



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 448629	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION 7-6-1976		

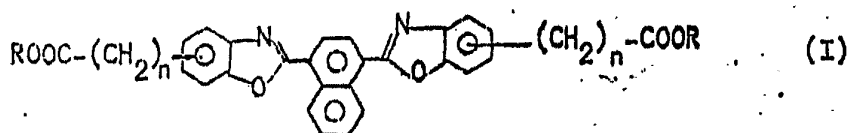
PATENTE DE INVENCION

P.- 63.040
HOE 75/F 156

80 PRIORIDADES: 81 NUMERO			82 FECHA	83 PAIS
P 25 26 230.0			12-6-75	R.F.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	81 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D, D06L	82 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
84 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE 1,4-BIS- -(CARBOXIL-ALCOHIL-BENZOXAZOLIL)-NAFTALENO"				
71 SOLICITANTE (S) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6230 Frankfurt/Main 80, República Federal Alemana				
72 INVENTOR (ES) Dr. Ulrich Pintschovius, Dr. Erich Schinzel y Günter Rösch				
73 TITULAR (ES)				
74 REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ				

1 Es ya conocido utilizar 1,4-bis-(carbalcoxi-benzoxazolil)-naftalenos como aclaradores ópticos (DOS 1745 622).

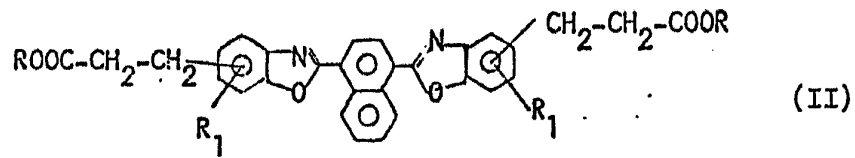
La presente invención se refiere a nuevos derivados de 1,4-bis-(carboxilalcohol-benzoxazolil)-naftalenos,
 5 que son incoloros o débilmente amarillentos, y que en solución poseen una fluorescencia desde azul hasta azul verdoso más o menos fuertemente destacada, y que corresponden a la fórmula general I



en la que R significa un radical alcoholo inferior, eventualmente sustituido adicionalmente, o un átomo de hidrógeno, n significa un número entero de 1 a 4, y en la cual pueden estar presentes otros sustituyentes no cromóforos.

15 Como sustituyentes no cromóforos entran en consideración en primer lugar: preferentemente grupos alcoholo inferiores, preferentemente grupos alquenilo inferiores, preferentemente grupos alcoxi inferiores, radicales arilo, preferentemente radicales fenilo, grupos aralcoholo, que se derivan preferentemente de radicales alcoholeno inferiores y de radicales fenilo, tales como grupos bencilo y feniletilo,
 20 grupos acilo, grupos carboxi eventualmente modificados funcionalmente, grupos acilamino o grupos sulfonilo, así como átomos de halógeno. En este caso, dos radicales alcoholo inferiores pueden estar unidos en forma de un radical alcoholeno inferior, y núcleos bencénicos pueden estar también
 25 condensados entre sí.
 30

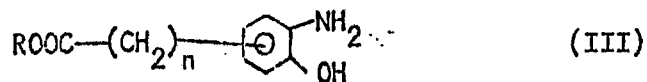
1 Compuestos preferidos según la invención son los
de la fórmula general II



10 en la que R y R₁ significan un radical alcoholo inferior,
eventualmente ramificado, o un átomo de hidrógeno.

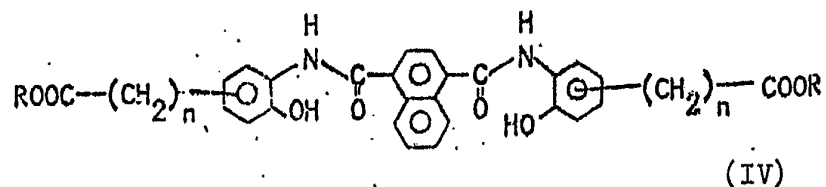
Los compuestos según la invención pueden ser sintetizados según los procedimientos de preparación ilustrados a continuación, teniendo R y n los significados mencionados para la fórmula I:

15 El dicloruro del ácido naftalen-1,4-dicarboxílico II se condensa con 2 moles de orto-amino-fenoles de la fórmula general III



de preferencia en presencia de un fijador de ácidos, y los compuestos bis-acilamínicos obtenidos de la fórmula general

25 IV



30

1 son ciclizados en atmósfera de gas inerte en disolventes de
alto punto de ebullición, de preferencia triclorobenceno o
mezclas de ellos, a temperaturas internas de 200 - 250°C, en
presencia de catalizadores tales como cloruro de zinc o áci-
5 do para-toluenosulfónico, para formar los compuestos según
la invención (I).

Como orto-aminofenoles de la fórmula IV pueden ser
utilizados, por ejemplo:

éster metílico de ácido β -(3-amino-4-oxi-fenil)-propiónico

10 éster etílico " " " "

ácido β -(3-amino-4-oxi-fenil)-propiónico

éster metílico de ácido β -(2-metil-5-amino-4-oxi-fenil)-pro-
piónico

15 éster butílico de ácido β -(2-metil-5-amino-4-oxi-fenil)-pro-
piónico

éster etílico de ácido 3-amino-4-oxi-fenilacético

éster butílico de ácido 3-amino-4-oxi-fenilacético

ácido 3-amino-4-oxi-fenilacético

éster metílico de ácido 6-cloro-3-amino-4-oxi-fenilacético

20 éster metílico de ácido γ -(3-amino-4-oxi-fenil)-butírico

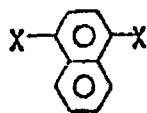
éster etílico " " " "

éster metílico del ácido δ -(3-amino-4-oxi-fenil)-valérico

Otro procedimiento para la preparación de los com-
puestos de la fórmula I consiste en la reacción de los co-
25 rrespondientes compuestos cianicos con alcoholes y cloruro
de hidrógeno, para formar los compuestos de la fórmula I que
contienen grupos carbalcoxialcohilo. Con los productos de
reacción del procedimiento precedente se pueden llevar a ca-
bo además otras reacciones conocidas de por sí, tales como
30 por ejemplo, halogenaciones, clorometilaciones, sulfoclora-

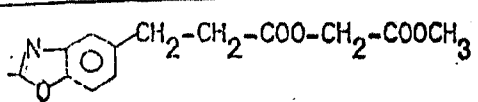
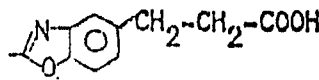
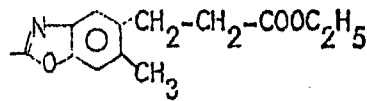
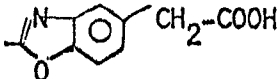
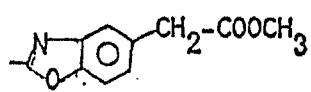
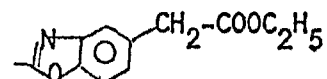
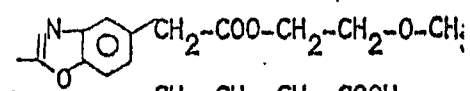
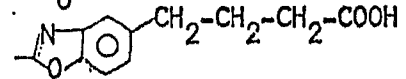
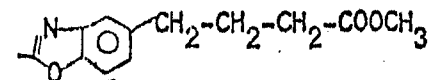
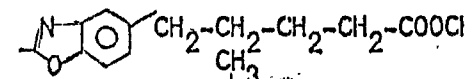
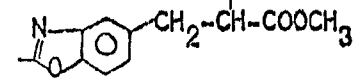
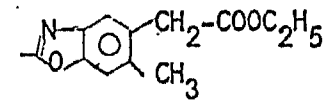
1 ciones y además de ello las reacciones que, partiendo de mo
 léculas que contienen grupos clorosulfónicos o grupos carbo
 xilo, conducen a compuestos con grupos sulfo o grupos car-
 boxi funcionalmente modificados, o a las transformaciones de
 5 tales grupos en otros grupos de este tipo, o en los ácidos
 libres (por ejemplo por transesterificación o por hidró-
 lisis).

Por los procedimientos de preparación descritos y
 por transformación de los productos de condensación obteni-
 10 dos, se pueden preparar, por ejemplo, los siguientes com-
 puestos:



	X
101	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$
102	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$
103	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$
104	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$
105	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
106	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$

(continuación)

	X
107	
108	
109	
110	
111	
112	
113	
114	
115	
116	
117	
118	

1 Debido a su sobresaliente capacidad de fluorescencia, los nuevos compuestos según la invención tienen un amplio sector de utilización. Sobre todo sirven para el aclarado óptico de los más diversos materiales orgánicos naturales y sintéticos. Entre éstos hay que entender también los
5 materiales orgánicos que pueden ser utilizados para el ennoblecimiento de sustancias minerales, por ejemplo de pigmentos inorgánicos.

 Como substratos a aclarar se mencionarán, por ejemplo, los siguientes materiales: barnices, fibras sintéticas, tales como por ejemplo las constituidas a base de acetilcelulosa, poliamidas, poliolefinas, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno) y poli(nitrilo acrílico), así
10 como láminas, películas, bandas y cuerpos moldeados a base de tales materiales.

 Los compuestos según la invención, insolubles en agua, pueden pasar a emplearse disueltos en disolventes orgánicos, o pueden ser utilizados en dispersión acuosa, ventajosamente con ayuda de un agente dispersante. Como agentes dispersantes entran en consideración, por ejemplo, jabones, poliglicoléteres que se derivan de alcoholes grasos, aminas grasas, o alcohilfenoles, lejías residuales de producción
20 de celulosa al sulfito, o productos de condensación de ácidos naftalensulfónicos, eventualmente alcohilados, con formaldehído.
25

 El aclarado del material fibroso con el baño acuoso, o eventualmente orgánico, de tratamiento de aclarado se realiza según el procedimiento de impregnación con agotamiento del baño, a temperaturas desde preferentemente alrededor de 20 hasta 150°C, o en condiciones del procedimiento
30

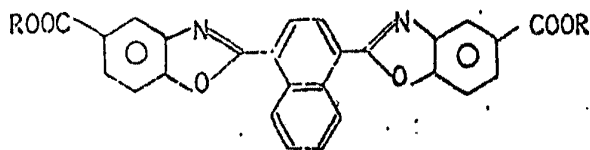
1 Thermosol, siendo impregnado o rociado el material textil,
por ejemplo, con la solución o dispersión del aclarador, y
siendo por ejemplo exprimido entre rodillos hasta un conte
5 nido de humedad residual de desde aproximadamente 50 hasta
aproximadamente 120%. A continuación, el material textil es
sometido durante aproximadamente 10 hasta aproximadamente
300 segundos a un tratamiento a temperatura, por ejemplo
por medio de calor seco, a temperaturas desde aproximadamen
10 te 120 hasta aproximadamente 240°C. Este procedimiento
Thermosol puede ser combinado también con otras operaciones
de apresto, por ejemplo apresto con resinas sintéticas con
objeto de dar facilidad de conservación, siendo eventual-
mente condensado el material, después de la impregnación y
del secado a 100 - 150°C, durante 5-20 minutos a 150 - 200°C
15 con objeto de lograr la reticulación.

Los compuestos de la fórmula general (I) pueden
también ser añadidos a agentes de lavado. Estos pueden con
tener las sustancias de carga y sustancias auxiliares habi
20 tuales, tales como silicatos de metales alcalinos, fosfatos
o fosfatos condensados de metales alcalinos, boratos de me
tales alcalinos, sales de metales alcalinos de carboximetil
celulosa, estabilizadores de espuma, tales como alcanolami
das de ácidos grasos superiores, o formadores de complejos,
25 tales como sales solubles del ácido etilendiaminotetraacéti
co o del ácido dietilentriaminopentaacético, así como agen
tes blanqueadores químicos, tales como perboratos o percar
bonatos, activadores de perboratos del tipo de poli(amidas
de ácido acético), que en combinación con los compuestos
peroxídicos conducen a la separación de ácido peracético, y
30 agentes de desinfección.

1 Además, los compuestos según la invención pueden ser añadidos a materiales orgánicos de alto peso molecular, antes de o durante su conformación. Así se les puede añadir por ejemplo, en la fabricación de fibras, películas, láminas,
5 bandas, placas u otros cuerpos moldeados, a los polvos de material sintético, a masas termoplásticas, a masas fundidas, y a soluciones o dispersiones de polímeros, por ejemplo a la masa de hilatura antes de la hilatura. Compuestos adecuados pueden ser también añadidos a los materiales de
10 partida de bajo peso molecular, antes de la policondensación o de la polimerización, tal como en el caso de poliamida-6-, poliamida-6,6 o poliésteres lineales del tipo del poli-(terftalato de etilenglicol).

Es de especial importancia que los compuestos según la invención, que están sustituidos con dos grupos carboxi o carboalcoxi, pueden ser combinados con moléculas lineales de poliéster y con poliamidas sintéticas, a través de un enlace éster o amida, si son añadidos a estos materiales en condiciones adecuadas, o preferentemente son añadidos a sus sustancias de partida. Los aclaradores anclados de este modo en el substrato por un enlace químico se destacan por una solidez frente a la sublimación y frente a los disolventes extraordinariamente elevada.

Según el procedimiento mencionado en último lugar,
25 los compuestos según la invención se pueden utilizar, ventajosamente también en mezcla con otras moléculas de aclaradores capaces de ser incluidas en el polímero, tales como por ejemplo los compuestos de la fórmula V



1
5 en la que R significa el radical de un alcohol alifático inferior eventualmente sustituido, en especial un grupo metilo, etilo o β -hidroxietilo. En tal caso se obtienen grados sobresalientes de blancura, con muy buena solidez frente a la luz, a la sublimación y a los disolventes. Por variación
10 de las proporciones en la mezcla de compuestos adecuados según la invención con los compuestos (V) se puede influir también sobre el tono de coloración de las fibras sintéticas aclaradas ópticamente, y con ello tener en cuenta las exigencias del mercado con respecto al matiz de blanco.

15
20 La cantidad de los compuestos de la fórmula general (I) a utilizar según la invención, referida al material aclarador óptico, puede oscilar entre amplios límites según el sector de empleo y el efecto deseado. Puede ser calculada fácilmente por experiencias previas sencillas, y por lo general se encuentra entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 2 %, preferentemente entre 0,02 - 0,1 %.

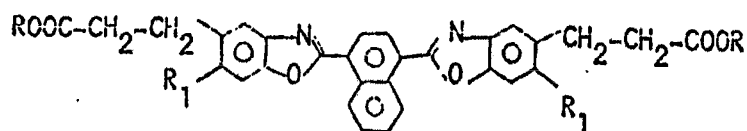
25 Los siguientes ejemplos ilustran más detalladamente la invención. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Los datos porcentuales son partes en peso, cuando no se indica otra cosa.

Ejemplo 1 (preparación)

30 17,4 g de ácido naftalen-(1,4)-dicarboxílico son calentados durante aproximadamente 5 horas a una temperatura de 100 a

1 110°C, en 80 ml de clorobenceno, con 22,3 g de cloruro de
 tionilo. Por destilación en corriente de nitrógeno a una tem-
 peratura de 105 a 110°C se separan 40 ml de tolueno y las
 partes en volumen que han destilado se reemplazan por to-
 5 lueno de nueva aportación. La solución de cloruro de ácido
 así obtenida se hace afluir a 70 - 75°C y en un intervalo de
 un cuarto de hora, sobre una mezcla de 33,0 g de éster metí-
 lico de ácido β -(3-amino-4-oxi-fenil)-propiónico y 20,3 g
 de dimetilanilina en 200 ml de tolueno, se continúa agitan-
 10 do durante 2 horas a igual temperatura, y después se deja
 enfriar con agitación. La diamida que se separa después de
 la destilación con vapor de agua, es aislada, se lava poste-
 riormente con tolueno y metanol, y se seca. Se obtienen 45,0
 g de la diamida de punto de fusión 237 - 238°C.

15
 20
Tabla



absorción medida en dimetilformamida

25

30

Nº,	R	R ₁	Punto de fusión	λ_{max} $[\bar{n}]_D^{25}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
201	CH ₃	H	175 a 176º	380	36,5
202	C ₂ H ₅	H	130 a 131º	377	36,6
203	CH ₂ -CH ₂ -O-C ₂ H ₅	H	107 a 108º	378	36,6
204	H	H	261 a 262º	378	34,7
205	CH ₃	CH ₃	202 a 203,5º	386	40,1

45 partes en peso de la diamida obtenida se calientan durante 2 horas a aproximadamente 210°C (temperatura interna) en 230 ml de 1,2,4-triclorobenceno con adición de 0,4 g de ácido para-toluenosulfónico, en una corriente débil de nitrógeno. Se separan por destilación aproximadamente 165 ml de triclorobenceno y, a 100°C se añaden 250 ml de etanol. Se enfría a temperatura ambiente y se filtra con succión el 1,4-bis [5'-(β-carbometoxietil)-benzoxazolil-(2')]-naftaleno (compuesto 201) separado. El producto se lava después con etanol y se seca. Se obtienen 36,4 partes en peso del compuesto antes mencionado, de punto de fusión 167-171°C. Un producto recristalizado varias veces en dimetilformamida o tolueno funde a 175-176°C (cristales amarillos).

Ejemplo 2

26,7 g de éster dimetílico (compuesto 201; véase también el ejemplo 1) se disolvieron con calentamiento a aproximadamente 190°C en 50 ml de etilenglicol. A ello se añadió

1 una solución de 5,0 g de hidróxido de sodio y se calentó
aún durante 10 minutos. Después se diluyó con agua, con en-
friamiento, y se acidificó con ácido clorhídrico. Por fil-
tración con succión, lavado con agua, y secado se obtuvie-
5 ron 25,1 g (99%) de polvo amarillo del ácido dicarboxílico
(204) de punto de fusión 261 a 262°C (recristalizable en
ácido acético glacial u orto-diclorobenceno).

Ejemplo 3

10

10,0 g del ácido dicarboxílico (204) preparado en el ejem-
plo precedente se hirvieron a reflujo durante 7 horas con
800 ml de etanol absoluto y 4 ml de ácido sulfúrico al 100
por ciento. Después del enfriamiento y de dejar en reposo
15 durante la noche, de filtración con succión, de lavado con
agua y secado, se aislaron 9,5 g (86% de la teoría) de és-
ter dietílico (202), que puede ser recristalizado en metil-
glicol. Punto de fusión 130 a 131°C.

20

Ejemplo 4

25

26,7 g de éster dimetilico (compuesto 201; véase ejemplo
1) se calientan durante 120 minutos a una temperatura inter-
na de 125 a 135°C, conjuntamente con 100 ml de etilglicol
anhidro (glicolmonoetiléter) y 12 milimoles del compuesto
sódico del etilglicol, pasando lentamente por destilación
una parte del disolvente. Finalmente se separa por desti-
lación con una trompa de agua casi todo el disolvente, y
se añade agua. El producto de transesterificación se filtra
30 con succión, se lava con agua, se seca y después se purifi-

1 ca por recristalización en ciclohexano. 26 g de polvo cris-
talino amarillo verdoso (203), punto de fusión 107 a 108°C.

Ejemplo 5

5
11,5 g de ácido naftalen-1,4-dicarboxílico (al 94 por cien-
to) en 70 ml de tolueno se transforman en el cloruro con
8,5 ml de cloruro de tionilo. La solución del cloruro de
ácido en tolueno, liberada del exceso de cloruro de tionilo
10 por destilación en vacío, se vierte a una temperatura de 70
a 80°C sobre una suspensión, agitada bajo nitrógeno, de 22,0
g de éster metílico de ácido β -[3-amino-4-oxi-6-metil-fe
nil7]-propiónico (punto de fusión 100 a 102°C, obtenido por
reducción catalítica del compuesto nitrado, de punto de fu-
15 sión 88 a 89°C) en 100 ml de dioxano y 9,0 g de piridina, y
se calienta aún durante 5 horas a 75°C. Toda la mezcla de
reacción se destila con vapor de agua, el precipitado, des-
pués de la adición de ácido clorhídrico a 30°C, se filtra
con succión, se lava con agua y se seca.

20 El compuesto acilamínico así obtenido (16,0 g de
punto de fusión 231 a 235°C) se cicliza después por calen-
tamiento durante aproximadamente 1 hora bajo nitrógeno, en
100 ml de triclorobenceno (mezcla) en presencia de 0,3 g de
cloruro de zinc como catalizador. La mayor parte del tri-
25 clorobenceno se separa por destilación en vacío; el residuo
aún caliente se mezcla con 100 ml de metanol. Los cristales
son filtrados con succión a 15°C, lavados con metanol y se
cados. Se obtienen 14,5 g del compuesto 205, como polvo
cristalino verdoso oliva. El producto bruto puede ser puri-
30 ficado por recristalización en tolueno o dimetilformamida,

1 para formar un polvo cristalino amarillo, de punto de fusión 202 a 203,5°C.

Ejemplo 6

5 12 partes en peso de tereftalato de dimetilo, 8 partes en peso de etilenglicol y 0,025% del compuesto aclarador número 201 (véase la tabla precedente) son fundidos a 140-150°C bajo atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de acero inoxidable con dispositivo de agitación. Cuando la masa fundida ha alcanzado la temperatura de 145°C, se mezcla con 10 0,02 partes de acetato de manganeso disueltas en una parte de glicol. En el intervalo de temperaturas entre 160 y 220°C, a presión atmosférica, la transesterificación se lleva a ca
15 bo en un intervalo de 3 horas, separándose por destilación metanol y, al final, en parte, glicol. El tereftalato de bis-(β -hidroxietilo) obtenido, después de adición de una parte en peso de etilenglicol con

20 0,03 % de trióxido de antimonio

0,40 % de dióxido de titanio

0,031 % de fosfito de trifenilo

25 se lleva a una temperatura de 240°C en un recipiente de condensación de acero inoxidable. Cuando se alcanza esta temperatura, la presión en el recipiente de reacción se reduce gradualmente hasta un vacío final de 0,4 torr y simultáneamente se eleva la temperatura desde 240 a 278°C. Al
30 cabo de 4 horas está terminada la policondensación. Se suprime el vacío y el espacio de reacción libre sobre la masa

1 fundida se llena con nitrógeno puesto bajo presión. A con-
tinuación la masa fundida se separa por prensado mediante
la presión de nitrógeno, y después de enfriamiento rápido
en agua, se granula y se seca. El producto obtenido tiene
5 un punto de reblandecimiento de aproximadamente 260°C y
una viscosidad interna de aproximadamente 600. Se hila por
el procedimiento de hilatura en fusión de modo habitual pa-
ra formar hilos que son transformados en mangueras tejidas
de punto.

10 De este modo se obtiene un material que posee grados de
blancura sensiblemente más elevados que en el caso de que
no se emplee el compuesto aclarador número 201 (véase ta-
bla).

15 Del mismo modo se pueden obtener buenos aclarados con los
compuestos 202, 203, 204 ó 205. Resultados similares se
obtienen también si en lugar de los compuestos 201 ó 205
solos se utilizan sus mezclas con el compuesto de la fórmu-
la V(R = metilo). En el caso de un empleo constante de blan-
queador de 0,025%, con proporciones crecientes del compues-
20 to V la tonalidad del material obtenido se desplaza hacia
una más roja.

Ejemplo 7

25 12 partes en peso de tereftalato de dimetilo y 8 partes en
peso de etilenglicol son fundidas a una temperatura de 140
a 150°C, bajo una atmósfera de nitrógeno, en un recipiente
de acero inoxidable con dispositivo de agitación. La masa
fundida calentada a 145°C se mezcla con 0,02 partes de ace-
30 tato de zinc -disueltas en una parte de glicol. En el in-

1 tervalo de temperaturas entre 160 - 220°C, bajo presión atmosférica, la reacción se lleva a cabo en el espacio de 3 horas, separándose por destilación metanol, y al final, en parte, glicol.

5 El tereftalato de bis-(β -hidroxietilo) obtenido se comprime en un recipiente de condensación de acero inoxidable. Después de adición de una parte en peso de etilenglicol con

0,03 % de trióxido de antimonio

10 0,40 % de dióxido de titanio

0,031 % de fosfito de trifenilo y

0,025 % del compuesto aclarador nº 201

la temperatura de la masa fundida se lleva a 240°C. Cuando
15 se alcanza la temperatura mencionada, la presión en el recipiente de reacción se reduce gradualmente hasta un vacío final de 0,4 torr, y simultáneamente se eleva la temperatura a 278°C. Al cabo de 4 horas está terminada la policondensación. Se suprime el vacío, y al mismo tiempo el espacio por
20 encima de la masa fundida se llena con nitrógeno bajo presión. Después la masa fundida es separada por prensado mediante la presión de nitrógeno, y después de enfriamiento rápido en agua, es granulado y secado. El producto obtenido
25 tiene una viscosidad interna de aproximadamente 600 y un punto de reblandecimiento de aproximadamente 260°C. El granulado se hila por el procedimiento de hilatura en fusión de modo habitual, para formar hilos y se transforman en man
gueras tejidas de punto.

El material así obtenido posee grados de blancura que se en
30 encuentran sensiblemente por encima de los que son preparados

1 sin utilización del producto aclarador nº 201.
También se llega a resultados análogamente buenos con mez-
clas del compuesto aclarador 201 y del compuesto V(R = alco-
hilo inferior, en especial metilo). Proporciones crecientes
5 del compuesto V (con 250 ppm de aclarador total) producen
en este caso un desplazamiento de la tonalidad hacia una
más roja.

Ejemplo 8

10 En 75 partes de poli(cloruro de vinilo) en polvo
25 partes de ftalato de dioctilo
1,5 partes de estabilizador de bario y cadmio
2 partes de dióxido de titanio y
15 0,2 partes de cera Hoechst E
se distribuyen homogéneamente mediante agitación
0,03 partes de los compuestos 201, ó 202, ó 203.
La masa es después plastificada durante 10 minutos a 160°C
entre rodillos de acero pulidos, calentados, y es laminada
20 para formar una lámina de 0,5 mm de espesor.
La lámina obtenida presenta, frente a láminas sin adición
de los compuestos 201, 202 ó 203, un grado de blancura fuer-
tamente elevado.

25 Ejemplo 9

Sobre 98,5 g de granulado de poliestireno son espolvo-
reados uniformemente
1,5 g de dióxido de titanio y
30 0,03 g del compuesto 201, ó 202, ó 203

1 en un depósito rotatorio.

El material así obtenido se transforma en la máquina de moldeo por inyección a una temperatura de 200 a 220°C, en plaquitas de 2 mm de espesor.

5 En las plaquitas así producidas, que contienen el compuesto 201, 202 ó 203, se observan grados de blancura fuertemente mejorados frente a materiales no aclarados.

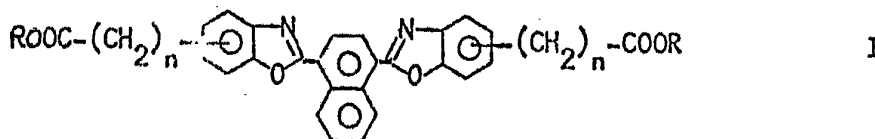
.10

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de 1,4-bis-(carboxil-alcohol-benzoxazolil)-naftaleno de la fórmula general I

25

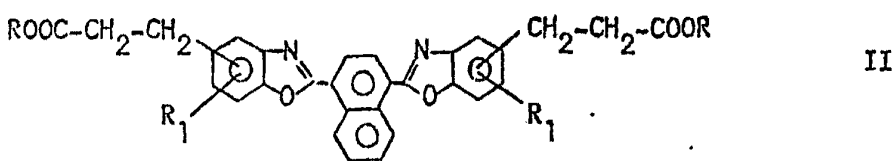


Mc

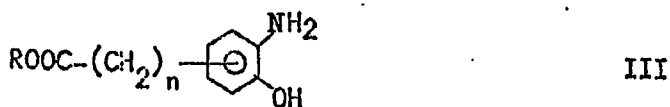
30

en la que R significa hidrógeno o un radical alcoholo inferior, eventualmente sustituido adicionalmente, n significa

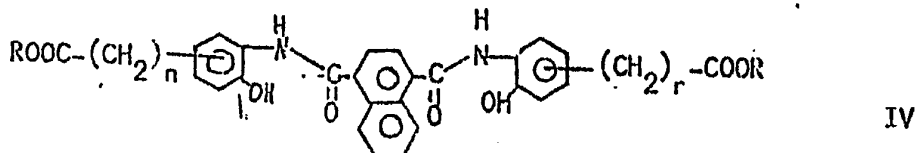
1 un número entero de 1 a 4, y en los que pueden estar presen
tes otros sustituyentes no cromóforos, preferiblemente para
la preparación de compuestos de la fórmula general II



10 en la que R y R₁ significan hidrógeno o un radical alcohi-
lo inferior, eventualmente ramificado o sustituido con gru-
pos alcoxi o hidroxilo o con átomos de halógeno, caracteriza-
do porque 1 mol de dicloruro del ácido 1,4-naftalen-dicar-
boxílico se hace reaccionar con por lo menos 2 moles de
orto-aminofenoles de la fórmula general III



20 y los compuestos di-N,N'-acilicos obtenidos de la fórmula
general IV



30 *mCe*
teniendo R y n los significados mencionados en las reivin-
dicaciones 1ª, son ciclizados, convenientemente en una
atmósfera de gas inerte y en disolventes de alto punto de
ebullición, eventualmente en presencia de catalizadores.

1

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-
racterizado porque como catalizador para el cierre del ani-
llo de benzoxazol se utiliza cloruro de zinc.

5

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-
racterizado porque como catalizador para el cierre del ani-
llo de benzoxazol se utiliza ácido para-toluenosulfónico.

10

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque como disolvente de alto punto de abu-
llición se utiliza 1,2,4-triclorobenceno o mezclas de tri-
-clorobencenos.

5ª.- Procedimiento para la preparación de nuevos
derivados de 1,4-bis-(carboxil-alcohol-benzoxazolil)-nafta-
leno.

15

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas
a máquina por una sola cara.

20

Madrid,

03. SET. 1976

P.A.

Oscar de Elzabur
Por Poder.
[Signature]

25

30
EBL.