



278581

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  
2-(2'-HIDROXIFENIL)-BENZOTRIAZOL SUBSTITUIDOS", a favor de  
la firma suiza J.R. GEIGY A.-G, domiciliada en BASILEA,  
(Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

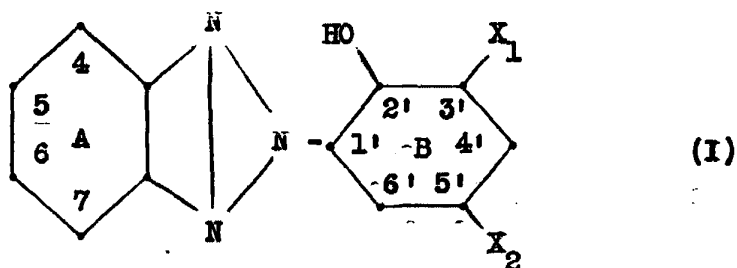
La presente invención se refiere a nuevos compues-  
tos de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol substituídos, al  
procedimiento para su preparación, su uso para la protec-  
ción de materiales orgánicos sensibles a la luz, sobre  
5. todo de materiales macropolímeros, su uso para la prepa-  
ración de filtros para ultravioletas, así como al material  
orgánico, como producto industrial protegido con su ayuda  
contra la influencia nociva de la luz.

Ahora se ha encontrado, que se obtienen medios de  
10. protección valiosos contra la luz, si un compuesto de

# 278581

2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol sustituido en la posición 3' o 5', se hace reaccionar con el compuesto N-metilol de una amida de ácido carboxílico o de un uretano o con un derivado funcional del mismo que reacciona como este compuesto metilol, para llegar a un compuesto de la fórmula general I

10.

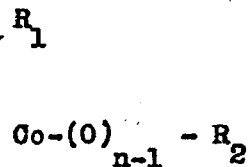


15.

En esta fórmula significa

de  $X_1$  y  $X_2$

una  $X$ , el grupo  $-CH_2 - N$



20.

en el que  $R_1$  significa hidrógeno, un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo,

$R_2$  significa un radical alquilo, alquenilo, cicloalquilo, aralquilo, aralquenilo, o arilo, y

$n$  significa 1 o 2,

25.

y si  $n$  es 1,

$R_1$  y  $R_2$  pueden formar junto con el átomo de nitrógeno, también un heterociclo que contiene nitrógeno, y en este caso  $R_1$  representa un

30.

grupo carbonilo o un grupo metileno eventualmente sustituido por grupos alquilo y

278581



$R_2$  representa un grupo alquileo o alquili-  
deno, y en donde,

5. el núcleo A puede ser sustituido en las posiciones 4, 5 y 6 mediante grupos alquilo, alcoxi, carboxilo, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, sulfamida, alquilsulfonilo, o halógenos, y
10. el núcleo B puede ser sustituido en las posiciones 3', 4', 5' mediante grupos de hidrocarburo, grupos alcoxi o halógenos.
- La otra X de  $X_1$  y  $X_2$  puede ser naturalmente hidrógeno o un sustituyente mencionado para el núcleo B.
15. El anillo de benceno A puede con esto contener aun en las posiciones 4, 5 o 6 por ejemplo grupos alquilo inferiores, como grupos metilo, etilo, isobutilo, grupos alcoxi, como grupos metoxi o butoxi, halógenos, como cloro o bromo, grupos carboxilo, grupos de éster de ácido carboxílico, sobre todo grupos de alquiléster de ácido carboxílico, como grupos carbometoxi, carboetoxi, carbopropoxi o carbobutoxi, eventualmente grupos de amida de ácido carboxílico
20. o de sulfamida alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, eventualmente sustituidos en el nitrógeno, como grupos de amida de ácido carboxílico, o de sulfamida, de metilamida sulfónica, de etilamida sulfónica, de butilamida sulfónica, de ciclohexilamida sulfónica, de bencilamida sulfónica, de dimetilamida sulfónica, de dietilamida sulfónica, de N-metil-
25. -N-ciclohexilamida sulfónica, de gamma-metoxipropilamida sulfónica, piperidos o morfolidos. El anillo de benceno B puede aun sustituirse en las posiciones 3', 4' y 5' por grupos
30. hidrocarburo, como grupos metilo, etilo, t-butilo, benci-

# 278581

lo, ciclohexilo, o fenilo, grupos alcoxi, como metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, o n-butoxi, o halógenos como cloro o bromo;

5.  $R_1$  significa hidrógeno o un radical alifático, en particular un grupo alquilo ( $C_{1-10}$ ), por ejemplo el grupo metilo, etilo, butilo u octilo, un radical cicloalifático ( $C_{5-8}$ ), como por ejemplo el grupo ciclohexilo, un radical aralifático ( $C_{7-10}$ ) por ejemplo el grupo bencilo o un radical monocíclico aromático ( $C_{6-11}$ ) como por ejemplo el grupo fenilo.

10.  $R_2$  representa un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, aralquilo, aralqueno o un grupo arilo, a cuyo efecto el grupo arilo puede ser sustituido posteriormente por ejemplo mediante átomos de halógeno, grupos alcoxi, alquilo, grupos carboxilo libres o transformados, y el grupo alquilo, por ejemplo mediante átomos de halógeno, grupos mercapto eterificados, grupos hidróxido libres o eterificados, grupos amino primarios, secundarios o terciarios y grupos carboxilo libres o transformados.

20. Si  $R_1$  y  $R_2$  están unidas entre sí,  $R_1$  representa preferentemente un grupo carbonilo o metileno y  $R_2$  un grupo alquileno ( $C_{2-6}$ ) o un grupo alquilideno ( $C_{2-4}$ ) y forman el radical de un anillo de lactama o de dioxopirrolidina.

25.  $-CO-(O)_{n-1}R_2$  representa preferentemente los grupos siguientes, en los que, como se indicó anteriormente, se cita en paréntesis el número preferido de átomos de carbono de estos grupos.

- a) un radical de ácido carboxílico de la fórmula  $-CO-R_2$  en el que  $R_2$  significa un grupo alquilo ( $C_{1-20}$ ), halogenoalquilo ( $C_{1-4}$ ), alcoxialquilo ( $C_{2-10}$ ), aralcoxialquilo ( $C_{8-10}$ ),



72581

- ariloxialquilo ( $C_{7-12}$ ), alquilmereaptoalquilo ( $C_{2-14}$ ), aralquilmereaptoalquilo ( $C_{8-10}$ ), arilmereaptoalquilo ( $C_{7-10}$ ), aminoalquilo ( $C_{2-15}$ ), carboxialquilo ( $C_{3-6}$ ), carbalcoxialquilo ( $C_{4-12}$ ), carboxialquilmereaptoalquilo ( $C_{3-6}$ ), carbalocoxialquilmereaptoalquilo ( $C_{4-15}$ ), carbocicloalcoxialquilmereaptoalquilo ( $C_{8-12}$ ), hidroxialquilmereaptoalquilo ( $C_{3-6}$ ), alquenilo ( $C_{2-17}$ ), cicloalquilo ( $C_{5-8}$ ), aralquilo ( $C_{7-10}$ ), aralquenilo ( $C_{8-10}$ ) o un grupo arilo ( $C_{6-10}$ ), en donde los grupos arilo pueden sustituirse, en particular, mediante átomos de halógeno o grupos alquilenos o
10. b) un radical monoéster carbónico de la fórmula  $-CO-OR'_2$  en la que  $R'_2$  significa en particular un grupo alcoxi ( $C_{1-12}$ ), alquilmereaptoalquilo ( $C_{2-8}$ ), cicloalcoxi ( $C_{6-8}$ ), aralcoxi ( $C_{7-10}$ ) o ariloxi ( $C_{6-8}$ ).
15. Compuestos de benzotriazol particularmente de onda larga absorbentes, se obtienen, si se introducen sustituyentes acilantes en el anillo A, sustituyentes basificantes en la posición 3' y/o 5'. Se obtienen compuestos de benzotriazol con una extinción molar especialmente elevada de 330-350  $m\mu$ , si se presentan sustituyentes basificantes en la posición 5' y/o 4'. La absorción molar de 300  $m\mu$  se estimula mediante sustituyentes alquilo eventualmente sustituidos posteriormente en posición 3'.
20. Ejemplos de sustituyentes basificantes son grupos alcoxi como el grupo metoxi, isopropoxi, ciclohexiloxi y benziloxi; ejemplos de sustituyentes acilantes son los grupos alquilsulfonilo, como el grupo metilo, y etilsulfonilo, los grupos de amida de ácido sulfónico, como el grupo de metilamida, butilamida y ciclohexilamida de ácido sulfónico y el grupo carboxilo así como sus ésteres.
25. Ejemplos de sustituyentes basificantes son grupos alcoxi como el grupo metoxi, isopropoxi, ciclohexiloxi y benziloxi; ejemplos de sustituyentes acilantes son los grupos alquilsulfonilo, como el grupo metilo, y etilsulfonilo, los grupos de amida de ácido sulfónico, como el grupo de metilamida, butilamida y ciclohexilamida de ácido sulfónico y el grupo carboxilo así como sus ésteres.
30. Ejemplos de sustituyentes basificantes son grupos alcoxi como el grupo metoxi, isopropoxi, ciclohexiloxi y benziloxi; ejemplos de sustituyentes acilantes son los grupos alquilsulfonilo, como el grupo metilo, y etilsulfonilo, los grupos de amida de ácido sulfónico, como el grupo de metilamida, butilamida y ciclohexilamida de ácido sulfónico y el grupo carboxilo así como sus ésteres.

278581

Entre los compuestos N-metilol utilizables de acuerdo con la invención, los más sencillos tienen la fórmula  $R_2(O)_{n-1}CONHCH_2OH$ , pero también entran en consideración carbacilamidas terciarias de la fórmula

5.  $R_2(O)_{n-1}CONCH_2OH$  en estas fórmulas el radical acilo  $R_1$

$-CO(O)_{n-1}R_1$  tiene el significado mencionado.

- La reacción del compuesto 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol substituíble en posición 3' o 5' con el compuesto de N-metilol de carbacilamida, se efectúa en presencia de agentes de condensación ácidos. Como tales, se utilizan sobre todo ácido clorhídrico concentrado, cloruro de zinc, anhídrico fosfórico, anhídrido acético, ácido fosfórico siruposo y oleum. Sin embargo, el agente de condensación preferido es ácido sulfúrico concentrado hasta anhídrido, ya que en la mayor parte de los casos sirve al mismo tiempo como agente de solución. La temperatura de reacción puede oscilar dentro de límites extensos y depende sobre todo del agente de condensación utilizado. En ácido sulfúrico concentrado la reacción transcurre ya rápida y completamente a temperatura ambiente.
- 10.
- 15.
- 20.

- En algunos casos, es preciso trabajar a temperaturas más elevadas, por ejemplo a 40-80°C. Sin embargo, las condiciones deben elegirse de tal forma que no se produzca ninguna sulfonación. Los productos de reacción se precipitan en agua helada, vertiendo las soluciones sulfúricas o suspensiones, en agua helada y se aíslan mediante filtración o centrifugación.
- 25.

- Las carbacil-N-metilolamidas pueden reemplazarse por sus derivados funcionales que reaccionan del mismo mo-
- 30.



272581

do, por ejemplo por sus ésteres capaces de reaccionar con ácidos, como por ejemplo con hidrácidos o por los bis-(carbamilamidometil)-éter.

5. El empleo de las carbamil-N-metilolamidas se prefiere; sin embargo en algunos casos las N-clorometilamidas son útiles gracias a su gran capacidad de reacción. En ciertos casos puede simplificarse el procedimiento de acuerdo con la invención, haciendo reaccionar, en vez de los compuestos metilol, una mezcla de formaldehído y carbamilamida con un 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol sustituable en el procedimiento de caldera abierta.

10. Una variante del procedimiento para la preparación de los nuevos compuestos de 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-carbamilamidometilfenil)-benzotriazol (a cuyo efecto el radical de carbamilamida debe significar aquí y en lo sucesivo el radical amido de ácido carboxílico y el radical uretano), consiste, en copular un compuesto 2-nitrobenzodiazónico con un fenol, copulando en posición orto al grupo hidroxilo, y que contiene en la posición 2 o 4 un grupo carbamilamidometilo y el compuesto azoico obtenido se reduce al compuesto triazol correspondiente.

15. Ejemplos para compuestos de 2-nitrobenzodiazonio, utilizables en conformidad con la invención son los compuestos de diazonio de las anilinas siguientes:

25. 2-nitranilina,  
2-nitro-4 o -5-metilanilina,  
2-nitro-4- o -5-etilanilina,  
2-nitro-4- o -5-metoxianilina,  
2-nitro-4- o -5-etoxianilina,  
30. 2-nitro-4- o -5-cloroanilina,

72581

- 2-nitro-4- o -5-bromoanilina,  
2-nitro-4- o -5-metilsulfonilanilina,  
2-nitro-4- o -5-etilsulfonilanilina,  
dimetilamida, etilamida, piperidida o morfolida de  
5. ácido 2-nitralin-4-sulfónico.

Como ejemplos de 2- o 4-carbacilamidometilfenoles, que copulan en la posición orto al grupo hidroxilo entran en consideración:

- 2-acetamidometil-4-metilfenol,  
10. 4-acetamidometil-2-metilfenol,  
2-propionilamidometilfenol,  
4-benzoilamidometilfenol,  
2-propionilamidometil-4-clorofenol,  
2-propionilamidometil-4-bromofenol,  
15. 2-propionilamidometil-4-etilfenol,  
2-propionilamidometil-4-ciclohexilfenol,  
2-propionilamidometil-4-metoxifenil,  
2-beta-metiltiopropionilamidometil-4-clorofenol, o  
2-pentilcarboxilamidometil-4-etilfenol.

20. Estos 2- o 4-carbacilamidometilfenoles, se obtienen por ejemplo mediante reacción de un fenol sustituible en la posición 2 o 4 con un compuesto N-metilol.

- La copulación del compuesto de 2-nitrobenzoldiazónico con el 2- o 4-carbacilamidometilfenol, que copula en  
25. la posición orto al grupo hidroxilo, se efectúa según métodos de por sí conocidos. El compuesto azoico obtenido se reduce seguidamente de forma usual en el compuesto triazol, por ejemplo con sulfuros sódicos, glucosa, polvo de zinc en un medio alcalino.

30. Otra variante del procedimiento para la prepara-



278521

ción de los compuestos de benzotriazol en conformidad con la invención consiste en acilar un 2-(2'-hidroxi-3'- o 5'-aminometil-fenil)-benzotriazol en el grupo amino.

Como materias de partida entran por ejemplo en consideración:

5. 2-(2'-hidroxi-3'-aminometil-5'-metilfenil)-5-metil-benzotriazol,  
2-(2'-hidroxi-3'-aminometil-5'-metilfenil)-5-etilbenzotriazol,
10. 2-(2'-hidroxi-3'-aminometil-5'-metilfenil)-5-metoxibenzotriazol,  
2-(2'-hidroxi-3'-aminometil-5'-metilfenil)-5-etoxibenzotriazol,  
2-(2'-hidroxi-3'-aminometil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol,
15. 2-(2'-hidroxi-3'-aminometil-5'-metilfenil)-5-bromobenzotriazol,  
2-(2'-hidroxi-3'-aminometil-5'-metil- o -5'-etil- o -5'-butil-fenil)-benzotriazol, o
20. 2-(2'-hidroxi-5'-aminometilfenil)-5-metoxi-6-metil-benzotriazol.

Estas materias de partida se obtienen por ejemplo de los compuestos 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-acetamido o bien carbometoxiamidometil-fenil)-benzotriazol, fácilmente preparables mediante saponificación ácida o bien alcalina.

Como agentes de acilación se emplea por ejemplo anhídridos, ésteres (por ejemplo ésteres de alcoholes inferiores) y preferentemente haluros, en particular cloruros de ácidos carboxílicos y ésteres carbónicos.

30. Ejemplos para tales agentes de acilación son los

278581

derivados mencionados, en particular los cloruros o bromuros de ácidos carboxílicos o ésteres carbónicos.

- La acilación se realiza mediante calentamiento de los componentes, convenientemente en un agente de solución orgánico. Agentes de solución adecuados son en particular hidrocarburos aromáticos y sus productos de sustitución halógenos, como por ejemplo benceno, toluol, xilol, clorobenceno o diclorobenceno, así como aminas terciarias, por ejemplo dimetilanilina o piridina. En algunos casos se logra también la reacción en un medio acuoso con una reacción casi neutra y empleando medios algo básicos que fijan ácido, como por ejemplo acetato sódico.
- 5.
- 10.

- Este procedimiento se utiliza con ventaja para la preparación de los compuestos de acuerdo con la invención de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol substituídos, que son difícilmente o nada accesibles en forma directa a causa de su mala accesibilidad, lentitud en la reacción, peligro de descomposición bajo las condiciones de reacción, débil solubilidad u otras características desfavorables de las N-metilol-carbacilamidas.
- 15.
- 20.

- En ciertos casos la acilación parcial causa dificultades al grupo amino. Entonces es una ventaja, acilar doble los compuestos de 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-aminofenil)-benzotriazol y seguidamente saponificar parcialmente los compuestos 2-(2'-aciloxi-3'- o -5'-acilamidofenol)-benzotriazol para los 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-acilamidofenil)-benzotriazoles deseados, lo que puede realizarse por ejemplo con lejía de sosa alcohólica.
- 25.

- Un sub-grupo de compuestos de 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-carboxilamidometilfenil)-benzotriazol preparable en
- 30.



278581

- conformidad con la invención, contiene radicales acilos sustituidos en la posición alfa o beta al grupo carbonilo mediante grupos RO-, RS- o  $\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix} > N$ , en los que R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan cada una un radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan además hidrógeno o también junto con el nitrógeno de amina un heterociclo. Estos compuestos se obtienen según los procedimientos antes descritos, por ejemplo mediante condensación de las metilolamidas de ácidos alfa- o beta-éter, -tioéter- o
5. t-aminocarboxílico con 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, que contienen por lo menos un hidrógeno reemplazable en posición 3' o 5'. Otra variante de los procedimientos descritos hasta ahora, para la preparación de los compuestos de 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-carboxilamidometilfenil)-benzotriazol, en conformidad con la invención, consiste en
10. hacer reaccionar los compuestos que contienen en posición alfa o beta al grupo carbonilo del radical acilo, substituyentes móviles desdobables como aniones, bajo las condiciones usuales con compuestos hidroxilo, tiol o aminas primarias o secundarias, o bien con amoníaco. Ejemplos para materias de partida que contienen substituyentes movibles son los compuestos;
15. 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-alfa- o -beta-halogenoalcanoilamidometilfenil)-benzotriazol, como
20. el 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil- o -3'-bromoacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol,
25. el 2-(2'-hidroxi-3'-alfa-cloropropionilamidometil- o -3'-alfa-bromopropionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- el 2-(2'-hidroxi-3'-beta-cloropropionilamidometil- o -3'-beta-bromopropionilamidometil-5'-ciclohexilfenil)-benzo-
- 30.

triazol, así como

el 2-(2'-hidroxi-5'-cloroacetamidometilfenil)-5,6-dimetil-benzotriazol.

- Los compuestos 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-alfa- o -beta-halogenoalcanoilamidometilfenil)-benzotriazol, se obtienen por ejemplo mediante reacción de un compuesto 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol sustituible en posición 3' o 5' con el compuesto N-metilol de la amida correspondiente de ácido alfa- o beta-halogeno-graso.
5. Como compuestos hidroxilo orgánicos se emplean por ejemplo alcoholes como metanol, etanol, propanol, isopropanol o butanol, metiléster o etiléster de ácido beta-hidroxi-propiónico, ciclohexanol o alcohol bencílico o fenoles, como por ejemplo, el fenol, o 2-, 3- o 4-metilfenol, o 2-, 3- o 4-clorofenol.
10. Ejemplos de mercaptanos son: metil o etil-mercaptano, metiléster o etiléster del ácido beta-mercaptopropiónico, bencilmercaptano o fenilmercaptano.
15. Como aminas primarias o secundarias entran en consideración: por ejemplo, amoníaco, metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, n-butilamina, ciclohexilamina, bencilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, metil-ciclohexilamina o piperidina.
20. La reacción de los compuestos de 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-alfa- o -beta-halogenoalcanoilamidometilfenil)-benzotriazol con el compuesto hidroxilo orgánico o bien con el mercaptano o bien con la amina primaria o secundaria, se realiza mediante calentamiento de las materias de partida, por ejemplo en un medio acuoso o en disolventes orgánico inertes en presencia de agentes que fijan ácido, como
25. 30.



por ejemplo de hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos o alcalinotérreos o de alcoholatos, fenolatos o mercaptidas alcalinometálicos.

- Otra variante del procedimiento para la preparación de estos compuestos 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-alcanoilamidometilfenil)-benzotriazol substituídos en posición beta al grupo carbonilo mediante un grupo -OR, -SR o -NR'R'', consiste en adicionar un compuesto 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-alquenoilamidometilfenil)-benzotriazol con un doble enlace olefínico en posición alfa, beta al grupo carbonilo, compuestos hidroxilo o tiol orgánicos, o bien amoniaco o aminas primarias o secundarias.
5. ración de estos compuestos 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-alcanoilamidometilfenil)-benzotriazol substituídos en posición beta al grupo carbonilo mediante un grupo -OR, -SR o -NR'R'', consiste en adicionar un compuesto 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-alquenoilamidometilfenil)-benzotriazol con un
10. doble enlace olefínico en posición alfa, beta al grupo carbonilo, compuestos hidroxilo o tiol orgánicos, o bien amoniaco o aminas primarias o secundarias.

- Ejemplos de compuestos de 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-alfa,beta-alquenoilamidometilfenil)-benzotriazol capaces de ser acondicionados son:
- 15.

- 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol, o
- 2-(2'-hidroxi-3'-metacriloilamidometil-6'-metilfenil)-benzotriazol,
20. 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-clorofenil)-benzotriazol,
- 2-(2'-hidroxi-3'-metacriloilamidometil-5'-clorofenil)-benzotriazol, o
25. 2-(2'-hidroxi-3'-alfa-fenilacriloilamidometil-5'-clorofenil)-benzotriazol.

- Estos compuestos 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-alfa,beta-alquenoilamidometilfenil)-benzotriazol, se obtienen por ejemplo mediante reacción con un compuesto 2-(2'-hi-
- 30.

73581

droxifenil)-benzotriazol sustituible en posición 3'- o 5'- con un compuesto N-metilol de la alfa,beta-alquenoil-amida correspondiente.

5. Los compuestos hidroxilo o tiol, o bien aminas primarias o secundarias que entran en consideración para la adición en el radical alquenoil, son los mismo que en el procedimiento antes mencionado, se hacen reaccionar con el radical halogenacilo.

10. La adición de los compuestos hidroxilo o tiol orgánicos, o bien aminas primarias o secundarias a estos compuestos 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-alfa,beta-alquenoil-amidometilfenil)-benzotriazol, se realiza mediante calentamiento de los componentes, eventualmente en presencia de disolventes orgánicos y junto a adiciones neutras empleando un catalizador básico, por ejemplo un hidróxido alcalinometálico o el hidróxido de una base amónica cuaternaria o de alcoholatos o mercaptidas alcalinometálicos.

20. Los nuevos compuestos 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-carbacilamidometilfenil)-benzotriazol, según la sustitución, están teñidos desde incoloros hasta ligeramente amarillentos y tienen una buena acción absorbente para la luz ultravioleta. En comparación con los compuestos conocidos con antelación y de una constitución similar tienen mejores características para el uso técnico; por ejemplo muestran, con tono de color comparable e igual absorción más resistencia a la sublimación. Cuanta más luz ultravioleta absorben, son tanto más valiosos. Se introducen en los portadores sensibles a la luz en dosis pequeñas de 0,001-5%, en particular en dosis de 0,01-2% del material portador.



27081

- Como materias portadoras para compuestos 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-carbamilamidometilfenil)-benzotriazol entran en consideración en primer lugar los polímeros, sobretudo polímeros completamente sintéticos, por ejemplo polímeros de adición, en particular polímeros de compuestos dobles enlaces etilénicos, como por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, polímeros de estireno y de dienos, así como sus copolímeros, polietilenos, polipropilenos, compuestos poliacrílicos, especialmente metacrilato de polimetilo o poliacrilonitrilo, o polímeros de condensación, como poliésteres, por ejemplo tereftalatos de polietilenglicol, o poliamidas por ejemplo policaprolactama, o también polímeros mezclados, que se forman por combinación de poliadición y policondensación, como por ejemplo resinas de poliéster; además polímeros naturales, o sus modificaciones sintéticas, como por ejemplo celulosa, éster y éter de celulosa y proteínas. A parte de esto entran asimismo en consideración, aceites, grasas y ceras como materiales portadores. El peso molecular de los polímeros arriba mencionados no tiene gran importancia, siempre que esté dentro de los límites necesarios para las características mecánicas de los polímeros correspondientes. Según los polímeros, puede ser desde 1000 hasta varios millones.
25. La introducción de los compuestos 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-carbamilamidometilfenil)-benzotriazol en estos polímeros se efectúa por ejemplo - según la clase de polímeros - mediante introducción de por lo menos un compuesto de 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-carbamilamidometilfenil)-benzotriazol, y eventualmente otras adiciones, como por ejemplo

75581

plo plastificantes y antioxidantes, estabilizadores de calor y pigmentos, en la fusión o forma plastificada según los métodos de por sí conocidos en la técnica antes o durante el modelado, o bien mediante disolución en el correspondiente monómero antes de la polimerización, o bien mediante disolución del polímero y de las adiciones en disolventes y evaporación posterior de estos últimos. Los compuestos de 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-carbamilamidometilfenil)-

5. -benzotriazol, pueden también aplicarse en baño, por ejemplo de dispersiones acuosas, sobre películas o hilos.
- 10.

Las materias sensibles a la luz, pueden protegerse contra el efecto nocivo de la luz, pintándolas con una capa de protección que contiene por lo menos un compuesto de la fórmula I de acuerdo con lo definido, por ejemplo una

15. laca, o bien cubriéndolas con aquellos productos que contienen medios 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% (en relación a la materia de la capa de protección) para capas de protección inferiores al espesor de 0,01 mm y del 1-10% para capas de protección que tienen un espesor de 0,01-0,1 mm. Los derivados de benzotriazol de acuerdo con la invención, son tanto más valiosos, como menos color contienen, pues en el caso contrario los
- 20.
25. productos acabados salen con un tono amarillo.

- En polímeros unipolares son especialmente apropiados los compuestos de benzotriazol, que contienen a parte del grupo hidroxilo presente de acuerdo con la definición, algunos grupos con átomos de hidrógeno movibles, como por
30. ejemplo grupos de amidas secundarias de ácido sulfónico o



278581

carboxílico. En este caso se prefieren en general productos con un bajo punto de fusión a causa de su solubilidad.

5. En general se recomienda calcular la posibilidad de introducción de un producto específico mediante ensayos de solubilidad. Si por ejemplo el producto es asimismo difícilmente soluble caliente en los disolventes, conocidos para proteger los polímeros, debe esperarse una compatibilidad favorable en estos polímeros.

10. En ciertos modos de empleo, en particular cuando se tienen que espolvorear recortes calientes, los compuestos de benzotriazol especialmente valiosos son los que funden por encima de la temperatura de reblandecimiento de los polímeros correspondientes, y que no obstante son suficientemente solubles en los polímeros fundidos.

15. En los ejemplos siguientes que demuestran la invención, mientras no se indique lo contrario, las partes significan partes en peso. Las temperaturas se indican en grados Celsius. Las partes en peso se hallan con respecto a las partes en volumen en la misma proporción que el kilogramo con respecto al litro.
- 20.

E J E M P L O 1.

25. Se disuelven 225 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol a temperatura ambiente en 500 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado, y la solución obtenida se enfría a 5-10°. A esta temperatura se añade bajo agitación y en porciones, 117 partes de amida de ácido N-metilol-butírico, de forma que la temperatura no se eleve sobre 10°. Después de finalizada la adición, se
30. agita dos horas a 5-10° y luego 2 horas a 20°. La solu-

278581

ción amarilla se vierte seguidamente bajo buena agitación sobre hielo. Lo precipitado blanco, se escurre y se lava neutro con agua. El depósito de filtro de succión, se extrae por ebullición con unas 1000 partes en volumen de etanol, se enfría, se escurre y se seca. Se obtienen 315 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-butirolamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol. El producto recristaliza del clorobenceno, funde a 217°.

- 5.
- Se prepara análogamente 2-(2'-hidroxi-3'-butirolamidometil-5'-metilfenil)-5-etilsulfonilbenzotriazol, de dosis correspondientes de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-etilsulfonilbenzotriazol y amida de ácido N-metilolbutírico, y 2-(2'-hidroxi-3'-butirolamidometil-5'-metilfenil)-4,6-diclorobenzotriazol de dosis correspondientes de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-4,6-diclorobenzotriazol y amida de ácido N-metilol-butírico.
- 10.
- 15.

Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son apropiadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.

20.

EJEMPLO 2.

- Se disuelven 45 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol en 100 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado, y a la solución obtenida se añaden bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1, 26,2 partes de amida del ácido N-metilol-alfa,alfa-dimetilpropiónico. La elaboración realizada análoga al ejemplo 1, da 62 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-alfa,alfa-dimetilpropionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, que tras una recristalización del etanol, funde a 167°.
- 25.
- 30.



278581

Si se utiliza en lugar del 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, el 2-(2'-hidroxi-5'-amilfenil)-benzotriazol, o el 2-(2'-hidroxi-5'-bromofenil)-5,6-dimetil-benzotriazol, y se procede en lo restante como antes,

5. se obtiene el 2-(2'-hidroxi-3'-alfa,alfa-dimetilpropionilamidometil-5'-amilfenil)-benzotriazol, o el 2-(2'-hidroxi-3'-alfa,alfa-dimetilpropionilamidometil-5'-bromofenil)-5,6-dimetil-benzotriazol.

10. Las materias finales citadas son utilizables como absorbentes de ultravioleta y son apropiadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizantes para distintas materias sintéticas.

EJEMPLO 3.

15. 22,5 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol se disuelven en 200 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado. Después de la adición de 31,4 partes de amida del ácido N-metilol-heptadecancarboxílico bajo las condiciones citadas en el ejemplo 1 y trabajando igual,
20. se obtienen 48 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-heptadecilcarbamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol. Después de una recristalización del monometiléter de etilenglicol, el producto funde a 148°.

25. Se prepara análogamente de dosis correspondientes de 2-(2'-hidroxi-5'-metoxifenil)-benzotriazol, o bien de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-etil-benzotriazol y amida del ácido N-metilol-heptadecancarboxílico, el 2-(2'-hidroxi-3'-heptadecilcarbamidometil-5'-metoxifenil)-benzotriazol, o bien el 2-(2'-hidroxi-3'-heptadecilcarbamidometil-5'-metilfenil)-5-etil-benzotriazol.
- 30.

1581

Las materias citadas finales son utilizables como absorbedores de ultravioletas y son apropiadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.

5.

E J E M P L O 4.

En una solución de 22,5 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, en 100 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado, se agregan entre 5 y 10<sup>g</sup>, 15,1 partes de N-metilolbenzamida. Según la elaboración descrita en el ejemplo 1, se obtienen 34 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-benzamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol. El producto funde después de una recristalización de dimetilformamida a 235<sup>o</sup>.

10.

15.

Se preparan análogamente de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol y N-metilol- o -clorobenzamida, 2-(2'-hidroxi-3'- o -clorobenzamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol y de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol y N-metilol-m-metilbenzamida, 2-(2'-hidroxi-3'-m-metilbenzamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol.

20.

Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son apropiadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.

25.

E J E M P L O 5.

26,7 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-butilfenil terciario)-benzotriazol, se disuelven en 100 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado y se añade a esta solución en porciones entre 0 y 5<sup>g</sup> 17,3 partes de amida del ácido

30.



N-metilol-alfa-etilpentancarboxílico. La elaboración da 39,5 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-alfa-etilpentancarbamidometil-5'-butilfenil terciario)-benzotriazol, que funde a 146° después de una recristalización de ligroína.

5. Se obtienen análogamente de dosis correspondientes de 2-(2'-hidroxi-5'-bencilfenil)-benzotriazol o bien 2-(2'-hidroxi-5'-clorofenil)-benzotriazol y amida del ácido N-metilol-alfa-etilpentancarboxílico, el 2-(2'-hidroxi-3'-alfa-etilpentancarbamidometil-5'-bencilfenil)-benzotriazol o bien el 2-(2'-hidroxi-3'-alfa-etilpentancarbamidometil-5'-clorofenil)-benzotriazol.
- 10.

Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son apropiadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.

15.

#### EJEMPLO 6.

- A una solución de 29,3 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol en 100 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado, se cede en porciones entre 5 y 10° 17,3 partes de amida del ácido N-metilol-alfa-etilpentancarboxílico. Según la elaboración descrita en el ejemplo 1, se obtienen 41 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-etilpentancarbamidometil-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol. El producto funde tras una recristalización de monometiléter de etilenglicol a 192°.
- 20.
- 25.

- Se obtienen análogamente de dosis correspondientes de 2-(2'-hidroxi-5'-fenil-fenil)-benzotriazol y amida del ácido N-metilol-alfa-etilpentancarboxílico, el 2-(2'-hidroxi-3'-alfa-etilpentancarbamidometil-5'-fenil-fenil)-
- 30.

27859

-benzotriazol.

Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son adecuadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.

5.

EJEMPLO 7.

22,5 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, se disuelven a temperatura ambiente en 75 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado. A esta solución se adicionan bajo agitación a unos 20°, 15,7 partes de amida del ácido N-metilolciclohexancarboxílico en el término de media hora. Después de finalizada la adición, se agita durante dos horas a temperatura ambiente, y la mezcla de reacción se vierte luego sobre hielo bajo agitación. El precipitado final se escurre, se lava neutro con agua y cristaliza del monometiléter de etilenglicol. El 2-(2'-hidroxi-3'-ciclohexilcarbamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, funde a 218°.

10.

15.

20.

25.

Si se utiliza en lugar de amida del ácido N-metilolciclohexancarboxílico una dosis equivalente de amidas del ácido N-metilolfenilacético, N-metilol-gamma-clorobutiramida o N-metilolformamida, se obtienen el 2-(2'-hidroxi-3'-fenilacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, el 2-(2'-hidroxi-3'-gamma-clorobutiroilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol o el 2-(2'-hidroxi-3'-formamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol.

30.

Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son adecuadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas



materias sintéticas.

278581

E J E M P L O 8.

26 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-clo-  
5. robenzotriazol disueltas en 100 partes en volumen de ácido  
sulfúrico concentrado, se tratan cuidadosamente entre 5  
y 10° con 12,3 partes de N-metilol-cloroacetamida. La elab-  
oración según el ejemplo 1, da 31 partes de 2-(2'-hidro-  
xi-3'-cloroacetamidometil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotria-  
10. zol. Punto de fusión 206-207°.

Si se utiliza en lugar del 2-(2'-hidroxi-5'-me-  
tilfenil)-5-clorobenzotriazol, una dosis equivalente de  
2-(2'-hidroxi-5'-bencilfenil)-benzotriazol, o bien 2-(2'-  
-hidroxi-5'-metilfenil)-5-dietilsulfonamidobenzotriazol, o  
15. bien 2-(2'-hidroxi-4',5'-dimetilfenil)-5-bromo-benzotriazol  
y se procede en lo restante como se indica anteriormente,  
se obtiene el 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-ben-  
cilfenil)-benzotriazol, o bien el 2-(2'-hidroxi-3'-cloroace-  
tamido-5'-metilfenil)-5-dietilsulfonamido-benzotriazol, o  
20. bien el 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamido-4',5'-dimetilfe-  
nil)-5-bromobenzotriazol.

Las materias finales citadas, son utilizables co-  
mo absorbedores de ultravioleta, y son apropiadas por sus  
propiedades de solubilidad como estabilizadores para dis-  
25. tintas materias sintéticas.

E J E M P L O 9.

Una solución de 26 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-  
-metilfenil)-5-clorobenzotriazol en 100 partes en volumen  
30. de ácido sulfúrico concentrado, se tratan entre 5 y 10°

7581

cautelosamente con 10,1 partes de amida del ácido N-metilolacrílico. La elaboración da 30 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol. Punto de fusión 226-228°.

5. Utilizando una dosis equivalente de las siguientes materias de partida:  
2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol,  
butilamida del ácido 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-sulfónico,
10. 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-carboxi-benzotriazol,  
2-(2'-hidroxi-5'-bencilfenil)-benzotriazol,  
2-(2'-hidroxi-5'-fenilfenil)-4-cloro-benzotriazol, y  
2-(2'-hidroxi-5'-clorofenil)-benzotriazol, se obtienen las siguientes acriloilamidas:
15. 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol,  
butilamida del ácido 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-sulfónico,  
ácido 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-metilfenil)-
20. -benzotriazol-5-carboxílico,  
2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-bencilfenil)-benzotriazol,  
2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-fenilfenil)-4-cloro-benzotriazol, y
25. 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-clorofenil)-benzotriazol.

Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son adecuadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.

30.



EJEMPLO

10.

278581

- 3 partes de sodio se disuelven en 100 partes en volumen de N-butanol. Después de la adición de 16,5 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol (F. 202º, preparado de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol y N-metilolcloroacetamida) se hierve la solución durante 3 horas a reflujo. Después del enfriado se acila la solución con ácido clorhídrico diluido, el butanol excedente se arrastra en vapor y el residuo cristaliza del metanol diluido. Se obtienen 14,5 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-metoxi-acetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol de punto de fusión 132º.
- Si se utiliza en lugar de 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, en 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-bencilfenil)-benzotriazol, o bien el 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-butoxifenil)-benzotriazol, o bien el 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-ciclopentilfenil)-benzotriazol, o bien el 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol y se procede en lo restante como se indicó anteriormente, se obtiene el 2-(2'-hidroxi-3'-butoxiacetamidometil-5'-bencilfenil)-benzotriazol, el 2-(2'-hidroxi-3'-butoxiacetamidometil-5'-butoxifenil)-benzotriazol, o bien el 2-(2'-hidroxi-3'-butoxiacetamidometil-5'-ciclopentilfenil)-benzotriazol o bien el 2-(2'-hidroxi-3'-butoxiacetamidometil-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol, o bien el 2-(2'-hidroxi-3'-butoxiacetamidometil-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol.
- Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son apropiados por sus pro-

278581

iedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.

E J E M P L O 11.

5. 3 partes de sodio se disuelven en 1000 partes en volumen de metanol. Después de la adición de 16,5 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, se hierve durante cuatro horas la solución a reflujo. Se deja enfriar, se acila la solución con ácido clorhídrico diluído y se escurre lo precipitado final.
10. Una recristalización de metanol da 11,5 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-metoxiacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol de punto de fusión 176°.

15. El mismo producto puede prepararse de la forma siguiente:

- 45 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol y 23,8 partes de N-metilol-metoxiacetamida (preparada mediante desleído de 89 partes de metoxiacetamida, 30 partes de paraformaldehído y una parte de trietilamina entre 60 y 70°), se condensa en 100 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 1. Después de una recristalización de metanol se obtienen 58 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-metoxiacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol de punto de fusión 5,76°.
- 25.

La materia final es utilizable como absorbedor de ultravioleta, y es apropiada como estabilizador para distintas materias sintéticas.



278581

E J E M P L O 12.

5. 16,5 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, se hierven 12 horas a reflujo en 200 partes en volumen de etanol con 25 partes de N-metil-ciclohexilamina. Después del enfriado, la solución se pone neutra con ácido acético y se diluye con agua. El precipitado final se escurre y cristaliza en metanol.

10. RENDIMIENTO:

16 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-N-metil-N-ciclohexiamino-acetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, de punto de fusión 128°.

15. Se obtiene análogamente de 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol y dibutilamina, morfolina o dietanolamina, el 2-(2'-hidroxi-3'-N,N-dibutilamino-acetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, o bien el 2-(2'-hidroxi-3'-morfolino-acetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol o bien el 2-(2'-hidroxi-3'-dietanolamino-acetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol.

20. Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta, y son adecuadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.

25.

E J E M P L O 13.

30. En una solución de 1,2 partes de sodio en 200 partes en volumen de etanol, se agregan 7,3 partes de n-octilmercaptano y 16,5 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol (P. 202°). Luego se

enfria a reflujo durante 12 horas y el precipitado final se escurre. Una recrystalización del etanol, da 19,5 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-octilmercapto-acetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol de punto de fusión 128°.

5. Si se utiliza en lugar de n-octilmercaptano, una dosis equivalente de bencilmercaptano o tiofenol, se obtiene el 2-(2'-hidroxi-3'-bencilmercapto-acetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, o bien el 2-(2'-hidroxi-3'-fenilmercapto-acetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol.
10. Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta, y son adecuadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.
15. EJEMPLO 14.
- 21,6 partes de metilato sódico se disuelven en 300 partes en volumen de etanol. Tras adición de 21,5 partes de ácido beta-mercaptopropiónico y 66 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, se
20. hierve durante 12 horas a reflujo, la solución se acila con ácido clorhídrico diluido y el precipitado final se escurre y se seca. El ácido crudo se hierve durante 2 horas a reflujo con 200 partes en volumen de n-butanol bajo
25. paso simultáneo de gas de ácido clorhídrico seco y luego el butanol excedente se destila cuidadosamente bajo otro paso de gas de ácido clorhídrico. El residuo se agita por una media hora con 200 partes en volumen de acetona, el precipitado se escurre y recrystaliza del benceno y éter de petróleo. Se obtienen así 72 partes de 2-(2'-
30. -hidroxi-3'-beta-carbobutoxi-ctilmercapto-acetamidome-

278581



til-5'-metilfenil)-benzotriazol. Punto de fusión 120°.

5. Si en lugar de 2-(2'-hidroxi-5'-cloroacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, se utiliza una dosis equivalente de 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-metilfenil)-5-carboxi-benzotriazol, o bien 2-(2'-hidroxi-3'-cloroacetamidometil-5'-alfa-feniletil-fenil)-benzotriazol y por lo demás se procede igual, se obtiene el
10. 2-(2'-hidroxi-3'-beta-carbobutoxi-etilmercapto-acetamidometil-5'-metilfenil)-5-carbobutoxi-benzotriazol, o bien el 2-(2'-hidroxi-3'-beta-carbobutoxi-etilmercaptoacetamidometil-5'-alfa-feniletil-fenil)-benzotriazol.

15. Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son adecuadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.

E J E M P L O 15.

20. 22,5 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, se disuelven a temperatura ambiente en 75 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado y la solución obtenida se enfría a 5 a 10°. A esta temperatura se añaden bajo agitación en porciones 11,5 partes de N-metilolmetacrilamida. Después de finalizada la adición se agita de nuevo durante 2 horas a 20° y la mezcla de reacción
25. se vierte luego sobre hielo bajo agitación. El precipitado obtenido se escurre, se lava neutro con agua y cristaliza del monometiléter de etilenglicol. El 2-(2'-hidroxi-3'-metacriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol obtenido, funde a 176°.

30. Si en lugar de N-metilol-metacrilamida, se utili-

278581

za la dosis equivalente de N-metilol-alfa-fenilacrilamida, N-metilol-alfa-cloroacrilamida o amida del ácido N-metilol-cinámico, se obtiene el 2-(2'-hidroxi-3'-alfa-fenilacrililoilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-alfa-cloroacrililoilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-beta-fenilacrililoilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol.

5. Las materias finales citadas, son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son apropiadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para diferentes materias sintéticas.

E J E M P L O 16.

15. En 500 partes en volumen de etanol, se hierven a reflujo durante 3 horas, 4 partes de hidróxido sódico, 32,2 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-metacrililoilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol y 14,6 partes de n-octilmercaptano. Después de la adición de algo de carbón animal se filtra caliente y lo filtrado se acila con ácido clorhídrico diluido. Lo precipitado blanco se escurre, se lava con agua y da tras el secado, 41,5 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-beta-octilmercapto-alfa-metilpropionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol. Después de una recristalización del etanol, el producto funde a 120°.

20. El producto final es utilizable como absorbedor de ultravioleta y es adecuado como estabilizador para diferentes materias sintéticas.

E J E M P L O 17.

25. 10 partes de hidróxido sódico, 92,4 partes de

278581



- 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, (punto de fusión 203°, obtenido de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol y amida del ácido N-metilol-acrílico) y 25 partes de mercaptoetanol se hierven en 400 partes en volumen de etanol a reflujo durante 3 horas. Tras adición de algo de carbono animal se filtra caliente, lo filtrado se acila con ácido clorhídrico diluído y el precipitado blanco se escurre, se lava con agua y se seca. Las 106 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-beta-hidroxiethylmercapto-propionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, así obtenidas funden a 164° tras una recristalización del monometiléter de etilenglicol.
- 5.
- 10.

La materia final citada es utilizable como absorbedor de ultravioleta y es adecuada como estabilizador para distintas materias sintéticas.

15.

EJEMPLO 18.

- Una solución de 4 partes de hidróxido sódico, 20,8 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol y 11 partes de tiofenol en 200 partes en volumen de etanol, se hierven 3 horas a reflujo y da según la elaboración descrita en el ejemplo 16, 38,5 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-beta-fenilmercaptopropionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol. La sustancia recristaliza del clorobenceno y funde a 190°.
- 20.
- 25.

Pueden prepararse análogamente de dosis correspondientes de ciclohexilmercaptano, o bien butilmercaptano y 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol el 2-(2'-hidroxi-3'-beta-ciclohexilmercapto-propionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, o bien 2-(2'-

30.

27581

-hidroxi-3'-beta-butilmercapto-propionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol.

- Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son adecuadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.
- 5.

EJEMPLO 19.

- 16 partes de hidróxido sódico, 70 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-butilfenil terciario)-benzotriazol (F. 190°, obtenido de 2-(2'-hidroxi-5'-butilfenil terciario)-benzotriazol y amida del ácido N-metilol-acrílico), y 22 partes de ácido beta-mercapto-propiónico, se hierven 3 horas a reflujo en 400 partes en volumen de etanol. La elaboración según el ejemplo 16, da 84 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-beta-carboxietilmercapto-propionilamidometil-5'-butilfenil terciario)-benzotriazol. El ácido crudo, se hierve dos horas a reflujo con 25 partes de ciclohexanol en 400 partes en volumen de clorobenceno bajo paso simultáneo de ácido clorhídrico seco y seguidamente se destila cuidadosamente el clorobenceno bajo otro paso de ácido clorhídrico. El residuo se agita media hora con 300 partes en volumen de éter de petróleo, se escurre y se seca.
- 10.
- 15.
- 20.

25.

RENDIMIENTO:

- 87 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-beta-carbociclohexiloxietilmercapto-propionilamidometil-5'-butilfenil terciario)-benzotriazol. El producto recristaliza del benceno y éter de petróleo y funde a 90°.
- 30.



584

La materia final es utilizable como absorbedor de ultravioleta y es adecuada como estabilizador para distintas materias sintéticas.

5. EJEMPLO 20.

22,5 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, se disuelven en 100 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado y se tratan según el ejemplo 1 con 14,3 partes de N-metilol-caprolactama. La elaboración da 10. 31,5 partes de 2-[2'-hidroxi-3'-(2"-oxohexametilenimidometil)-5'-metilfenil]-benzotriazol. El producto recristalizado del etanol funde a 150°.

Si se utiliza en lugar de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol dosis equivalentes de 2-(2'-hidroxi-15. -4',5'-dimetilfenil)-5'-clorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-butoxi-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-carboxi-benzotriazol o 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5'-metilsulfonil-benzotriazol, se obtiene el 20. 2-[2'-hidroxi-3'-(2"-oxohexametilenimidometil)-4',5'-dimetilfenil]-5-clorobenzotriazol, o bien el 2-[2'-hidroxi-3'-(2"-oxohexametilenimidometil)-5'-metilfenil]-5-butoxi-benzotriazol, o bien el 2-[2'-hidroxi-3'-(2"-oxohexametilenimidometil)-5'-metilfenil]-5-carboxi-benzotriazol, o bien el 25. 2-[2'-hidroxi-3'-(2"-oxohexametilenimidometil)-5'-metilfenil]-5-metilsulfonil-benzotriazol.

Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son adecuadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas 30. materias sintéticas.

278581

EJEMPLO 21.

- 25,4 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-aminometil-5'-metilfenil)-benzotriazol (F. 148°, obtenido mediante saponificación de 2-(2'-hidroxi-3'-acetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol con ácido clorhídrico alcohólico), se disuelven en 200 partes en volumen de piridina y a esta solución se instilan bajo agitación a temperatura ambiente, 19 partes de cloruro del ácido pelargon-carboxílico. Después de una hora de agitación a temperatura ambiente, se vierte la solución piridínica en ácido clorhídrico diluido, el precipitado blanco se escurre, y cristaliza del benceno y ligroína. Así se obtienen 32 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-pelargonicarbamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol de punto de fusión 160°.
5. Si se utilizan 40 partes de cloruro de ácido pelargonicarboxílico en lugar de las 19 partes citadas, y la dosis de disolvente se eleva a 300 partes en volumen de piridina y la solución se mantiene después de la hora determinada, todavía dos horas de 50 a 60°, se forma en la misma elaboración como se ha indicado el 2-(2'-pelargonicarboniloxi-3'-pelargonicarbamidometil-5'-metil)-benzotriazol. Este se calienta 2 horas al baño maría en 100 partes en volumen de monometiléter de etilenglicol y 20 partes de lejía de sosa concentrada y da el mismo producto que se ha descrito anteriormente tras la disolución con 200 partes en volumen de agua y el acelerado con ácido clorhídrico concentrado.

Mediante desdoblamiento del anillo ftálico con los compuestos correspondientes de benzotriazol en o-diclorobenceno se obtiene los siguientes productos:

273581



- dietilamida de 2-(2'-hidroxi-3'-o-carboxibenzoileptil-  
dometil-4'-cloro-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-carboxílico  
y N-metilciclohexilamida del ácido 2-(2'-hidroxi-3'-o-  
-carbobutoxibenzoilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-  
5-carboxílico, con lo cual los últimos se preparan median-  
te esterificación con etanol del ácido carboxílico libres  
correspondientes, como en el ejemplo 14.

- Las materias finales citadas son utilizables co-  
mo absorbedores de ultravioleta y son adecuadas por sus pro-  
piedades de solubilidad como estabilizadores para distintas  
materias sintéticas.

E J E M P L O 22.

- 50,8 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-aminometil-5'-me-  
tilfenil)-benzotriazol, se hierven dos horas a reflujo con  
20 partes de anhídrido succínico en 400 partes en volu-  
men de clorobenceno. Tras enfriado se escurre el precipi-  
tado blanco y se succiona lo más seco posible. El género  
del noche se disuelve caliente en solución de sosa al 10%,  
la solución amarilla se filtra y mediante acelerado con  
ácido clorhídrico diluido, precipita el ácido carboxílico.  
Después del escurrido, lavado con agua y secado, se obtie-  
nen 62 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-beta-carboxipropionila-  
midometil-5'-metilfenil)-benzotriazol. El producto puede  
asimismo recristalizarse del monometiléter de etilenglicol  
y funde luego a 231°.

- Si se utiliza como disolvente en lugar de cloro-  
benceno el mismo índice de orto-diclorobenceno y se desti-  
la éste lentamente en el término de unas cuatro horas y  
se elimina el agua separada mediante destilación azeótro-

278581

pa, se obtiene el 2-(2'-hidroxi-3'-N-succinilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol. Punto de fusión superior a 300°.

Si se esterifica el 2-(2'-hidroxi-3'-beta-carboxipropionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol con etanol o

5. butanol, se obtiene el

2-(2'-hidroxi-3'-beta-carboetoxipropionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, o bien el

2-(2'-hidroxi-3'-beta-carbobutoxipropionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol.

10. Análogamente se obtiene de 2-(2'-hidroxi-3'-aminometil-5'-metilfenil)-benzotriazol y anhídrido maleico el

2-(2'-hidroxi-3'-beta-carboxiacriloilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, o por deshidratación bajo cierre

de anillo el 2-(2'-hidroxi-3'-N-maleinimidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol.

15.

Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son adecuadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.

20.

EJEMPLO 23.

82,5 partes de colorantes o-nitro-azoico, obtenido mediante copulación de o-nitroanilina diazoada con amidometil-4-metilfenol del ácido 2-heptancarboxílico,

25.

se reducen hasta decoloración con 50 partes de polvo de zinc en 100 partes de metanol y 50 partes de lejía de sosa concentrada. Después de una recristalización del benceno y ligroína se obtienen 10 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-heptancarbamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol de punto de

30.

fusión 166°.

278581



La materia final obtenida es utilizable como absorbedor de ultravioleta y es adecuada como estabilizador para distintas materias sintéticas.

5. EJEMPLO 24.

25,5 partes de 2-(2'-hidroxifenil)-5-metoxi-6-metilbenzotriazol, se disuelven en 100 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado. A esta solución se añaden bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 1, 11,5 partes de amida del ácido N-metilol-metacrílico. La elaboración da 15 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-metacriloilamidometilfenil)-5-metoxi-6-metilbenzotriazol. Después de una recristalización del metanol, el producto funde a 174°.

15. Si se utiliza en lugar de amida del ácido N-metilol-metacrílico una dosis equivalente de amida del ácido 1-metilol-butírico, amida del ácido N-metilol-alfa, alfa-dimetilpropiónico, amida del ácido N-metilol-pelargoncarboxílico, N-metilol-benzamida, amida del ácido N-metilol-ciclohexancarboxílico, N-metilol-cloroacetamida, N-metilol-caprolactama o N-metilol-N-metil-acetamida se obtiene el

20. 2-(2'-hidroxi-5'-butirilamidometilfenil)-5-metoxi-6-metilbenzotriazol, o bien el

25. 2-(2'-hidroxi-5'-alfa, alfa-dimetilpropionilamidometilfenil)-5-metoxi-6-metilbenzotriazol, o bien el

30. 2-(2'-hidroxi-5'-pelargoncarbamidometilfenil)-5-metoxi-6-metilbenzotriazol, o bien el

2-(2'-hidroxi-benzamidometilfenil)-5-metoxi-6-metilbenzotriazol, o bien el

2-(2'-hidroxi-5'-ciclohexancarbamidometilfenil)-5-metoxi-

278581

- 6-metil-benzotriazol, o bien el  
2-(2'-hidroxi-5'-cloroacetamidometilfenil)-5-metoxi-6-metil-  
-benzotriazol, o bien el  
2-[2'-hidroxi-5'-(2"-oxohexametilenimidometilfenil)]-5-me-  
5. toxi-6-metil-benzotriazol, o bien el  
2-(2'-hidroxi-5'-N-metil-acetamidometilfenil)-5-metoxi-  
-6-metil-benzotriazol.

Las materias finales citadas son utilizables como  
absorbedores de ultravioleta y son adecuadas por sus pro-  
10. piedades de solubilidad como estabilizadores para distin-  
tas materias sintéticas.

E J E M P L O 25.

- 22,5 partes de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzo-  
15. triazol, se disuelven a temperatura ambiente en 500 partes  
en volumen de ácido sulfúrico concentrado y la solución  
obtenida se enfría a 5-10°. A esta temperatura se instila  
bajo agitación en el término aproximado de una hora 10,3  
partes de N-metil-N-metilolacetamida. Después de finaliza-  
20. da la adición se agita todavía 2 horas a 20° y luego se  
vierte la solución sulfúrica bajo agitación sobre hielo.  
El precipitado blanco se escurre y se lava neutro con agua.  
Después de una recristalización de la ligroína, el 2-(2'-hidro-  
xi-3'-N-metilacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol,  
25. funde a 134°,

- Análogamente de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-ben-  
zotriazol y dosis correspondientes de la amida del ácido  
N-butil-N-metilolbutírico, N-octil-N-metilol-acetamida,  
N-ciclohexil-N-metilol-acetamida, amida del ácido N-bencil-  
30. -N-metil-butírico o N-fenil-N-metilol-acetamida, se obtie-



278581

nen el

2-(2'-hidroxi-3'-N-butil-butirilamidometil-5'-metilfenil)-  
-benzotriazol,

5. 2-(2'-hidroxi-3'-N-octil-acetamidometil-5'-metilfenil)-ben-  
zotriazol,

2-(2'-hidroxi-3'-N-ciclohexil-acetamidometil-5'-metilfenil)-  
-benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-butirilamidometil-5'-metilfenil)-  
-benzotriazol o

10. 2-(2'-hidroxi-3'-N-fenil-acetamidometil-5'-metilfenil)-ben-  
zotriazol.

Las materias finales citadas son utilizables como  
absorbedores de ultravioleta y son adecuadas por sus propie-  
dades de solubilidad como estabilizadores para distintas  
15. materias sintéticas.

E J E M P L O 26.

20. 3,4 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-aminome-  
til-5'-metilfenil)-benzotriazol se hierven media hora a re-  
flujo con 1,6 partes de cloruro de benzoilo y 1,5 partes de  
N,N-dimetilanilina en 20 partes en volumen de clorobenceno.  
Seguidamente se evapora el disolvente en vacío y el residuo  
recristaliza del etanol y luego de la ligroína. El 2-(2'-  
25. -hidroxi-3'-N-bencilbenzamidometil-5'-metilfenil)-benzotria-  
zol obtenido funde a 136°.

Si se utiliza en lugar de cloruro de benzoilo una  
dosis equivalente de cloruro de acetilo, cloruro de butirilo,  
cloruro pelargoncarboxílico o cloruro beta-butilmercapto-pro-  
pionílico, se obtiene el 2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-acetamido-  
30. metil-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-N-ben-

270581

cil-butirilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-pelargoncarboxiamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol o 2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-beta-butyl-mercaptopropionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol.

5. El 2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-aminometil-5'-metilfenil)-benzotriazol utilizado como producto de partida, se prepara de la forma siguiente:

- 25,4 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-aminometil-5'-metilfenil)-benzotriazol se hierven media hora a reflujo con 11,6 partes de benzaldehído en 150 partes en volumen de monometiléter de etilenglicol. Después del enfriado se escurre lo precipitado y recristaliza en ligroína. El 2-(2'-hidroxi-3'-N-benciliden-aminometil-5'-metilfenil)-benzotriazol obtenido (F. 162°) se hidrogena en 250 partes en volumen de dioxano en presencia de 10 partes de níquel Raney a temperatura ambiente y presión baja en el término de 22 horas hasta la suspensión. La solución se filtra del níquel Raney y se evapora en vacío. El residuo oleaginoso cristaliza de la ligroína y se obtiene el 2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-aminometil-5'-metilfenil)-benzotriazol de punto de fusión 80°.

- Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son adecuadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.

25.

EJEMPLO 27.

- 3,4 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-aminometil-5'-metilfenil)-benzotriazol (Punto de fusión 80°) se disuelven de 10 partes en volumen de clorobenceno y 2 partes en volumen de N,N-dimetilanilina. Luego se instila cautelo-

30.

270581



5. samente a temperatura ambiente una solución de 1,6 partes de beta-butylmercaptoetiléster clorocarbónico. Después de 2 horas de agitación a temperatura ambiente se filtra la mezcla de reacción, el disolvente se destila en vacío y el residuo recristaliza dos veces del metanol. Se obtiene el 2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-carbo-beta-butylmercaptoetoxiamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol de punto de fusión 85°.

10. Si se utiliza en lugar del beta-butylmercaptoetiléster clorocarbónico una dosis equivalente de benciléster clorocarbónico, ciclohexiléster clorocarbónico, o feniléster clorocarbónico, se obtiene el 2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-carbobenciloxiamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-carbociclohexiloxiamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol o 2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-carbofenoxiamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol.

15. Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son adecuadas por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.

E J E M P L O 28.

25. 3,4 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-N-bencilaminometil-5'-metilfenil)-benzotriazol se disuelven en 20 partes en volumen de clorobenceno y 5 partes en volumen de dimetilani-  
lina. A esta solución se instila a temperatura ambiente una parte de metiléster clorocarbónico, disuelto en 5 partes en volumen de clorobenceno. Después de finalizada la adición, se calienta la mezcla de reacción 2 horas a baño María hirviendo. Después del enfriado se filtra la solución

30.

73531

de reacción algo turbia y lo filtrado se libera del disolvente en vacío. El producto así obtenido es recristalizado varias veces del etanol. El 2-(2'-hidroxi-3'-carbometoxibencilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol funde a 136°.

5. De la misma forma, y de los materiales de partida correspondientes, se obtienen los productos siguientes:
- 2-(2'-hidroxi-3'-carbo-m-metoxifenoxiamidometil-4'-cloro-fenil)-5-clorobenzotriazol,
- 2-(2'-hidroxi-3'-carbooctoxiamidometil-5'-ciclohexilfenil)-
10. -4,6-dimetilbenzotriazol,
- 2-(2'-hidroxi-3'-carbododeciloxiamidometil-5'-metilfenil)-
- 4,6-dimetilbenzotriazol,
- 2-(2'-hidroxi-4'-cloro-5'-carbododecilamidometilfenil)-5-
- butoxibenzotriazol,
15. 2-(2'-hidroxi-4'-metil-5'-carbometoxiheptilamidometilfenil)-
- 5-metoxibenzotriazol,
- 2-(2'-hidroxi-4'-cloro-5'-carbobenciloxiamidometilfenil)-5-
- metoxibenzotriazol,

20. Las materias finales citadas son utilizables como absorbedores de ultravioleta y son adecuados por sus propiedades de solubilidad como estabilizadores para distintas materias sintéticas.

E J E M P L O 29.

25. 100 partes de polvo de polietileno (DFD 4400 de la firma Union Carbide International Chemical Company, 30 East 42nd Street, New York, N.Y. USA) se mezclan con 0,25 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-heptadecilcarbamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol y la mezcla se elabora mediante una
30. extrusionadora como una lámina soplada de unos 0,06 mm de



276581

espesor. Trozos de esta película, que absorbe la luz ultravioleta, se expusieron durante 250 horas en el fadómetro.

5. El contenido de la película en agentes de protección contra la luz se determinaron antes y después de la exposición espectrofotométrica. La pérdida asciende al 10%. En la utilización de otros agentes de protección contra la luz, se descubrieron las pérdidas indicadas en la tabla, que se producen en la exposición.

278581

T A B L A

Nº	Compuesto	pérdida en el fadómetro des- pues de 250 ho- ras
<u>Compuestos de comparación sin el grupo amidometil carboxílico</u>		
1	2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotria- zol	72%
2	2-(2'-hidroxi-5'-butilfenil terciario)- -benzotriazol	50%
3	2-(2'-hidroxi-5'-clorofenil)-benzotria- zol	50%
4	2-(2'-hidroxi-3'-butil-terciario-5'-me- tilfenil)-benzotriazol	33%
5	2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloroben- zotriazol	40%
<u>Compuestos en conformidad con la inven- ción</u>		
6	2-(2'-hidroxi-3'-heptadecilcarbamidome- til-5'-metilfenil)-benzotriazol	10%
7	2-(2'-hidroxi-3'-octilmercapto-acetami- dometil-5'-metilfenil)-benzotriazol	10%
8	2'-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-carbociclohe- xiloxiamidometil-5'-metilfenil)-benzo- triazol	12%
9	2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-beta-butylmer- captopropionilamidometil-5'-metilfenil)- -benzotriazol	12%
10	2-(2'-hidroxi-3'-N-octil-acetamidometil- -5'-metilfenil)-benzotriazol	9%
11	2-(2'-hidroxi-3'-N-metilciclohexilamino- -acetamidometil-5'-metilfenil)-benzotria- zol	10%



# 278581

Como se desprende de la tabla, se produce en los compuestos de la presente invención frente a los absorbedores de ultravioleta conocidos, una pérdida sensiblemente más reducida en la exposición.

5. Esta diferencia se reduce probablemente a la mejora de la resistencia a la sublimación del agente protector contra la luz en conformidad con la invención, frente a las sustancias de comparación. Se fijó con masilla la lámina, que contiene el compuesto 1 de la tabla entre dos placas de cuarzo y se expuso de la misma forma, se manifestó así, bajo estas condiciones una pérdida del 10%. Esta mejora de la estabilidad de suplimación se muestra claramente en el hilado de fibras de polipropileno.

10. Al utilizar el compuesto 1 de la tabla se verifica una suplimación, que se hace perceptible por la forma de "barbas de cristales" en las partes frías de la máquina de hilar. Por el contrario al utilizar el compuesto 6 de la tabla, no se observa tal perturbación.

20. EJEMPLO 30.

25. Una película de acetato-celulosa se preparó, al verter sobre un cristal una solución, que consta de 150 partes de acetilcelulosa (2 1/2 acetato de la firma Lonza AG., Weil, Alemania), 20 partes de ftalato dibutílico, 825 partes de acetona y 0,5 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-metoxi-acetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol. Secciones de esta película se expusieron durante 1000 horas en el radiómetro y se midió una absorción de luz de unas 365 mμ antes y después de la exposición. La transmisión antes de la
30. exposición fue del 10% y después de ella del 20%. La

270081

pérdida de contenido debida a la exposición en el absorbedor de ultravioleta asciende sólo al 9%. La lámina así expuesta no muestra los fenómenos de resquebrajado, que se comprueban en las películas de igual constitución pero sin agente protector contra la luz.

5.

En forma análoga pueden prepararse de otros ésteres de celulosa solubles en acetona, capas resistentes a la luz que absorben ultravioleta; utilizando las sustancias siguientes como agentes protectores contra la luz,

10.

se obtienen resultados similares a los descritos anteriormente:

butiléster 2-(2'-hidroxi-pelargoncarbamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-carboxílico,

15.

dietilamina 2-(2'-hidroxi-3'-N,N-dietilaminoacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-sulfónica,

2-(2'-hidroxi-3'-pelargoncarbamidometil-5'-metilfenil)-5-etilsulfonil-benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-3'-acriloilamidometil-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol,

20.

feniléster 2-(2'-hidroxi-3'-butirilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-sulfónico,

p-cresiléster 2-(2'-hidroxi-3'-butoxiacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-sulfónico,

25.

dietilamida 2-(2'-hidroxi-3'-N,N-dietilamino-acetamidometil-5(-metilfenil)-benzotriazol-5-carboxílico,

morfolinamida 2-(2'-hidroxi-3'-ciclohexilcarbamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-carboxílica,

2-(2'-hidroxi-3'-fenilacetamidometil-5'-metilfenil)-5-carboetoxi-benzotriazol.



278581

EJEMPLO 31.

- 100 partes de una resina de poliéster fluída corriente en el comercio (IG-312 de la firma Interchem. Corp. N.Y.) se conformaron entre dos placas de cristal a 80°,
5. después de mezclarse con 0,2 partes del compuesto 2-(2'-hidroxi-3'-(2<sup>o</sup>-oxohexametilenimidometil)-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol (punto de fusión 126°), y una parte de peróxido de benzoilo. Las planchas de resina de poliéster constituídas de 2 milímetros de espesor absor-
10. ben prácticamente toda luz ultravioleta de una longitud de onda por debajo de 360 mμ, y son ampliamente estables contra el envejecido amarillento; en comparación con una placa que normalmente es igual, pero sin agente protector contra la luz, se observan solamente el 20%, que se presenta en 420 mμ durante la exposición de 500 horas en el fadó-
15. metro.

- Resultados similares se obtienen al utilizar 2-(2'-hidroxi-3'-butoxiacetamidometil-5'-bencilfenil)-benzotriazol,
20. 2-(2'-hidroxi-3'-N,N-dibutilaminoacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol,  
2-(2'-hidroxi-3'-N-butil-butirilamidometil-5'-etilfenil)-benzotriazol,
25. 2-(2'-hidroxi-3'-N-fenil-acetamidometil-5'-metilfenil)-5-bromobenzotriazol,  
2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-beta-butylmercapto-propionilamidometil-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol,  
2-(2'-hidroxi-3'-N-ciclohexil-acetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol,
30. 2-(2'-hidroxi-3'-N-bencil-carbobenciloxiamidometil-5'-

270581

-metilfenil)-benzotriazol, o

2-(2'-hidroxi-5'-N-bencil-carbometoxiamidometilfenil)-

-5-metoxi-6-metil-benzotriazol.

5. EJEMPLO 32.

100 partes de Nylon 66 granulado, (preparado mediante condensación de hexametilendiamina y ácido adipí-

10. nico en proporción molar 1:1 a aproximadamente 265° bajo exclusión de oxígeno) y 0,5 partes de 2-(2'-hidroxi-3'-alfa-etilpentancarbamidometil-5'-butilfenil terciario)-benzotriazol (ejemplo 5), se mezclan secos y se extrusionan en forma de película continua. La película absorbe la luz ultravioleta, y es apropiada como material de embalaje

15. absorbedor de ultravioleta. Si en lugar de Nylon 66, se utiliza otra poliamida, por ejemplo Nylon 6 o bien 11, o un condensado mixto, por ejemplo 6/10, se obtienen resultados similares.

EJEMPLO 33.

20. Una mezcla, que consta de 65 partes de cloruro de polivinilo, preparado mediante polimerización en bloque de cloruro de polivinilo con 0,3% de peróxido de benzoilo (48 horas a 45-52°), 32 partes de ftalato de dioctilo y 2 partes de laurato de vario-cadmio y una parte

25. de un compuesto del ejemplo 10 se estiran hasta lograr una piel sobre una laminadora de dos cilindros a 150°. La lámina absorbe la luz ultravioleta y se protege simultáneamente contra la acción perjudicial de la luz.

30. Después de 750 horas de exposición en un fadómetro, continúa todavía completamente inalterada, mientras que una



278581

lámina de composición análoga pero sin absorbedor ultravioleta, muestra después de una exposición de 500 horas manchas pardas.

5. EJEMPLO 34.

10. 100 partes de metacrilato de metilo, 0,1 partes de un compuesto del ejemplo 13 y 0,2 partes de peróxido de lauroilo, como acelerante de polimerización, se mezclan y polimerizan a 70° en un molde de cristal para lograr una placa de 4 mm. La placa se expuso 1000 horas en el fadómetro y la transmisión se mide en 360 mμ; ésta asciende a menos del 1% y no se diferencia del valor inicial. La placa no muestra ni coloración amarilla ni fisuras superficiales. Por ello, este material se puede
15. utilizar como filtro ultravioleta de luz estable.

EJEMPLO 35.

20. 20. Fibras de poliacrilonitrilo obtenibles en el comercio (Orlon 42 de la firma Du Pont, Wilmington. Del. USA) se trataron a 80-100° durante 30 minutos en un baño de color, que contiene un 1% de 2-(2'-hidroxi-3'-N-ciclohexilaminoacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol (Ejemplo 12) y un 4% de ácido fórmico, calculados sobre el peso de la fibra. La concentración del agente protector
25. 25. contra la luz en el baño de color se determinó espectrofotométricamente antes y después del proceso de tinte. Resultó que se absorbió el 95% del absorbedor por la fibra. Las fibras reflejan mucho más fuertemente la luz ultravioleta que las no tratadas.

278581

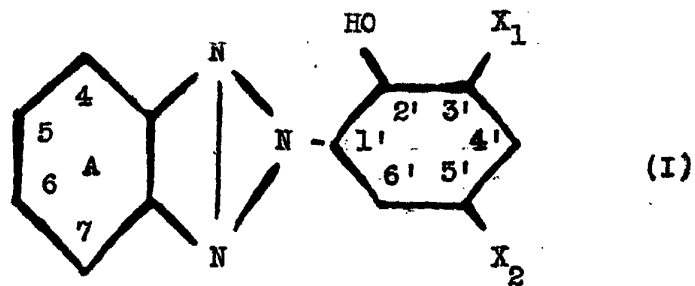
278581

NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 7097/61, depositada el 16 de Junio de 1.961:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol sustituidos, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol sustituido en la posición 3' o 5', con el compuesto N-metilol de una amida de ácido carboxílico o de un uretano o con un derivado funcional del mismo que reacciona como este compuesto metilol, para llegar a un compuesto de la fórmula I

15.

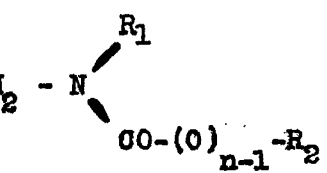


20.

en la que

de  $X_1$  y  $X_2$

una X significa el grupo  $-CH_2-$



25.

278581

27581

- en el que  $R_1$  significa hidrógeno, un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo,
- $R_2$  significa un radical alquilo, alquenilo, cicloalquilo, aralquilo, aralquenilo o arilo, y
5.  $n$  significa 1 o 2  
y si  $n$  es 1,  
 $R_1$  y  $R_2$  pueden formar junto con el átomo de nitrógeno, también un heterocíclico que contiene nitrógeno, y en este caso  $R_1$  representa un grupo carbonilo o un grupo metileno eventualmente substituído por grupos alquilo y  $R_2$  representa un grupo alquileno o alquilideno, y en donde,
10. el núcleo A puede ser substituído en las posiciones 4, 5
15. y 6, mediante grupos alquilo, alcoxi, carboxilo, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, amida de ácido sulfónico, alquilsulfonilo, o halógenos, y
20. el núcleo B puede ser substituído en las posiciones 3', 4', y 5' mediante grupos de hidrocarburo, grupos alcoxi o halógenos.
25. 2. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, en el que una variante de realización, se caracteriza porque se copula un compuesto de 2-nitrobenzodiazónico con un fenol, que contiene en posición 2 o 4 un grupo amidometil carboxílico o un grupo carboxiamidometil esterificado, y que copula en posición orto al grupo hidroxilo, y el compuesto azoico obtenido se reduce al compuesto triazol correspondiente.
30. 3. Procedimiento, en conformidad con lo defini-



278581

- do en la reivindicación 1, en el ~~que~~ una alternativa de realización se caracteriza porque se acila un 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-aminometilfenil)-benzotriazol en el grupo amino, y el grupo hidroxilo en posición 2' eventualmente coacilado, se pone al descubierto mediante saponificación parcial.
- 5.
4. Procedimiento en el que una alternativa de realización según la reivindicación 1, se caracteriza porque se preparan compuestos de 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-carbamilamidometilfenil)-benzotriazol, cuyo radical de ácido carboxílico es sustituido en posición alfa o beta al grupo carbonilo, mediante un grupo -OR, -SR, -NR'R"-, en los que R, R', y R", significan cada una radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, y R' y R" significan además hidrógeno o asimismo junto con el nitrógeno de la amina un anillo hetero, caracterizado, porque se hace reaccionar un compuesto 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-alfa- o -beta-halogenoalcanoilamidometilfenil)-benzotriazol con compuesto hidroxilo orgánicos, con mercaptanos o con aminas primarias o secundarias.
- 10.
- 15.
- 20.
5. Procedimiento en el que una alternativa de realización, según la reivindicación 1, se caracteriza porque se preparan compuestos 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-alquenoilamidometilfenil)-benzotriazol substituidos en posición beta al grupo carbonilo mediante un grupo -OR, -SR, o -NR'R"-, caracterizado, porque se adiciona a un compuesto 2-(2'-hidroxi-3'- o -5'-alquenoilamidometilfenil)-benzotriazol con un doble enlace olefínico en posición alfa, beta al grupo carbonilo, compuestos hidroxilo orgánicos, mercaptanos o aminas primarias o secundarias.
- 25.
- 30.
6. Procedimiento para la preparación de compues-



270581

tos 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol substituídos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 53 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y acompañadas de  
5. la documentación correspondiente.

Barcelona, para Madrid, a 15 de Junio de 1.962.

J.R. GEIGY A.-G.

p. a.

JAME ISERN MIRALLES  
P.P.