



278320

Case 1542+

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE  
POLIADICION ESTABLES A LA LUZ" a favor de la firma suiza  
J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILIA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos de poliadicción absorbentes de los rayos ultravioleta, con estabilidad a la luz mejorada, así como, en concepto de producto industrial, a los compuestos de poliadicción estables a la luz.

5.

Se ha descubierto que se obtienen compuestos de poliadicción absorbentes de los rayos ultravioleta con estabilidad mejorada a la luz, si se copolimerizan compuestos etilénicamente insaturados con compuestos de 2-(2'-hidroxi-fenil)-benzotriazol que contengan por lo menos un grupo

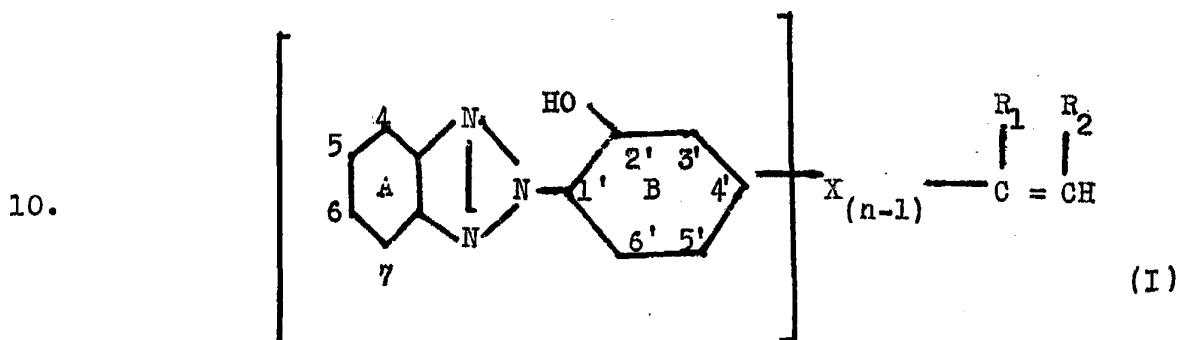
10.



copolimerizable etilénicamente insaturado.

Los mencionados compuestos copolimerizables de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol corresponden a la fórmula General I

5.



15.

En esta fórmula significan:

X un miembro puente bivalente, sin carácter cromógeno,

20.

de  $R_1$  y  $R_2$ , una R significa hidrógeno y la otra R significa hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, arilo, carboxilo, de éster carboxílico o un radical bivalente que junto con X y eventualmente con el grupo etilénico forma un anillo y

25.

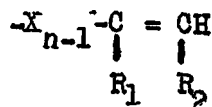
n significa los números 1 ó 2

y en que

en núcleo A es un radical arileno monocíclico, que en las posiciones 4, 5 y 6 puede contener además el grupo

= 3 =

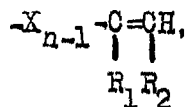
278320



5.

y/o grupos alquilo, alcoxi, carboxilo, de éster carboxílico, carboxiamido, sulfonamido y asimismo grupos alquilsulfonilo o halógeno, y el núcleo B es un radical hidroxil arileno monocíclico, que en las posiciones 3', 4', y 5' puede estar además substituído por el grupo

10.

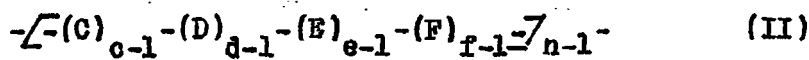


15.

siempre que este grupo no esté ya contenido en el núcleo A, y/o grupos hidrocarburos, grupos alcoxi o halógenos.

X, en la fórmula I, es de preferencia un radical de la fórmula II

20.



en la que

25.

C significa un grupo carbamido o sulfonamido, substituído en el nitrógeno eventualmente por grupos de alquilo inferior;

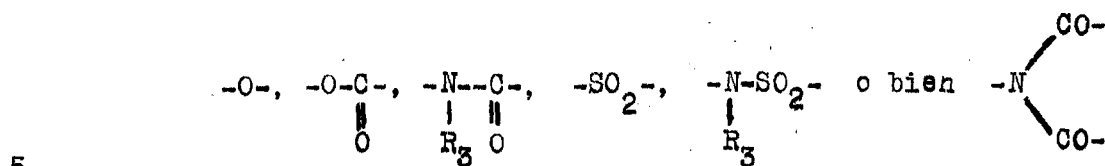
D significa un grupo alquileno con 1 a 4, de preferencia, átomos de carbono; un grupo fenilo o un grupo aralquileno,

30.

278320



E significa un grupo.



10. hallándose el grupo mencionado en último lugar unido directamente por medio de sus dos grupos carbonilo con los dos átomos de carbono del grupo  $-CH=CH-$ ,

F significa un grupo metileno, eventualmente substituido por grupos de alquilo inferior,

15. e, d, e, f y n significan respectivamente los números 1 ó 2, a condición de que e sea por lo menos tan grande como d, y

$R_3$  significa un grupo alquilo, cicloalquilo o aralquilo.

20. Si de  $R_1$  y de  $R_2$ ,  $R_2$  es hidrógeno, entonces

$R_1$  es de preferencia hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo de alquilo inferior o un grupo fenilo; y si de  $R_1$  y  $R_2$ ,  $R_1$  es hidrógeno, entonces

25.  $R_2$  es de preferencia hidrógeno, un grupo carboxilo o un grupo de éster carboxílico.

30. El anillo bencénico A puede contener todavía, por ejemplo, en las posiciones 4, 5 y 6: grupos alquilo, como los metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, iso- o

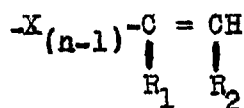
278320



terci-butilo u octilo, grupos alcoxi, como los metoxi o butoxi, halógenos como el flúor, el cloro o el bromo; grupos de éster carboxílico, principalmente grupos de éster alquílico de ácido carboxílico, como los grupos carbome-

5. tctxi, carbetoxi, carbopropoxi o carbobutoxi; grupos carbamido o sulfonamido, eventualmente substituidos en el nitrógeno alifática, cicloalifática aralifática o aromáticamente, como los grupos de amida, metilamida, etilamida, ciclohexilamida, bencilamida, fenilamida, dimetilamida, dietilamida, N-metil-N-ciclohexilamida, gamma-metoxipropilamida, piperidida o morfolidida del ácido carboxílico o del ácido sulfónico; o grupos alquilsulfonilo, como los metilsulfonilo o etilsulfonilo. Si el grupo

15.



se halla en el núcleo A, ocupa entonces de preferencia la posición 5.

20.

El anillo bencénico B puede todavía, por ejemplo, estar substituido ulteriormente en las posiciones 3', 4' y 5' por grupos hidrocarburos, como los grupos metilo, etilo, bencilo, ciclohexilo o fenilo; por grupos alcoxi, como los grupos metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi o n-butoxi; o por halógenos como flúor, cloro o bromo.

25.

Compuestos benzotriazólicos particularmente absorbentes de las ondas largas y utilizables según este invento contienen substituyentes acidificantes en posición 4 y/o 5, o respectivamente substituyentes basificantes en posición 3' y/o en posición 5'. Los compuestos benzotriazó-

30.



# 278320

líneas con extinción molar sumamente alta en la zona de 300 a 350 milimicras contienen substituyentes basificantes en la posición 5 y/o 4'. La absorción molar en la zona de 290 a 320 milimicras resulta facilitada por

5. substituyentes alquilo, eventualmente substituidos con ulterioridad, en posición 3'.

Ejemplos de substituyentes basificantes son los grupos alcoxi, como los grupos metoxi, isopropoxi, ciclohexiloxi y benciloxi; ejemplos de substituyentes acidificantes son los grupos alquilsulfonilo, como el grupo metilo y el etilsulfonilo, los grupos sulfonamido, como el grupo sulfonmetilo, sulfonbutilo y ciclohexilamido, y el grupo carboxilo así como los grupos de éster carboxílico.

10.

El miembro puente X está materializado por ejemplo por:

15.

a) radicales hidrocarburos, como los radicales alifáticos, por ejemplo el radical metileno, 1,1- ó 1,2-etileno, 1,1-, 1,2- ó 1,3-propileno o el radical 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4- ó 2,3-butileno; radicales cicloalifáticos, como el radical 1,4-ciclohexileno; radicales aralifáticos, como el radical bencileno  $-C_6H_4CH_2-$ , o radicales aromáticos, como el radical 1,4-fenileno;

20.

b) heteroátomos como oxígeno, azufre o eventualmente grupos amino substituidos por alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o acilo;

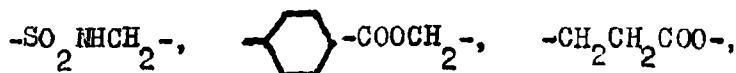
25.

c) grupos oxigenados, como los grupos carbonilo, oxalilo, sulfonilo o sulfinilo; o

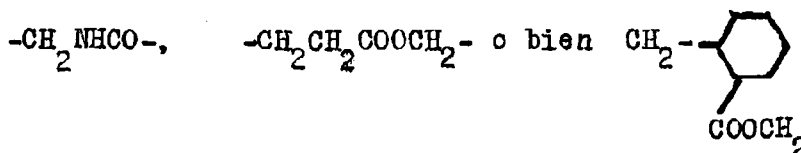


d) agrupaciones que representan combinaciones de los miembros puente mencionados en los párrafos a a c donde diversos tipos de estos miembros puente están ligados entre sí, como los grupos

5.



10.



15.

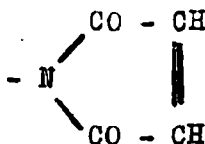
Si  $R_1$  o  $R_2$  están unidos con X, el anillo así formado puede ser homocíclico o heterocíclico. También puede representar, por ejemplo el anillo

20.



o el anillo

25.

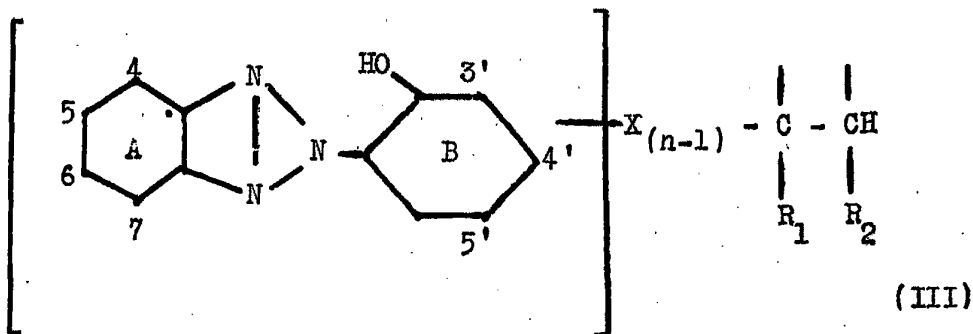


278320



Los compuestos benzotriazólicos de la fórmula I mencionados proporcionan, en la copolimerización con monómeros convencionales, etilénicamente insaturados, que en la fase líquida forman polímeros, compuestos de poliadi-  
 5. ción, que contienen como agrupación característica el radical, ligado químicamente dos veces, de la fórmula III

10.



15.

20.

En esta fórmula, A, B, X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y n tienen el significado expuesto en la fórmula I.

Los polímeros de adición preferidos contienen una X de la fórmula II.

25.

Los compuestos de la fórmula I pueden obtenerse por cuatro métodos diferentes:

1. Por conversión de un compuesto azoico triazolable, que contiene un grupo insaturado etilénicamente, en el correspondiente compuesto 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazólico,

278320



2. por introducción de un sustituyente, que contiene un grupo insaturado etilénicamente, en un compuesto 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazólico,
5. 3. por formación de un grupo insaturado etilénicamente en una cadena lateral de un compuesto 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazólico, o
10. 4. por transposición de un compuesto 2-(2'-alqueniloxifenil)-benzotriazólico, con hidrógeno reemplazable en posición 3', en el correspondiente compuesto 3'-alqueno según Claisen.

15. El método de síntesis mencionado en el apartado 1 consiste por ejemplo en la oxidación de un compuesto 2-amino-2'-hidroxi-1,1'-azobencénico que contiene por lo menos un grupo insaturado etilénicamente, por ejemplo con sales de cobre bivalente en medio neutro hasta alcalino, o en la reducción de un compuesto 2-nitro-2'-hidroxi-1,1'-azobencénico que contiene por lo menos un grupo de dióxido indole, por ejemplo con polvo de zinc en medio alcalino.
- 20.

25. La introducción, mencionada en el apartado 2, de un sustituyente con grupo insaturado etilénicamente se efectúa, por ejemplo, mediante acilación de un compuesto 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazólico, que contiene por lo menos un grupo hidroxilo o amino acilable, con un agente de acilación insaturado etilénicamente, por ejemplo con un ácido insaturado etilénicamente como el ácido acrílico o el ácido metacrílico, o con sus derivados reactivos, por ejemplo los haluros, o por eterificación de un compuesto
30. 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazólico, que contiene por lo

278320



menos un grupo hidroxilo esterificable, con un alcohol insaturado polimerizable o un derivado reactivo de éste, o bien por esterificación de un ácido 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazolcarboxílico con un alcohol polimerizable insaturado etilénicamente, o bien por amidación de un ácido

5. 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazolcarboxílico con una amina polimerizable insaturada etilénicamente, o bien por reacción de un compuesto 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazólico, que contiene por lo menos un átomo de hidrógeno reemplazable

10. situado en el núcleo, con un compuesto apto para la sustitución aromática, que contiene un grupo insaturado etilénicamente, como con el compuesto metilol de la amida de un ácido insaturado etilénicamente.

15. La formación, mencionada en el apartado 3, de un grupo insaturado etilénicamente en la cadena lateral se efectúa, por ejemplo, mediante disociación de ácido halogenhídrico por medio de reactivos básicos en compuestos 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazólicos que contienen grupos beta-halogenalquilo, o bien por disociación de aminas terciarias de hidróxidos amónicos de compuestos 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazólicos que contienen grupos aminoalquilo

20. cuaternarios. De los compuestos benzotriazólicos así preparados, los más valiosos como copolímeros son los que más absorben la luz ultravioleta, ya que una pequeña cantidad de ellos basta para hacer impermeable a los rayos ultravioleta el producto final.

25.

30. La copolimerización de los compuestos convencionales insaturados etilénicamente con los compuestos 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazólicos que contienen por lo menos un grupo copolimerizable insaturado etilénicamente se efectúa



278320

- túa por medio de radicales libres, tales como los que se originan, por ejemplo, en el calentamiento de peróxido de benzoylo, ,alfa,alfa'-azodisobutironitrilo y peróxido de butilo terciario o en los sistemas Redox, como la mezcla de sales del ácido persulfúrico y del ácido sulfuroso o por actuación de irradiaciones ricas en energía. En ese caso la polimerización puede efectuarse en masa, como por ejemplo en la copolimerización con metacrilato de metilo, en disolventes orgánicos como el benceno, el tolueno o el isopropanol o, sobre todo, en emulsión o suspensión acuosa, como por ejemplo en la preparación de copolímeros con cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y estireno acrilonitrilo o de perpolímeros con butadieno-estireno-acrilonitrilo o respectivamente butadieno-acrilonitrilo. En general pueden emplearse con buen resultado los procedimientos conocidos para la copolimerización de los monómeros convencionales, eventualmente con pequeñas adaptaciones.
- 5.
- 10.
- 15.

En muchos casos resultan también las polimerizaciones iónicas; pero a causa del carácter fuertemente polar de los compuestos monómeros de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol, éstos son difíciles de realizar.

20.

Como ejemplos de compuestos convencionales insaturados etilénicamente que entran en consideración para la preparación de los copolímeros de este invento, cabe mencionar los siguientes:

25.

1. etilenos monosustituídos, es decir, compuestos de vinilo como los haluros de vinilo, por ejemplo el fluoruro de vinilo o el cloruro de vinilo; ésteres vinílicos de ácidos
- 30.

278320



carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de vinilo, estearato de vinilo o benzoato de vinilo;

2. cetonas vinílicas, por ejemplo la vinilmetilcetona o la vinilciclohexilcetona;

5.

- compuestos N-vinílicos, por ejemplo vinilpirrolidona, vinilcarbazol o isocianato de vinilo;

- compuestos s-vinílicos, como tioéter de vinilmetilo, vinilmetilsulfona o ácido vinilsulfónico;

10.

- compuestos homocíclico- o heterocíclico-aromáticos sustituidos por vinilo, como el estireno, el viniltolueno, la 1-vinilnaftalina o la 2-vinilpiridina;

15.

- compuestos de acrílo, por ejemplo ácido acrílico, acrilonitrilo, éster fenílico del ácido acrílico, éster etílico del ácido acrílico, amida del ácido acrílico o amida butílica del ácido acrílico;

20.

- compuestos de alilo, como ésteres y éteres del alcohol alílico, por ejemplo benzoato de alilo o éter fenilalílico;

- derivados de la alilamina, como la acetoalilamida, la alilurea o la N-alil-2,4,6-triamino-1,3,5-triazina, o compuestos de C-alilo como el alilbenceno.

25.

2. Etilenos bisustituidos en 1,1, es decir, compuestos de vinilideno, por ejemplo cloruro de vinilideno, cianuro de vinilideno, metacrilonitrilo, éster metílico del ácido metacrílico, éster etílico del ácido alfa-cloroacrílico, alfa-metilestireno, isobutileno o acetato de isopropenilo.

30.

278320



3. Etilenos bisustituidos en 1,2 como el carbonato de vinileno o el anhídrido del ácido maleico, la imida del ácido maleico, el éster etílico del ácido fumérico, el dinitrilo de ácido maleico, el acenaftileno o el S,S-dioxo-benzotiofeno (estos últimos monómeros entran en consideración únicamente para preparar perpolímeros).
- 5.
4. Di- y polienos, en particular polienos conjugados, como el butadieno, el isopreno, el cloropropeno, el ácido sórbico o el éster metílico del ácido sórbico, o compuestos con varios enlaces dobles aislados, como el divinilbenceno, el éster alílico del ácido acrílico, el éster alílico del ácido ftálico, el éter trialílico de glucosa, la N,N',N''-trialil-2,4,6-triamino-1,3,5-triazina, o de preferencia
- 10.
15. poliésteres insaturados del ácido maleico y alcoholes polivalentes.

- De los monómeros mencionados, los homopolimerizables pueden copolimerizarse junto con los monómeros benzotriazólicos de este invento o bien hacerse reaccionar con otros monómeros para formar perpolímeros y cuaterpolímeros. El peso molecular de los polímeros obtenidos tiene escasa importancia por cuanto se sobrepasan los valores límites mínimos requeridos para lograr las propiedades mecánicas y eléctricas usuales y necesarias. Según los polímeros, es del orden de 5000 a varios millones.
- 20.
- 25.

- Para la preparación de copolímeros hay que tener en cuenta que no todas las combinaciones de monómeros benzotriazólicos y monómeros convencionales sirven igualmente bien para la copolimerización. Por ejemplo, los derivados
- 30.



# 278320

de benzotriazol que contienen agrupaciones de éster alílico en concepto de grupos adicionales se prestan bien a la copolimerización con los ésteres de vinilo, como el acetato de vinilo y el estearato de vinilo, pero son menos aptos para la copolimerización con metacrilato de metilo. Para averiguar la aptitud de una combinación específica, se emplea la "ecuación de copolímeros":

10.

$$\frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{(M_1)}{(M_2)} \cdot \frac{r_1(M_1) + (M_2)}{(M_1) + r_2(M_2)}$$

15.

El significado de los símbolos y las ecuaciones para los perpolímeros y los cuaterpolímeros, así como una lista de valores de  $r_1$  y  $r_2$  están contenidos, por ejemplo, en la "Chemical Review" 46, página 191, 1950, F. R. Mayo y Ch. Walling. Si en esta ecuación se designa por  $M_1$  el monómero benzotriazólico, el valor  $r_2$  debe ser de preferencia menor que 1, o a lo sumo igual a 1. Este valor  $r_2$  puede tomarse directamente de la literatura o bien determinarse experimentalmente por ensayos previos para cada par de monómeros. También se le puede calcular de antemano de manera aproximada con ayuda del concepto "e-q"

20.

Alfrey-Prices (véase loc. cit.), a base de los valores hoy generalmente conocidos. En ello hay que tener en cuenta que los grupos que no están directamente conjugados con el enlace doble C=C o con este grupo conjugado, ejercen una

25.

30.

278320



influencia muy pequeña tanto sobre los valores  $r$  como sobre los valores  $e$  y  $Q$ . Para los perpolímeros y los cuaterpolímeros no es posible establecer una regla tan sencilla. En ese caso debe resolverse a base de los valores  $r$  de los pares de monómeros participantes en la polimerización la "ecuación de los perpolímeros y los cuaterpolímeros". Si entonces es

5.

$$dM_1 / (dM_1 + dM_2 + dM_3 + dM_4 + \dots) \geq M_1 / (M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + \dots)$$

10.

para las relaciones de concentración dadas, el monómero benzotriazólico en cuestión es apropiado para este sistema. Si no se dan las mencionadas condiciones, queda todavía en el polímero una porción mayor de monómeros benzotriazólicos como monómero libre. Por sí sólo, esto sólo ocasiona perturbación en casos rarísimos. Pero si se tiene interés de que no quede en el polímero ningún otro derivado benzotriazólico libre, es decir, no ligado químicamente, en particular cuando existe peligro de que éste se difunda de los envases para comestibles al comestible, hay que extraer el polímero obtenido con un disolvente en el que sea soluble el derivado benzotriazólico, pero no el polímero.

15.

20.

25.

Los compuestos 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazólicos utilizables según este invento, pueden constituir del 0,01 al 25% de la mezcla polimerizable. Si con el copolímero originado se elaboran directamente artículos de espesor superior a 0,1 mm, se prefieren contenidos de 0,05 a 2% con relación al peso total, para polímeros que se emplean como recubrimientos muy tenues (los llamados "Coatings"), y para

30.

278320



polímeros que deben incorporarse en concepto de concentra-  
dos generatrices a polímeros preparados convencionalmente  
se prefieren contenidos de 2 a 20%. En ese caso son sumamente  
valiosos los compuestos benzotriazólicos incoloros, puss  
5. de lo contrario, con concentraciones tan elevadas, se produce  
con facilidad una intensa coloración amarilla.

La elaboración de los polímeros de este invento  
se realiza por la vía ordinaria, por ejemplo mediante pul-  
verización, prensado, calandrado y colada. Los polímeros  
10. pueden todavía hacerse reaccionar ulteriormente de manera  
polimerohomóloga, por ejemplo pueden saponificarse ésteres  
de polivinilo con formación de alcoholes polivinílicos.

Las propiedades físicas iniciales de los nuevos  
polímeros de adición son (con excepción de la absorción de luz  
15. ultravioleta) muy semejantes a las de los polímeros preparados  
convencionalmente, es decir, en ausencia de compuestos 2-(2'-  
hidroxifenil)-benzotriazólicos incorporables por polimeriza-  
ción. Por consiguiente, la elaboración puede efectuarse en  
ambos casos, por lo general, de la misma manera. En el enve-  
jecimiento bajo influencia de la luz, los polímeros de  
20. adición de este invento muestran sin embargo una alteración  
notablemente menor de las propiedades físicas originales  
y además están mucho menos expuestos a las decoloraciones  
corrientes en los otros casos.

25. En general, los copolímeros de este invento hallan  
el mismo empleo que los correspondientes polímeros preparados  
de modo convencional. Se presentan aplicaciones adicionales  
para los copolímeros de este invento en virtud de su esta-  
bilidad a la luz y su poder de absorción de los rayos ultra-  
30. violeta, ya sea como material para la construcción, como ma-



278320

terial para revestimiento o como filtro ultravioleta en la industria del embalaje.

5. Para la preparación de copolímeros no polares son especialmente aptos los compuestos benzotriazólicos que contienen de por sí la cantidad menor posible de grupos polares, como grupos secundarios de amida carboxílica o sulfónica. Por lo demás, en ese caso se prefieren por lo general los productos de punto de fusión bajo, a causa de su mejor solubilidad.

10. Los ejemplos que siguen ilustran este invento. En ellos las partes significan, en tanto no se observe otra cosa, partes en peso. Las temperaturas están expresadas en grados Celsius. Las partes en peso se refieren a los volúmenes como el kilogramo el litro.

15.

EJEMPLO 1

20. 300 partes de agua pura, desoxigenada, 75 partes de solución emulgente (Nekal BX, de la casa BASF), 5 partes de solución al 1% de persulfato potásico y 2 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-beta-carboaliloxietilfenil)-benzotriazol (compuesto 1/1) se introducen en una autoclave agitadora de 1000 volúmenes de capacidad. Después de expulsar el aire por medio de nitrógeno y de enfriar hasta -30°, se inyectan 25. 200 partes de cloruro de vinilo. Sacudiendo bien, se calienta la autoclave y se la mantiene a 50° durante 50 horas. Luego se suelta la presión, se traslada la emulsión del copolímero a un vaso de precipitaciones y se precipita el polímero con sal común. Según el empleo del polímero, se le lava con agua 30. o, para eliminar los vestigios de monómeros residuales, se le suspende varias veces con etanol y por último se le lava

278320



con agua. En cada caso se seca el polímero en vacío.

100 partes de este polimerizado, 1,5 partes de Thermolite 31 de la casa Metal & Thermite Corp., Estados Unidos) como estabilizador térmico y 1,0 parte de cera

5. W (de la casa Basf) como deslizante, se mezclan en seco y la mezcla se elabora por medio de una prensa helicoidal para formar una lámina de 0,1 mm de espesor.

La lámina, rígida, incolora y transparente, absorbe la luz ultravioleta y es apta en particular para fines de envasado de materias líquidas, porque no se presenta ninguna difusión del absorbente copolimérico en el material envasado. La prueba de que el 2-(2'-hidroxi-5'-beta-carboalil-oxietil-fenil)benzotriazol está incorporado por polimerización se desprende del hecho de que no se le

15. puede extraer del polímero por medio de etanol ni de ácido acético o agua jabonosa, mientras que la mezcla, antes de la extrusión, de la misma substancia a cloruro de polivinilo puro ya polimerizado da por cierto una lámina absorbente de los rayos ultravioleta parecida, pero cuyo poder de absorción se pierde por completo al hervirla con etanol o agua jabonosa.

20. Si en lugar del 2-(2'-hidroxi-5'-beta-carboalil-oxietilfenil)-benzotriazol se emplea una cantidad igual de los compuestos que a continuación se mencionan y enumeran, se obtienen láminas muy parecidas.

25.

1/2) 2-(2'-hidroxi-4'-acriloiloxi-fenil)-benzotriazol,

1/3) 2-(2'-hidroxi-3'-metil-5'-beta-carboaliloxietil-fenil)-benzotriazol,

278320



- 1/4) 2-(2'-hidroxi-5'-metaacriloilamidometilfenil)-5-metoxi-6-metil-benzotriazol,
- 1/5) 2-(2'-hidroxi-3'-metaacriloilamidometil-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol,
5. 1/6) 2-(2'-hidroxifenil)-5-acriloilamido-benzotriazol,
- 1/7) 2-(2'-hidroxi-4'-N-etil-acriloilamidofenil)-5-clorobenzotriazol,
- 1/8) 2-(2'-hidroxi-3'-alfa-fenil-acriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol,
10. 1/9) 2-(2'-hidroxi-3'-alfa-cloro-acriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- 1/10) 2-(2'-hidroxi-3'-beta-carboxiacriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- 1/11.) 2-(2'-hidroxi-3'-(2'',5''-dioxo-delta<sup>3''</sup>-pirrolinil-(1'')-metil)-5'-metilfenil)-benzotriazol
15. 1/12) 2-(2'-hidroxi-5'-p-carboaliloxifenilmetil)-benzotriazol.

20. Los ésteres alílicos empleados en este ejemplo y en los siguientes (compuestos nº. 1/1, 1/3, 1/12, 6/3, 6/4, 6/5, 6/7, 6/13, 6/14 y 6/15) se preparan por esterificación, según los métodos corrientes, de los respectivos ácidos carboxílicos con alcohol alílico, empleando ácido sulfúrico como catalizador.

25. La alilamida (nº 6/6) se prepara, según los métodos ordinarios, por reacción de alilamina con el respectivo cloruro de ácido, empleando piridina como agente ligador de ácido.

30. Los compuestos acrílicos (núms. 1/2, 1/6, 1/7, 4/5, 4/6, 4/8, 6/8, 6/10, 6/12, 7/1, 8/2, 9/1, 9/2 y 9/3) se preparan, según los métodos ordinarios, por reacción de



# 278320

Los respectivos compuestos amino- o respectivamente hidroxibenzotriazólicos con cloruro de acrililoilo o respectivamente cloruro de metacrililoilo, empleando piridina como agente ligador de ácido.

5. Los compuestos acrílicos (núms. 1/4, 1/5, 1/8, 1/9, 2/1, 2/2, 2/3, 2/4, 2/5, 2/6, 2/7, 4/1, 4/2, 4/3, 4/4, 4/7, 5/1, 6/9, 8/1, 10/4, 10/5 y 10/6) se preparan, como se ha explicado antes, por acilación de los compuestos aminometilo con cloruro de acrililoilo o respectivamente cloruro

10. de metacrililoilo; otro método consiste en la reacción de los compuestos metilólicos de las correspondientes acrilamidas con compuestos benzotriazólicos de posición 3' ó 5' libre, en ácido sulfúrico concentrado.

15. Los ésteres vinílicos (nº 6/1 y 6/2) se obtienen de manera ordinaria por reacción de los correspondientes cloruros de ácido con acetaldehído cloromercúrico.

Los derivados de vinilo 3/1 y 3/2 se preparan por reacción de los correspondientes cloruros de ácido con meta- o respectivamente para-vinilanilina.

20. Los compuestos propenílicos (10/8, 10/9, 10/10, 10/11 y 10/12) se obtienen por transposición Claisen de los correspondientes compuestos 2-(2'-propeniloxifenil)-benzotriazólicos. Los compuestos 2-(2'-propeniloxifenil)-benzotriazólicos, a su vez, se preparan, según los métodos ordinarios, por propenilación de los correspondientes compuestos 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazólicos con los cloruros propenílicos deseados, añadiendo yoduro sódico.

25. Los compuestos 1/10, 1/11, 10/1, 10/2 y 10/3, que contienen los grupos de monoamida o respectivamente imida de ácido maleico, se obtienen por reacción del co-

30.

278320



5. correspondiente compuesto amino, o respectivamente aminometilbenzotriazólico con anhídrido maleico. Por la simple puesta en contacto de ambos componentes en clorobenceno hirviendo, se originan las monoamidas de ácido maleico 10/1 y 10/3 y, por esterificación de las respectivas monoamidas, los compuestos 1/10 y 10/2, mientras en presencia de un catalizador ácido como el cloruro de ácido p-toluensulfónico se forma, con disociación de agua, el derivado maleicoimídico (nº 1/11).

10. Las dos vinilsulfonas 6/11 y 10/7 se preparan a partir de las correspondientes beta-hidroxiethylsulfonas (obtenibles por reacción con etilenclorhidrina u óxido de etileno de los ácidos sulfínicos, que a su vez se originan de los cloruros sulfónicos por reducción) por reacción con ácido sulfúrico y disociación alcalina del éster sulfúrico.

15. Los dos cloruros de ácido carboxílico utilizados para la síntesis de amidas, como por ejemplo 3/1 y 3/2, se obtienen a partir de los respectivos ácidos carboxílicos, por acción de cloruro de tionilo.

20. Todas las reacciones antes mencionadas se realizan por los métodos descritos en la literatura.

#### E J E M P L O 2

25. Una mezcla de 100 partes de estireno, 0,2 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-acrilamidometil-5'-tercibutilfenil)-benzotriazol (compuesto nº 2/1) y 0,4 partes de peróxido de benzoilo se dispersó en una solución coloidal protectora, constituida por: 600 partes de agua, 2 partes de alcohol polivinílico (Polyviol W 28/20, de la casa Wacker Chemie,

30.

278320



de Munich) y 0,01 parte de hidroquinona y la dispersión se mantuvo, con agitación constante, durante 8 horas a 80° y a continuación otras 12 horas a 90°. Se obtuvo un polimerizado perlado (tamaño de las perlas, 0,3 a 3 mm aproximadamente

5. de diámetro), que después de lavado con metanol puede utilizarse para formar partes coladas por inyección que se prestan especialmente para guardar comestibles sensibles a los rayos ultravioleta o preparados farmacéuticos a causa de que el absorbente de rayos ultravioleta que está incorporado como copolímero no se extrae con los disolventes incapaces de disolver el poliestireno.
- 10.

Si en lugar de los compuestos benzotriazólicos mencionados se incorpora por polimerización, de la misma manera que se ha explicado antes, 1 parte de cada uno de los compuestos que a continuación se reseñan, se obtienen copolímeros de propiedades muy semejantes:

- 15.
- 2/2) 2-(2'-hidroxi-3'-metacriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- 20.
- 2/3) 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-tercibutílfenil)-5-cloro-benzotriazol,
- 2/4) 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol,
- 25.
- 2/5) 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-bencilfenil)-benzotriazol,
- 2/6) 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-fenilfenil)-benzotriazol y
- 30.
- 2/7) 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-sulfonbutilamida.

278320



E J E M P L O 3

5. Se mezclan 100 partes de metacrilato de metilo, 0,5 partes de meta-vinilanilida del ácido 2-(2'-hidroxi-5'-terci-butilfenil)-benzotriazol-5-carboxílico (compuesto nº 3/1) y 0,2 partes de peróxido de lauroilo y se calienta la solución a 70°, durante 48 horas, en un molde de vidrio. El polímero originado, claro como vidrio, es impermeable a la luz ultravioleta y se presta particularmente para la preparación de capas absorbentes de la luz ultravioleta que han de entrar en contacto con comestibles o que no pueden sufrir ninguna pérdida del poder de absorción ultravioleta en condiciones extremas, por ejemplo en los vuelos espaciales. Manteniendo una placa de 0,5 mm de espesor a 110° y en alto vacío de  $2 \times 10^{-5}$  mm de Hg durante 240 horas, no se pudo comprobar ninguna pérdida de poder de absorción de los rayos ultravioleta.
- 10.
- 15.

20. Si en lugar de los compuestos mencionados, se emplean 0,7 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-β-(carbo-p-vinilfenilamido-etil)-fenil)-benzotriazol (nº 3/2), se origina una placa clara como vidrio, que presenta propiedades muy semejantes a las de la placa descrita.

E J E M P L O 4

25. Se mezclan 300 partes de una resina comercial de poliéster (Polylite 8000, de la casa Reichhold Chemie, Hausen, Suiza), 4 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-acrilamidometil-5'-metil-fenil)-5-clorobenzotriazol (compuesto 4/1) 100 partes de estireno, 0,04 partes de coacelerador EWM (de Elektrochemische Werke Munich Alemania) y 4 partes de peróxido de benzoilo y se empapa con esta solución viscosa un tejido de
- 30.



seda de vidrio. La proporción resina/seda de vidrio es de 7:3 aproximadamente. El endurecimiento se efectúa entre láminas de celofana, en una prensa calentada previamente a 90°, durante 30 minutos. La placa de plástico reforzado con fibra de vidrio, transparente y de 2 mm de espesor, que así se origina, es prácticamente impermeable a la luz ultravioleta de las longitudes de onda de 290 a 390 milimicras.

5.

En lugar de los comonomeros benzotriazólicos antes mencionados, cabe emplear los compuestos siguientes, con los que se origina una placa algo amarillenta:

10.

4/2 2-(2'-hidroxi-3'-metacriloilmetilamidometil-5'-clorofenil)-benzotriazol-5-carboxidietilamida,

4/3 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilheptilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-etilsulfona,

15.

4/4 ácido 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-carboxílico,

4/5 2-(2'-hidroxi-5'-acriloilbencilamidofenil)-benzotriazol,

4/6) 2-(2'-hidroxi-5'-acriloilamidofenil)-5-butoxi-6-metilbenzotriazol,

20.

4/7 2-(2'-hidroxi-3'-metacriloilbencilamidometil-5'-metilfenil)-4,6-diclorobenzotriazol y

4/8 2-(2'-hidroxi-5'-metacriloilamidofenil)-4,6-dimetilbenzotriazol.

25.

E J E M P L O 5

Se disuelven en 1000 volúmenes de tolueno 80 partes de estireno y 20 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-metacriloilbencilamidometil-5'-tercibutilfenil)-benzotriazol (compuesto

30.



278320

5/1). Haciendo pasar nitrógeno, se añaden 0,9 partes de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo y se calienta la mezcla durante 24 horas en baño de agua hirviente, con ligera agitación. Luego, agitando muy bien, se vierte la mezcla reaccional en 1500 volúmenes de metanol. El copolímero así obtenido se separa por filtración y se seca en vacío. Resulta entonces apto, como concentrado polimérico estable a la luz, para agregarlo al poliestireno convencional en la proporción de 1:20.

10.

E J E M P L O 6

15. 100 partes de acetato de vinilo y 0,5 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-beta-carboviniloxietilfenil)-benzotriazol (compuesto 6/1) se calientan en reflujo en 200 volúmenes de benceno, al mismo tiempo que se hace pasar nitrógeno. Luego se añaden 0,2 partes de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo y se mantiene la mezcla en reflujo durante 2 1/2 horas. A continuación se agregan 0,2 partes de m-dinitrobenceno y se expulsan con vapor de agua el disolvente y el exceso de acetato de vinilo. Después del enfriamiento se desmenuza la torta originada, se separa el polímero por filtración y se le lava.

20.

Se obtienen resultados semejantes si, en lugar de los comonomeros benzotriazólicos mencionados, se utilizan los compuestos siguientes:

25.

6/2 2-(2'-hidroxi-3'-metil-5'-beta-carboviniloxietilfenil)-5-metil-benzotriazol,

6/3 2-(2'-hidroxi-5'-p-carboaliloxifenilfenil)-benzotriazol,

30.

6/4 2-(2'-hidroxi-3'-o-carboaliloxifenilmetil-5'-metilfenil)-benzotriazol,

278320



- 6/5 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-sulfo-  
carboaliloximetilamida,
- 6/6 2-(2'-hidroxi-5'-beta-carboalilamidoetilfenil)benz o-  
triazol,
5. 6/7 éster alílico del ácido 2-(2'-hidroxi-5'-ciclohexilfenil)-  
benzotriazol-5-carboxílico,
- 6/8 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamido-5'-bencilfenil)-5-sulfo-  
gamma-metoxipropilamida,
- 6/9 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilciclohexilamidometil-5'-me til-  
fenil)-benzotriazol-5-sulfo-N-metilciclohexilamida,
10. 6/10 2-(2'-hidroxi-4'-acriloilbencilamidofenil)-benzotria-  
zol-5-sulfodibutilemida,
- 6/11 2-(2'-hidroxi-3'-ciclohexil-5'-metilfenil)-benzotria-  
zol-5-vinilsulfona,
15. 6/12 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilbencilamido-5'-bencilfenil)-  
benzotriazol-5-metilsulfona,
- 6/13 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutilfenil)-benzotriazol-  
5-carboxi-N-metil-N-beta-carboaliloxietilamida,
- 6/14 2-(2'-hidroxi-5'-alfa-feniletilfenil)-benzotriazol-5-  
carboxi-N-butil-N-beta-carboaliloxietilamida y
20. 6/15 2-(2'-hidroxi-4',5'-dimetilfenil)-benzotriazol-5-sulfo-  
N-butil-N-beta-carboaliloxietilamida.

25. E J E M P L O 7

30. Se lavan con nitrógeno 300 volúmenes de una solu-  
ción acuosa de 3 partes de persulfato amónico, 1 parte de  
hidróxido sódico, 1,5 partes de tiosulfato sódico y 3 partes  
de dodecanilsulfonato sódico y luego se mezclan con 100 par-  
tes de cloruro de vinilideno y 0,5 partes de 2-(2'-hidroxi-

278320



4'-metacriloiloxifenil)-benzotriazol (compuesto 7/1). Se calienta la mezcla a 30°, agitando bien, y se la mantiene durante 6 horas a dicha temperatura. De la emulsión copolimérica obtenida se precipita el polímero por adición de 150 volúmenes de solución saturada de sal común. Después de filtrar por succión, se lava bien el polímero con agua y se le seca en vacío.

5.

E J E M P L O 8

10.

En una botellita de agua mineral, de la que se ha expulsado el aire por insuflación de nitrógeno, se vierten 25 partes de estireno sobre 5 partes de escamas de jabón, 0,5 partes de dodecilmercaptano y 1 parte de 2-(2'-hidroxi-3'-acriloil-bencilamidometil-5'-tercibutil-fenil)-benzotriazol (compuesto 8/1). Se enfría la mezcla a -5°, se le juntan 75 partes de butadieno líquido y se mezcla por ligero manejo. Luego se agrega una solución, enfriada a 0°, de 0,3

15.

partes de persulfato potásico en 180 partes de agua desoxigenada. Se deja que la mezcla se caliente despacio hasta que toda la botella se haya llenado de butadieno evaporado. Luego se cierra la botella herméticamente y se la pone en rotación durante 12 horas en un baño de agua de 50°. A continuación se añaden 0,2 partes de hidroquinona y se eliminan del látex, mediante destilación con vapor de agua, el exceso de butadieno y el estireno. Después de agregar 0,5 partes de di-tercibutil-p-cresol, se precipita el terpolímero por adición de solución saturada de sal común y ácido sulfúrico diluido. Se separa el polímero por filtración, se le lava bien con agua y se le seca. Este polímero sirve particularmente para la preparación

20.

25.

30.

278320



de elastómeros estables a la luz, que no se decoloran.

Si, en lugar de los comonomeros benzotriazólicos mencionados, se utiliza el compuesto mencionado a continuación, se obtiene un polímero igualmente apropiado para la preparación de artículos de goma:

5.

8/2 2-(2'-hidroxi-4'-cloro-fenil)-5-metacriloilheptilamido-benzotriazol.

10.

EJEMPLO 9

150 partes de cloruro de vinidileno, 0,4 partes de éster butílico del ácido 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilmetilamido-metil-5'-fenilfenil)-benzotriazol-5-carboxílico (compuesto 9/1) y 25 partes de acrilonitrilo se mezclan con 1 parte de peróxido de benzoílo y se polimerizan a 45° y con exclusión del oxígeno, en un recipiente de presión, durante 10 días. El terpolímero viscoso obtenido puede, después del desmenuzamiento, prensarse para formar películas impermeables a la luz ultravioleta.

20.

En lugar del compuesto benzotriazólico mencionado cabe emplear los compuestos siguientes:

9/2 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilciclohexilamido-5'-metoxifenil)-benzotriazol-5-carboxibutilamida y

25.

9/3 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilbencilamido-5'-butoxifenil)-4,6-diclorobenzotriazol.

EJEMPLO 10

30.

Una solución de 5 partes de emulgente (Nekal BX,

278320



de la casa BAST), 0,25 partes de persulfato amónico y 0,1 parte de bisulfito sódico en 100 partes de agua desoxigenada se enfría a -20°, en una autoclave agitadora, junto con 5 partes de acetato de vinilo y 0,4 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-beta-carboxiacriloil-bencilamidometil-5'-metilfenil)benzotriazol (compuesto 10/1). Después de expulsar el aire con nitrógeno, se inyectan 45 partes de cloruro de vinilo. Secu-  
5. diendo bien, se calienta la autoclave a 40° durante 2 1/2 ho-  
ras. Después de enfriar con hielo, se suelta la presión y se  
10. traslada la emulsión a un vaso de precipitaciones, donde se la diluye con 100 partes de agua. Agitando muy bien, se precipita el terpolímero a temperatura elevada por adición de solución al 10 % de sulfato amónico. Después de filtrar, se lava bien el polímero con agua y se le seca en vacío. Este polímero re-  
15. sulta apto para la preparación de láminas impermeables a la luz ultravioleta.

En lugar del compuesto benzotriazólico mencionado cabe emplear también los comonomeros siguientes:

20. 10/2 2-(2'-hidroxi-5'-beta-carbooctiloxi-acriloilamidofenil)-benzotriazol,  
10/3 2-(2'-hidroxi-5'-beta-carboxiacriloilbencilamidofenil)-benzotriazol,  
25. 10/4 éster octílico del ácido 2-(2'-hidroxi-3'-metacriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-carboxílico,  
10/5 2-(2'-hidroxi-3'-metacriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-carboxi-N-metil-ciclohexilamida,  
10/6 éster ciclohexílico del ácido 2-(2'-hidroxi-3'-metacriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-carboxí-  
30. lico y

278320



10/7 2-(2'-hidroxi-3'-bencil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-  
vinilsulfona.

5. El empleo de los comónómeros que siguen conduce a terpolímeros de los que debe eliminarse el derivado benzotriazólico excedente, por extracción con etanol (al que se añaden unas gotas de lejía sódica diluída) antes del lavado con agua, si interesa que no queden vestigios de monómeros residuales:

10. 10/3 2-(2'-hidroxi-3'-alil-5'-tercibutilfenil)-5-clorobenzotriazol,

10/9 2-(2'-hidroxi-3'-beta-metilvinil-5'-tercibutilfenil)-benzotriazol,

10/10 2-(2'-hidroxi-3'-alfa, alfa-dimetilalil-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol,

10/11 2-(2'-hidroxi-3'-alfa-pentilalil-5'-metilfenil)-benzotriazol y

10/12 2-(2'-hidroxi-3'-beta-metilvinil-5'-metilfenil)-benzotriazol.

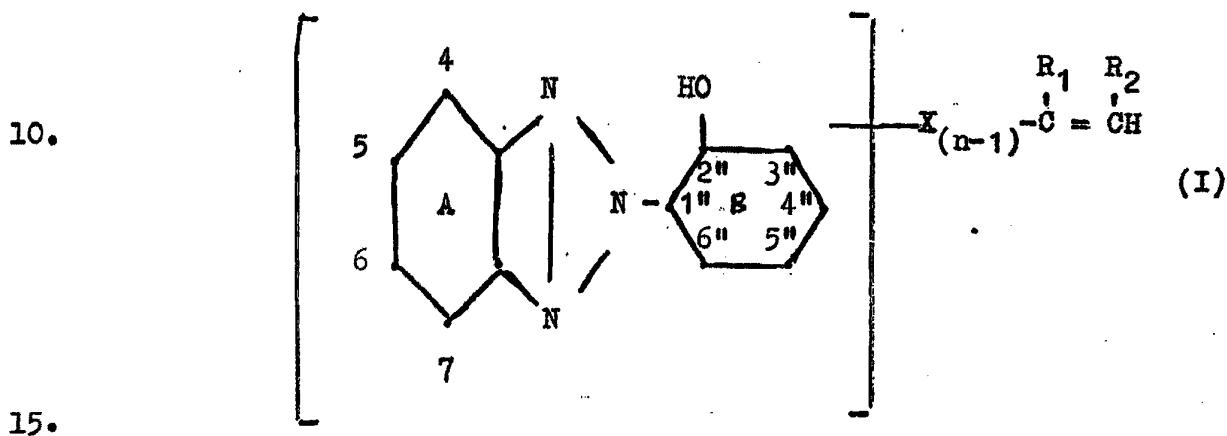
278320



NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 7101/61 del 15 de Junio de 1961:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos de poliadición estables a la luz, caracterizado por el hecho de que compuestos de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol de la fórmula general I



en que

- 20. X significa un miembro puente bivalente, sin caracter cromógeno,
- de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> una R significa hidrógeno y la otra R significa hidrógeno, halógeno, un grupo alkilo, arilo, carboxilo o de éster carboxílico o un
- 25. radical bivalente que junto con X, y eventualmente con el grupo etileno, forma un anillo, y

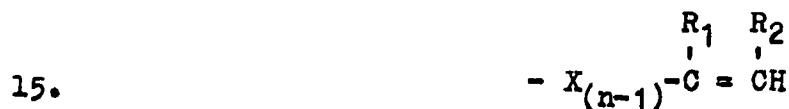


278320

n significa el número 1 o 2,

y en que

- 5. el núcleo bencénico A puede estar sustituido en las posiciones 4, 5 y 6 por grupos alquilo, alcoxi, carboxilo, de éster carboxílico, de amida carboxílica, de amida sulfónica y asimismo por grupos de alkilsulfonilo o halógenos, y el núcleo bencénico B puede estar
- 10. sustituido en las posiciones 3',4' y 6' por grupos hidrocarburos, grupos alcoxi o halógenos, estando la agrupación



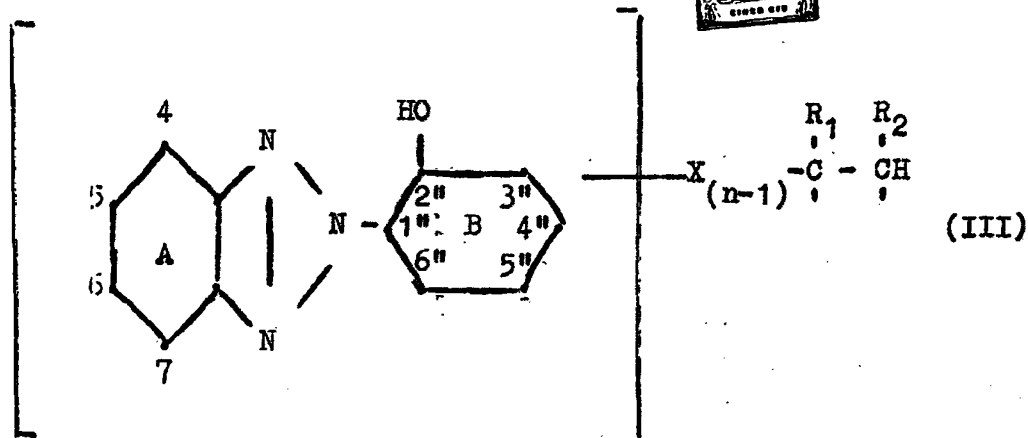
ligada en una de las posiciones antes mencionadas 4, 5, 6, 3', 4' y 5',

- 20. se copolimerizan con compuestos copolimerizables etilénicamente insaturados.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por constituirse compuestos de poliadición, con un contenido de 0,05 a 25%, en relación al peso total del polímero, de un radical unido químicamente dos veces, de la fórmula III

25.

278320



10.

en que

15.

X significa un miembro puente bivalente, sin carácter cromógeno,

20.

de  $R_1$  y  $R_2$  una R significa hidrógeno y la otra R significa hidrógeno, halógeno, un grupo alkilo, arilo, carboxilo o de éster carboxílico o un radical bivalente que, junto con X y eventualmente con el grupo etileno, forma un anillo, y

n significa el número 1 o 2,

y en que

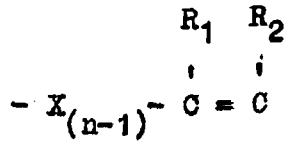
25.

el núcleo bencénico A puede estar substituído en las posiciones 4, 5 o 6 por grupos alkilo, alcoxi, carboxilo, de éster carboxílico, de amida carboxílica, de amida sulfónica y asimismo por grupos alkilsulfonilo o halógenos, mientras que



el núcleo bencénico B puede estar substituído en las posiciones 3', 4' y 5' por grupos hidrocarburos, grupos alcoxi o halógeno, estando la agrupación

5.



ligada en una de las posiciones antes mencionadas 4, 5, 6, 3', 4' y 5'.

10.

3. Procedimiento para la preparación de compuestos de poliadicción estables a la luz.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 34 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15.

Madrid, a 14 de Junio de 1962

J.R. GEIGY A.G.

p.a.

JAIIE ISEHN MIRA  
P.F.