



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N **278355**

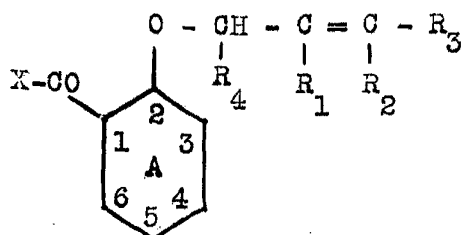
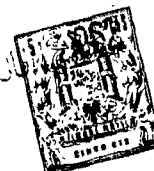
por "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE MATERIAL POLI-  
MERO ORGANICO SENSIBLE A LA LUZ", a favor de la firma suiza  
J.R. GEIGY A.G., domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedi-  
miento para la estabilización de materiales polímeros orgá-  
nicos, sensibles a la luz, así como también al material  
sensible a la luz estabilizado de acuerdo con este procedi-  
5. miento, como productos industriales.

Se ha encontrado ahora, que el material políme-  
ro orgánico, sensible a la luz puede protegerse contra la  
mala influencia de luz, en particular luz ultravioleta, in-  
corporando en este material por lo menos un compuesto de  
10. la fórmula general



(I)

5.

278355

en la que

10. X significa un radical aromático de la serie del benceno, que puede formar también una xantona con el núcleo A mediante un puente de oxígeno, o un radical alcoxi, alqueniloxi, cicloalcoxi, aralcoxi o ariloxi, y
15.  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  significan cada una, hidrógeno o un radical alquilo o arilo, que en el núcleo A están libres por lo menos las posiciones 3 o 5 y que los anillos de benceno pueden contener más sustituyentes inertes.

20. Los anillos de benceno pueden contener, por ejemplo grupos alquilo, como los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o butilo terciario o n-octilo, grupos cicloalquilo, como el grupo ciclohexilo, grupos aralquilo, como el grupo bencilo, o grupos arilo, por ejemplo los grupos fenilo o 2-, 3- o 4-clorofenilo, o 2-, 3- o 4-metilfenilo, grupos hidroxilo, grupos de éter, por
25. ejemplo grupos alcoxi, como los grupos metoxi o etoxi, o grupos alqueniloxi, como los grupos aliloxi o metililoxi, grupos cicloalcoxi, como el grupo ciclohexiloxi, grupos aralcoxi, como los grupos benciloxi o ariloxi, por ejemplo
30. el grupo fenoxi, grupos aciloxi, como los grupos acetoxi o

278355



benzoiloxi, o halógenos, por ejemplo cloro o bromo.

Si X es un radical aromático de la serie del benceno enlazado directamente sobre el átomo de carbono del grupo carboxilo, puede ser unido mediante un puente de oxígeno con la posición 6 del anillo de benceno A y formar así una xantona.

5.

Si X es un radical alcoxi, significa por ejemplo el radical metoxi, etoxi, un radical propoxi, butoxi u octiloxi; si es un radical alquenciloxi, significa por ejemplo el radical aliloxi; si representa un radical cicloalcoxi, es por ejemplo el radical ciclohexiloxi; si significa un radical aralcoxi, se trata, por ejemplo de un radical benziloxi y si es un radical ariloxi, significa sobre todo un radical de la serie del benceno, por ejemplo un radical fenoxi.

10.

15.

Caso de que una de las  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ , signifique un radical alquilo, se trata sobre todo de un radical alquilo inferior, como el radical metilo, etilo, propilo, o un radical butilo; si es un radical arilo, representa por ejemplo el radical fenilo o el radical 2-, 3- o 4-cloro- o 2-, 3- o 4-metilfenilo.  $R_4$  es preferentemente hidrógeno y  $R_1$  y  $R_2$  son preferentemente hidrógeno o metilo.

20.

Se prefieren los compuestos de la fórmula I, en los que X, significa un radical aromático de la serie bencénica enlazado directamente sobre el átomo de carbono del grupo carbonilo. Además los compuestos, que contienen en la posición 4 del núcleo bencénico A, un grupo de éter, en particular un grupo alcoxi.

25.

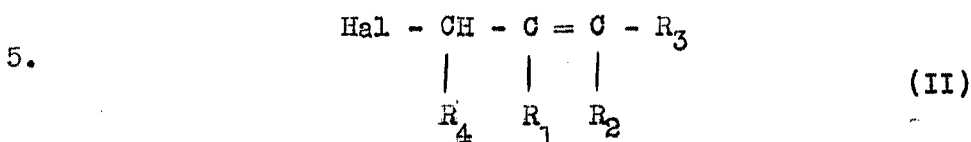
Se obtienen compuestos utilizables en conformidad con la invención de la fórmula I, por ejemplo mediante al-

30.



278355 JUN

quienilación en medio alcalino del compuesto hidroxilo correspondiente con un haluro alquenílico de la fórmula



en la que

10.  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  tienen el mismo significado que en la fórmula I.

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa un radical de la serie bencénica enlazado directamente sobre el átomo de carbono del grupo carbonilo, pueden obtenerse en algunos casos según Friedel-Crafts, mediante

15. introducción del radical X-CO en el alqueniloxibenceno correspondiente, que contiene en posición orto al grupo alquenilo un átomo de hidrógeno reemplazable. Por ejemplo se condensa un ácido X-COOH con un alquenilfeniléter que
20. reacciona en la posición 2 a una temperatura de 20° como máximo.

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa un radical alcoxi, alqueniloxi, cicloalcoxi, aralcoxi, o ariloxi, pueden prepararse según métodos usuales, mediante esterificación de los ácidos 2-alqueniloxibenzoicos correspondientes con los compuestos hidroxílicos orgánicos deseados.

- 25.
- Compuestos de la fórmula I se dejan introducir fácilmente en materias orgánicas, pues son bien solubles en ellos; además son resistentes a la sublimación. Se incor-
- 30.

5 -

278355

15 JUN



poran en los portadores sensibles a la luz en dosis pequeñas de 0,001-5%, en particular en cantidades de 0,01% del material portador.

- Como materias portadoras para los compuestos de
5. la fórmula I entran en consideración en primer lugar polímeros, sobre todo polímeros completamente sintéticos, por ejemplo, polímeros de adición, en particular polímeros de compuestos con enlaces dobles etilénicos, como por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, polímeros de estireno, polímeros de dienos, como sus copolímeros, polietilenos, polipropilenos, compuestos poliacrílicos, especialmente metacrilato polimetílico o poliacrilonitrilo, además polímeros de condensación como poliésteres por ejemplo tereftalatos de polietilenglicol, o poliamidas, por ejemplo policaprolactama, o también polímeros mezclados, como por ejemplo resinas de poliéster; además polímeros naturales o sus modificaciones sintéticas, como por ejemplo celulosa, éster y éter de celulosa y proteínas. La incorporación de los compuestos de la fórmula I
  10. en estos polímeros se realiza - según la clase de polímeros - introduciendo por lo menos uno de estos compuestos y eventualmente otras adiciones, por ejemplo plastificantes, antioxidantes, estabilizadores de calor y pigmentos, en la masa de fusión, preferentemente a temperaturas de
  15. 140-350°, de acuerdo con los métodos usuales en la técnica, antes o durante el modelado o bien mediante disolución en el correspondiente monómero de la polimerización, o bien mediante disolución del polímero y de las adiciones en disolventes y una evaporación posterior de estos últimos.
  20. Los compuestos de la fórmula I pueden aplicarse también
  - 25.
  - 30.

278355

15 JUN



sobre películas o hilos en baños, por ejemplo de dispersiones acuosas.

- Las materias sensibles a la luz pueden protegerse contra el efecto nocivo de la luz, pintándolas por lo menos con una capa de protección por ejemplo laca, que contiene por lo menos un compuesto de la fórmula I de acuerdo con la definición, o bien cubriéndolas con aquellos productos que contienen agentes de protección contra la luz - convenientemente en forma de película. En estos dos casos, la dosis agregada de agentes de protección contra la luz debe ser preferentemente del 10-30% (con respecto a la materia de la capa de protección) para capas de protección inferiores al grueso de 0,01 mm y 1-10% para capas de protección que tienen un grosor de 0,01-0,1 mm.
- Los ejemplos siguientes ilustran la invención. En ellos las partes significan partes en peso, mientras no se indique lo contrario. Las temperaturas se indican en grados Celsius. La relación entre las partes en peso y las partes en volumen es la misma que entre el kilogramo y el litro.

EJEMPLO 1.

- 1000 partes de granulado de propileno (tipo 1014 de Avisun Corp., Markus Hook Pa. USA) y 6 partes de 2-ali-  
loxi-4-butoxi-benzofenona (compuesto nº 1/1) se mezclan en seco y de esto se prepara a 240° una película de 0,1 mm de espesor en una prensa de extrusión por tornillo sin fin. La película absorbe la luz ultravioleta de longitudes de onda de 300-365 milimicras, pero sin adición de estabilizador contra resquebrajado bajo la influencia de la

278355



Luz solar es más estable en un factor de 6-8.

Se obtiene una película similar, si en lugar del compuesto utilizado anteriormente, se emplea uno de los compuestos siguientes:

5. 1/2) bis-2,2'-aliloxi-4-metoxibenzofenona,  
1/3) p-butylfeniléster terciario 2-aliloxibenzoico,  
1/4) p-octiléster terciario 2-metaliloxi-4-metoxi-benzoico,  
1/5) ciclohexiléster 2-metaliloxi-4-metoxibenzoico,  
1/6) metiléster 2-aliloxi-4-metoxi-benzoico,
10. 1/7) butiléster 2-aliloxi-4-metoxi-benzoico,  
1/8) aliléster 2-aliloxi-4-metoxi-benzoico,  
1/9) benciléster 2-aliloxi-4-metoxi-benzoico,  
1/10) feniléster 2-aliloxi-5-ciclohexil-benzoico,  
1/11) feniléster 2-metaliloxi-5-butyl terciario-benzoico, o
15. 1/12) feniléster 2-metaliloxi-5-octil-benzoico.

Los compuestos de benzofenona utilizados en este y los ejemplos siguientes pueden prepararse en la forma siguiente:

20. Se hace reaccionar mediante calor bajo reflujo las dosis equivalentes de una o-hidroxibenzofenona correspondiente con haluros de alqueno en presencia de carbonato potásico seco, hasta que una prueba no da más cambios de color mediante adición de lejía de sosa. La sal inorgánica se filtra y en lo filtrado se destila la acetona mediante
25. destilación en vacío. El producto así obtenido se libera mediante lavado con agua de las sales inorgánicas adheridas y, si es preciso, es decir, si está teñido intensamente amarillo, se depura por destilación a alto vacío, para lo cual la temperatura no debe elevarse por encima de 170°.
30. De esta forma se preparan los compuestos nº 1/1, 1/2, 2/1,

278355

15 JUN



2/2, 4/1, 4/2, 5/1 a 5/8.

5. Se calientan a reflujo las dosis equivalentes de un compuesto de benzofenona con cloruro metálico en presencia de carbonato potásico y dosis catalíticas de yoduro potásico y se trabaja, como se describió.

Así se obtiene el compuesto 3/1. Utilizando el cloruro de delta<sup>2</sup>-butenilo en lugar de cloruro metálico y procediendo igual, se obtiene el compuesto nº 4/3.

10. Si se utiliza en lugar de los compuestos de benzofenona citados anteriormente, éster salicílico eventualmente sustituido y se hace reaccionar con haluros de alqueno mediante uno de los dos métodos citados, se obtienen los compuestos nº 1/3, a 1/12, 4/4, 4/5, 4/6 y 4/8.

15. Los compuestos 4/7 y 6/1 a 6/7 se preparan mediante reacción de una dosis equivalente de un compuesto de hidroxixantrona eventualmente sustituido con haluros de alqueno bajo las condiciones descritas en el penúltimo párrafo.

20. E J E M P L O      2.

100 partes de tereftalato de polietileno adquirible ("terlenka" de la Algemeene Kunstzijde Unie, Arnhem, Holanda) y 2 partes de 2-aliloxi-4-metoxibenzofenona (compuesto 2/1) se mezclan secos, y la mezcla se elabora a una temperatura de 385° por medio de una extrusora en una película continua de un espesor de 0,2 mm.

25. La película prácticamente incolora, transparente absorbe la luz ultravioleta de longitudes de onda por debajo de 370 milimicras y es apropiada como material de embalaje intranspirable para materiales sensibles a los

30.

278355

15 JUN



rayes ultravioletas.

Se obtienen películas similares, si en lugar del compuesto utilizado anteriormente, se emplea la 2,4-dialiloxibenzofenona (compuesto 2/2).

5.

EJEMPLO 3.

Se mezclan 100 partes de recortes de poliamida adquirible (policaprolactama de Emser Werke A.G., Domat/Ems, Suiza) y 1 parte de 2-metaliloxi-4-metoxibenzofenona (compuesto 3/1), y la mezcla se elabora a una temperatura de 245-255°, mediante una extrusora, que está equipada con un inyector de anillo en una lámina tubular continua de un espesor de 0,08 mm. La lámina transparente absorbe luz ultravioleta y muestra para la amplitud de onda de 356 milimicras un grado de paso de menos del 10%.

10.

15.

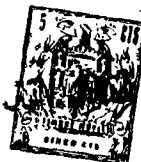
EJEMPLO 4.

Se mezclan a 180° durante 10 minutos sobre cilindros mezcladores 100 partes de cloruro de polivinilo ("Hostalit C 270" de Farwerke Hoechst A.G., Frankfurt del Main, Alemania), y una parte de "Thermolite 31", 0,5 partes de "Thermolite 17" (Metal and Termite Corp., Rahway, USA), una parte de cera E (Hoechst), y una parte de 2-aliloxi-4'-cloro-metoxibenzofenona (compuesto 4/1), y se decanta como una piel de 0,5 mm de espesor. La lámina rígida, prácticamente incolora y transparente absorbe prácticamente toda la luz ultravioleta de amplitud de onda, por debajo de 380 milimicras. La lámina puede conformarse ulteriormente en artículos de forma, que por ejemplo sirven para conservar materiales sensibles a la luz ultravioleta.

20.

25.

30.



15

leta.

278355

Se obtienen láminas similares, si en lugar del compuesto de benzofenona utilizado anteriormente, se emplea uno de los compuestos siguientes:

5. 4/2) 2-aliloxi-4'-metil-4-metoxibenzofenona,  
4/3) 2-delta<sup>2'</sup>-buteniloxi-4'-fenil-4-metoxibenzofenona,  
4/4) p-butilfeniléster terciario 2-aliloxi-4-fenoxi-benzoico,  
4/5) p-clorofeniléster 2-aliloxi-4-metoxi-benzoico,  
4/6) feniléster 2-aliloxi-4-metoxi-benzoico,
10. 4/7) 1-aliloxi-4-cloro-xantona, (la numeración de la xantona es la de Werk Patterson, Capell "The Ring Index" 2ª edición, nº 3.571, American Chemical Society), o  
4/8) feniléster 2-aliloxi-4-benzoiloxi-benzoico.

15. E J E M P L O 5.

Se mezclan en seco 100 partes de resina de metacrilato ("Resarit 844 Z" de Resart Gesellschaft Kalkhof und Rose, Chem. Fabrik, Mainz/a.Rh., Alemania) y 0,2 partes de feniléster 2-aliloxi-4-metoxi-benzoico (compuesto

20. 4/6) y se salpica a una temperatura de 195-205° en un vidrio de reloj de 2 mm de espesor. El vidrio de reloj, absorbe prácticamente toda la luz ultravioleta y es apropiado especialmente para la provisión de esferas horarias de color.

25. Se obtienen cristales similares, si en lugar del feniléster 2-aliloxi-4-metoxi-benzoico se utiliza:

- 5/1) 2-aliloxi-4-octiloxi-5-cloro-benzofenona,
- 5/2) 2-aliloxi-4-butoxi-5-terciario-butil-4'-clorobenzofenona,
- 5/3) 2-metaliloxi-4-metoxi-5-ciclohexil-2'-clorobenzofenona,
30. 5/4) 2-delta<sup>2''</sup>-octeniloxi-4-metoxi-benzofenona,



44-

278355

- 5/5) 2-alfa-amil-aliloxi-4-metoxi-benzofenona,
- 5/6) 2-aliloxi-4-metoxi-5-alfa-feniletíl-benzofenona,
- 5/7) 2-cinamiloxi-4-metoxi-benzofenona,
- 5/8) 2-cinamiloxi-4-butoxi-benzofenona,

5.

E J E M P L O 6.

100 partes de granulado adquirible de tereftalato de poliglicol se rocían con una solución benzóica, que contiene 0,2 partes (calculado sobre el poliéster) de

- 10. 1-aliloxi-4-cloroxantona (compuesto 4/7), el disolvente se evapora y los recortes se trabajan en la extrusionado-  
ra según el proceso de insuflado con una tobera hueca para películas. Pruebas de ello no muestran después de 500 horas en el medidor de fibras ninguna variación re-  
15. marcable y son prácticamente impenetrables a los rayos ul-  
travioletas y apropiados para envasar comestibles sensibles a la luz.

Se obtienen películas similares, si en lugar del compuesto utilizado más arriba, se emplea:

- 20. 6/1) 1-aliloxi-3-metoxi-xantona,
- 6/2) 1-aliloxi-3-butoxi-xantona,
- 6/3) 1,3-bis-aliloxi-xantona,
- 6/4) 1-aliloxi-3,6-dimetoxi-xantona,
- 6/5) 1-metaliloxi-3-metoxi-xantona,
- 25. 6/6) 1-metaliloxi-3-butoxi-xantona, o
- 6/7) 1-cinamiloxi-3-metoxi-xantona.

278355

15

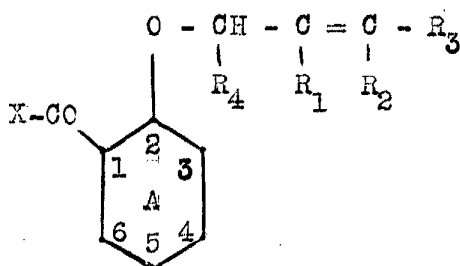


NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente suiza nº 7104/61, depositada el 16 de Junio de 1.961:

- 5. 1. Procedimiento para la estabilización de material polímero orgánico sensible a la luz, caracterizado porque se incorpora a este material, por lo menos un compuesto de la fórmula general I

10.



15.

en la que

- 20. X significa un radical aromático de la serie del benceno, que puede formar también una xantona con el núcleo A mediante un puente de oxígeno, o un radical alcoxi, alqueniloxi, cicloalcoxi, aralcoxi o ariloxi, y

- 25. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> significan cada una hidrógeno



-13- 278355 15 JUN.

o un radical alquilo o arilo, que en el núcleo A estén libres por lo menos las posiciones 3 o 5 y que los anillos de benceno pueden contener sustituyentes inertes ulteriores.

5.

2. Procedimiento para la estabilización de material polímero orgánico sensible a la luz.

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

10.

Madrid, a 15 de Junio de 1.962.

J.R. Geigy, A.G.

p. a.

JAIIME ISERN MIRALLES  
P.P.