



Case 1541+

278591

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PROTECCION DE MATERIALES ORGANICOS SENSIBLES A LA LUZ Y A LA OXIDACION" a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILHA (Suiza).

= . =

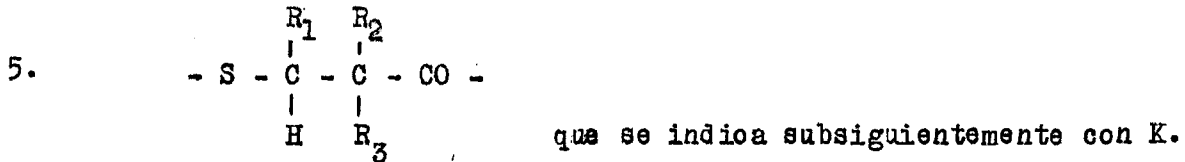
MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a la utilización de compuestos 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol sustituidos para la estabilización de materiales orgánicos sensibles a la luz y a la oxidación contra la influencia nociva de la luz y de los agentes oxidantes, así como a los materiales orgánicos, en calidad de producto industrial, protegidos contra la influencia de la luz y de los agentes oxidantes.

10. Ahora se ha encontrado que pueden protegerse las materias orgánicas sensibles a la luz y a la oxidación contra la influencia de la luz y en particular del oxígeno, in-

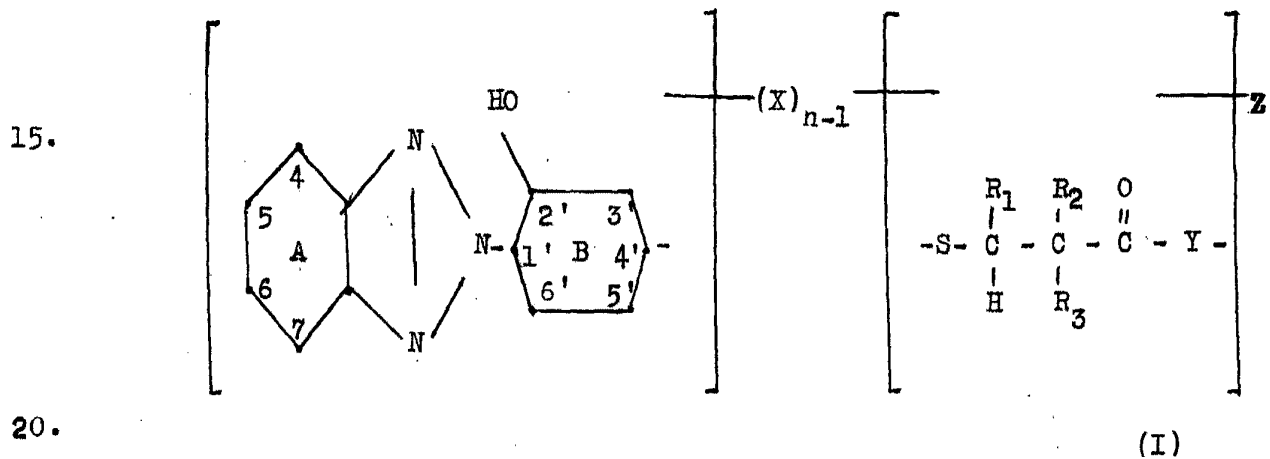
278591

roduciendo en estos materiales por lo menos un compuesto de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol, que contiene un grupo



Los compuestos de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol que se utilizan en conformidad con la invención, corresponden a la fórmula general I.

10.



en la que

25. X significa un radical alifático, cicloalifático, aralifático, o aromático monovalente, que comprende eventualmente el grupo ester o amida del ácido carboxílico,

30. R₁ significa, un grupo alquilester de ácido carboxílico si Y es un grupo imino, significa un grupo carbonilo enlazado con este último



278591

R_2 y R_3 significan independientemente entre si hidrógeno o un grupo alquilo inferior, siendo R_3 preferentemente hidrógeno,

5. Y significa oxígeno de doble enlace o un grupo imino, sustituido eventualmente mediante grupos alquilo, cicloalquilo o aralquilo,

10. Z significa un grupo alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo, sustituido eventualmente por grupos hidroxílicos o grupos carboxilo libres o preferentemente esterificados, y n es un número entero positivo de a lo sumo 2
y en donde

15. el núcleo A puede ser sustituido en las posiciones 4, 5 y 6 mediante grupos alquilo, alooxi, carboxilo, ésteres de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, amida de ácido sulfónico, grupos alquilo-sulfónico o halógenos y

20. el núcleo B puede ser sustituido en las posiciones 3', 4' y 5' por grupos de hidrocarburo, grupos alooxi o halógenos,

25. con lo cual la agrupación $-(X)_{n-1}-K-Y-Z$ o bien $-(X)_{n-1}-Y-K-Z$ está enlazada en una de las posiciones arriba mencionadas 4, 5, 6, 3', 4' o 5' prefiriéndose las posiciones 5, 3', 4' y 5'.

30. Con esto el anillo de benceno A puede contener todavía por ejemplo grupos alquilo, como grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, iso, o tercibutilo u octilo; grupos alooxi, como grupos metoxi o butoxi, halogenos, como fluor,

278591

- cloro o bromo; grupos carboxilo o de éster de ácido carboxílico, en especial grupos de alquilester de ácido carboxílico, como grupos carbometoxi, carboetoxi, carbopropoxi o grupos carbobutoxi; eventualmente grupos de amida de ácido
5. carboxílico y de ácido sulfónico sustituidas en el nitrógeno alifaticamente, cicloalifaticamente, aralifaticamente o aromaticamente, como grupos de amida, metilamida, etilamida, ciclohexilamida, bencilamida, fenilamida, dimetilamida, dietilamida, N-metil-N-ciclohexilamida, gamma-metoxipropilamida,
10. piperida o morfolida de ácido carboxílico o sulfónico, así como grupos alquilsulfonilo, como grupos metilsulfonilo o etilsulfonilo.

- El anillo de benceno B puede sustituirse aún por grupos de hidrocarburo abiertos o cíclicos, como grupos metilo, etilo, bencilo, ciclohexilo o fenilo; grupos alcoxi, como
15. grupos metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi o n-butoxi o halógenos como cloro o bromo.

- Compuestos de benzotriazol que absorben, en particular de onda larga, contienen sustituyentes acidificantes en
20. posición 4 y/o 5 y sustituyentes basificantes en posición 3' y/o 5'. Los compuestos de benzotriazol con una extinción molecular especialmente elevada entre 330-350 m μ contienen sustituyentes basificantes en posición 5 y/o 4'. La absorción molecular alrededor de 300 m μ se estimula por sustituyentes alquilo eventualmente sustituidos posteriormente en posición 3'.
- 25.

- Ejemplos de sustituyentes basificantes son los grupos alcoxi, como el grupo metoxi, isopropoxi, ciclohexiloxi o benciloxi. Ejemplos de sustituyentes acidificantes son los
30. grupos alquilsulfonilo, como el grupo metilsulfonilo y el



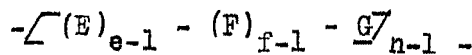
278591

etilsulfonilo, grupos de amida de ácido sulfónico, como el grupo metilemida, butilamida, ciclohexilamida de ácido sulfónico, así como sus ésteres.

En cuanto al radical X bivalente, alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, que comprende eventualmente el grupo de éster o de amida de ácido de carboxílico, se trata preferentemente de un radical de la fórmula general

5.

10.



en la que

15.

E significa un grupo alquileo, aralquileo o arileno

F representa un grupo -O-CO- o un grupo $\begin{matrix} -N-CO- \\ | \\ R_4 \end{matrix}$, en el que R₄ es hidrógeno, un grupo alquilo, cicloalquilo o bencilo,

20.

G significa un grupo alquileo y

e, f y n significan un número entero positivo de valor a lo sumo 2, y f tiene que ser por lo menos

25.

tan grande como e.

Si E y G significan un radical alquileo, se trata sobre todo de un radical alquileo inferior, por ejemplo el radical metileno, 1,1- ó 1,2-etileno, 1,1-, 1,2- o 1,3-propileno o

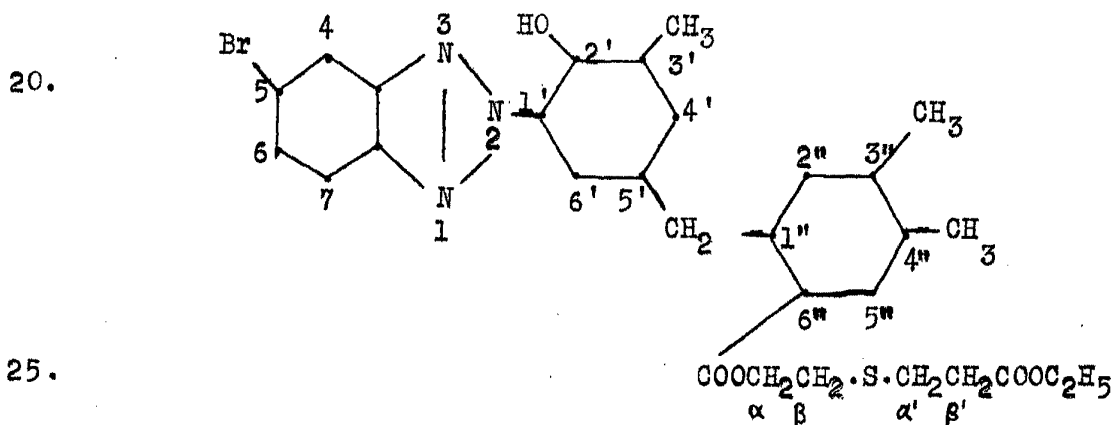
30.

el radical 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4- o 2,3-butileno; si E signi-

278591

fica un radical aralifático, se trata por ejemplo de un radical de bencilo $-C_6H_4CH_2-$ y si Z es un radical aromático, se trata por ejemplo de un radical 1,2-, 1,3-, o 1,4-fenileno.

- Si Z significa un grupo alquilo, entonces se trata por ejemplo del grupo metilo, etilo, butilo, octilo o dodecilo o de un grupo alquilo eventualmente sustituido, como por ejemplo el grupo hidroxietilo, hidroxipropilo o el grupo $-CH_2-$ $-COO-$ alquilo. Si significa un grupo cicloalquilo, entonces se trata por ejemplo del grupo ciclohexilo. Si presenta un grupo aralquilo, entonces se trata por ejemplo del grupo bencilo. Si Z significa un grupo arilo, entonces se trata por ejemplo del grupo bencilo. Si Z significa un grupo arilo, entonces se trata por ejemplo del grupo fenilo, del grupo 2-, 2- o 4-clo-rofenilo o del grupo 2-, 3- o 4-metilfenilo.
15. Como aclaración de la nomenclatura utilizada a con-tinuación, puede formularse el ejemplo siguiente:



278591



2- 2'-hidroxi-3'-metil-5'-[3",4" -dimetil-6"-carbo-beta'-
-(beta-carboetoxietilmercapto)-etoxifenilmetil]-fenil -5-
-bromobenzotriazol.

Los compuestos 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol uti-
lizables de acuerdo con la invención, pueden prepararse de
acuerdo con tres métodos:

5.

1.- Mediante reducción de un compuesto de 2-nitro-2'-hidroxi-
-1,1'-azobenceno, que contiene por lo menos un grupo beta-tio
alquilcarbonilo, por ejemplo mediante polvo de cinc en un me-
dio alcalino,

10.

2.- Mediante oxidación de un compuesto 2-amino-2'-hidroxi-1,1'-
-azobenceno que contiene por lo menos un grupo beta-tioalquil-
carbonilo, por ejemplo mediante sales de cobre bivalentes en
un medio desde neutro a alcalino, o

15.

3.- Mediante una introducción posterior del grupo beta-tioal-
quilcarbonilo en un compuesto 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol.

Esta introducción posterior del grupo beta-tioalquilcarbonilo
se efectua por ejemplo mediante adición de un compuesto alfa,
beta-carbonilo, apto de adición, insaturado, como un éster de
ácido acrílico, sobre el sustituyente mercapto reactivo de un
compuesto 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol o mediante reac-
ción de un haluro capaz de reaccionar con mercaptano. Por el
contrario también puede adicionarse un mercaptano a un grupo
alfa,beta-carbonilo, capaz de adición, insaturado de un com-
puesto de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol. Además puede in-
troducirse una agrupación beta-tioalquilcarbonilo por susti-
tución en un compuesto 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol, por

20.

25.

30.

ejemplo mediante acilación de compuestos de hidroxi- o amino-2-

278591

- (2'-hidroxifenil)-benzotriazol, cuyos grupos hidroxilo o amino son acilables, con derivados capaces de reaccionar del ácido beta-tiopropiónico, como cloruros de ácido beta-alquil mercaptopropiónico. También puede lograrse la introducción del sustituyente crítico, por sustitución directa de un anillo aromático de los 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles mediante compuestos, que son capaces para una sustitución aromática y que contienen una agrupación beta-tioalquilcarbonilo, como mediante el compuesto metilol de amidas de ácido beta-alquil-mercaptopropiónico.
- 5.
- 10.

- Los compuestos de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol utilizados de acuerdo con la invención y que contienen una agrupación beta-tioalquilcarbonilo, son según la sustitución sustancias sin color o sustancias ligeramente amarillas. Absorben la luz ultravioleta y al mismo tiempo tienen un efecto antioxidante.
- 15.

- Las materias de protección utilizables de acuerdo con la invención y que tienen más efecto, son las que absorben la luz ultravioleta casi por completo y en consecuencia evitan la autooxidación fotoinducida.
- 20.

- En general, estabilizadores utilizables en conformidad con la invención, se introducen en los portadores sensibles a la luz y al oxígeno en pequeñas dosis de 0,001-5%, en particular en dosis de 0,01-2% del material portador. Como materias portadoras para los nuevos compuestos de la fórmula I entran en consideración, en primer lugar los polímeros, sobre todo polímeros completamente sintéticos, por ejemplo polímeros de adición, en particular polímeros de compuestos con dobles enlaces etilénicos, como por ejemplo cloruro de polivinilo, clo-
- 25.
- 30.



3591

- ruro de polivinilideno, polímeros de estírol, polímeros de dienos, así como sus copolímeros, polietileno, polipropileno, compuesto polipolímeros de condensación, como poliésteres, por ejemplo tereftalatos de polietilenglicol o poliamidas, por ejemplo nylon 66, policaprolactama, o también polímeros mezclados, por ejemplo resinas de poliéster; además polímeros naturales, o sus modificaciones sintéticas, por ejemplo celulosa, éster y éter de celulosa y proteínas. Aparte de esto pueden estabilizarse también grasas, aceites o ceras, así como otras materias sensibles al oxígeno y a la luz.
- 5.
- 10.
- 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.
- 15.
- Según los polímeros puede ser desde 1000 hasta varios millones.
- 20.
- La introducción de los compuestos 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol que contienen una agrupación beta-tioalquil-carbonilo, en estos polímeros, se efectúa por ejemplo -según la clase de polímeros -mediante introducción en la fusión de por lo menos uno de estos compuestos y eventualmente otras adiciones, por ejemplo plastificantes, estabilizadores de calor y pigmentos, de acuerdo con los métodos de por sí conocidos en la técnica antes o durante el moldeado, o mediante disolución en los monómeros correspondientes antes de la polimerización, o mediante disolución del polímero y de las adiciones en disolventes y evaporación ulterior de estos últimos.
- 25.
- 30.
- Los compuestos 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol sustituidos pueden aplicarse también en baños, por ejemplo de dispersio-

278591

nes acuosas, sobre películas o hilos.

Para el empleo de polímeros no-polares son especialmente adecuados los compuestos de benzotriazol empleados de acuerdo con la invención, que contienen a ser posible muy pocos grupos polares, como por ejemplo grupos de amida secundaria de ácido carboxílico o sulfónico. Además en este caso se prefieren productos con un bajo punto de fusión a causa de su mejor solubilidad.

5. En ciertos modos de elaboración, por ejemplo cuando se pulverizan recortes calientes, son especialmente valiosos los productos que se funden sobre la temperatura de reblandecimiento de los polímeros correspondientes, pero que no obstante son suficientemente solubles en el polímero fundido.

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 la definición, por ejemplo una laca, o bien cubriéndolas con aquellos productos que contienen medios de protección contra la luz, convenientemente en forma de película.

15. En estos dos casos, la dosis agregada de agentes de protección contra la luz, debe ser preferentemente del 10-30% (en relación con la materia de la capa de protección) para capas de protección inferiores a 0,01 mm de espesor y del 1-10% para capas protectoras que tienen un espesor de 0,01 mm-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 productos acabados salen con un tono amarillo.

20. Los ejemplos siguientes nos ilustran la invención.

25.
30.



172591

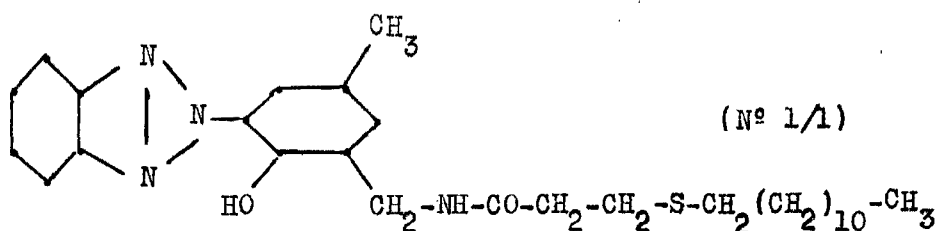
En ellos, mientras no se indique lo contrario, las partes significan partes en peso. Las temperaturas se indican en grados Celsius. La relación entre las partes en peso y las partes en volumen es la misma que entre el kilogramo y el litro.

5.

EJEMPLO 1

100 partes de polvo de polietileno no estabilizado (de la firma Petrochemicale Ltd. Inglaterra) y 0,25 partes del compuesto

10.



15.

2-(2'-hidroxi-3'-beta-dodecilmercapto-propionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol se mezclan a 160° sobre una laminadora de dos cilindros y la masa homogeneizada se comprime durante 5 minutos a 165° para formar una lámina transparente de 1 mm de espesor.

20.

Recortes de esta lámina se someten a prueba para su resistencia al envejecimiento. De esta forma se envejecen a 120°, 0,200 g del material en una atmósfera de nitrógeno en un tubo de reacción, que está enlazado con un probeta de gas, y se mide la absorción de nitrógeno mediante el polímero independientemente del tiempo. Además se presenta primero un período de inducción real, durante el cual no se consume prac-

25.

30.

278591

ticamente nitrógeno. El final del periodo de inducción, es decir la duración real del polietileno se alcanza luego, cuando el polímero ha admitido 5 moles de nitrógeno, ya que en este momento se inicia una licuefacción y a continuación una oxidación ulterior muy veloz.

5.

Este periodo de inducción asciende en los casos indicados a 15 horas. Si por otra parte se elabora el polvo de polietileno sin la adición del compuesto de benzotriazol en forma completamente igual para formar placas, el mismo periodo de inducción debido asciende solo a 7 horas. Por consiguiente tiene lugar una duplicación de la duración mediante la adición del antioxidante.

10.

Si en lugar del compuesto utilizado anteriormente se elaboran los estabilizadores mencionados a continuación en forma similar con el polvo de polietileno, se obtienen cuerpos moldeados estabilizados asimismo contra la oxidación, cuyo periodo de inducción asciende en el ensayo indicado anteriormente de 13 a 18 horas.

15.

20.

1/2 2-(2'-hidroxi-4'-beta-butilmercaptopropioniloxifenil)-benzotriazol,

1/3 2-(2'-hidroxifenil)-4-metil-5-beta-butilmercaptopropionilamido-benzotriazol,

1/4 2-(2'-hidroxi-4'-N-etil-beta-butilmercaptopropionilamido fenil)-5-cloro-benzotriazol,

25.

1/5 2- $\sqrt{2}$ '-beta-(beta'-carbociclohexiloxi-etilmercapto)-propionilamidometil-5'-tercibutilfenil-7-benzotriazol,

1/6 2- $\sqrt{2}$ '-hidroxi-3'-beta-(beta'-carbociclohexiloxi-etilmercapto)-propionilamidometil-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol,

30.



278591

- 1/7 2- $\sqrt{2}$ '-hidroxi-3'-beta-(beta'-hidroxietilmercapto)-propionilamidometil-5'-metilfenil-7-benzotriazol,
- 1/8 2- $\sqrt{2}$ '-hidroxi-3'-beta-(carbobutoxi-metilmercapto)-propionilamidometil-5'-metilfenil-7-benzotriazol,
5. 1/9 2- $\sqrt{2}$ '-hidroxi-3'-(beta-carbobutoxi-etilmercapto)-acetamidometil)-5'-metilfenil-7-benzotriazol.

- Los compuestos utilizados en este y en los siguientes ejemplos, se preparan de la forma siguiente: los compuestos
10. amidometil (números 1/1, 1/5, 1/6, 1/7, 1/8, 2/1, 2/3, 2/4, 2/5, 2/7, 3/1, 3/2, 3/3, 3/4, 3/7, 3/8, 4/3, 4/4, 4/5, 4/7, 4/8, 4/9, 4/10, 4/15, 3/16) mediante adición de los compuestos análogos conteniendo grupos mercapto en los compuestos 3'-acriloilamidometil o bien 5'-acriloilamidometil, metacriloilamidometil, betacarboxiacriloilamidometil o 2,5-dicetopirrolidinil-(1)-metil-benzotriazol en presencia de catalizadores alcalinos. Los compuestos acriloil mencionados se obtienen mediante reacción del derivado benzotriazol correspondiente con la posición 3' o bien 5' libre con las metilolamidas de los derivados de ácido acrílico en ácido sulfúrico concentrado; el derivado feniléster del ácido beta-tiopropiónico (número 1/2), se prepara mediante reacción del compuesto benzotriazol correspondiente (obtenido mediante reacción del colorante, preparado en o-nitroanilina diazoada y resorcina, con polvo de cinc en solución alcalina) con cloruro del ácido beta-butylmercaptopropiónico en clorobenceno hirviente;
- 15.
- 20.
- 25.

Los derivados de anilida del ácido beta-tiopropiónico (números 1/3 y 1/4, 4/12, 4/13) se preparan mediante reacción de los compuestos correspondientes de aminobenzotriazol

278591

con el cloruro de ácido utilizado ya citado, bajo utilización de piridina, como agente que liga ácido;

5. Los derivados de éster del ácido beta-tiopropiónico (1/9 y 4/11) se preparan mediante reacción del derivado cloroacetamido correspondiente (preparado mediante reacción de los compuestos benzotriazol correspondientes con posición 3' libre con metilolcloroacetamida en ácido sulfúrico concentrado) con la sal sódica del compuesto mercapto correspondiente;
10. El derivado tiofenol (2/2) se prepara mediante reacción del derivado de mercapto benzotriazol correspondiente (preparado mediante reducción del cloruro de ácido correspondiente con polvo de cinc, con lo cual se obtiene el cloruro de ácido sulfónico del ácido sulfónico mediante reacción con cloruro de tionilo) con etiléster del ácido acrílico en presencia de un catalizador básico;
15. Los ésteres (números 2/6, 3/6, 3/9, 4/1 y 4/6) se preparan mediante reacción del cloruro correspondiente de ácido benzotriazolcarboxílico (preparados del ácido carboxílico libre mediante reacción con cloruro de tionilo) con el etiléster del ácido beta-hidroxi-etilmercaptopropiónico;
20. El éster (número 4/2) se obtiene mediante adición del ácido beta-tiopropiónico en el ácido metalil-benzotriazolcarboxílico correspondiente en presencia de peróxidos y esterificación subsiguiente de ambos grupos carboxilo;
25. El éster (número 4/14) se prepara mediante acilación del aminobenzotriazol correspondiente con cloruro de ácido acrílico y subsiguiente adición del mercaptano correspondiente;
- 30.



te en la acrilamida obtenida. **278591**

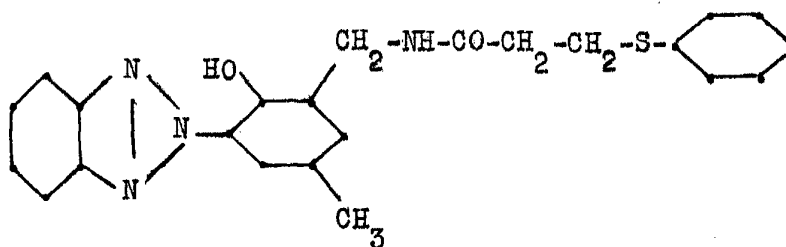
Todas estas operaciones se efectúan según métodos usuales descritos en la literatura.

5. EJEMPLO 2

400 partes de una resina de poliéster insaturada, obtenible en el mercado (Polylite 8000 de la firma Reichold Chemie, Hausen Suiza), 100 partes de estírol, 5 partes de peróxido de benzoilo, 1 parte del compuesto de la fórmula

10.

15.



20.

2-(2'-hidroxi-3'-beta-fenilmercapto-propionilamido-metil-5'-metilfenil)-benzotriazol (número 2/1) y 0,05 partes de acelerante de cobalto EMW (de la firma Elektrochem. Werke München)

se mezclan y se impregna un tejido de cristal con la solución viscosa. La proporción mezcla de resina/tejido de cristal, asciende a 7:3. El endurecimiento para formar una placa estable

25.

se efectúa mediante calentado del material encerrado entre láminas de celofana con una presión precalentada a 90° durante 30 minutos. La plancha traslúcida, practicamente incolora de 2 mm. de espesor es practicamente opaca a la luz

30.

ultravioleta de longitud de onda de 290-375 mμ. Frente a

278591

una placa, que se preparó en forma análoga, pero sin embargo sin adición de estabilizador, muestra una mejor estabilidad a la luz, es decir un menor envejecimiento después de la exposición.

5. La utilización de los compuestos citados a continuación en lugar del utilizado anteriormente da placas con propiedades muy similares:

10. 2/2 2-(2'-hidroxi-3',5'-dimetilfenil)-5-beta-carboetoxietilmercaptobenzotriazol,
2/3 2-(2'-hidroxi-3'-beta-ciclohexilmercaptopropionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol,
2/4 2-(2'-hidroxi-3'-beta-tercibutilmercaptopropionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol,
15. 2/5 2-(2'-hidroxi-5'-beta-butilmercapto-alfa-metil-propionilamidometil-fenil)-5-metoxi-6-metil-benzotriazol,
2/6 2-(2'-hidroxi-5'-beta-carbo-beta'-(beta"-carboetoxietilmercapto)-etoxi-7-etilfenil)-benzotriazol, o
20. 2/7 2-(2'-hidroxi-3'-beta-bencilmercaptopropionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol.

E J E M P L O 3

25. 100 partes de polvo de cloruro de polivinilo, preparado mediante polimerización y emulsión de cloruro de vinilo según la receta de W. Sorenson & TW Campell en "Métodos preparativos de polímeros químicos" página 165 Número 92 (Interscience Publishers Inc, New York 1.961), 1,5 partes de
30. uno de los compuestos siguientes, y dos partes de dilaurato

278591



- diocetilesténnico (como estabilizador) se mezclan y se extrusionan mediante una prensa de tornillos para formar una lámina tesa de un milímetro de espesor. El material transparente absorbe practicamente toda luz ultravioleta de longitud de onda inferior a 380 mμ y es adecuada especialmente para la preparación de estabilizadores de luz y placas onduladas absorbedoras de ultravioleta.
- 5.
10. 3/1 2-(2'-hidroxi-3'-beta-octilmercapto-alfa-metil-propionil-amidometil-5'-metilfenil)benzotriazol,
- 3/2 ácido 2-(2'-hidroxi-3'-beta-butylmercaptopropionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-carboxílico,
- 3/3 2-(2'-hidroxi-3'-beta-butylmercaptopropionilamidometil-5'-bencilfenil)-benzotriazol,
15. 3/4 2-(2'-hidroxi-3'-beta-butylmercaptopropionilamidometil-5'-fenilfenil)-benzotriazol,
- 3/5 2-(2'-hidroxi-3'-beta-carbobutoxiethylmercaptoacetamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol (idéntico con el nº 1/9),
20. 3/6 2-(2'-hidroxi-3'- γ -carbo-beta-(beta'-carboetoxi-ethylmercapto)-etoxifenilmetil-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- 3/7 butilamida del ácido 2-(2'-hidroxi-3'-beta-butylmercaptopropionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-sulfónico.
25. 3/8 2-(2'-hidroxi-3'-beta-butylmercaptopropionilamidometil-5'-clorofenil)-benzotriazol, o
- 3/9 2-(2'-hidroxi-5'- γ -carbo-beta-(beta'-carboetoxi-ethylmercapto)-etoxifenilfenil-7)-benzotriazol.

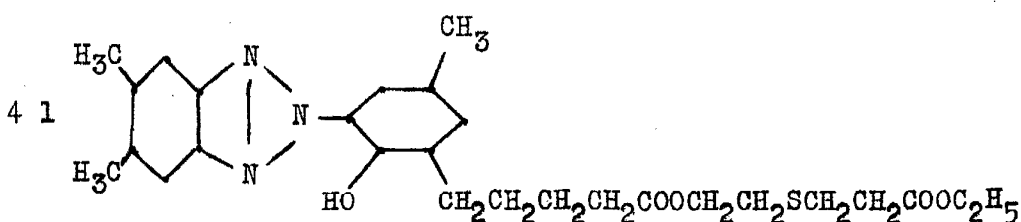
EJEMPLO 4

278591

250 partes de polipropileno en forma de polvo (Profax 6501 de la firma Hercules Powder Co.), que no contienen antioxidante, se mezclan íntimamente con una parte del compuesto de la fórmula

5.

10.



15.

2-(2-(2-hidroxi-3'-beta-carbo-beta'-(beta*-carboetoxi-ethyl-mercapto)-etoxy-7-butyl-5'-metilfenil)-5,6-dimetil-benzotriazol (número 4/1). La mezcla se lamina a 175° durante 7 minutos sobre la laminadora de dos cilindros, con lo cual se obtiene un pigmento homogéneo, que se rectifica y se enfría a temperatura ambiente sobre una superficie fluida. 50 partes

20.

de este pigmento, se prensan mediante una prensa hidráulica calentada a 200° para formar pequeñas planchas de ensayo de 0,6 mm de espesor. Tras el refrigerado se cortan con ayuda de una sierra de cinta como tiras de ensayo de 5 mm de ancho. Las tiras de ensayo se someten a la luz diurna y analizan periódicamente sobre su fragilidad mediante doblados manuales. Mientras que el material descrito primero anteriormente muestra tras 2 meses de aireación la formación de fisuras en pruebas de doblado, ya se manifiesta en bandas similares

25.

30.



278591

tras un mes la formación de fisuras, cuando se han preparado sin adición del estabilizador, pero expuestas a la misma aireación.

La utilización de los compuestos citados a continuación,

5. en lugar de los usados anteriormente da placas con características muy similares.
10. 4/2 2-(2'-hidroxi-3'-gamma-(beta'-carbobotoxi-etilmercapto)-beta-metilpropil-5'-ciclopentilfenil)-5-carbobutoxi-benzotriazol,
- 4/3 2-(2'-hidroxi-3'-beta-(beta'-carboetoxi-etilmercapto)-alfa-metilpropionil-N-butilamidometil-5'-alfa-feniletilfenil)-4-clorobenzotriazol,
15. 4/4 2-(2'-hidroxi-3'-beta-(beta'-carbobotoxi-etilmercapto)-propionil-N-heptilamidometil-5'-butoxifenil)-5-bromobenzotriazol,
- 4/5 2-(2'-hidroxi-3'-beta-butilmercapto-propionil-N-bencilamidometil-5'-ciclohexilfenil)-5-cloro-benzotriazol,
20. 4/6 2-(2'-hidroxi-3'-metil-5'-3,4-dimetil-6-carbo-beta-(beta'-carboetoxi-etilmercapto)-etoxifenilmetil-fenil)-5-bromo-benzotriazol,
- 4/7 2-(2'-hidroxi-3'-beta-butilmercapto-beta-carboetoxi-propionil-amidometil-5'-amilfenil)-4,6-dicloro-benzotriazol,
25. 4/8 2-(2'-hidroxi-3'-beta-butilmercapto-beta-carbodeciloxi-propionil-amidometil-5'-fenilfenil)-4,6-dicloro-benzotriazol,
30. 4/9 2-(2'-hidroxi-3'-(2,5-diceto-3-butilmercapto-pirrolidinil-(1)-metil)-4',5'-dimetilfenil)-5-butoxi-benzotriazol,

275591

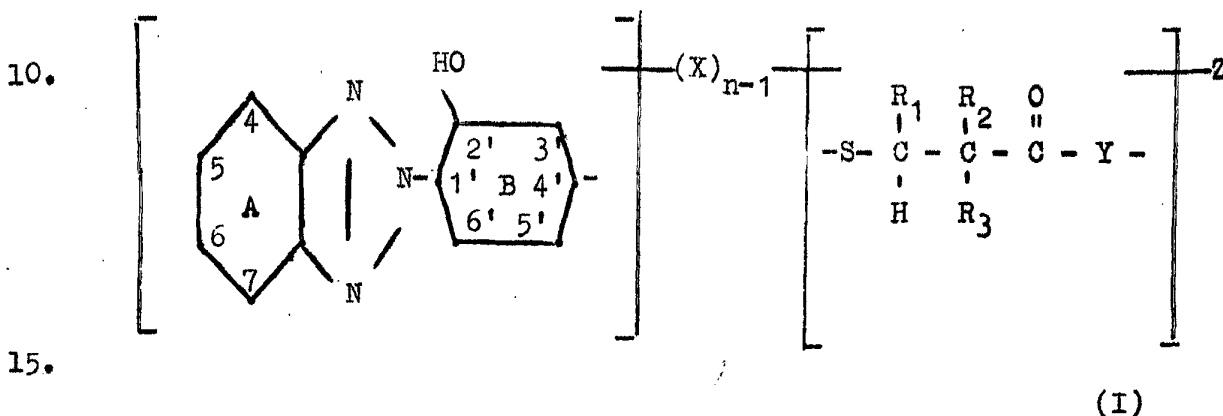
- 4/10 2-(2'-hidroxi-3'-beta-carboetoxi-metilmercapto-propionil-amidometil-5'-metoxifenil)-5-carboetoxi-benzotriazol,
- 4/11 2-(2'-hidroxi-3'-beta-carbooctiloxi-etilmercapto-acetamidometil-5'-bromofenil)-benzotriazol,
5. 4/12 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutilfenil)-5-beta-butylmercaptopropionil-butilamido-benzotriazol,
- 4/13 dibutilamida del ácido 2-(2'-hidroxi-4'-beta-butylmercapto-propionil-N-bencilamidofenil)-benzotriazol-5-sulfónico,
10. 4/14 2-(2'-hidroxi-5'-beta-(beta'-carbobotoxi-etilmercapto)-propionil-N-bencilamidofenil)-benzotriazol-5-etilsulfona,
- 4/15 dietilamida del ácido 2-(2'-hidroxi-3'-beta-octylmercapto-propionilamidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-carboxílico,
15. 4/16 morfolinamida del ácido 2-(2'-hidroxi-3'-beta-ciclohexilmercapto-alfa-metil-propionil-amidometil-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-carboxílico,
- 4/17 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5- $\sqrt{\text{carbo-beta-(beta'-carboetoxietil)-mercapto-etoxi}}$ -benzotriazol.
- 20.



NOTA 278591

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 7100/61 del 16 de Junio de 1961.

5. 1. Procedimiento para la protección de materiales orgánicos sensibles a la luz y a la oxidación, caracterizado por el hecho de que se estabilizan con compuestos del 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol de la fórmula general I



en la que

20. X significa un radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático bivalente, que incluye eventualmente un grupo de éster o de amida de ácido carboxílico
25. R₁ significa hidrógeno, un grupo de alkiléster carboxílico o en caso de que Y sea un grupo imino, un grupo carbonilo ligado con éste.

278091

R_2 y R_3 significan independientemente una de otra hidrógeno o un grupo alquilo inferior,

Y significa oxígeno doble enlazado, o un grupo imino substituído eventualmente mediante grupos alquilo, cicloalquilo o aralquilo,

5.

Z significa un grupo alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo substituído eventualmente mediante grupos carboxilo libres o esterificados y grupos hidróxilo, y

10.

n significa un número entero positivo, a lo sumo 2,

en donde,

el núcleo A puede ser substituído en las posiciones 4,5 y 6 mediante grupos alquilo, alcoxi, carboxilo, de éster carboxílico, de amida carboxílica, de amida sulfónica, alkilsulfonilo o halógenos, y

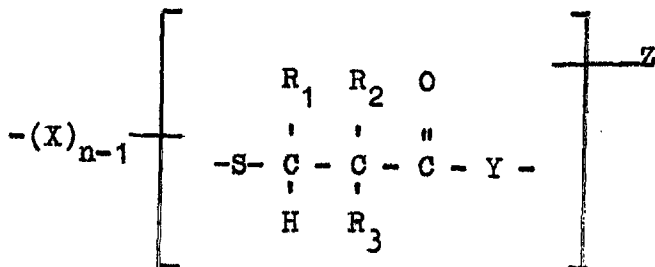
15.

el núcleo B puede ser substituído en las posiciones 3', 4' y 5' mediante grupos hidrocarburo, grupos alcoxi o halógenos,

20.

a cuyo efecto la agrupación

25.



está enlazada, en una de las posiciones 4,5,6,3',4' o 5' - citadas anteriormente.

30.

278591



2. Procedimiento para la protección de materiales orgánicos sensibles a la luz y a la oxidación.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 23 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Barcelona para Madrid, a 15 de Junio de 1962

J.R. GEIGY A.G.

p.a.

JAIWE ISEFN TARTALLES
P.P.