



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	457 216	10	A1
	21				
	22	FECHA DE PRESENTACION	25 MAR. 1977		

Case 1-10399/=

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Ministro de acuerdo con los datos presentados en la solicitud de patente en virtud de la Ley de Patentes de 1924 y en virtud de la Ley de Patentes de 1961 y de la Ley de Patentes de 1977.

A4 457.216 781101 DOGL 3/12-5 OCT. 1978

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	3813/76		26 Marzo 1976		Suiza

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			DOGL		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES ORGANICOS ACLARADOS OPTICAMENTE"

71	SOLICITANTE (S)
	CIBA-GEIGY AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)

72	INVENTOR (ES)
	Hans Schlöpfer

73	TITULAR (ES)
	CIBA-GEIGY AG

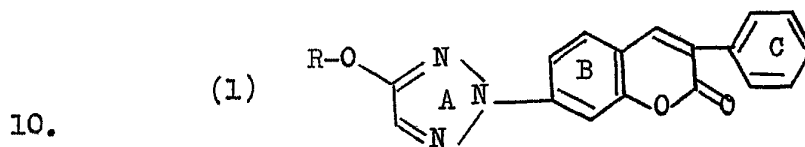
74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

DESCRIPCIÓN

=====

5. Este invento se refiere a nuevas 3-fenil-7-(v-triazol-2-il)-cumarinas, al procedimiento para sintetizarlas y al empleo de ellas para la aclaración óptica de materiales orgánicos.

Las nuevas 3-fenil-7-(v-triazol-2-il)-cumarinas corresponden a la fórmula



en la que

15. R significa hidrógeno, alquilo insustituído o sustituido, alquenilo, alcanofilo, aroilo o aralquilo, alcoxicarbonilo, carbamofilo o v-epoxialquilo,

el anillo

A puede presentar un sustituyente no cromóforo y los anillos

20. B y C pueden presentar todavía otros sustituyentes no cromóforos.

25. De los radicales mencionados en la definición de R entran especialmente en consideración: los radicales alquílicos con 1 a 12, y preferentemente 1 a 4, átomos de carbono, los cuales pueden estar sustituidos por grupos alcoxílicos con 1 a 4 átomos de carbono, por grupos carbo-

- alcofílicos con un total de 2 a 5 átomos de carbono o por grupos de hidroxilo, carboxilo o ciano; los radicales alquénílicos con 3 a 5 (de preferencia 3) átomos de carbono; los radicales aralquílicos, de preferencia bencílicos, que en el radical fenílico pueden estar substituídos por grupos de alquilo inferior (de preferencia metilo), por grupos de alcoxilo inferior o por halógeno (de preferencia, cloro); los radicales alcanofílicos con un total de 2 a 12 átomos de carbono, que pueden estar substituídos por átomos de halógeno o por grupos de alcoxilo, carboxilo, carboalcoxilo, ciano o hidroxilo; los radicales arofílicos, de preferencia radicales monocíclicos y en especial el radical benzofílico, que pueden estar substituídos en el núcleo por grupos de alquilo inferior o alcoxilo inferior o por halógeno; los radicales alcoxicarbonílicos con 1 a 12 átomos de carbono en el radical alcofílico; los radicales carbamofílicos de la fórmula $-CONY_1Y_2$ (donde Y_1 e Y_2 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo inferior); y los radicales ν -epoxialquílicos con 3 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, 2,3-epoxipropilo y 2,3-epoxibutilo).

- Por "halógeno" deben entenderse átomos de cloro o de bromo, preferentemente átomos de cloro; y por "inferior", en relación con alquilo y alcoxilo, radicales con 1 a 4 átomos de carbono.

Por "substituyentes no cromóforos" de los anillos A, B y C deben entenderse, por ejemplo: alquilo

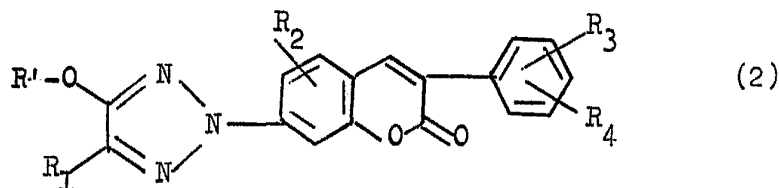
- con 1 a 12 (de preferencia 1 a 4) átomos de carbono, ciclohexilo, fenilalquilo con 1 a 3 átomos de carbono en la porción alquílica, fenilo insustituido o sustituido con 1 ó 2 substituyentes de la serie halógeno,
5. alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono; difenililo o naftilo; alcoxilo con 1 a 12 (de preferencia 1 a 4) átomos de carbono; fenoxilo insustituido o sustituido con 1 ó 2 substituyentes de la serie cloro, metilo o metoxilo; halógeno
10. (de preferencia, cloro, flúor o bromo), ciano, $-\text{COOY}$ (donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o bencilo), $-\text{CONY}'(\text{Y}'_1)$ (donde Y' representa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
15. alcoxialquilo con 2 a 8 átomos de carbono, fenilo o bencilo e Y'_1 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxialquilo con 2 a 8 átomos de carbono o bien Y' e Y'_1 junto con el nitrógeno representan un anillo morfolínico o piperidínico), $-\text{SO}_2\text{OY}''$ (donde Y'' representa alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o bencilo), $-\text{SO}_2\text{NY}'(\text{Y}'_1)$ (donde Y' e Y'_1 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes), alquilsulfonilo con 1 a 6 (de preferencia 1 a 4) átomos de carbono, bencilulfonilo, fenilsulfonilo insustituido o sustituido con cloro o metilo; y
25. el grupo $-\text{CH}_2-\text{Z}$ (donde Z representa hidroxilo, benciloxilo, benciloxilo substituido por alquilo o alcoxilo con 1 a 4

- átomos de carbono o halógeno, alcanoiloxilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo o alquilmerscapto con 1 a 4 átomos de carbono, un radical dialquilamínico con 1 a 4 átomos de carbono por cada porción alquímica,
5. morfolino, piperidino o morfolino o piperidino sustituidos por metilo o bien, en el caso de dos sustituyentes situados en ortho, también alquilenos con 3 ó 4 átomos de carbono o 1,3-butadienileno.

10. En concepto de cationes salígenos se entienden iones de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de amonio y de amina.

En el cuadro de las cumarinas de la fórmula (1) cabe destacar las 3-fenil-7-(ν -triazol-2-il)-cumarinas de la fórmula

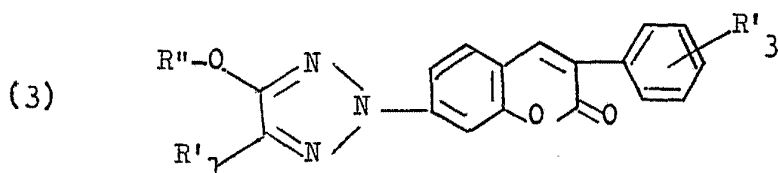
15.



en la que

20. R' significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, insustituído o sustituido por alcoxilo, hidroxilo, carboxilo, carboalcoxilo o ciano; alqueno con 3 a 5 átomos de carbono, alcanilo con 2 a 12
25. átomos de carbono, insustituído o sustituido; aroilo, aralquilo o ν -epoxialquilo con 3 a 12 átomos de carbono,

5. R_1 significa hidrógeno, cloro, bromo, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, arilo o el grupo $-CH_2-Z$ (donde Z representa hidroxilo, benciloxilo, benciloxilo substituído por alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o por halógeno, alcanoiloxilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo o alquilmercapto con 1 a 4 átomos de carbono, un radical dialquilamínico con 1 a 4 átomos de carbono por cada porción alquílica, morfolino, piperidino o morfolino o piperidino substituídos por metilo),
10. R_2 significa hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono,
15. R_3 significa hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, $-COOY$ (donde Y representa hidrógeno, un catión salígeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono), alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono o ciano y
20. R_4 significa hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono.
25. Tienen interés especial las 3-fenil-7-(v-triazol-2-il)-cumarinas de la fórmula

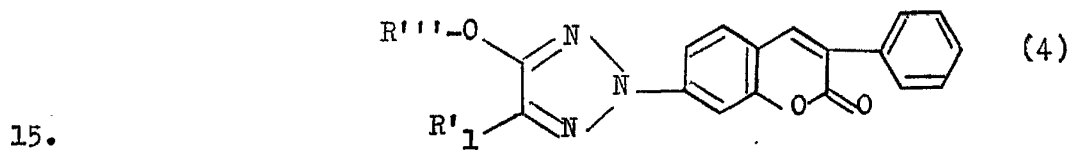


donde

5. R'' significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alilo o bencilo,
 R'_1 significa hidrógeno o cloro y
 R'_3 significa hidrógeno, cloro, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono.

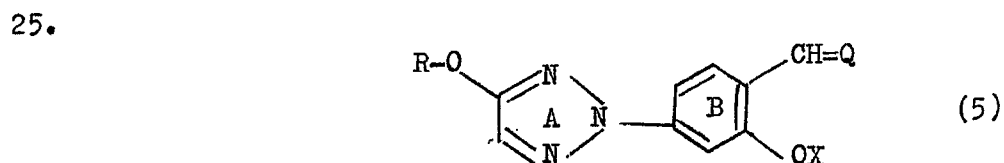
En calidad de substituyentes R'_3 entran en cuenta preferentemente hidrógeno, metilo y metoxilo.

10. Tienen importancia muy especial las 3-fenil-7-(ν -triazol-2-il)-cumarinas de la fórmula



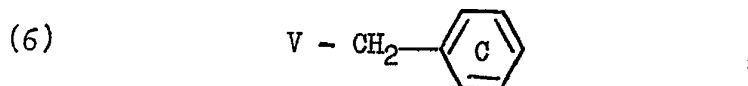
en la que

- R'' significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o bencilo y
 R'_1 significa hidrógeno o cloro.
20. Las 3-fenil-7-(ν -triazol-2-il)-cumarinas de la fórmula (1) pueden obtenerse de manera ya de sí conocida si se condensa en condiciones de cierre del anillo un compuesto de la fórmula



en la que R y los anillos A y B tienen el significado que se les ha asignado antes, mientras que

5. Q significa oxígeno o un radical fenilimínico insustituido o sustituido y
- X significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilsulfonilo, con un derivado de ácido acético de la fórmula



10.

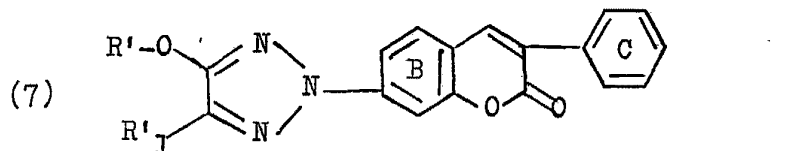
en la que el anillo C tiene el mismo significado que antes y

- V significa un grupo carboxílico o respectivamente sus sales alcalinas o amónicas, un radical alcoxicarbonílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alcoxílica o el grupo ciano.

15.

Las 3-fenil-7-(v-triazol-2-il)-cumarinas de la fórmula

20.



en la que los anillos

25.

- B y C pueden presentar todavía otros sustituyentes no cromóforos,
- R' significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, insustituido o sustituido por

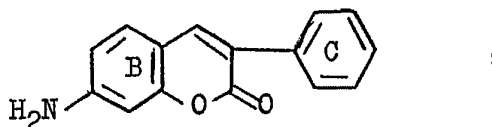
5. alcoxilo, hidroxilo, carboxilo, carboalco-
xilo o ciano; alqueno con 3 a 5 átomos
de carbono, alcanofilo con 2 a 12 átomos de
carbono, insustituido o sustituido, arilo,
aralquilo o v-epoxialquilo con 3 a 12 átomos
de carbono y

R'_1 significa hidrógeno o cloro,

pueden sintetizarse también diazoando de manera ya de sí
conocida una 3-fenil-7-amino-cumarina de la fórmula

10.

(8)

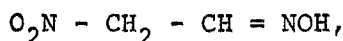


en la que los anillos

B y C pueden presentar otros substituyentes no
cromóforos más,

15.

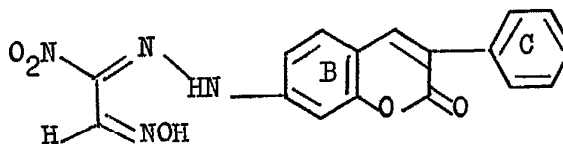
copulando el compuesto diazoico resultante con una α -ni-
trooxima, como la nitroacetaldoxima de la fórmula



20.

para formar un compuesto de la fórmula

(9)



25.

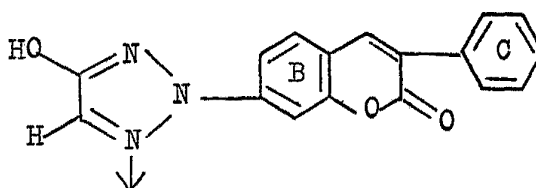
donde los anillos

B y C tienen el mismo significado que antes,

ciclizando ácidamente el compuesto de la fórmula (9) para formar las 3-fenil-7-(1'-óxido-4'-hidroxi-v-triazol-2'-il)-cumarinas respectivas de la fórmula

5.

(10)



donde los anillos

B y C tienen el mismo significado que antes,

10.

y convirtiendo los compuestos obtenidos, por cloración reductiva y alquilación o por reducción y alquilación, en 3-fenil-7-(v-triazol-2-il)-cumarinas de la fórmula (7).

Las materias de partida de las fórmulas (5), (6) y (8) son conocidas o pueden prepararse en analogía con métodos ya de sí conocidos.

15.

Los nuevos compuestos definidos en la descripción anterior muestran, en estado disuelto o finalmente dividido, una fluorescencia más o menos marcada. Pueden emplearse para la aclaración óptica de los más diversos materiales orgánicos sintéticos, semisintéticos o naturales o de sustancias que contengan tales materiales orgánicos.

20.

Aquí cabe señalar, a título de ejemplo y sin que la reseña que sigue implique ninguna limitación al respecto, los grupos siguientes de materiales orgánicos, en cuanto atañe a la aclaración óptica de éstos:

25.

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, o sea 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 α, β -insaturados o derivados de tales ácidos carboxílicos, en particular de compuestos acrílicos (como, por ejemplo, ésteres acrílicos, ácido 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 poliadicción que mediante policondensación, como los poliéteres y los poliacetales.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- c) Productos de policondensación o precondensados a base de compuestos bifuncionales o polifuncionales con grupos condensables, sus productos de homocondensación y de condensación mixta y asimismo los productos del tratamiento ulterior, por ejemplo poliésteres, en particular saturados (como los poliésteres 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 alta, como por ejemplo las resinas alquídicas), poliamidas (como el adipato de hexametildiamina), resinas de maleinato, resinas de melamina, sus precondensados y análogos, policarbonatos y siliconas.
- 5.
- 10.
- 15.
- d) Productos de poliadición, como poliuretanos (reticulados y no reticulados) y resinas epoxídicas.
20. 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 cuproamoniaca) o sus productos de tratamiento ulterior, y plásticos de caseína.
- 25.

III. Materiales orgánicos naturales de origen animal o vegetal; por ejemplo, a base de celulosa o de proteínas, como algodón, lana, lino, 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

10.

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

15.

configuración predominantemente bidimensional, como películas, láminas, barnices o lacas, revestimientos, impregnaciones y estratificaciones; o en forma de cuerpos de configuración predominantemente unidimensional, como hilos, fibras, copos y alambres. Por otro lado, dichos

20.

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.

25.

Los materiales fibrosos pueden hallarse, por ejemplo, en forma de filamentos sin fin (estirados o sin estirar), fibras de hebra o cortadas, 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 papeles, cartones o pastas para papel.

5.

Los compuestos utilizables según este invento tienen importancia, entre otros aspectos, para el tratamiento de materiales orgánicos textiles, particularmente tejidos textiles. Siempre que se hayan de aclarar óptica-

10.

mente de acuerdo con este invento fibras (las cuales pueden hallarse en forma de fibras cortadas o hebra o de filamentos sin fin, madejas, tejidos, géneros de punto, vellones, substratos floculados o vendajes), ello se realiza con ventaja en medio acuoso en que los com-

15.

puestos 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.

20.

Según el tipo de compuesto aclarador que se emplee, puede resultar ventajoso actuar en baño neutro, en baño alcalino o en baño ácido. El tratamiento se lleva a cabo de ordinario a temperaturas desde unos 20° C hasta 140° C; por ejemplo, a la temperatura de ebullición del

25.

baño o alrededor de ella (unos 90° C). Para mejorar de acuerdo con este invento los substratos textiles entran también en cuenta soluciones o emulsiones en disolventes

orgánicos, como las que son corrientes en la práctica tintórea para la llamada "tinción con disolventes" (termofijación en fular, método de extracción en máquinas para teñir).

5. Los nuevos aclaradores ópticos conformes a este invento pueden además añadirse o incorporarse a los materiales antes de la deformación de éstos o bien durante la 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 la prensa o a la masa para la fundición inyectada.
- 10.

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

- adición a las substancias de partida (por ejemplo, monómeros) o a los productos intermedios (por ejemplo, precondensados y prepolímeros), es decir, antes de la polimerización, la policondensación o la poliadición o bien durante ellas,
 - espolvoreo sobre recortes de polimerizados o sobre granulados para masas de hilar,
 - tinción en baño de recortes de polimerizado o de granulados para masas de hilar,
- 20.
- 25.

- adición dosificada a fusiones para hilar o soluciones para hilar,
- aplicación a cable revestido, antes del estiramiento.

5. Los nuevos aclaradores ópticos conformes a este invento pueden utilizarse también, por ejemplo, en las modalidades de empleo siguientes:
- a) En mezclas con colorantes (matización) o pigmentos (pigmentos colorantes o, en particular, pigmentos blancos, por ejemplo) 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 mordentados.
- 10.
- b) En mezclas con los llamados "carriers", con humectantes, suavizadores, imbibidores, antioxidantes, antiactínicos, estabilizadores térmicos y blanqueadores químicos (blanqueos de clorito, aditivos para baños de blanqueo).
- 15.
- c) En mezcla 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 ignifu-
- 20.
- 25.

- gantes, aprestos suavizadores del tacto, aprestos desprendedores de la suciedad ("anti-soiling"), aprestos antiestáticos o aprestos antimicrobianos.
5. d) Incorporación de los aclaradores ópticos a materiales de soporte poliméricos (productos de polimerización, de policondensación o de poliadi- ción) en forma disuelta o dispersa, para usar, por ejemplo, en agentes de estratificación, agentes de impregnación o adhesivos (soluciones, dispersio- nes y emulsiones) para géneros textiles, vellón, papel y cuero.
10. 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 en el aspecto de los jabones, los detergentes, los pigmentos, etc.).
15. g) En combinación con otras sustancias de acción aclaradora óptica.
20. 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 las fibras sintéticas, o a partir de un baño especial antes del estiramiento de las fibras.
25. i) Como escintiladores para diversos fines del arte fotográfico, como, por ejemplo, para la repro-

ducción electrofotográfica o la supersensibilización.

j) Según la substitución, como colorantes para láser.

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

10. En ciertos casos, la plena acción de los aclaradores se suscita por medio de un tratamiento ulterior. Este puede consistir, por ejemplo, en un tratamiento químico (por ejemplo, con ácido), en un tratamiento térmico (por ejemplo, con calor) o en un tratamiento combinado químico-térmico. 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 convenientemente impregnando estas fibras con las dispersiones (eventualmente también con soluciones) de los aclaradores a temperaturas por debajo de 75° C (por ejemplo, a la temperatura del ambiente) y sometiéndolas a un tratamiento de calor seco a temperaturas de más 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 130° C).

El tratamiento térmico en estado seco se realiza entonces ventajosamente a temperaturas entre 120 y 225° C, por ejemplo mediante calentamiento en una

5. 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 uno a continuación inmediata de otro o juntarse
10. en una sola operación.

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 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 aproximadamente, y en ocasiones hasta un 2 % en peso. Para la mayoría de las necesidades prácticas son

15. interesantes de preferencia cantidades entre 0,005 y 1 % en peso.

20.

- Por diversos motivos suele ser conveniente incluir los aclaradores no tal como son, o sea puros, sino mezclados con los más variados agentes auxiliares y de encabezamiento, como, por ejemplo, sulfato sódico
25. anhidro, decahidrato de sulfato sódico, cloruro sódico, carbonato sódico, fosfatos de metal alcalino (como el

ortofosfato sódico o potásico, el pirofosfato sódico o potásico y los tripolifosfatos sódicos o potásicos) o silicatos de metal alcalino.

- Los nuevos aclaradores ópticos sirven
5. también especialmente como aditamentos para los baños de lavado o para los detergentes industriales y domésticos, a los que pueden añadirse de diversos modos. A los baños de lavado se añaden convenientemente en forma de sus soluciones en agua o en disolventes orgánicos,
 10. 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", antes de la pulverización del polvo detergente o durante la preparación de combinaciones líquidas
 15. de detergente. La adición puede llevarse a cabo tanto en forma de una solución o dispersión en agua o en otros disolventes como sin agente auxiliar, en forma de polvo aclarador seco. Por ejemplo, se pueden mezclar, amasar
 20. o moler los aclaradores con las sustancias de actividad detergente e incorporarse así al polvo detergente listo. Pero también se los puede rociar, disueltos o dispersos previamente, sobre el detergente listo.

- En calidad de detergentes entran en cuenta
25. las mezclas conocidas de sustancias de actividad detergente, como, por ejemplo, jabones en forma de escamas o recortes y de polvo, materias sintéticas, sales solubles

- de semiésteres de ácido sulfónico y alcoholes grasos superiores, ácidos arilsulfónicos superiores y/o pluri-substituidos por alquilo, ésters sulfocarboxílicos de alcoholes medianos hasta superiores, acilaminoalquil-
5. o acilaminoaril-glicerinsulfonatos de ácido graso, ésteres fosfóricos de alcoholes grasos, etc. En calidad de materias estructurales (o sea las llamadas "builders") entran en cuenta, por ejemplo, los polifosfatos y poli-
10. metafosfatos alcalinos, los pirofosfatos alcalinos, las sales alcalinas de la carboximetilcelulosa y otros inhibidores de la redepósición de la suciedad, los silicatos alcalinos, los carbonatos alcalinos, los boratos alcalinos, los perboratos alcalinos, el ácido nitrilotriacético, el ácido etilendiaminotetraacético
15. 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 del cutis (como la lanolina), enzimas, agentes antimicrobianos, perfumes y colorantes.
- 20.

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,

25. en baños de lavado con detergentes no ionógenos (por ejemplo, ésteres alquifenolpoliglicólicos).

Los compuestos de este invento se añaden en cantidad 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 poli-amida, de fibras de celulosa muy refinada, de fibras de poliéster, de lana, etc., un aspecto brillante a la luz del día.

El tratamiento de lavado se realiza así, por ejemplo:

10. Se tratan los géneros textiles en cuestión, a temperatura de 20 a 100° C y durante 1 a 30 minutos, 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 de detergente) de los aclaradores aquí reivindicados.
15. La relación de líquido puede ser de 1:3 a 1:50. Después del lavado, se enjuaga y se seca como es costumbre. El baño de lavado puede contener, como aditamento para el blanqueo, 0,2 g/litro de cloro activo (por ejemplo, en forma de hipoclorito) o bien 0,1 a 2 g/litro de perborato sódico.

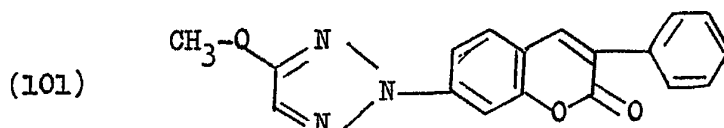
20.

En los ejemplos, 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

25. A la temperatura del ambiente se disuelven en 75 cc de dimetilformamida 6,1 g de 3-fenil-7-(4-hi-

- droxi-v-triazol-2-il)-cumarina. Después de añadir 11,0 g de carbonato potásico y 12 cc de yoduro de metilo, se agita la mezcla reaccional a 60° C de temperatura interna durante 6 horas, se separa por destilación el exceso de yoduro de metilo y a continuación se vierte en 1200 cc de agua, se ajusta a pH 3 con ácido sulfúrico 2 N, se separa por succión el producto precipitado, se le lava con agua para eximirlo de sales y se le seca.
5. Después de cristalización por dos veces a partir de tolueno con ayuda de tierra decolorante, se obtienen 4,85 g del compuesto de la fórmula
- 10.



15. en forma de agujetas cristalinas finas, de color débilmente beige y punto de fusión 190-191° C.

La 3-fenil-7-(4-hidroxil-v-triazol-2-il)-cumarina empleada como material de partida se obtuvo de la manera siguiente:

20. En una mezcla de 400 cc de agua y 58,5 cc de ácido clorhídrico al 37,2 % se agitaron durante 16 horas 47,4 g de 3-fenil-7-amino-cumarina. Luego se diazóó a temperatura de 3 a 6° y agitando bien la suspensión beige obtenida, con una solución de 14,0 g de nitrito sódico en
25. 75 cc de agua, y se siguió agitando a la misma temperatura durante 5 horas. Prosiguiendo la refrigeración, se trató luego la suspensión diazoica amarilla con 75 cc de solu-

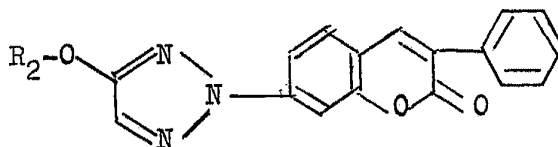
- ción saturada de acetato sódico y se dejó afluir en el curso de 15 minutos una solución de ácido metazónico que se había preparado por instilación de 28,0 g de nitrometano en una mezcla de 67 cc de agua y 25,0 g de hidróxido sódico al 100 %, de manera conocida, dilución con 250 cc de agua de hielo y ajuste a pH 5 con 50 cc de ácido acético glacial. Para completar la copulación se removió la mezcla reaccional a la misma temperatura durante 4 horas todavía y luego se la dejó subir hasta la temperatura del ambiente. El producto de la copulación, rojo pardo oscuro, se separó por succión, se eximió de sales por lavado con agua y se secó en vacío a temperatura de 50 a 55° C. Se obtuvieron 65 g de compuesto azoico de color rojo pardo de ladrillo.
- 5.
- 10.
- 15.


- A una mezcla de 360 cc de ácido acético glacial y 90 cc de agua se añadieron a la temperatura del ambiente y con agitación 1,5 g de nitrito sódico. Después de 5 a 7 minutos se introdujeron 40,0 g del compuesto azoico preparado antes, finísimamente pulverizado, y se agitó la suspensión durante 1 1/2 horas a la temperatura del ambiente. Luego de otra adición de 1,0 g de nitrito sódico, se llevó la mezcla reaccional en el curso de 1/2 hora a 65° C de temperatura interna, lo que hizo que en reacción ligeramente exotérmica se produjera el cierre del anillo para la 3-fenil-7-(4-hidroxil-1-óxido-5-triazol-2-il)-cumarina, con escape de
- 20.
- 25.

- gases nitrosos. Después de 6 horas de reacción a temperatura de 65 a 68° C, se dejó enfriar con agitación, se separó por succión el cuerpo sólido, se le lavó con 150 cc de ácido acético al 50 % y se le secó en vacío a temperatura de 50 a 55° C. Para purificar, se agitó el producto bruto con 275 cc de dimetilformamida durante una hora a la temperatura del ambiente, luego se le agitó a 80° C durante 20 minutos y tras el enfriamiento se separó por succión el producto cristalino, de color crema, se le lavó con 25 cc de dimetilformamida y a continuación con 80 cc de alcohol al 95 % y se le secó en vacío a 60° C. Se obtuvieron 16,25 g de 3-fenil-7-(4-hidroxi-1-óxido-v-triazol-2-il)-cumarina en forma de polvo cristalino de color débilmente cremoso. Punto de fusión: 229° C (descomposición).
15. Una muestra recristalizada de metilcellosolve dió cristales casi incoloros. Punto de fusión: 233-234° C (descomposición).
20. 24,0 g de la 3-fenil-7-(4-hidroxi-1-óxido-v-triazol-2-il)-cumarina preparada antes se suspendieron con buena agitación en 600 cc de dioxano, se trataron con 35 g de zinc en polvo y se calentaron a 80° C. En el curso de 2 horas se instilaron 125 cc de ácido sulfúrico 6 N, mientras se mantenía una temperatura interna de 85 a 87° C, y a continuación se siguió agitando por dos horas todavía a la misma temperatura. Des-
- 25.

- pués se filtró por succión, todavía en caliente, para separar el cieno de zinc y sulfato de zinc, se lavó con dioxano caliente (100 cc), se concentró en vacío, hasta cristalización incipiente, el filtrado de color amarillo claro y se le vertió en una mezcla de 1200 cc de agua y 25 cc de ácido clorhídrico concentrado. El producto de color amarillo claro que se precipitó fué separado, lavado con ácido acético al 1 % y secado a temperatura de 60 a 70° C. Después de una cristalización a partir de o-diclorobenceno con ayuda de tierra decolorante, se obtuvieron 15,4 g de 3-fenil-7-(4-hidroxi-
5. -v-triazol-2-il)-cumarina en cristalitas finas, prácticamente incoloros. Punto de fusión: 258-259° C.
- 10.

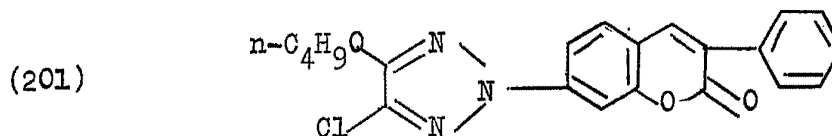
- De manera análoga pueden prepararse por
15. alquilación o respectivamente aralquilación las cumarinas de la fórmula



Fórmulas	R ₂	Punto de fusión °C
103	-C ₂ H ₅	155 - 156
104	-C ₄ H ₉ (n)	145- 146
105	-CH ₂ - 	155 - 155,5

Ejemplo 2

- Se disuelven a la temperatura del ambiente 5,8 g de 3-fenil-7-(4-hidroxil-5-cloro-v-triazol-2-il)-cumarina en 75 cc de dimetilformamida. Después de
5. añadir 5,67 g de carbonato potásico, 0,27 g de yoduro potásico y 2,8 cc de bromuro de n-butilo, se calienta la mezcla reaccional en el curso de 20 minutos a temperatura de 80 a 85° C de temperatura interna y se la agita en este intervalo de temperatura durante 8 horas.
10. Después de verterla en 1000 cc de agua, se ajusta a pH 3 con ácido sulfúrico 2 N, se separa por succión el producto precipitado, se le exime de sales por lavado con agua y se le seca. Después de una cristalización a partir de tolueno con ayuda de tierra decolorante,
15. se obtienen 5,6 g del compuesto de la fórmula



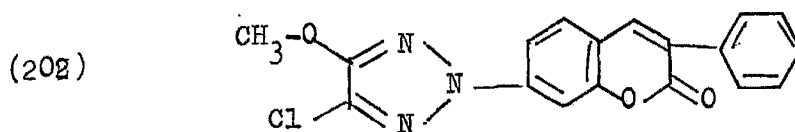
20. en forma de cristales de color beige claro y punto de fusión 185-186° C.

La 3-fenil-7-(4-hidroxil-5-cloro-v-triazol-2-il)-cumarina empleada como material de partida se preparó de la manera siguiente:

25. En una mezcla de 150 cc de dioxano y 5,5 cc de ácido clorhídrico al 37,2 % se introdujeron con agitación 11,3 g de 3-fenil-7-(4-hidroxil-1-óxido-v-triazol-

5. -2-il)-cumarina preparada como en el Ejemplo 1 y se calentó hasta ebullición en reflujo al mismo tiempo que se hacía pasar por la mezcla reaccional una moderada corriente de ácido clorhídrico gaseoso. Después de 8 horas de reacción se vertió en 1000 cc de agua y al cabo de unas horas se separó por succión el producto precipitado, se le lavó con agua y se le secó. Después de recristalización a partir de o-diclorobenceno con ayuda de tierra decolorante, se obtuvieron 6,0 g de 3-fenil-7-(4-hidroxi-5-cloro-v-triazol-2-il)-cumarina en cristales casi incoloros. Punto de fusión: 284-286° C.

15. Si en lugar del bromuro de n-butilo se emplea yoduro de metilo en exceso y se procede en lo demás tal como se ha descrito en este ejemplo, se obtiene el compuesto de la fórmula



20. que recristalizado de isopropanol aparece como agujetas cristalinas incoloras, de punto de fusión 191,5-193° C.

Ejemplo 3

25. Empleando agua descalcificada se prepara un baño que contiene por litro 0,16 % (respecto al peso de fibra del tejido que se ha de aclarar) del compuesto de

- la fórmula (101), (103), (104), (105) o (201) (disperso previamente con un poco de agua y alrededor de 1 gramo de un dispersante, como, por ejemplo, un alcohol estearílico etoxilado), así como alrededor de 2 gramos de un
5. carrier. En concepto de carrier entra en cuenta, por ejemplo, una mezcla de sulfonato de dodecibenceno (en forma de sal trietanolamínica), ácido ricinólico etoxilado, n-hexanol y etilenglicol en 1,2,4-triclorobenceno.

- A 40° C, se introduce en la relación de
10. líquido de 1:25 tejido de poliéster, se calienta en el curso de 30 minutos hasta 97° C y se mantiene esta temperatura por 30 minutos más. Después de enjuagar y secar, se obtiene así un tejido de poliéster muy fuertemente aclarado.

15. Ejemplo 4

- A 50° C y con la relación de líquido de 1:30 a 1:40 se introduce un tejido de acetato de celulosa en un baño acuoso que contiene 0,15 % (calculado respecto al material de fibra) del compuesto de la fórmula (101),
20. (103), (104) o (105). Se lleva la temperatura del baño de tratamiento hasta 90-95° C y se la mantiene a este nivel durante 30 a 45 minutos. Después de enjuagar y secar, se obtiene un buen efecto aclarador.

Ejemplo 5

25. A 60° C y con la relación de líquido de 1:40 se introduce un tejido de fibra de poliamida (Perlon) en

- un baño que contiene 0,1 % (respecto al peso de tela) de un aclarador de la fórmula (101), (103) o (104), así como, por litro, 1 g de ácido acético al 80 % y 0,25 g de un producto de adición de 30 a 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol estearílico técnico.
5. Se calienta en un período de 30 minutos hasta la temperatura de ebullición y se mantiene la ebullición por 30 minutos. Después de enjuagar y secar, se obtiene un intenso efecto de aclaración, de buena resistencia a la luz.
- 10.

Si en lugar del tejido de poliamida-6 se emplea uno de poliamida-66 (Nylon), se llega a efectos de aclaración semejantes.

- Por último, es posible actuar también en condiciones de alta temperatura; por ejemplo, durante 30 minutos a 130° C. Para este tipo de empleo se recomienda la adición de 3 g/litro de hidrosulfito al baño.
- 15.

Ejemplo 6

- Se fulardea a la temperatura del ambiente un tejido de poliéster (por ejemplo, "Dacron") con una dispersión acuosa que contiene por litro 2 g de un compuesto de la fórmula (101), (103), (104), (105) o (201), así como 1 g de un producto de adición de unos 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de p-terciocetilfenol, y se seca a unos 100° C. A continuación se somete el material
- 20.
25. secado a un tratamiento térmico de 150 a 220° C, el cual

dura desde 2 minutos hasta algunos segundos según la temperatura. El material así tratado tiene un aspecto notablemente más blanco que el del material no tratado.

Ejemplo 7

5. Se fulardea con un baño acuoso que contiene por litro 2,5 g del compuesto de la fórmula (101), (103), (104), (105) o (201) y 0,1 g de un producto de adición de 2 a 5 moles de óxido de etileno a 1 mol de polifenol un tejido de poliéster modificado preparado por cocondensación con 2 a 5 moles % de 5-sulfonato sódico de ácido isoftálico (Dacron^(R) 64), hasta una absorción de líquido del 70 %. Se seca el tejido a 70° C durante 20 minutos y a continuación se le termofija a 220° C durante 30 segundos, se le lava a 97° C durante 30 minutos y con una relación de líquido de 1:30 en una lejía detergente que contiene por litro 5 g de jabón y 2 g de sosa, se le enjuaga en agua fría fluente y por último se le seca a 180° C con una plancha.
- 10.
- 15.

20. El tejido así tratado tiene un aspecto mucho más blanco que el del tejido no tratado.

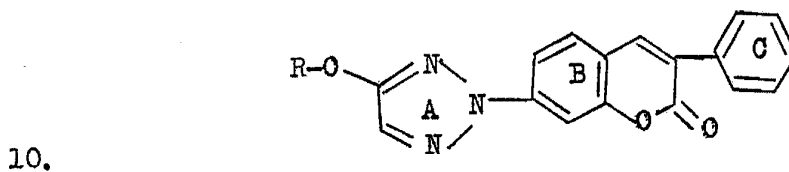
- . -

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 nº 3813/76 del 26 de Marzo de 1976.



1. Procedimiento para la preparación de materiales orgánicos aclarados ópticamente caracterizado por combinarse los citados materiales con proporciones comprendidas entre 0,005 y 1% en peso, respecto al material orgánico, de un aclarador óptico constituido por una 3-fenil-7-(v-triazol-2-il)-cumarina de la fórmula general



en la que

R significa hidrógeno, alquilo, alquenoilo, acanilo, aróilo, o aralquilo insustituido o substituidos, alcoxicarbonilo, carbamoilo o v-epoxialquilo, además de que el anillo

A puede presentar un substituyente no cromóforo y los anillos

20. B y C pueden presentar todavía otros substituyentes no cromóforos,

en cuya realización el material orgánico se trata con las citadas proporciones del aclarador, eventualmente acompañado de otros aclaradores y coadyuvantes, bien antes de su conformación ó durante ella, en masa para prensa masas en fusión para hilar o fundición inyectada, o bien, una vez conformado se trata en baño neutro, alcalino o ácido, a temperaturas entre 20°C y 140°C por métodos usuales de extracción ó fulardeo y, eventualmente, siguiéndose un

pg

tratamiento ulterior químico, térmico ó químico-térmico, a temperaturas entre 120°C y 225°C, sobre el material resultante sometido previamente a una etapa de secado.

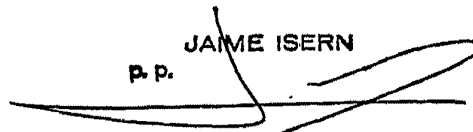
5. 2. Procedimiento, según la reivindicación anterior caracterizado porque en calidad de material orgánico para el proceso se prefieren poliésteres, poliamidas y acetatos de celulosa.

3. Procedimiento para la preparación de materiales orgánicos aclarados ópticamente.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 Marzo de 1977

p. a.

JAIMÉ ISERN
p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

pg