



295661

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE O-HIDROXIFENIL-
S-TRIAZINAS", a favor de la firma suiza J.H. GIGY A.G.,
domiciliada en BASILEA (Suiza).

* * *

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas o-hidroxifenil-
-s-triazinas, a un procedimiento para su preparaci3n, a su em-
pleo como agentes antiact3nicos, ya sea para estabilizar mate-
rial org3nico sensible a la luz, ya sea como componente en
5. filtros de luz, y, como producto industrial, al material org3-
nico estabilizado con ayuda de ellas, asi como a los filtros
de luz que contengan las nuevas o-hidroxifenil-s-triazinas.

Se ha descubierto que se obtienen valiosos agen-
tes antiact3nicos si se hace reaccionar 1 mol de una sustancia
10. de la f3rmula I



295561



5.

Y 1 mol de una amidina de la fórmula II

10.



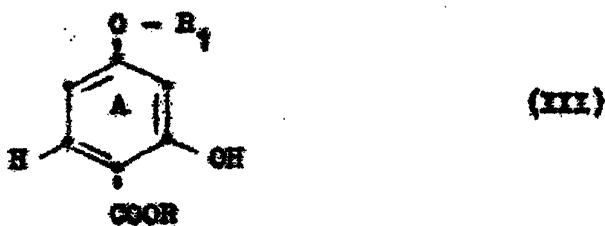
en cuyas fórmulas

15.

X e Y, independientemente una de otra, significan cada una hidrógeno e un grupo alquilo, alquénilo, cicloalquilo o aralquilo, eventualmente sustituido,

con un mol de un éster de ácido o-hidroxibenzoencarboxílico de la fórmula III

20.



25.

donde

R₁ significa hidrógeno e un grupo alquilo, alquénilo e aralquilo, eventualmente sustituido,

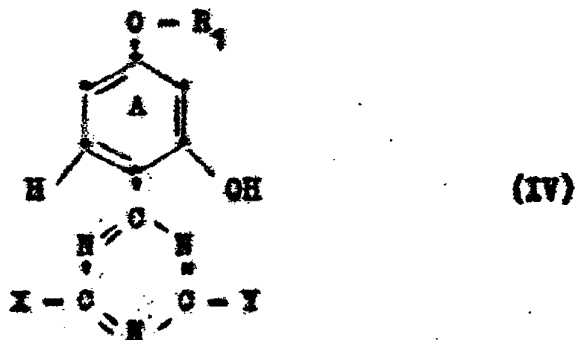
R significa un radical hidrocarburo, eventualmente sustituido, y

30.



295661

el anillo bencénico A, en las posiciones 3° y 5°, puede estar ulteriormente substituido por grupos alquilo o alquenilo con 1 a 10 átomos de carbono cada uno, para formar un compuesto de la fórmula IV



donde

X e Y tienen el significado expuesto en la fórmula I o respectivamente II y

R₁ y A tienen el significado expuesto en la fórmula III.

15.

Los grupos alquílicos designados por X e Y en las fórmulas I, II y IV presentan, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de ellos son los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario, amilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo; entre ellos se prefieren los grupos alquílicos con 1 a 10 átomos de carbono. En ocasiones los grupos alquílicos están substituidos ulteriormente. Entre otras, los grupos alquílicos substituidos corresponden por ejemplo a la fórmula -alquileo-B-D₁. En esta fórmula, "alquileo" significa un radical alifático bivalente, que posea en particular 1 a 12 átomos de carbono, y de preferencia 1 a 4, y B significa, ya sea -O- o -S-, ya sea -N(D₂)-. D₁ y D₂ significan cada uno, independientemente uno de otro, un radical

20.

25.

30.



295661

alquílico que presenta de preferencia 1 a 6 átomos de carbono y, si E es oxígeno o nitrógeno, también hidrógeno. Grupos idénticos de la fórmula -alquieno-E-D, son, por ejemplo, los grupos omega-hidroalquilo, omega-alcóxialquilo, omega-alquilmercaptoalquilo u omega-aminosalquilo, como el grupo hidroximetilo, 2-hidroxi-etilo, 2-metoxi-etilo, 2-etoxi-etilo, 2-butoxi-etilo, 2-metilmercapto-etilo, 2-butilmercapto-etilo, 2-dodecilmercapto-etilo, 2-N,N-dimetil- o -di-etil-aminocetilo e el grupo omega-aminododecilo.

3.

10.

X e Y pueden representar también cada uno un grupo halogenoalquilo, de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono, como el grupo clorometilo, bromometilo, 2-cloro-etilo e 4-clorobutilo. Como grupo alquieno, X o Y significan por ejemplo el grupo vinilo, el grupo Δ^1 - e Δ^2 -propeno e el grupo

15.

Δ^5 -heptadecilo, y entre ellos se prefieren los grupos alquénicos con 2 a 6 átomos de carbono. Los grupos alquénicos pueden eventualmente estar substituídos por grupos arilo y representar, por ejemplo, el grupo beta-fenilvinilo (estirilo) e el grupo 2-fenilpropen-(1)-ilo-(1). Como grupo cicloalquilo

20.

X o Y presentan 5 a 10, y de preferencia 6 a 7, átomos de carbono. Son ejemplos el grupo ciclohexilo, metilciclohexilo e etilciclohexilo. Si X e Y significan un grupo aralquilo, éste contiene 7 a 10, y de preferencia 7 a 9, átomos de carbono; son ejemplos el grupo bencilo, feniletilo, p-butilbencilo, p-clorobencilo e p-metoxibencilo. Sumamente fáciles de preparar son los compuestos en los que X es igual a Y.

25.

Los grupos alquílicos designados con R₁ en las fórmulas III y IV presentan de preferencia 1 a 12 átomos de carbono; R₁ significa pues, por ejemplo, el grupo metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, octilo, decilo e do-

30.



295661

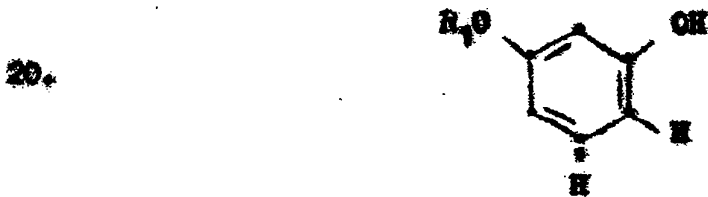
5. decilo. Los grupos alquílicos están eventualmente substituídos, como substituyentes alquílicos entran en consideración, por ejemplo, halógenos como cloro o bromo, grupos hidroxilo o ciano libres o esterificados y asimismo grupos carboxilo libres o degradados. Por "grupos carboxilo degradados" se entiendan sobre todo grupos de éster de ácido carboxílico, pero también grupos de amida de ácido carboxílico; en el último caso se prefieren los grupos de alquilamida de ácido carboxílico, en particular los que tienen amide nítrógeno terciario. Los grupos ciano y los grupos carboxilo libres o degradados pueden hallarse en cualquier átomo de carbono del grupo alquílico, mientras que los halógenos y los grupos hidroxilo libres o esterificados están ligados a un átomo de carbono del grupo alquílico distinto del átomo de carbono alfa.
10. Ejemplos de grupos alquílicos R_1 ulteriormente substituídos son el grupo 2-cloro- o bromo-etilo, 2-hidroxietilo, 4-hidroxibutilo, 3-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-ciclohexiloxietilo, 2-cianopetilo, carbometilo, carbometoximetilo, carbostoximetilo, carbodeciloimetilo o el grupo N,N -dietilcarbencilmetilo. Como grupo alquénilo, R_2 significa en particular un grupo Δ^2 -propenilo, que puede estar substituído por grupos de alquilo inferior. Si R_2 es un grupo aralquilo, éste contiene 7 a 12, y de preferencia 7 a 9, átomos de carbono; ejemplos son el grupo bencilo o un grupo metilbencilo.
15. R en la fórmula III significa un radical alquilo, eventualmente substituído, con 1 a 18, y de preferencia 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo el radical metilo, etilo, metoxietilo, etoxietilo o cianometilo, o un radical carboalquilo, en particular el radical carbonoxi-, carbonoxi- y carbopropoxi-etilo. R significa además un radical ci-
- 20.
- 25.
- 30.



295661

5. clonalquilo con 5 a 10, y de preferencia 6 a 7, átomos de carbono, en particular el radical ciclohexilo, o bien un radical aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono, sobre todo el radical bencilo. Pero es ventajoso que R signifique un radical arilo monocíclico que presente 6 a 12, y de preferencia 6 a 10, átomos de carbono, como el radical fenilo, un radical metil-fenilo o un radical halogen-fenilo.

10. Las materias de partida de las fórmulas I, II y III son en parte conocidas y pueden prepararse por métodos ya de sí conocidos. Las amidas de la fórmula I o II se obtienen, por ejemplo, a partir de nitrilos de las fórmulas X-CN o Y-CN, por transformación en los correspondientes iminósteres y reacción de estos últimos con anhídros; el éster de ácido o-hidroxibenzoencarboxílico de la fórmula III se obtiene, por ejemplo, a partir de los correspondientes ácidos salicílicos, por esterificación. Los ácidos salicílicos se obtienen con suma facilidad por reacción de los fenoles de la fórmula



25. con anhídrido carbónico según Kolbe, en cuyo caso los grupos R₁ distintos de hidrógeno puedan introducirse antes o después de efectuarse la síntesis de Kolbe.

30. La reacción para formar las o-hidroxifenil-s-triacinas se efectúa por calentamiento de los materiales de partida I, II y III, de preferencia en proporciones cuantitativas aproximadamente iguales. La reacción se realiza convenientemente



295661

5. tamente en disolventes orgánicos hirvientes, en particular cuando se emplean amidas de punto de fusión elevado. Como disolventes son aptos sobre todo los alcoholes, como el metanol o el etanol, los éteres monometílicos o dimetílicos de etilenglicol y también el dioxano.

10. En las nuevas *o*-hidroxifenil-*s*-triazinas, los substituyentes reactivos a veces presentes pueden todavía, si se desean, modificarse posteriormente. Por ejemplo si X o Y es un grupo alcoxiarquilo, éste puede ser transformado en el correspondiente grupo bromoarquilo por acción de ácido bromhídrico. Por este método se preparan con ventaja las *o*-hidroxifenil-*s*-triazinas con grupos secundarios halogenoarquilo. Además, el halógeno substituable puede ser reemplazado, mediante reacción con lejía sódica acuosa, con alcoholatos o fenolatos alcalinos, con amoníaco o aminas primarias o secundarias, por el grupo hidroxilo, por un grupo étereo o por un grupo amino; si las *o*-hidroxifenil-*s*-triazinas contienen grupos hidroxilo alcohólicos o fenólicos, se pueden esterificar o esterificar éstos.

20. En particular se obtienen *o*-hidroxifenil-*s*-triazinas en las que R₁ es un grupo alquilo, alquenilo o aralquilo, eventualmente substituido, mediante esterificación de las correspondientes triazinas con grupo hidroxilo libre. Agentes de esterificación apropiados son los ésteres de ácidos fuertes, como los del ácido clorhídrico, bromhídrico, yodhídrico, sulfúrico o *p*-toluensulfónico con los correspondientes alcoholes alifáticos, alquénicos o aralifáticos. Los compuestos de la fórmula IV en los que X y/o Y representan un radical alqueni-
25. lo se obtienen con ventaja, por los métodos usuales de la química orgánica, a partir de los correspondientes compuestos en
30.



297361

5. los que X y/o Y representan un radical halogenoalquilo, hidroxi-
alquilo, alcoxi-alquilo o aminoalquilo, por extracción de
haluro hidrógeno o por desdoblamiento de agua, alcohol o ami-
na, eventualmente después de efectuada la conversión a sales
acónicas cuaternarias. Tales triacinas con cadenas secunda-
rias saturadas pueden prepararse por reacción de simples
alquil- y en particular metil-triacinas con aldehídos, con
desdoblamiento de agua.

10. Las nuevas o-hidroxifenil-o-triacinas se distin-
guan por extraordinaria solidez a la luz en los materiales de
soporte poliméricos y presentan una gran extinción solar en
la zona de 290 a 350 milimicras, que influye favorablemente
en la acción protectora.

15. Los compuestos que contienen en las cadenas se-
cundarias enlaces dobles que se hallan en conjugación con el
anillo triacínico, o sea los compuestos en los que X y/o Y
significan un grupo Δ^1 -alquenoilo o Δ^1 -aralquenoilo y en par-
ticular un grupo beta-fenilvinilo, se distinguen por una ab-
sorción excesivamente elevada. Sin embargo, son en general algo
20. menos sólidos a la luz que los compuestos que carecen en las
cadenas secundarias de tales enlaces dobles conjugados con
el núcleo.

25. Las nuevas o-hidroxifenil-o-triacinas manifiestan,
en comparación con los compuestos de la misma constitu-
ción conocidos antes, a igualdad de solubilidad y de solidez a
la luz, menos amarillez y, a igualdad de amarillez, mejor so-
lubilidad en los disolventes orgánicos y en los polímeros.
Esto es importante en dos aspectos: mediante la incorpora-
ción de agentes antiácidínicos se pretende, entre otras cosas,
30. impedir el tñimiento fotoquímico, sobre todo de los sub-



295031

tratos incoloros, como por ejemplo del poliestireno o del metacrilato de polimetilo. Pero con un agente antiactínico que tiene ya de sí color amarillo se tiñe desde un principio el substrato que se ha de proteger, de modo que en este sentido la acción del agente antiactínico es ilusoria; por otra parte, la mejor solubilidad, a igualdad de color propio del agente antiactínico, tiene gran importancia para su incorporación y en la fabricación de filtros de luz de capas delgadas.

5.

10.

Particularmente ventajosos son los compuestos de la fórmula IV en los que la suma de los átomos de carbono contenidos en X, Y, R₁ y en los sustituyentes del anillo A es mayor de 3, pero menor de 25.

15.

Las nuevas o-hidroxifenil-s-triacinas de la fórmula IV se incorporan a los soportes sensibles a la luz o a los soportes poliméricos para filtros de luz en cantidades de 0,01 a 30%. La cantidad de las triacinas que se han de incorporar se determina, entre otras cosas, según el espesor de los filtros de luz que han de fabricar. Para capas muy delgadas, como por ejemplo las que se utilizan para los recubrimientos de barniz, se prefieren cantidades de 1 a 20%; y para capas espesas, como por ejemplo en las placas de polimetacrilato, se prefieren en cambio cantidades de 0,01 a 1%.

20.

25.

Como materiales de soporte para las nuevas o-hidroxifenil-s-triacinas entran en consideración en primer término los polímeros orgánicos, tanto los polímeros termoplásticos como las resinas sintéticas endurecibles (thermosetting polymers). Cabe considerar tanto los polímeros plásticos sintéticos como los polímeros naturales y así como sus productos de degradación química polimerohomólogos. Entre los

30.

295001



polímeros plenamente sintéticos son dignos de nota sobre todo los polímeros puros de adición y los polímeros puros de condensación, así como los polímeros de condensación reticulados por polimerización editiva. Los polímeros de adición que entran en consideración como materiales de soporte para los nuevos agentes antiactínicos pueden adscribirse a los siguientes tipos principales:

5. 1. Homopolímeros y copolímeros de monómeros de vinilo y de vinilideno que son transformados, por medio de iniciadores de polimerización radicalicos, iónicos o metalo orgánicos, en los correspondientes polímeros. Ejemplos de tales monómeros cuyos polimerizados se prestan para materiales de soporte son:
 - 10. - los compuestos halohidrocarburos insaturados etilénicamente, polimerizables, en particular el cloruro de vinilo, el fluoruro de vinilo y el cloruro de vinilideno,
 - 15. - los hidrocarburos polimerizables con enlace doble adicionable, en particular el estirano, el isobutileno, el etileno y el propileno, entrando en consideración tanto las formas de polimerizado atácticas como las isotácticas,
 - 20. - los ácidos carboxílicos polimerizables alfa, beta-insaturados y sus derivados funcionales, como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el acrilonitrilo, los ésteres alquílicos (en particular los ésteres alquílicos inferiores) y las amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico, por ejemplo los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido metacrílico y del ácido acrílico,
 - 25. - los derivados acrílicos polimerizables de alcoholes y aminas insaturadas etilénicamente, en particular los de ácidos carboxílicos orgánicos, entrando en consideración los radicales acrílicos de los ácidos alcohólicos y alquénico-carboxí-
 - 30.



295651

5. licos con 18 átomos de carbono a lo sumo y de ácidos carboxílicos monocíclicos aromáticos, como los ácidos benzoicos y los ácidos ftálicos, así como de imidas cíclicas de ácido carbónico, por ejemplo las del ácido cianúrico; son ejemplos el ftalato de alilo, las polialilmalaminas, el acetato de vinilo, el estearato de vinilo, el benzoato de vinilo y el maleato de vinilo,

10. - y los polímeros polimerizables con enlaces dobles conjugados como el butadieno, el isopreno, el cloropreno, el ácido sórbico y sus ésteres,

15. 2. Homopolímeros y copolímeros de epóxidos, y en particular de bis-epóxidos, que se originan por endurecimiento catalítico mediante ácidos o bases; entran en esta clase, por ejemplo, los polimerizados de los éteres bis-glicídlicos de los bis-(p-hidroxifenil)-alcanos y -cicloalcanos geminales.

3. Homopolímeros y copolímeros de lactamos y lactonas, y en particular los polimerizados del epilón-caprolactano.

20. 4. Homopolímeros y copolímeros de aldehídos, y en particular del formaldehído y del acetaldehído, como el polioximetileno y el polioxietileno.

25. 5. Productos de reacción de isocianatos con compuestos hidroxílicos y/o amínicos, en particular los de di- o poliisocianatos con compuestos hidroxílicos o amínicos bivalentes o polivalentes. En esta clase están comprendidos los poliuretanos y las poliureas que se originan por transformación de isocianatos con poliésteres y/o poliésteres provistos de grupos hidroxílicos.

30. Los polímeros de condensación que entran en cuenta como materiales de soporte para las nuevas o-hidroxifenil-e-triazinas son en particular, entre otros, los poliésteres y



295661

5.
10.
los poliamidas. Al mismo tiempo cabe mencionar particularmente los policondensados termoplásticos lineales que se derivan de ácidos dicarboxílicos y derivados dihidroxílicos orgánicos o diaminas orgánicas, de una parte, y ácidos hidroxil- o aminocarboxílicos de otra parte. Policondensados lineales preferidos son los polímeros formadores de fibras a base de ácidos omega,omega'-dicarboxílicos y compuestos omega,omega'-dihidroxílicos u omega,omega'-diaminas, así como de ácidos omega-hidroxicarboxílicos o respectivamente de ácidos omega'-aminocarboxílicos, en particular los polímeros que se derivan de ácidos carboxílicos aromáticos no anillados, alifáticos, cicloalifáticos y carbonílicos saturados.

Especialmente aptos son los productos de condensación lineales de los componentes siguientes:

15.
20.
- ácido adípico/hexametilendiamina,
- ácido sebáceo/hexametilendiamina,
- ácido tereftálico/etilenglicol,
- ácido tereftálico/1,4-dianhidro-ciclohexano y
- ácido 10-aminodecanocarboxílico/ácido 11-amino-undecílico.

25.
Los policondensados reticulados, en concepto de materiales de soporte, son termofragables y se originan particularmente por condensación de aldehídos con compuestos polivalentes condensables. Merecen mención los condensados de formaldehído con fenoles, ureas y malaminas.

30.
Entre los polímeros de condensación reticulados mediante polimerización aditiva ulterior, cabe señalar sobre todo las resinas poliéstericas, o sea los espelimerizados de poliésteres de ácidos carboxílicos orgánicos insaturados, que

295661



5. contienen enlaces dobles aditivos, con alcoholes polivalentes, y en particular bivalentes, estando en ocasiones estos poliésteres modificados con ácidos dicarboxílicos no aditivos, por una parte; y con monómeros de vinilo o de vinilideno, por otra parte. Como monómeros entran en consideración, de preferencia, las mezclas polimerizables de condensados del ácido málico, del ácido itacónico y del ácido citraconico con alcoholes bivalentes, de preferencia los productos de adición de agua del óxido de etileno y del óxido de propileno, como etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol, y eventualmente otros ácidos dicarboxílicos de la serie alifática, alicíclica y monocíclica-aromática o sus anhídridos, como el anhídrido succínico, el anhídrido ftálico, el anhídrido del ácido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-biciclo-(2,2,1)-heptan-(5)-2,3-dicarboxílico y/o el ácido adipico y del estireno y/o el metacrilato de metilo.
- 10.
- 15.

Esta mezcla monomérica de los poliésteres insaturados y los monómeros de vinilo y/o de vinilideno (designada a menudo como resina poliésterica líquida) se reticula, en una modalidad de realización preferida, mediante iniciadores de polimerización radiolítica.

20.

Los polímeros naturales que entran en consideración como materiales de soporte para las nuevas o-hidroxifenil-triazinas son sobre todo polisacáridos, como la celulosa, o también gomas y proteínas.

25. Entre los polímeros sintéticos degradados químicamente por homologación polimérica cabe mencionar sobre todo los productos de reacción de alcoholes polivinílicos con aldehídos, como el polivinilbutiral, y los productos de saponificación de ésteres polivinílicos. Polímeros naturales degradados químicamente por homologación polimérica que sirven de materiales de

30.

295661



soporte para los nuevos agentes antiactínicos son sobre todo los ésteres y éteres de celulosa, como los ésteres celulésicos del ácido nítrico, del ácido acético, del ácido propiónico y del ácido benzóico con un promedio de 1 a 3 grupos asilo por unidad de glucosa.

5.

Los polímeros mencionados en la enumeración anterior constituyen en las composiciones de materia de este invento, por sí solos o en mezclas, los soportes de los nuevos agentes antiactínicos. Composiciones de materia de este invento igualmente valiosas contienen como soporte de los nuevos agentes antiactínicos polímeros termoplásticos de vinilo y vinilideno, con inclusión de las poliolefinas, ésteres y éteres de celulosa, polidésteres, poliamidas y poliuretanos lineales formadores de fibras, y resinas de poliéster.

10.

Junto a estos soportes poliméricos entran en consideración como materiales de soporte para los nuevos agentes antiactínicos ceras, grasas y aceites sensibles a la luz, tanto naturales como sintéticos, y asimismo sistemas complejos, como material fotográfico, emulsiones que contienen materias grasas sensibles a la luz, y emulsiones o dispersiones de los polímeros mencionados precedentemente.

15.

20.

El peso molecular de los polímeros que se han mencionado tiene un papel secundario en tanto se mantenga dentro de los valores límites necesarios para las propiedades mecánicas características de los correspondientes polímeros. Puede ser según los polímeros, de 1000 a varios millones. La incorporación de las nuevas *o*-hidroxifenil-*s*-triazinas a estos polímeros se efectúa por ejemplo, según la naturaleza de los polímeros, mediante introducción de uno por lo menos de estos compuestos, y eventualmente de otros editivos, como por ejemplo plastifi-

25.

30.



295

5. cantes, antioxidantes, otros agentes antiactínicos, estabilizadores térmicos y pigmentos, en la fusión, por los métodos usuales en la técnica, antes del moldeo o durante él, o mediante disolución en los correspondientes monómeros antes de la polimerización, o por disolución de los polímeros y de los aditivos en disolventes y ulterior evaporación de estos últimos.

10. Las nuevas *o*-hidroxifenil-*s*-triazinas pueden extenderse también, a partir de baños, por ejemplo de dispersiones acuosas, sobre estructuras de soporte más delgadas, como películas o hilos.

Hay ventajosa es la incorporación de los agentes antiactínicos de este invento a soportes débilmente básicos, neutros o ácidos.

15. Los compuestos de la fórmula IV que contienen grupos reactivos puede, durante la incorporación a las materias de soporte poliméricas, reaccionar total o parcialmente con éstas o con sus fases previas. Esto es posible de una parte con las *s*-triazinas que contienen en X, Y y/o R₁, por ejemplo, grupo carboxilo o carbalcoxi o grupos hidroxilo o amina libres o acilados y que se incorporan a poliésteres y/o poliamidas a temperaturas muy elevadas, como 200 a 300°C. Por otra parte, las *s*-triazinas que contienen un enlace doble adiccionable en X, Y, R₁ y/o el sustituyente del anillo A y que se agregan ya a la mezcla de monómeros, pueden ser incluidas en las cadenas poliméricas en crecimiento durante la polimerización de los monómeros de vinilo y de vinilideno para convertirlos en las materias de soporte poliméricas de este invento.

25. Los materiales sensibles a la luz pueden protegerse también de la acción nociva de ésta recubriéndolos con una capa protectora, por ejemplo un barniz, que contenga por los m-

30.



203331

nes un compuesto de la fórmula IV de acuerdo con la definición, o bien revistiéndolos con productos, como películas, cristales o placas, que contengan tales agentes antiactínicos. En ambos casos es ventajoso que la cantidad del agente antiactínico agregado sea de 10 a 30% (respecto al material de la capa protectora) para capas protectoras de menos de 0,01 mm de espesor, y de 1 a 10% para capas protectoras de 0,01 a 0,1 mm de espesor.

5.

En ciertos tipos de emulsiones, sobre todo cuando se espolvorean con materias protectoras recortes calientes de polímeros, son sumamente valiosos los productos que funden por encima de la temperatura de reblandecimiento de los polímeros en cuestión y no obstante son suficientemente solubles en el polímero fundido.

10.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento. En ellos, las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

15.

EJEMPLO 1.

A una solución de 5,5 g de metilato sódico seco en 50 cc de etanol absoluto se incorporan por porciones 9,5 g de clorhidrato de acetaminidina, con lo que este último se convierte en amidina libre. La suspensión así obtenida de cloruro sódico en la solución de acetaminidina se agita durante una hora a temperatura ambiente. Luego se añaden a esta suspensión 10,5 g de éster fenílico de ácido 2,4-dihidroxibenzoico y se calienta la mezcla en reflujo durante 8 horas, agitando bien. Después del enfriamiento se trata con agua la mezcla reaccional hasta que el cloruro sódico se ha disuelto y el producto de la reacción se ha segregado. La 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-dimetil-s-triazina así obtenida se separa por succión, se seca y se re-

20.

25.

30.

2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-dimetil-3-triazina
 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-dimetil-5-triazina
 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-dimetil-6-triazina

los siguientes:

Estos, se obtienen, procediendo de la siguiente manera; los productos
 clorohidroxifenilos o respectivamente del ácido 4'-clorofenil-
 ácido hidroxifenil, del ácido 2-clorofenil, del
 ácido 2,4-dihidroxifenil, del ácido 2,4,6-trihidroxifenil, del
 ácido 2,4,6-trihidroxifenil de los anilinos correspondientes
 en el lugar del clorógeno de las mismas se

noy y agua, funde entonces a 191°.

plata, se la seca y se la recristaliza de una mezcla de neta-
 ción la 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-dimetil-5-triazina prec-
 vante y a continuación se vierte en agua. Se separa por sus-
 resultante se calienta durante 10 horas en baño de agua hir-
 2 de este fenilico de ácido 2,4-dihidroxifenil. La mezcla
 durante una hora a temperatura ambiente y se mezcla con 11,5
 de cloruro férrico en la solución de anhídrido se agita a con-
 ptes (clorógeno de anhídrido férrico). La suspensión obteni-
 co de 1-propeno se añaden 21 g de clorógeno de anhídrido de
 A una solución de 2,5 g de ácido metálico en 100

E J E M P L O 2

fenil-, clorofenil-, 4-clorofenil-, 2-clorofenil-, 2,4-dihidroxifenil-,
 2,4-dihidroxifenil-, se emplea el correspondiente éster metil-, etil-,
 también se, en lugar del éster fenilico de ácido 2,4-dihidro-
 El producto que acaba de describirse se obtiene
 cristaliza a partir de n-butanol. Funde entonces a 277°.



233331



2052

2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-dihexadecil-s-triazina

2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-di-3'-metilciclohexil-s-triazina, o respectivamente,

2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-di-4'-clorobencil-s-triazina,

EJEMPLO 3.

5.

16 g de clorhidrato de amidina de ácido beta-metilmercapto-propiónico (preparado según el método de Finner a partir de nitrilo de ácido beta-metilmercapto-propiónico) se convierten como en el ejemplo 1, con 5,6 g de metilato sódico, en la amidina libre y se condensa ésta con 11,5 g de éster fenílico de ácido 2,4-dihidroxibenzoico. La 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-bis-(beta-metilmercaptoetil)-s-triazina así obtenida funde, después de recristalización a partir de ligroína, a 124°.

10.

15.

Si en este ejemplo se emplean, en lugar del clorhidrato de amidina de ácido beta-metilmercapto-propiónico, cantidades equimolares de clorhidrato de amidina de ácido beta-metoxipropiónico, de ácido beta-dimetilaminopropiónico, de ácido fórmico, de ácido beta-carboxipropiónico o de clorhidrato de carboxisotamidina y se procede en lo demás tal como se ha indicado en el ejemplo, se obtienen:

20.

la 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-bis-(beta-metoxietil)-s-triazina,

la 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-bis-(beta-dimetilaminoetil)-s-triazina,

25.

la 2-(2',4'-dihidroxifenil)-s-triazina,

la 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-bis-(beta-carboxietil)-s-triazina



295331

o bien

la 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-bis-(carboximetil)- α -triazina,

y esta última, por esterificación con metanol o respectivamente octanol y ácido clorhídrico, proporciona

5. la 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-bis-(metoxicarbonimetil)- α -triazina

o respectivamente

la 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-bis-(octoxicarbonimetil)- α -triazina.

10.

EJEMPLO 4.

Se hacen reaccionar, como en el ejemplo 1, 14 g de clorhidrato de amidina de ácido butírico, 6,2 g de metilato sódico y 13 g de éster fenílico de ácido 2-hidroxi-4-etoxibenzoico. La 2-(2'-hidroxi-4'-etoxifenil)-4,6-dipropil- α -triazina que así se origina funde, después de recristalización a partir de una mezcla de alcohol y agua, a 55°.

15.

Se obtiene también el mismo producto por esterificación de la 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-dipropil- α -triazina de la manera siguiente:

20.

En una solución de 1,2 g de metilato sódico en 30 cc de n-butanol se disuelven 6 g de 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-dipropil- α -triazina (de punto de fusión 116°; preparada de manera análoga a la del ejemplo 1 a base de clorhidrato de amidina de ácido butírico y éster fenílico de ácido 2,4-dihidroxibenzoico). Se mezcla esta solución con 2,4-g de bromuro de etilo y se la calienta en reflujo durante 4 horas. Por filtración, se elimina el bromuro sódico de la mezcla reaccional y

25.



25381

se diluye ésta con una mezcla de metanol y agua en la proporción volumétrica recíproca de 1:1 hasta que se segrega el producto de la reacción. Este resulta idéntico a la 2-(2'-hidroxi-4'-etoxifenil)-4,6-dipropil-s-triazina que se ha descrito antes.

EJEMPLO 5.

A una mezcla de 2,2 g de metilato sódico, 0,5 g de yoduro sódico y 60 cc de acetona se añaden 8 g de 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-dimetil-s-triazina (de punto de fusión 277°). Al cabo de 10 minutos de agitación, la mezcla obtenida se combina con 3,2 g de cloruro de alilo y se calienta en reflujo durante 4 horas. Después del enfriamiento, se trata con agua la mezcla reaccional y se la acidifica ligeramente. Se separa por succión el producto reaccional, se le lava con agua y, después de secar, se le recristaliza a partir de alcohol. La 2-(2'-hidroxi-4'-aliloxifenil)-4,6-dimetil-s-triazina así obtenida funde a 110°.

Si en este ejemplo se emplea, en lugar de cloruro de alilo, una cantidad equivalente de cloruro de bencilo, yoduro de metilo, bromuro de decilo o bromuro de beta-metoxietilo o de la sal sódica del ácido cloroacético o del éster etílico de ácido cloroacético, se obtiene:

- la 2-(2'-hidroxi-4'-benciloxifenil)-4,6-dimetil-s-triazina,
- la 2-(2'-hidroxi-4'-metoxifenil)-4,6-dimetil-s-triazina,
- la 2-(2'-hidroxi-4'-deciloxifenil)-4,6-dimetil-s-triazina,
- la 2-(2'-hidroxi-4'-beta-metoxietoxifenil)-4,6-dimetil-s-triazina,
- la 2-(2'-hidroxi-4'-carboximetoxifenil)-4,6-dimetil-s-triazina



295661

o, respectivamente,

la 2-(2'-hidroxi-4'-carbostoximetoxifenil)-4,6-dimetil-s-triazina,

EJEMPLO 6.

5.

Se hacen reaccionar en 100 cc de etanol absoluto, de la manera que se ha descrito en el ejemplo 1, 12 g de éster fenílico de ácido 2-hidroxi-4-metoxi-benzoico, 17 g de clorhidrato de amidina de ácido ciclohexanocarboxílico y 5,8 g de nitrato sódico. Se combina la mezcla reaccional con 50 cc de agua, se separa por succión al producto que ha cristalizado, se le lava bien con agua y, después de secar, se le recristaliza por dos veces a partir de alcohol. La 2-(2'-hidroxi-4'-metoxifenil)-4,6-bis-ciclohexil-s-triazina así obtenida funde a 128°.

10.

15.

Si el clorhidrato de amidina de ácido ciclohexanocarboxílico empleado antes se reemplaza por la cantidad equivalente de clorhidrato de amidina de ácido cinámico, se obtiene la 2-(2'-hidroxi-4'-metoxifenil)-4,6-bis-beta-fenilvinil-s-triazina, la cual se obtiene también por reacción de 2-(2'-hidroxi-4'-metoxifenil)-4,6-dimetil-s-triazina con benzaldehído, empleando como agente de condensación solución metanólica de hidróxido potásico.

20.

25.

EJEMPLO 7.

12,9 g de éster fenílico de ácido 2-hidroxi-4-metoxi-benzoico y 16,8 g de clorhidrato de amidina de ácido valeriánico se hacen reaccionar, como en el ejemplo 2, en



295661

una solución de 2,6 g de sodio metálico en 100 cc de isopropilol. Se obtiene así la 2-(2'-hidroxi-4'-etoxifenil)-4,6-dibutil-s-triazina, de punto de fusión 43°, después de recristalización a partir de metanol/agua.

5. Si el éster fenílico de ácido 2-hidroxi-4-etoxibenzoico se reemplaza por la cantidad equivalente de éster fenílico de ácido 2,4-dihidroxi-3-metilbenzoico, éster fenílico de ácido 2,4-dihidroxi-5-tercibutilbenzoico o éster fenílico de ácido 2,4-dihidroxi-5-alkilbenzoico, se obtiene:

10.

la 2-(2',4'-dihidroxi-3'-metilfenil)-4,6-dibutil-s-triazina, la 2-(2',4'-dihidroxi-5'-tercibutilfenil)-4,6-dibutil-s-triazina o

la 2-(2',4'-dihidroxi-5'-alkilfenil)-4,6-dibutil-s-triazina.

15.

EJEMPLO 8.

20.

Las películas de 2 1/2-castato de celulosa que contienen 1,7% de agente antiactínico de la tabla 1 que sigue (calculado en relación al contenido de materia seca de las películas) muestran, en comparación con las películas sin agente antiactínico, menor fragilidad mecánica después de la exposición. En la tabla 1 están resumidos los resultados de una exposición de 1000 horas en el fotorómetro.



295661

TABLE 1
CONTINUED

| No. | Agente antiactínico | Comportamiento de la hoja al ser plegada, antes y después de la exposición | |
|-----|--|--|------------|
| | | antes | después |
| 1 | 2-(2'-hidroxi-4'-etoxifenil)-4,6-dipropil-s-triazina | plegable | plegable |
| 2 | 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-bis-(etilmercaptoetil)-s-triazina | plegable | plegable |
| 3 | 2-(2'-hidroxi-4'-decoiloifenil)-4,6-dimetil-s-triazina | plegable | plegable |
| 4 | 2-(2'-hidroxi-4'-carboetoximetoxifenil)-4,6-dimetil-s-triazina | plegable | plegable |
| 5 | sin agente antiactínico | plegable | quebradizo |

Las citadas películas se prepararon de la manera siguiente:

5. A base de una solución de 15 g de acetilcelulosa (en la que por término medio están acetilados 2 1/2 de cada 3 grupos hidroxilo de una unidad de glucosa), 0,3 g de agente antiactínico y 2,0 g de ftalato de dibutilo en 83 g de acetona se hacen, estirando de manera ordinaria, películas que luego se secan a temperatura ambiente y a continuación a 60° y que presentan finalmente 0,04 mm de espesor.



EJEMPLO 9.

295661

5. Con 1% en peso de peróxido de benzofe y a 80°, se polimeriza en placas de unos 2,5 mm de espesor resina de poliéster rígida y de difícil combustibilidad, después de añadirse 0,5% en peso de 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-dimetil-s-triazina. Dichas placas se endurecen luego a 120°.

10. Las placas así preparadas manifiestan en la exposición un oscurecimiento notablemente menor que las que se han preparado sin la mencionada adición del derivado s-triazínico. Así, una de estas placas, después de 500 horas de exposición en el fotómetro, presenta una transmisión del 84% (500 milímetros; transmisión antes de la exposición, 86%). Una placa no estabilizada, con 88% de transmisión antes de la exposición, sólo deja pasar todavía, después del mismo tiempo de exposición, el 73% de la luz en las 500 milímetros.

15. La resina de poliéster empleada se preparó de la manera siguiente:

20. A una mezcla de 170 g de etilenglicol y 292 g de dietilenglicol se incorporó a 80°, por porciones, una mezcla de 143 g de anhídrido málico y 428 g de anhídrido tetracloroftálico. Después de expulsar el aire del recipiente de la reacción por medio de nitrógeno, se aumentó la temperatura hasta 150° en el curso de una hora, luego hasta 210° en el curso de 9 horas, se dejó después una hora a esta nivel y por último se rebajó hasta 25. 150°. A continuación se estableció vacío y se redujo la presión despacio hasta 100 mm. Se mantuvieron estas condiciones hasta que el índice de ácidos de la mezcla reaccional hubo bajado a menos de 50.

30. 100 g de este poliéster se mezclaron con 50 g de estireno y se polimerizaron conforme a las indicaciones an-



2956

teriores.

Se obtienen resultados iguales si, en lugar del ácido tetracloroftálico, se emplea una cantidad equimolar de anhídrido ftálico. Sin embargo, la resina de poliéster resultante no es entonces de difícil combustibilidad.

5.

Si en las indicaciones anteriores se reemplaza el estireno por metacrilato de metilo, se obtienen placas que por sí solas tienden menos al oscurecimiento y que además se pueden estabilizar más fácilmente.

10.

EJEMPLO 10.

Se mezclan 100 partes de éster metílico de ácido metacrílico, 0,2 partes de 2-(2'-hidroxi-4'-eterifenil)-4,6-dimetil-a-triazina y 0,2 partes de peróxido de lauroilo y se polimeriza la mezcla a temperatura de 50 a 70° formando placas de 2 mm de espesor.

15.

Como se desprende de la tabla que sigue, tales placas pueden emplearse como filtros incoloros para la luz ultravioleta.

20.

29533



TABLA 2

| No. | Agente antiactínico | % de transmisión de luz de la longitud de ondas de | |
|-----|--|--|-------------|
| | | 380 m μ | 450 m μ |
| 1 | sin agente antiactínico | 90 | 92 |
| 2 | 2-(2'-hidroxi-4'-etoxifenil)-4,6-dibencil-s-triazina | 1 | 92 |

Se obtienen resultados semejantes al, para placas de 2 cm de espesor, se reduce a 0,02% la concentración del agente antiactínico.

5.

EJEMPLO II.

En un molino de dos cilindros se convierte en láminas, a 150°, una mezcla de 660 g de cloruro de polivinilo para emulsión, en polvo (índice K 72, densidad Schött 0,43), 330 g de ftalato de dioctilo y 10 g de 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-dibencil-s-triazina.

10.

Para las láminas así preparadas, el período de exposición después del cual aparecen manchas oscuras es de 1,5 a 2 veces más prolongado que para las láminas preparadas sin



295361

edición de 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-dibenoil-s-triazina.

Se obtienen iguales resultados si se emplea cloruro de polivinilo con un índice K de 74 y una densidad Sebitt de 0,45.

9. La adición de 40 g de laurato de bario-cadmio a la mezcla anterior de láminas que están estabilizadas tanto contra la acción del calor como contra la acción de la luz.

EJEMPLO 12.

10. En el plastógrafo Bredender se mezcla a 180° polietileno de peso molecular medio 28.000 y densidad 0,917 con 1% de su peso total en 2-(2'-hidroxi-4'-etoxifenil)-4,6-dimetil-s-triazina, y la masa así obtenida se comprime en una prensa para placas, a 165°, para formar placas de 1 mm. de espesor.

15. Las placas así obtenidas muestran a la intemperie mucho menor tendencia a la fragilidad que las hechas sin edición del citado derivado de triazina.

20. Se obtienen iguales resultados si, en lugar de polietileno, se emplea polipropileno; no obstante, se debe entonces mezclar a 220° y prensar a 180°.

EJEMPLO 13.

25. En una autoclave con tobera de fondo, se funden a 255°, con exclusión del aire, 100 partes de policarprolactamo granulado (Grilon, de la Baslerwerke A.G., de Donat-Eas, Suiza) y 1 parte de 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-dipropil-s-triazina. La masa fundida se exprime por la tobera de fondo mediante presión de nitrógeno.

30.



205681
La masa homogénea así obtenida absorbe la luz ultravioleta y puede emplearse para fabricar material de embalaje impermeable a los rayos ultravioleta. La polimerización de 100 partes de caprolactamo en presencia de 1 parte de 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-di-propil-s-triazina, por los métodos corrientes, proporciona un polímero de propiedades muy semejantes.

Se obtiene igualmente material impermeable a la luz ultravioleta si, en lugar del policaprolactamo, se emplea polihexametilendiposida.

EJEMPLO 14.

Se barniza chapa de madera de arce, blanqueada con un barniz para madera de la composición siguiente:

15,0 partes de Cellit F 900 (de la casa Bayer, de Leverkusen, Alemania) (alrededor del 56% de contenido de ácido acético),

10,0 partes de ftalato de dimetilglicol,

2,25 partes de 2-(2'-hidroxil-4'-etoxil-fenil)-4,6-dipropil-s-triazina (correspondiente al 15% en peso con referencia a la acetilcelulosa),

5,0 partes de alcohol metílico,

10,0 partes de tolueno y

50,0 partes de acetato de etilo.

Este barniz reprime considerablemente el amarilleo natural de la madera.



255001

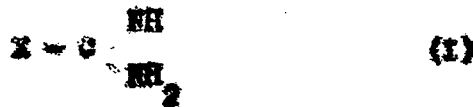
NOTA

Hecha la descripción del invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza n.º, 844/53, depositada el 24 de Enero de 1953.

5.

1. Procedimiento para la preparación de o-hidroxifenil-o-triazinas, caracterizado por hacerse reaccionar 1 mol de una amidina de la fórmula I

10.



y 1 mol de una amidina de la fórmula II

15.



20.

en cuyas fórmulas

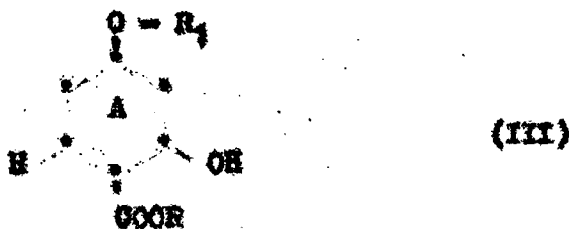
X e Y, independientemente una de otra, significan cada



295661

una hidrógeno o un grupo alquilo, alquénilo, cicloalquilo o aralquilo, eventualmente sustituido, con 1 mol de un éster de ácido o-hidroxibenzoencarboxílico de la fórmula III

5.



10.

donde

15.

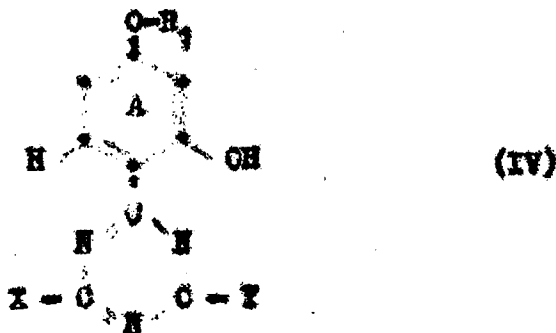
R_1 significa hidrógeno o un grupo alquilo, alquénilo o aralquilo, eventualmente sustituido,

R significa un radical hidrocarburo, eventualmente sustituido, y

20.

el anillo benzenico A, en las posiciones 3' y 5', puedan estar ulteriormente sustituidos por grupos alquilo o alquénilo con 1 a 10 átomos de carbono cada uno, para formar un compuesto de la fórmula IV

25.





295661

donde

X e Y tienen el significado expuesto en la fórmula I o respectivamente II y

R₁ y R₂ tienen el significado expuesto en la fórmula III,

3. y, si se desea, por degradarse ulteriormente por vía química los otros substituyentes reactivos presentes.

2. Procedimiento para la preparación de o-hidroxi-fenil-o-trisinas.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 31 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 de Enero de 1964

J. B. GILLY A. G.

De O.

JAIME ISERN

P. P.