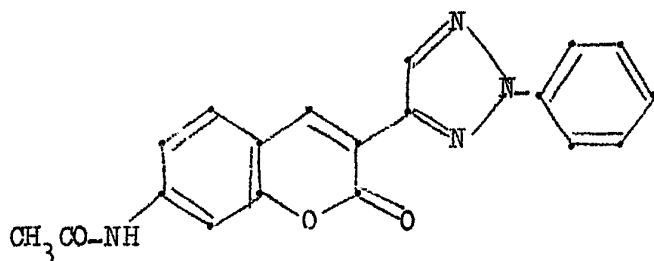
30. en forma de polvo cristalino, de color amarillo claro. Después de recristalización en clorobenceno, se obtienen hojuelas cristalinas amarillas, que funden a temperatura de 288 a 289° C.



416119

Para la preparación del compuesto acetilamínico, se disuelven en caliente en una mezcla de 50 cc de piridina y 50 cc de dimetilformamida 6,0 g de la aminocumarina preparada antes y se trata la suspensión a gotas, a 75° C y agitando, con 10 cc de anhídrido acético. Se agita la mezcla reaccional durante una hora a temperatura de 92 a 97° C y después del enfriamiento se separa por succión el producto finamente cristalino, se le lava dos veces con un poco de piridina y a continuación con agua y se le seca. Después de recrystalizar de dimetilformamida, se obtienen 5,7 g del compuesto de la fórmula

10.



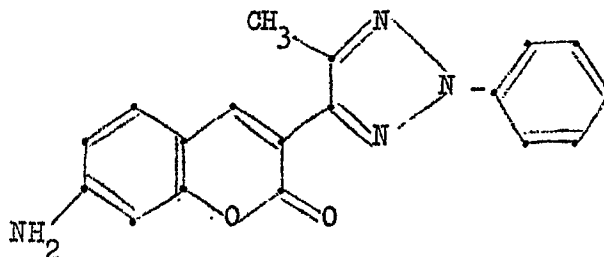
(35)

15.

en forma de agujas cristalinas de color amarillo claro y punto de fusión de 313 a 315° C.

Si en lugar de 2-fenil-v-triazolil-4-acetonitrilo se emplea una cantidad equivalente de 5-metil-2-fenil-v-triazolil-4-acetonitrilo o respectivamente de 1-fenilpirazolil-4-acetonitrilo y se procede tal como se ha descrito en este ejemplo, se obtienen con buen rendimiento, pasando por las etapas de los compuestos metínicos que funden a temperatura de 257 a 258° C o respectivamente de 207 a 208° C, los compuestos de las fórmulas

25.



(36)

30.

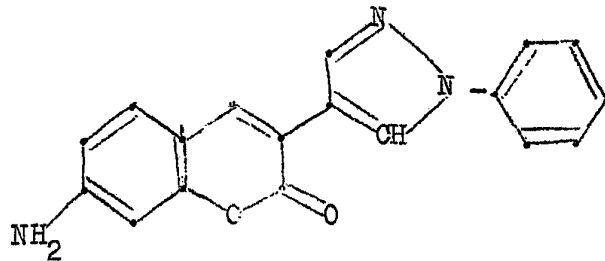
punto de fusión
312 a 314° C

416119



o respectivamente

5.



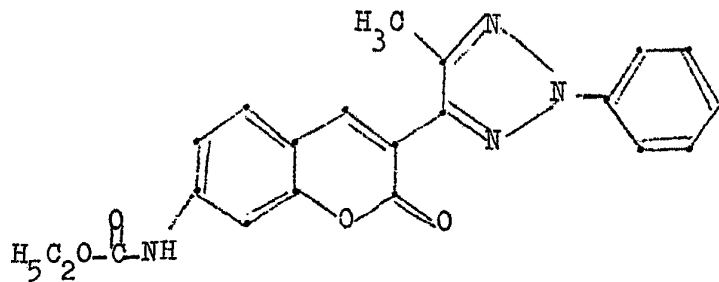
(37)

punto de fusión:
275 a 276° C

10.

A partir del compuesto de la fórmula (35) se prepara el uretano de la fórmula

15.



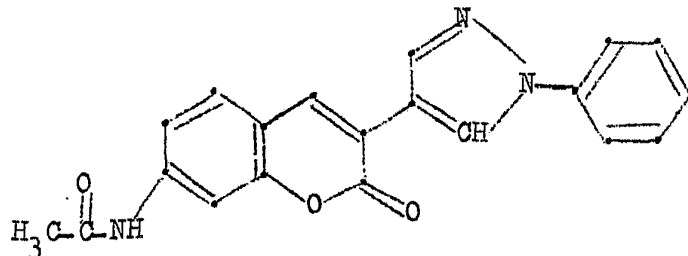
(38)

punto de fusión:
259 a 260° C,
con descomposición.

20.

A partir del compuesto de la fórmula (36) se obtiene el derivado acético de la fórmula

25.



(39)

30.

punto de fusión 312 a 313° C.

416119



Ejemplo 6

Se añaden a 100 cc de agua 0,12 cc de ácido fórmico al 85 % y 0,06 g de éter octadecilpoliglicólico.

5. Con uno de los aclaradores ópticos de las fórmulas (17) hasta (27), (29) hasta (33), (35), (38) o (39) se prepara una solución disolviendo 1 g en 1000 cc de dimetilformamida. De esta solución generatriz se añaden 3 cc a la solución que se ha descrito antes. Esta solución acuosa que contiene la solución o respectivamente la dispersión del aclarador se calienta hasta 60° C y luego se introduce en ella un tejido de poliamida de 3 g de peso. Se aumenta la temperatura en el curso de 10 a 15 minutos hasta 92-95° C y se la mantiene a este nivel por 30 minutos. Luego se aclara el tejido durante 2 minutos en agua fría, corriente, y a continuación se seca durante 20 minutos a 60° C.

15. El tejido así tratado muestra un evidente efecto de aclaración.

Ejemplo 7

Se añaden a 100 cc de agua 0,06 g de éter octadecilpoliglicólico.

20. Con uno de los aclaradores ópticos de las fórmulas (17) hasta (27), (29) hasta (33), (35), (38) o (39) se prepara una solución disolviendo 1 g en 1000 cc de dimetilformamida. De esta solución generatriz se añaden 3 cc a la solución que se ha descrito antes. Esta solución o respectivamente dispersión acuosa que contiene el aclarador se calienta hasta 60° C y luego se introduce en ella un tejido de nilón de 3 g de peso. Se aumenta la temperatura en el curso de 10 a 15 minutos hasta 92-95° C y se la mantiene a este nivel por 30 minutos. Luego se aclara el tejido durante 2 minutos en agua fría, corriente, y a continuación se le seca durante 20 minutos a 60° C.

30. El tejido así tratado manifiesta un evidente efecto de aclaración.



- (27), (29) hasta (33), (35), (38) o (39) se prepara una solución disolviendo 1 g en 1000 cc de dimetilformamida. De esta solución generatriz se añaden 1,5 cc a la solución que se ha descrito antes. Esta solución acuosa que contiene el aclarador se calienta hasta 60° C y luego se introduce en ella un tejido de poliéster de 3 g de peso. Se aumenta la temperatura en el curso de 10 a 15 minutos hasta 95-98° C y se la deja a este nivel por una hora. Luego se aclara el tejido durante dos minutos en agua fría, corriente, y a continuación se le seca durante 20 minutos a 60° C.

El tejido así tratado manifiesta un evidente efecto de aclaración.

Ejemplo 10

- Se añaden a 100 cc de agua 0,4 g de detergente de la composición siguiente:
- | | | |
|-----|---|-------------------|
| 15. | Sulfonato de dodecílbenzeno | 16 % |
| | Sulfonato de alcohol graso | 4 % |
| | Tripolifosfato sódico | 35 % |
| | Pirofosfato tetrasódico | 7 % |
| 20. | Silicato de magnesio ($MgSiO_3$) | 2 % |
| | Disilicato sódico ($Na_2(SiO_3)_2$) | 7 % |
| | Carboximetilcelulosa | 1 % |
| | Acido etilendiaminotetraacético
(sal sódica) | 0,5 % |
| 25. | Sal de Glauber [†] | alrededor de 25 % |
| | Agua | 2,5 % |

[†](El detergente puede contener también, en lugar de la sal de Glauber, de 10 a 20 % de perborato sódico u otro agente desprendedor de oxígeno).

30. Con uno de los aclaradores ópticos de las fórmulas (17) hasta (27), (29) hasta (33), (35), (38) o (39) se prepara una solución disolviendo 1 g en 1000 cc de dimetilformami-

416119



5. da. De esta solución generatriz se añaden 0,8 cc la solución que se ha descrito antes. Esta solución (o respectivamente... dispersión) acuosa que contiene el aclarador se calienta hasta 60° C y luego se introduce en ella un tejido de poliéster de 3 g de peso, que se trata a dicha temperatura durante 30 minutos. A continuación se aclara el tejido durante dos minutos en agua fría, corriente, y luego se le seca durante 20 minutos a 60° C.

10. El material así tratado muestra un efecto de aclaración reconocible por un índice correspondiente de fluorescencia.

Ejemplo 11

15. A la temperatura del ambiente, se fulardea un tejido de poliéster (por ejemplo, "Dacron") con una dispersión acuosa que contiene, por litro, 2 g de un compuesto de la fórmula (17) y 1 g de un producto de adición de unos 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de p-octilfenol terciario. Se seca el material a unos 100° C y a continuación se somete el material secado a un tratamiento térmico de 150 a 220° C, el cual
20. dura de 2 minutos hasta algunos segundos según la temperatura. El material así tratado tiene un aspecto mucho más blanco que el del material no tratado.

25. De manera completamente igual pueden emplearse, con obtención de un efecto semejante, los compuestos de las fórmulas (18) hasta (27), (29) hasta (33), (35), (38) o (39).

Ejemplo 12

Se añaden a 95 cc de agua 0,06 cc de ácido acético al 40 % y 0,06 cc de éter octadecilpoliglicólico.

30. Con uno de los aclaradores ópticos de las fórmulas (17) hasta (27), (29) hasta (33), (35), (38) o (39) se prepara una solución disolviendo 1 g en 1000 cc de dimetilformamida. De esta solución generatriz se añaden 20 cc a la solución



que se ha descrito antes. Esta solución (o respectivamente dispersión) acuosa que contiene el aclarador se calienta hasta 40° C y luego se introduce en ella un tejido de acetato de 3 g de peso. Se aumenta la temperatura en el curso de 10 a 15 minutos hasta 75-80° C y se la deja a este nivel por 30 minutos. Luego se aclara el tejido durante dos minutos en agua fría, corriente, y a continuación se le seca durante 20 minutos a 60° C.

10. El tejido así tratado muestra un evidente efecto de aclaración.

Ejemplo 13

15. En un bombo giratorio se mezclan íntimamente con 0,05 partes de uno de los compuestos de las fórmulas (17) hasta (27), (29) hasta (33), (35), (38) o (39) 100 partes de granulado de poliéster a base de ácido tereftálico/etilenglicol/poliéster. Se funde la mezcla a 285° C y agitando y se la hila por medio de una de las boquillas de hilar usuales. Se obtienen fibras de poliéster intensamente aclaradas. El compuesto citado puede añadirse también ya antes de la policondensación para formar el poliéster o durante ella.

20.

Ejemplo 14

25. En un tambor giratorio se mezclan durante 12 horas con 30 partes de dióxido de titanio (modificación de rutilo) y 2 partes de un compuesto de una de las fórmulas (17) a (27), (29) a (33), (35), (38) o (39) 10 000 partes de una poliamida en forma de recortes, preparada de manera conocida a base de épsilon-caprolactama. Los recortes así tratados se funden en un caldero caldeado a 270° C, después de haber expulsado el oxígeno atmosférico, y se agita la fusión durante media hora. Luego se la exprime con presión de nitrógeno de 5 atmósferas absolutas por una boquilla hiladora y el filamento, enfriado, se enrolla en una bobina. Los hilos resultantes muestran excel-

30.

416119



te efecto de aclaración, resistente a la termofijación y de buena solidez al lavado y a la luz.

Ejemplo 15

5. En una calandria a temperatura de 150 a 155° C se forma una hoja con una mezcla íntima de 100 partes de cloruro de polivinilo, 100 partes de estabilizador (Advastat BD 100; complejo de Ba/Cd), 2 partes de dióxido de titanio, 59 partes de ftalato de dioctilo y 0,01 a 0,2 partes de uno de los compuestos de las fórmulas (17) a (27), (29) a (33), (35), (38) o (39). La hoja opaca de cloruro de polivinilo que así se obtiene presenta un contenido de blancura mucho mayor que el de una hoja que no contenga el aclarador óptico.

Ejemplo 16

15. Con exclusión del aire, se funden a 210° C durante 20 minutos, en un tubo de 1 cm de diámetro, 100 partes de poliestireno y 0,1 parte de uno de los compuestos de las fórmulas (17), (19), (20), (23), (25) y (31). Después del enfriamiento, se obtiene una masa de poliestireno aclarada ópticamente, de buena solidez a la luz.

20.

Ejemplo 17

25. Se vierte sobre una placa de vidrio y se extiende en lámina delgada con una varilla metálica una masa fundida al 13%, de acetilcelulosa en acetona, que contiene, respecto al peso en seco de materia sintética, 2 % de anatasa (dióxido de titanio) como agente de mateado y 0,04 % de un compuesto de las fórmulas (17) a (27), (29) a (33), (35), (38) o (39). Después del secado, la lámina presenta un grado de blancura mucho mayor que el de una lámina preparada del mismo modo, pero que no contiene ningún aclarador óptico.

30.

Ejemplo 18

Se añaden a 1400 cc de dimetilformamida 7 g de ana-

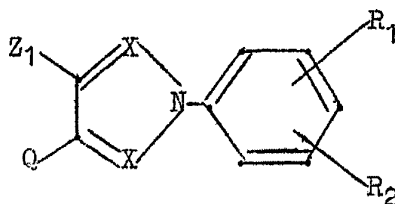


tasa (TiO_2) y luego 350 g de polimerizado de acrilonitrilo en forma de polvo y con el agitador rápido se convierte la mezcla en una pasta espesa. En 50 g de esta solución de poliacrilonitrilo al 20% se disuelven 5 mg de un compuesto de las fórmulas (25), (31), (32) ó (33) y, después de expulsar de la masa de las burbujas de aire, se la extiende con una varilla metálica formando una hoja homogénea. Después de secada en corriente de aire, la lámina puede ser desprendida de la placa de vidrio. Tiene un contenido de blancura mucho mayor que el de una lámina preparada de igual modo pero que no contiene el aclarador óptico.

REIVINDICACIONES

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 9335/72 del 21 de junio de 1972.

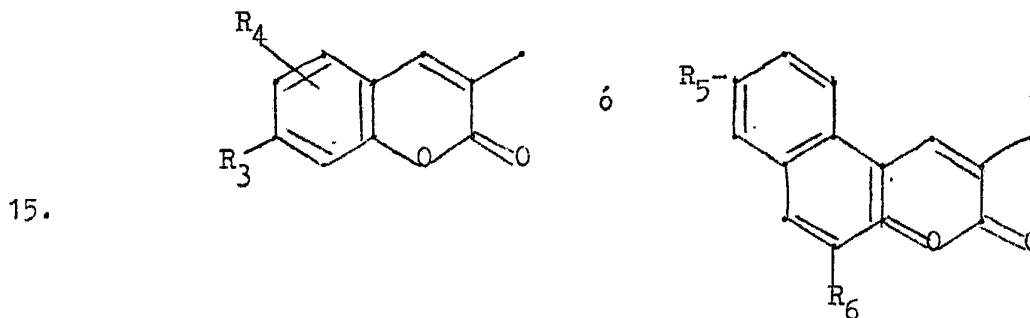
1.- Procedimiento para la aclaración óptica de materiales orgánicos, y en particular de poliamidas, poliésteres y acetatos de celulosa, caracterizado en que, por el método de extracción o fulardeo térmico, se tratan los materiales que se han de aclarar ópticamente, en toda su masa o superficialmente, con 0,0005 a 2% en peso, y preferentemente de 0,005 a 0,5% en peso, respecto al peso del material citado, de a lo menos un compuesto derivado de cumarina de la fórmula general





en la que

5. Z_1 significa hidrógeno, cloro o metilo;
 R_1 significa hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono;
 R_2 significa hidrógeno, halógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;
 X significa nitrógeno ó $-CH=$ y
 10. Q significa un radical



donde

20. R_3 representa alcoxilo con 1 a 12 átomos de carbono, alqueniloxilo con 2 a 5 átomos de carbono, bencilo, (eventualmente substituído en el radical fenílico con cloro), aciloxilo con 2 a 12 átomos de carbono, benzoiloxilo (eventualmente substituído con cloro, metilo o metoxilo), acilamino con 2 a 12 átomos de carbono, benzoilamino (eventualmente substituído con cloro, metilo o metoxilo), un radical $-NHCOOY$ (donde Y representa alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o bien representa fenilo, eventualmente substituído con cloro, metilo o metoxilo), un radical





5. -NHCONHY_1 (donde Y_1 representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o bien representa fenilo, eventualmente substituído con cloro, metilo o metoxilo) o un radical $\text{-O-A-N}^{\text{Y}_2}$ donde A representa alquilenos con 2 a 4 átomos de carbono, mientras que Y_2 e Y_3 , independientemente uno de otro, representan alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente substituído con hidroxilo, o bien Y_2 e Y_3 junto con el nitrógeno representan pirrolidino, piperidino o morfolino),
10. eventualmente cuaternizado;
- R_4 significa hidrógeno, cloro, metilo o metoxilo;
- y
- R_5 y R_6 independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o carboalcoxilo con 2 a 5 átomos de carbono.
- 15.

2.- Procedimiento para la aclaración óptica de materiales orgánicos.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 42 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 Junio 1973

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

MLA

