

329.401

CASE 2219

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE	<u>e03</u>
SUBCLASE	<u>e</u>

int. Cl. ³ : <u>C07C 55/08,</u>
<u>C08K 5/11</u>

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS ABSORBEDORES DE RAYOS ULTRAVIOLETA", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en Basilea (Suiza).

= . =

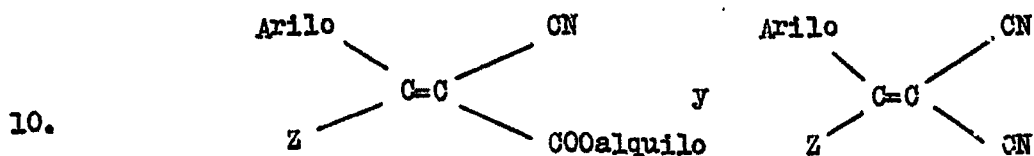
MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención se refiere a nuevos compuestos estables a la luz, absorbedores de rayos ultravioleta, a su utilización para la estabilización de material orgánico sensible a la luz y a la preparación de filtros de luz, así como al producto industrial, al material orgánico y filtros de luz mejorados en su estabilidad a la luz con su ayuda, con un contenido de estos compuestos absorbedores de rayos ultravioleta,
- 5.

y asimismo al procedimiento para la preparación de estos nuevos absorbedores de rayos ultravioleta.

Es conocido que, derivados deseados del ácido metilencianoacético y del metilennalodinitrilo, de las

5. fórmulas generales



15. en las que Z significa hidrógeno, un radical alquílico o arílico,

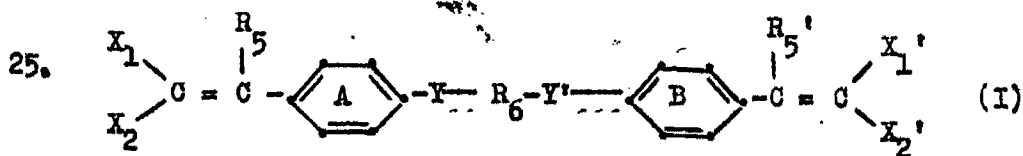
20. absorben la luz ultravioleta. De estos compuestos se han experimentado en la práctica, como filtros de rayos ultravioleta y agente protector a la luz, los dos compuestos de nitrilo del ácido alfa-carboestoxi-beta-fenil-cinámico y alfa-ciano-beta-fenil-cinámico en especial en nitrocelulosa. La mayoría de los otros compuestos de esta clase de cuerpos no obtienen la solidez a la luz requerida o no tienen suficiente absorción de luz.

25. Juntamente con la solidez y absorción a la luz juega asimismo un papel esencial la solidez a la sublimación de un agente protector de la luz en masas progresivas. A las temperaturas elevadas de elaboración, a las que son expuestas las

masas sintéticas termoplásticas en las máquinas actualmente construidas para producciones en gran escala, se sublima una dosis considerable del agente protector a la luz previamente conocido de la serie cinaonitrílica en la masa termoplástica.

5. Ello conduce no solamente a una pérdida en agente protector a la luz y a una disminución de la estabilidad a la luz de la materia sintética elaborada, sino también, en muchos casos, a un ensuciado de los aparatos, por ejemplo de los moldes para inyección, o a una obstrucción parcial de las hileras.
10. Estas desventajas pueden igualmente repercutir en el aspecto e incluso en la estabilidad de la materia sintética conformada. Las alteraciones del procedimiento de producción originadas por la fluidez del agente protector de luz incorporado, dependen directamente de la dosis de sublimado condensado; la fluidez relativamente elevada del agente protector de luz significa, según lo expuesto, corrientemente la obstrucción del proceso de producción, limpieza a menudo de los aparatos y eliminación de las piezas desechadas.

20. Ahora se ha hallado que las desventajas descritas pueden ser eliminadas considerablemente mediante utilización, como agente protector de luz, de los nuevos compuestos de ácido bis-metilenmalónico de la fórmula I,



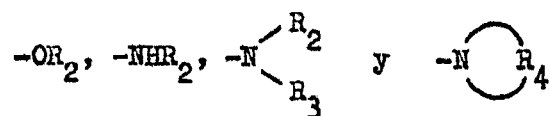
que se caracterizan por escaso color propio, su buena solidez

a la luz, su escasa sensibilidad a los metales alcalinos y metales pesados, y su elevada absorción de luz, unido con una característica solidez a la sublimación.

5. En la fórmula general I, así como en las fórmulas siguientes,

X_1 , X_1' , X_2 y X_2' significan, independientemente entre sí, los grupos $-\text{COR}_1$ o $-\text{CN}$, en donde R_1 representa los grupos

10.



15. donde los substituyentes R_2 , R_3 y R_4 no muestran las series atómicas $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{N}-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{N}-\text{C}-\text{S}-$, $-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$ y $-\text{C}=\text{C}-\text{N}-$

En estos grupos significan:

20. R_2 un grupo alquílico eventualmente substituído, de preferencia
- a) un grupo alquílico insubstituído con 1 a 22 átomos de carbono, como el grupo metílico, etílico, propílico, butílico, isobutílico, octílico, 2-etilhexílico, dodecílico u octadecílico,
25. b) un grupo oxaalquílico con 3 a 21 átomos de carbono, por ejemplo un grupo mono-oxaalquílico, como el grupo 2-metoxietílico, 2-butoxietílico, 2-deciloxi-etílico o 4-metoxibutílico, o un grupo dioxa-

- alquílico con 5 a 23 átomos de carbono, como el grupo 2-(2-iso-propoxietoxi)-etílico o el grupo 4-(4-metoxibutoxi)-butílico;
5. c) un grupo hidroxialquílico con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo el grupo 2-hidroxietílico, 2-hidroxipropílico o 3-hidroxipropílico o 4-hidroxibutílico;
- d) un grupo hidroxioxaalquílico con 4 a 12 átomos de carbono, por ejemplo un grupo hidroximono-oxa-
10. -alquílico, como el grupo 2-(2-hidroxietoxi)-etílico o 2-(2-hidroxietoxi)-propílico o un grupo hidroxidioxaalquílico con 6 a 14 átomos de carbono, como el grupo 2- $\sqrt{2}$ -(2-hidroxietoxi)-etoxi $\sqrt{7}$ -etílico o 2- $\sqrt{2}$ -(2-hidroxietoxi)-etoxi $\sqrt{7}$ -propílico;
15. un grupo alquénico eventualmente substituído, de preferencia un grupo alquénico insubstituído con 3 a 18 átomos de carbono, por ejemplo el grupo alílico, metálico, delta¹⁰-undecilénico o delta⁹-octadecilénico;
20. un grupo cicloalquílico eventualmente substituído, de preferencia
- un grupo de hidrocarburo, que muestra un anillo de 5 miembros y en total de 5 a 12 átomos de carbono como el grupo ciclopentílico o 2-metil-ciclopentílico,
25. o un anillo de 6 miembros con 6 a 12 átomos de carbono en total, como el grupo ciclohexílico o 4-butilciclohexílico;

5. un grupo aralquílico eventualmente substituído, de preferencia un grupo hidrocarburo con 7 a 19 átomos de carbono, que muestra un radical fenílico eventualmente alquil-substituído, por ejemplo el grupo bencílico, alfa-feniletílico y beta-feniletílico, o-metilbencílico, p-metilbencílico o p-octilbencílico;
10. un grupo monooxa-(aralquílico) eventualmente substituído, de preferencia con 8 a 9 átomos de carbono y con un radical fenílico eventualmente alcoxisubstituído o radical fenoxi eventualmente alquilsubstituído, por ejemplo el grupo p-metoxibencílico, p-butoxibencílico, 2-fenoxietílico, 2-benciloxietílico o 2-(p-dodecilfenoxi)-etílico, o
15. un grupo arílico eventualmente substituído, en especial monocíclico, de preferencia un grupo de hidrocarburo arílico con 6 a 20 átomos de carbono, o grupo hidrocarburo monooxa-(alquilarílico) con 7 a 20 átomos de carbono y especialmente un anillo fenílico substituído eventualmente mediante grupos alquílicos o alcoxi, por ejemplo el grupo fenílico, m-metilfenílico o p-metilfenílico, p-terciobutilfenílico, p-terciocetilfenílico, p-terciododecilfenílico, o-metoxifenílico o p-metoxifenílico
20. o etoxifenílico o el grupo m-dodecilo xifenílico.
- 25.

R_3 significa lo mismo que R_2 , pero de preferencia un grupo alquílico insubstituído con 1 a 22 átomos de carbono,

como el grupo metílico, etílico, propílico, butílico, isobutílico, octílico, 2-etilhexílico, dodecílico u octadecílico.

5. R_4 significa un grupo alquilénico que está enlazado al nitrógeno sobre, de preferencia, 4 a 6 átomos de carbono, por ejemplo un grupo tetrametilénico, pentametilénico u hexametilénico; o
10. un grupo monooxaalquilénico o monotiaalquilénico con, de preferencia, 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo los grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
15. $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{S}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$
20. cuyos grupos forman, junto con el átomo de nitrógeno, un azaheterocíclico saturado de 5 a 7 miembros. Además, en la fórmula general I y las fórmulas siguientes, significan:
25. Y e Y' cada una, un radical bivalente de la fórmula $-\text{NHCO}-$, $-\text{NHSO}_2-$, $-\text{NHCOO}-$, que está enlazado con el nitrógeno en el anillo A o bien B, pero ventajosamente $-\text{O}-$,

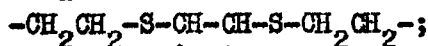
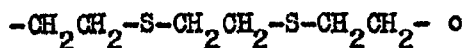
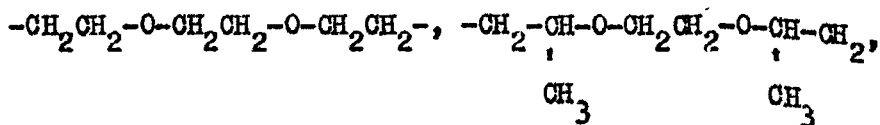
- R_5 y R_5' significan un grupo arílico eventualmente substituído, en especial un grupo de hidrocarburo arílico con 6 a 18 átomos de carbono y de preferencia un radical fenílico alquilsustituido o alcoxisustituido, por ejemplo el grupo fenílico, p-metilfenílico, p-terciobutilfenílico o p-octilfenílico, p-metoxifenílico u o-dodeciloifenílico; y
- 5.
- cuando todas las X son exclusivamente grupos $-COR_1$, R_5 y R_5'
10. significan, además del grupo arílico, ventajosamente H; cuando por lo menos dos de las X son grupos ciano, R_5 y R_5' significan, además del grupo arílico, todavía un grupo alquílico eventualmente substituido, de preferencia
15. un grupo alquílico insustituido inferior, por ejemplo el grupo metílico, etílico, iso-propílico o butílico; o un grupo aralquílico eventualmente substituido, de preferencia un grupo hidrocarburo aralquílico con 7 a 19 átomos de carbono y la parte arílica carbocíclica mononuclear de 6 miembros, por ejemplo el grupo bencílico o 2-fenetílico.
- 20.
- R_6 significa un grupo alquilénico con, de preferencia, de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo el grupo 1,2-etilénico, 1,2-propilénico, trimetilénico, tetrametilénico, pentametilénico, octametilénico, dodecametilénico, 2,2,5-trimetilhexametilénico o 2,5-dietilhexametilénico;
- 25.

un grupo monooxaalquilénico o monotiaalquilénico, con de preferencia de 4 a 12 átomos de carbono, por ejemplo los grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

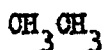
5.

un grupo dioxaalquilénico o ditiaalquilénico, ventajosamente con 6 a 14 átomos de carbono, por ejemplo los grupos

10.

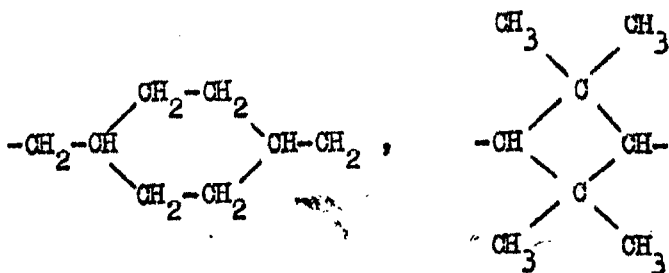


15.

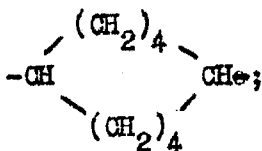


un grupo cicloalquilénico con, de preferencia, de 4 a 12 átomos de carbono, por ejemplo los grupos

20.

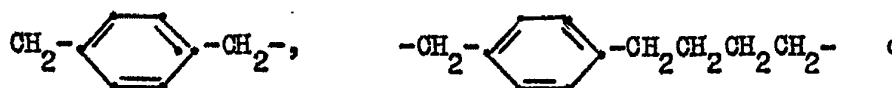


25.



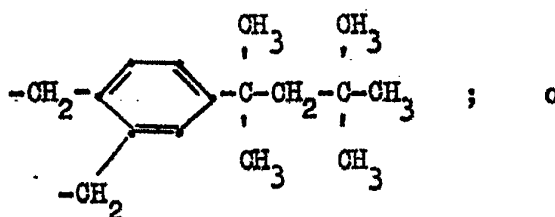
un grupo aralquilénico, de preferencia un grupo de hidrocarburo aralquilénico con 8 a 22 átomos de carbono, por ejemplo los grupos

5.



10.

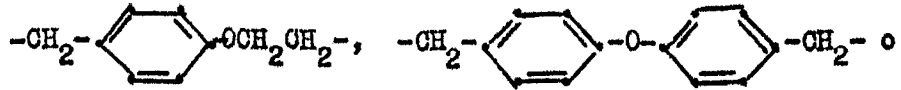
15.



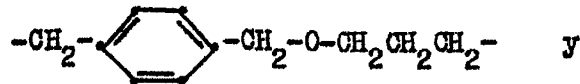
20.

un grupo monooxaaralquilénico, sobre todo un grupo de hidrocarburo monooxaaralquilénico con 9 a 21 átomos de carbono, en donde la parte arílica de los grupos aralquilénico y monooxaaralquilénico es de preferencia un radical fenílico eventualmente alquilsustituido o alcoxisustituido, por ejemplo los grupos

25.



5.



10. cuando Y o bien Y' significa un grupo contenido
hidrógeno, es decir $-\text{NHCO}-$, $-\text{NHSO}_2-$ o
 $-\text{NHCOO}-$, también un grupo fenilénico
y además 2 o más heteroátomos existentes en

15. R_6 o bien enlazados a R_6 , separados cada
uno mediante por lo menos dos átomos de
carbono y enlazados a R_6 , están éstos enla-
zados con los anillos bencénicos A y B,
enlazando átomos de oxígeno al átomo de
carbono saturado de R_6 ;

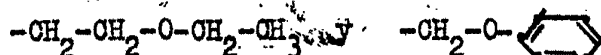
20.

n significa 2 o, para el caso en que Y sea oxígeno,
también 1.

25. Los compuestos de la fórmula (I) contienen de prefe-
rencia, en los grupos X_1 , X_2 , X'_1 , R_2 , R_5 y R_5 , y R_6 ,
conjuntamente, no más de 86 átomos de carbono.

En el concepto anterior significa un radical de
oxahidrocarburo o bien tiahidrocarburo, un radical de hidrocar-
buro en el cual un grupo no terminal, es decir un grupo CH_2

central, se substituye mediante un átomo de oxígeno o bien de azufre. Como ejemplos se citan las agrupaciones



5.

Los anillos A y B 1,4-fenilénicos pueden substituirse mediante substituyentes inertes químicamente o que no ceden color, de preferencia estando sin embargo insubstituidos en las posiciones 2, 3, 5 y 6 o estando substituidos en a lo sumo dos de estas posiciones mediante halógeno, por ejemplo fluor, cloro o bromo, grupos alquílicos inferiores, por ejemplo grupos metílico, etílico o butílico, o grupos alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo los grupos metoxi, etoxi u octiloxi.

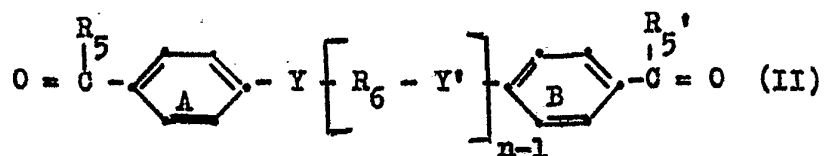
10.

15.

Los nuevos derivados del ácido bismetilenmalónico pueden prepararse según métodos diferentes, por ejemplo:

A) mediante condensación de un compuesto dicarbónico de la fórmula II

20.

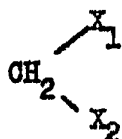


25.

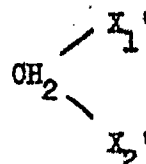
con 2 moles iguales o diferentes de derivados del ácido maló-

nico de la fórmula III y IIIa

5.



(III)



(IIIa)

10.

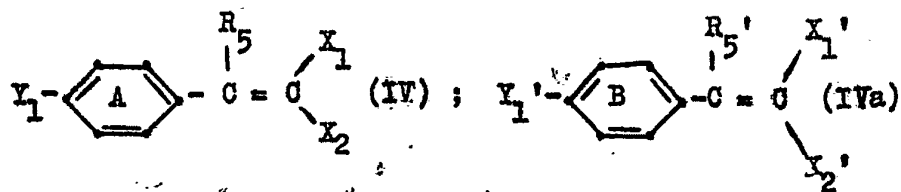
bajo las condiciones conocidas de la condensación según Knoevenagel.

En muchos casos, especialmente cuando R_5 o bien R_5' son diferentes de hidrógeno, la reaccionabilidad de los compuestos dicarbonílicos de la fórmula II no bastan para una condensación eficaz. En tales casos se alcanza una mejora cuando los compuestos carbonílicos se transforman, antes de la reacción, con los derivados de ácido malónico en formas activadas, como en los bis-dicloruros o bien bis-iminas correspondientes, por ejemplo con ciclohexilamina en las bases de Schiff dobles correspondientes.

20.

B) mediante de dos moles iguales o diferentes de compuestos de las fórmulas IV y IVa,

25.



5.

en donde Y_1 o bien Y_1' significan el grupo hidroxílico o amínico,

10.

con 1 mol de un agente de alquilación o bien acilación bifuncional de la fórmula V,



15.

en la que Z significa, para Y_1 o bien $Y_1' = \text{HO}$, halógeno, de preferencia cloro, bromo o yodo, o el radical de un oxácido fuerte, de preferencia el radical de un oxácido de azufre, por ejemplo el radical $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{OSO}_2$ -alquilo inferior o $-\text{OSO}_2$ -arilo o para Y_1 o bien $Y_1' = \text{NH}_2$ - el grupo $-\text{COZ}$, $-\text{SO}_2\text{Z}'$ o $-\text{OCOZ}'$, con la significación de halógeno, de preferencia cloro para Z' .

20.

25.

Agente de alquilación apropiados de la fórmula V son, por consiguiente, bis-ésteres de dioles de la fórmula $\text{HO}-R_6-\text{OH}$, que se derivan de hidrácidos o de un oxácido fuerte.

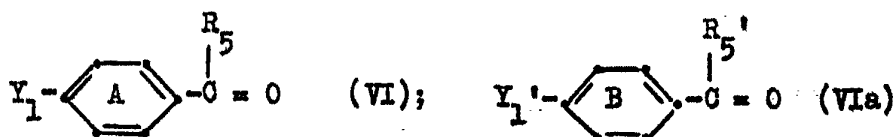
Agentes de acilación son, por consiguiente, los haluros de ácidos dicarboxílicos; son especialmente apropiados y fácilmente accesibles los cloruros de ácido dicarboxílico. El método B puede utilizarse, según la naturaleza, solo para síntesis de

5. compuestos en los que n es 2.

Los compuestos dicarboxílicos necesarios para el método A de la fórmula II son, en parte, conocidos y se preparan según las síntesis usuales de aldehído o bien cetona, o, cuando n es 2, también mediante esterificación o bien

10. acilación de cada uno de los moles de los compuestos carbonílicos correspondientes de la fórmula VI y VIa,

15.



20.

mediante los agentes de alquilación o bien acilación bifuncionales de la fórmula V.

25.

Estos compuestos carbonílicos de la fórmula VI o bien VIa pueden condensarse naturalmente asimismo primero con los derivados de ácido malónico de la fórmula III o bien IIIa, como se describe precedentemente para el método A), para llegar a los derivados de ácido metilénmalónico, que luego se hacen reaccionar ulteriormente según el método B).

Como ejemplos para los productos de partida en el procedimiento precedentemente descrito y para ilustración de los diferentes símbolos X, Y, R y Z se citan:

5. 1. Derivados de ácido malónico de la fórmula III o bien IIIa, ilustrativos para X:
éster dimetilico del ácido malónico, éster dietílico del ácido malónico, éster dipropílico del ácido malónico, éster dibutílico del ácido malónico, éster dioctílico del ácido malónico, éster didodecílico del ácido malónico, éster dioctadecílico del ácido malónico, éster di-2-etilhexílico del ácido malónico, éster dialílico del ácido malónico, éster dioleílico del ácido malónico, éster dibencilico del ácido malónico, éster di-2-feniletílico del ácido malónico, éster di-p-metoxibencilico del ácido malónico, éster di-m-butoxibencilico del ácido malónico, éster di-o-metilbencilico del ácido malónico, éster di-p-dodecibencilico del ácido malónico, éster di-ciclopentílico del ácido malónico, éster di-ciclohexílico del ácido malónico, éster di-3-metilciclohexílico del ácido malónico, éster di-4-tercibutílciclohexílico del ácido malónico, éster di-2-metoxietílico del ácido malónico, éster di-2-(2-butoxi)etílico del ácido malónico, éster di-2-dodeciloxi-etílico del ácido malónico, éster di-2-benciloxi-etílico del ácido malónico, éster di-2-fenoxi-propílico del ácido malónico, amida bisdimetilica del ácido malónico, amida bisdietilica del ácido malónico, amida
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- bismetiletica del ácido malónico, amida bismetil-3-metoxipropilica del ácido malónico, bismorfolida del ácido malónico y bispiperidida del ácido malónico, éster bencílico del ácido cianacético, éster decílico del ácido cianacético, éster octadecílico del ácido cianacético, éster 2-metoxietílico del ácido cianacético, éster bencílico del ácido cianacético, morfolida del ácido cianacético, dibutilamida del ácido cianacético y malodinitrilo.
- 5.
- 10.
- 2a . Agentes de alquilación bifuncionales de la fórmula V, ilustrativos para los símbolos R₆ y Z: 1,2-dibromoetano, 1-bromo-3-cloropropano, 1,4-diclorobutano, 1,8-dibromooctano, 1,12-dibromododecano, 1,3-dimetansulfonato de propano, 1,4-bis-bencensulfonato de butano, éster del ácido pentan-1,5-bis-sulfónico, 1,7-dicloro-4-tiaheptano, 1,7-diiodo-4-oxaheptano, 1,9-di-bencensulfonato de 5-oxanona, 1,8-di-p-toluensulfonato de 3,6-di-oxaoctano y 1,8-di-p-toluensulfonato de di-tia-octano, cis y trans-1,4-bis-clorometilciclohexano, 1,3-bis-p-toluensulfonato de 2,2,4,4-tetrametil-ciclobutano, 1,6-di-p-clorobencensulfonato de ciclodecano, cloruro p-clorometilbencílico, éster del ácido bis-metansulfónico del p-bis-(3-hidroxibutil)-benceno (el diol se obtiene a partir de p-bis-3-oxo-buten-(1)-1,7-benceno obtenible de la acetona y aldehído tereftálico), cloruro 4-(2-cloroetoxi)-bencílico (obtenido mediante clorometi-
- 15.
- 20.
- 25.

lación de 1-fenoxi-2-cloroetano), p-bis-(4,4-dioxo-3-oxa-4-tiapentiloxi)-benceno (obtenido mediante esterificación del p-bis-(2-hidroxi-etoxi)-benceno con cloruro del ácido metansulfónico).

- 5.
- 2b Agente de acilación bifuncionales de la fórmula V: cloruro oxalílico, dicloruro del ácido adípico, dicloruro del ácido sebácico, dicloruro del ácido tereftálico, dibromuro del ácido isoftálico, cloruro del ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, dicloruro del ácido homotereftálico, cloruro del ácido bencen-1,3-disulfónico, el dicloruro del ácido 4-sulfónico del ácido fenilacético, el dicloruro del ácido etan-1,2-disulfónico, o del ácido butan-1,4-disulfónico, además el
10. biscloroformiato de butan-1,4-diol, bis-cloroformiato de hexan-1,6-diol.
- 15.
3. Compuestos carbonílicos de la fórmula VI o bien VIa, ilustrativos para los símbolos Y_1 o bien Y_1' , R_5 o bien R_5' y la substitución en los anillos bencénicos A y B: p-hidroxibenzaldehído, 3-cloro-4-hidroxi-benzaldehído, 3-isopropil-4-hidroxi-benzaldehído, 2-metoxi-4-hidroxi-benzaldehído y 3-metoxi-4-hidroxi-benzaldehído, 3,5-dimetilbenzaldehído, 2-butoxi-
20. -4-hidroxi-benzaldehído (estos aldehídos se obtienen según el método Vilsmeier-Haak), p-aminobenzaldehído, p-hidroxiacetofenona, p-hidroxi-buti-rofenona, 3-bromo-
25. -4-hidroxiacetofenona, 4-hidroxi-benzofenona, 4-hi-

droxi-4'-metoxibenzenofenona 4-hidroxi-4'-etilbenzenofenona, 3-metil-4-hidroxi-4'-butoxibenzofenona (estas cetonas se obtienen mediante acilación Friedel-Crafts de los fenoles correspondientes).

- 5.
4. Compuestos dicarbonílicos de la fórmula II, ilustrativo para los símbolos Y o bien Y', R₅ o bien R₅', R₆, n y la substitución en los anillos bencénicos A y B: éter 4,4'-diformildifenílico, éter 3-cloro-4,4'-diformildifenílico (obtenidos ambos a partir de los compuestos de tetrabromo correspondientes mediante saponificación o bien según Sommelet a partir de los compuestos clorometílicos), 1,4-bis-(4-formilfenoxi)-butano, 1,2-bis-(3-metil-4-formilfenoxi)-etano (obtenidos ambos según Gattermann), 1,5-bis-(4-acetilfenoxi)-pentano (obtenido mediante esterificación de la p-hidroxiacetofenona con 1,5-dibromobutano), éter 4,4'-diacetil-difenílico, éter 4,4'-dipropionil-difenílico, éter 4,4'-dipivaloil-difenílico y éter 4,4'-dibenzoil-difenílico (obtenidos según Friedel-Crafts.)
- 10.
- 15.
- 20.
5. Derivados del ácido monometilenoalónico de la fórmula IV o bien IVa: dietilamina del ácido alfa-carboetoxi-beta-(p-hidroxifenil)-acrílico, piperidida del ácido alfa-carboetoxi-beta-(4-hidroxi-2-clorofenil)-acrílico.
- 25.

Evidentemente pueden transformarse en amidas los ésteres, en especial alcanolésteres inferiores de los derivados bismetilenmalónicos, es decir compuestos de la fórmula I, en la que X significa el grupo $-COOR_2$, en donde R_2 significa un radical alquílico inferior o mediante transesterificación en otro éster o mediante reacción con aminas. Por ejemplo, el 1,4-bis- $\sqrt{4}$ -(2,2-dicarboetoxietenil)-fenoxi-butano, mediante transesterificación con alcohol octadecílico, se llega a transformar en el 1,4-bis- $\sqrt{4}$ -(2,2-dicarboocta-deciloxtetenil)-fenoxi-butano. Para la transesterificación son apropiados, además de los alcoholes simples, asimismo los oxalcoholes, como por ejemplo el 4-metoxibutanol, 2-dodeciloxtetanol o el 2-(2-butoxi)etanol, o los hidroxialcoholes como el etilenglicol, el dietilenglicol, el butan-1,4-diol o el trietilenglicol.

Los nuevos absorbedores de rayos ultravioleta de la fórmula I se incorporan, en dosis de 0,01 a 30%, a los soportes sensibles a la luz, en especial los polímeros para filtros de luz. La dosis del absorbedor de rayos ultravioleta a incorporar se rige, entre otros, según el espesor del filtro de luz a preparar. Para capas muy delgadas, como por ejemplo para capas de barniz, son ventajosas dosis de 1 al 20%; para capas gruesas, como por ejemplo en placas de polimetacrilato, son ventajosas por el contrario dosis de 0,01 al 1%.

Como materiales de soporte para los nuevos derivados del ácido bismetilenmalónico de la fórmula I se citan en primer lugar los polímeros orgánicos; tanto los polímeros

- termoplásticos, como también las resinas sintéticas (polímeros termoendurecibles), es decir tanto los polímeros totalmente sintéticos como también polímeros naturales, así como sus productos de alteración química, polímeros homogéneos. Entre
5. los polímeros totalmente sintéticos pueden entrar en consideración sobre todo los polímeros de adición puros y polímeros de condensación puros, pero también los polímeros de condensación reticulados mediante polimerización de adición. Los polímeros de adición que entran en consideración como materia-
10. les portadores para los agentes protectores contra la luz, pueden asociarse a los siguientes tipos principales:

1. Homopolímeros y copolímeros de monómeros vinílicos y vinilidénicos, que se transforman en los polímeros correspondientes mediante iniciadores de polimerización radicálicos, iónicos o metalorgánicos. Ejemplos de tales monómeros, cuyos polímeros o bien copolímeros son apropiados como materiales de soporte, son:
- 15.

- compuestos de hidrocarburos halogenados etilénicos
20. insaturados polimerizables, en especial el cloruro vinílico, fluoruro vinílico y cloruro vinilidénico; hidrocarburos polimerizables con dobles enlaces aptos para adición, en especial estireno, isobutileno, etileno y propileno, en donde entran en consideración tanto las formas de polimerización atácticas
25. como también las isotácticas;

ácidos carboxílicos alfa, beta-insaturados, polimerizables, y sus derivados funcionales, como el ácido acrílico,

- el ácido metacrílico, el acrilonitrilo, el éster alquílico (en especial el éster alquílico inferior) y las amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico, por ejemplo el éster metílico, el éster etílico y el éster butílico del ácido metacrílico y del ácido acrílico;
5. derivados acílicos polimerizables de alcoholes y aminas insaturados etilénicos, en especial los de ácidos carboxílicos orgánicos, en donde entran en consideración los radicales acílicos de ácidos alcano-carboxílicos y ácidos alqueno-carboxílicos con hasta 18 átomos de carbono y de ácidos carboxílicos monocíclicos aromáticos, como los ácidos benzoicos y los ácidos ftálicos, así como de imidas de ácidos carbónicos cíclicos, como por ejemplo las del ácido cianúrico. Son ejemplos el ftalato alílico, polialilmelamina, acetato vinílico, estearato vinílico, benzoato vinílico y maleato vinílico,
10. polienos polimerizables con dobles enlaces conjugados, como el butadieno, isopreno, cloropreno, ácido sórbico y sus ésteres.
15. 2. Homopolímeros y copolímeros de epóxidos, en especial de bisepóxidos, que se originan mediante endurecimiento catalítico ácido o básico. Pueden por ejemplo entrar en consideración en esta clase los polímeros del éter biepidídico de los bis-(p-hidroxifenil)-alcanos y bis-(p-hidroxifenil)-cicloalcanos geminales,
20. 25. 3. Homopolímeros y copolímeros de lactamas y lactonas, en especial los polímeros de épsilon-caprolactama.

4. Homopolímeros y copolímeros de aldehidos, en especial de formaldehido y acetaldehido, como el polioximetileno y el polioxietileno.
5. Productos de reacción de isocianatos con compuestos hidroxílicos y/o amínicos, en especial los de diisocianatos o poliisocianatos con compuestos hidroxílicos o amínicos bivalentes o polivalentes. En esta clase se hallan los poliuretanos y las poliureas, que se originan mediante reacción de diisocianatos con poliésteres y/o poliéteres conteniendo grupos hidroxílicos.

- Los polímeros de condensación que pueden entrar en consideración como materiales de soporte para los nuevos absorbedores de rayos ultravioleta, son, entre otros, en especial los poliésteres y las poliamidas. Además, son en especial de citar los policondensados termoplásticos lineales, que por una parte se derivan de ácidos dicarboxílicos y derivados dihidroxil orgánicos a bien de diaminas orgánicas, y por otra parte de ácidos hidroxicarboxílicos o bien de ácidos aminocarboxílicos. Policondensados lineales ventajosos son los polímeros formadores de fibra de los ácidos omega-omega'-dicarboxílicos y los compuestos omega,omega'-dihidroxil o bien omega,omega'-diaminas, así como de ácidos omega-hidroxicarboxílicos o bien de ácidos omega-aminocarboxílicos, en especial aquellos polímeros que se derivan de ácidos carboxílicos saturados, alifáticos, cicloalifáticos y carbocíclicos, aromáticos no anillados.

Son especialmente apropiados los productos de con-

densación lineales de los componentes siguientes: hexametilendiamina del ácido adípico, hexametilendiamina del ácido sebá-
cico, etilenglicol del ácido tereftálico, 1,4-dimetilol-
-ciclohexano del ácido tereftálico, ácido 10-aminodecancarboxi-
5. lico (ácido 11-aminoundecílico).

Policondensados reticulados como materiales de soporte son "termoendurecibles" y se originan en especial mediante condensación de aldehídos con compuestos aptos para condensación polivalentes. Se citan condensados de formal-
10. dehído con fenoles, ureas y melaminas.

Entre los polímeros de condensación reticulados mediante polimerización de adición ulterior son de citar sobre todo las resinas de poliéster, es decir los copolímeros de poliésteres de ácidos carboxílicos orgánicos insaturados,
15. que contienen dobles enlaces aptos para adición, con alcoholes polivalentes, en especial bivalentes, en donde estos poliésteres están eventualmente, por una parte, modificados con ácidos dicarboxílicos no aptos para adición, y por otra parte con monómeros vinílicos o vinilidéricos. Como monómeros pueden
20. entrar en consideración, de preferencia, mezclas polimerizables de condensados del ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico con alcoholes bivalentes, de preferencia los productos de adición de agua de óxido etilénico y propilénico, como el etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol, y
25. eventualmente otros ácidos dicarboxílicos de las series alifática, alicíclica y monocíclica aromática o sus anhídridos, como el anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido tetracloroftálico, anhídrido del

ácido 1,2,3,4,7,7-hexiclorodíciclo- $\sqrt{2,2,17}$ -hep-2-en-5,6-
-dicarboxílico y/o del ácido adipínico y de estireno y/o
metacrilato metílico.

5. Esta mezcla del monómero del poliéster insaturado y monómeros vinílicos y/o vinilidénicos (designada a menudo como resina de poliéster líquida) se reticula en una forma de realización ventajosa mediante iniciadores de polimerización radicálicos.

10. Los polímeros naturales, que pueden entrar en consideración como materiales de soporte para los nuevos absorbedores de rayos ultravioleta, son sobre todo los polisacáridos, como la celulosa, o también la goma y las proteínas.

15. Entre los polímeros sintéticos polimerohomólogos, alterados químicamente, son de citar sobre todo los productos de reacción de alcoholes polivinílicos con aldehídos, como el polivinilbutiral, y los productos de saponificación de los ésteres polivinílicos. Polímeros naturales polimerohomólogos alterados químicamente, como materiales de soporte para los nuevos agentes protectores contra la luz son, sobre todo, el éster y el éter de celulosa, como el éster de celulosa del ácido acético, del ácido propiónico, del ácido benzoico con de promedio de 1 a 3 grupos acílicos por unidad de glucosa.

20. Los polímeros indicados en la precedente enumeración son, en combinaciones de materias obtenidas según la invención, de por sí o en mezcla, los soportes para los nuevos agentes protectores contra la luz. Composiciones de materia especialmente valiosas contienen como soporte los nuevos agentes protectores contra la luz, de polímeros termoplásticos

vinílicos y vinilidénicos, inclusive poliolefinas, éster y éter de celulosa, poliéster lineal formador de fibra, poliamidas y poliuretanos y resinas de poliéster.

- Además de estos soportes polímeros pueden entrar en consideración ceras sensibles a la luz, naturales así como sintéticas, grasas y aceites, así como también sistemas complejos, como material fotográfico, emulsiones; las materias grasas sensibles a la luz contienen emulsiones o dispersiones de los polímeros previamente citados como materiales de soporte para los nuevos agentes protectores contra la luz. Como ejemplo se cita una emulsión absorbidora de rayos ultravioleta de una solución de los compuestos de la fórmula I, en disolventes de alto punto de ebullición, como ftalato dioctílico, sebazato dioctílico o en la capa de gelatina de materiales fotográficos.
- 5.
- 10.
- 15.

- El peso molecular de los polímeros previamente citados juega un papel secundario, en tanto que para las propiedades mecánicas características de los polímeros hallados se encuentra dentro de los valores límite necesarios. Puede ascender según cada polímero de 1000 hasta varios millones. La incorporación de los nuevos absorbedores de rayos ultravioleta en estos polímeros se realiza por ejemplo, según el tipo de los polímeros, mediante elaboración de por lo menos uno de estos compuestos y eventualmente ulteriores adiciones, por ejemplo de plastificantes, antioxidantes, otros agentes protectores contra la luz, termestabilizadores, pigmentos en la masa fundida según los métodos usuales en la técnica, antes o durante la formación, o mediante dilución en los monómeros
- 20.
- 25.

correspondientes antes de la polimerización o mediante dilución del polímero y la adición en disolventes y evaporación ulterior de los últimos. Los nuevos derivados del ácido bis-metilenmalónico se pueden fijar igualmente en baños, por ejemplo en dispersiones acuosas, sobre estructuras de soporte delgadas, como sobre películas o hilos.

5. Debe evitarse la incorporación de los agentes protectores contra la luz según la invención, en la mezcla monómera de polímeros de condensación, que desdoblan agua durante la condensación a temperaturas por encima de 200°C. La incorporación de los agentes protectores contra la luz según la invención es ventajosa en soportes aproximadamente neutros.

10. Los materiales sensibles a la luz pueden protegerse asimismo del influjo nocivo de la luz de forma que se recubren con una capa protectora, que contiene por lo menos un compuesto de la fórmula I de acuerdo con la definición, por ejemplo con un barniz, o porque se protegen productos que contienen tales agentes protectores contra la luz, como películas, discos o placas. En estos dos casos la dosis del agente protector contra la luz adicionado es ventajosamente de 10 a 30% (calculado sobre el material de 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.

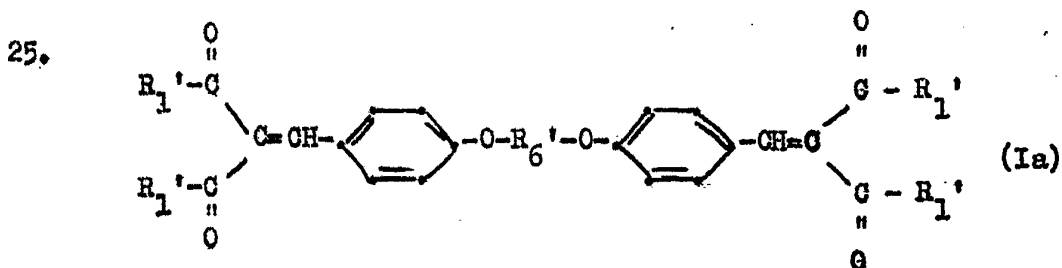
20. En los tipos de utilización deseados, especialmente cuando deben espolvorearse polímeros calientes en forma de recortes con materias protectoras, son en especial valiosos los absorbedores de ultravioleta que funden por encima de la

temperatura de reblandecimiento del polímero respectivo, y a menudo son bastante solubles en polímeros fundidos.

- Es evidente que los soportes ventajosos para los nuevos derivados de ácido bismetilenmalónico de la fórmula I son las resinas termoplásticas que se elaboran a temperaturas, para formar elementos con gran superficie. Estas son, en especial, las poliolefinas, es decir el polietileno y los polímeros isotácticos que se derivan de alfa-olefinas, en especial de alquenos con 3 a 6 átomos de carbono. Además, son de interés los soportes que se caracterizan por un color propio, esencialmente escaso, como por ejemplo los polímeros de los ésteres del ácido acrílico y metacrílico y el poliestireno.

- Un tercer tipo de soportes, en los que los derivados del ácido bismetilenmalónico según la invención conducen a resultados especialmente buenos, son los polímeros a los que se incorporan, como otros estabilizadores o como pigmentos, sales de metales pesados. Estos son principalmente los compuestos halogenvinílicos y halogenvinilidénicos polímeros, composiciones ablandadas o sobre todo en forma termoestable, como por ejemplo la resina de polivinilo.

En virtud de su fácil estabilidad y compatibilidad de sustrato se hallan los compuestos simétricos de la fórmula Ia,



en la que R_1' significa un grupo alcoxi con 1 a 21 átomos de carbono y R_6' significa un grupo alquilénico con 2 a 12 átomos de carbono,

5. en donde compuestos, en los que todas las R_1' y R_6' contienen juntas por lo menos 12, de preferencia 20 a 86, pero en forma especialmente favorable de 20 a 48 átomos de carbono, son apropiados en especial como agentes protectores contra la luz para poliolefinas, como por ejemplo polietileno, polipropileno isotáctico y poli-4-metilpenten-(1) isotáctico.
10. Entre los compuestos de la fórmula Ia se caracterizan por una tolerancia mejor los ésteres en iguales índices de carbono. Las amidas son ventajosas en los sectores de aplicación en los que entra en consideración especialmente la estabilidad de extracción.
15. A menudo son ventajosos en esta clase los compuestos de alto punto de fusión, ya que se dejan mezclar mejor, en especial con los alfa-olefinpolímeros pulverulentos, que los aditivos de bajo punto de fusión o muy flúidos, y así se garantiza una mejor homogeneidad del producto acabado.
20. Los compuestos de la fórmula Ia se caracterizan por una elevada absorción en la zona de onda corta, mientras que los compuestos similares de la fórmula I, en los cuales R_5 o bien R_5' es diferente de hidrógeno, absorben longitudes de onda más débiles, pero en cambio más largas. La buena solidez a la luz de los compuestos de la fórmula Ia es sorprendente, ya que los compuestos análogos de éster cianacético, en los cuales uno de los grupos $-COR_1'$ está substituido por el radical $-CN$, muestran una solidez a la luz muy mala.
- 25.

en la que R_1' y R_6' tienen la significación indicada en la fórmula Ia, R_5'' se halla para fenilo, metilfenilo, clorofenilo y alcoxifenilo y X_1'' se halla para el grupo $-\text{COOR}_1'$ o $-\text{CN}$.

5.

Los compuestos conteniendo grupos ciano de la fórmula (Ic) se caracterizan frente a aquellos con grupos $-\text{COOR}_1'$ por una extinción significadamente elevada.

- De los otros agentes protectores contra la luz simultáneamente con los de acuerdo con la invención, eventualmente junto con los estabilizadores a utilizar, son los más importantes los antioxidantes y sus sinérgicos. Poseen una buena actividad los derivados de anilina y naftilamina, como por ejemplo la ~~sonil~~ α -naftilamina, fenil- β -naftilamina,
10. N,N' -dibutil- p -fenilendiamina, N,N' -dioctil- p -fenilendiamina, N,N' -difenil- p -fenilendiamina, 2,2,4-tris(1,2-dihidroquinoleina), 3-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-benzo[h]quinoleina, fenotiacina, N -butil- p -aminofenol, etc. Todos los antioxidantes expuestos conteniendo grupos amino se destinan a la luz
15. y son por ello solamente útiles para composiciones teñidas de oscuro o negras. Sin embargo, son muy importantes los antioxidantes fenólicos que no son propensos o lo son muy poco a la decoloración. En substratos que solamente tienden poco a la autooxidación, por ejemplo, el cloruro de polivinilo, ya son suficientes a menudo los fenoles simples, como el 2,2-bis-(4-hidroxi-
20. fenil)-propano. En los substratos que se cometen fuertemente a la autooxidación, como por ejemplo α -polidelfinas, que abarcan además del polietileno, en especial los tipos isotácticos, que se derivan de alquenos con más de 2 átomos de car-
- 25.

- bono, así como en los homopolímeros y copolímeros de butadieno y/o isopreno, deben colocarse como antioxidantes fenoles impedidos estéricamente. Como ejemplos de representantes más sencillos de esta clase se citan: 2,4-dimetil-6-tercibutil-fenol, 2,6-di-tercibutil-4-metil-fenol, 2-tercibutil-5-emetil-fenol y 2,6-di-tercibutil-4-metoxi-fenol. Difícilmente volátiles y por ello ventajosos son los fenoles mononucleares, substituidos en las cadenas laterales, como el éster de alcohol del 2,6-di-tercibutil-4-(2-carboxietil)-fenol, el
10. ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfónico, el 2,6-di-tercibutil-4-dimetilaminometil-fenol o los fenoles con substituyentes hidrocarburo complejos, como productos de reacción de fenol, p-cresol, m-cresol con terpenos; difícilmente volátiles y por ello apropiados son asimismo los antioxidantes
15. fenólicos polinucleares, como por ejemplo el bisulfuro 4,4'-dihidroxi-2,2'-dimetil-5,5'-di-tercibutildifenílico, el 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-tercibutil-5,5'-dimetil-difenilmetano, el 4-metil-2,6-bis-(2-hidroxi-3-tercibutil-5-metilbencil)-fenol, el 4-etil-2,6-bis-(2-hidroxi-3-tercibutil-5-metilbencil)-fenol, el 4-tercibutil-bis-(2-hidroxi-3-tercibutil-5-
20. -metilbencil)-fenol, el 4-octil-2,6-bis-(2-hidroxi-3-tercibutil-5-metilbencil)-fenol, 1,1-bis-(4-hidroxi-2-metil-5-t-butilfenil)-propano, 1,1,3-tris-(4-hidroxi-2-metil-5-t-butilfenil)-butano, 1,3,5-tris-(4-hidroxi-3,5-t-butilfenil)-
25. -2,4,6-trimetilbenceno, 2,4,6-tris-(4-hidroxi-3,5-butilfenil)-fenol, el triéster del trimetilolpropano y el tetraéster de la pentaeritrita con el ácido 3-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-propánico o el diéster del etilenglicol con ácido

- 4-hidroxi-3,5-di-tercibutilbenzoico, además la 2,4-diocetilmercapto-6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenilamino)-1,3,5-triacina, 2-octilmercapto-4,6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-1,3,5-triacina, o la 2-(2-octilmercapto-etilmercapto)-4,6-
5. -(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfen_oxi)-1,3,5-triacina. Para aumentar la acción de estos antioxidantes apropiados, especialmente cuando se aplican en concentración baja, pueden mezclarse a las composiciones adicionalmente todavía sinérgicos. Como especialmente apropiados se han mostrado los ésteres del ácido tioldipropiónico, en especial los de los alcoholes grasos superiores, como el alcohol laurílico o el alcohol octadecílico. Los antioxidantes citados se adicionan a las composiciones de materia sintética conteniendo agentes protectores contra la luz en dosis de 0,001 a 1 parte en peso y los sinérgicos en dosis de 0,01 a 2 partes en peso por 100 partes en peso de materia sintética.
- 10.
- 15.

- Para estabilizar el color de las materias sintéticas en el desarrollo de calor es a menudo ventajoso adicionar a los agentes protectores contra la luz todavía fosfitos, como por ejemplo el fosfito difenílico, en dosis de 0,01 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de materia sintética. Esta adición de fosfito puede, naturalmente, completarse además mediante mezcla de antioxidante y/o sinérgicos, en caso de que el sustrato se someta además de a su sensibilización al calor y a la luz, asimismo a la autooxidación.
- 20.
- 25.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención. En ellos las temperaturas están indicadas en grados celsius.

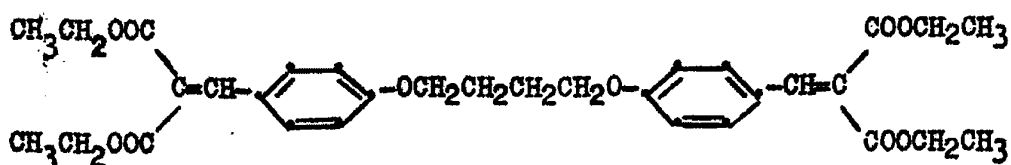
EJEMPLO 1

Una solución de 15 g de acetilcelulosa con promedio de grupos 2,5-acetoxi por cada unidad de glucosa y de 0,3 g de un aditivo indicado en la siguiente Tabla I, 2,0 g de ftalato dibutílico y 82,7 g de acetona, se extiende sobre una placa de vidrio para formar una película. La lámina de acetato de celulosa ^{obtenida} tras la evaporación de la acetona, se seca primero a temperatura ambiente y luego a 60° en la estufa. Pruebas de estas láminas de 0,04 mm de espesor se exponen en el fadeómetro y de vez en cuando se ensayan sobre su contenido en agente protector contra la luz y sobre su condición quebradiza. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla I

Tabla I

15.	Aditivo	Compues to N°	Dura- ción de la expo- si- ción (ho- ras)	% de a- ditivo de la todavía exis- tente	Comporta- miento de las lám- nas en el plegado
20.	a 1,4-bis[4-(2,2-dicarboetoxi-etnil)-fenoxi]-butano	1	24 100 500	100 99 90	plegable plegable plegable
	b 1,4-bis-[4-(2-ciano,2-carboetoxi-etnil)-fenoxi]/butano (Substancia de composición	A	24 100 500	20 6 0	plegable plegable quebradiza
25.	c ninguno	-	24 100 500	- - -	plegable plegable quebradiza

Como resulta de la tabla I, el aditivo N° 1 de la fórmula



es apropiado como absorbedor de rayos ultravioleta, resistente a la acción de la luz, mientras que la sustancia A de comparación muy semejante, es muy sensible fotolíticamente, y conforme a esto es inapropiada como agente protector contra la luz.

10.

Procedimiento de preparación A

Para la preparación del agente protector contra la luz N° 1 se calienta hasta ebullición, durante 14 horas, en el condensador de agua, 0,1 mol (29,8 g) de 1,4-bis-(p-formil-fenoxi)-butano (punto de fusión, 103°; J. Org. Chem. 26, 475 -1961-), 0,2 moles (32,0g) de éster dietílico del ácido malónico, 0,5 g de ácido benzoico, 2 g de piperidina y 100 cc de benceno. Se ello se separan aproximadamente 3 cc de agua. La solución enfriada se filtra y el filtrado se concentra. El residuo, meloso, cristaliza al frotar, El producto bruto así obtenido recristaliza en metanol y a continuación en ligroina. Funde a 102-103° y muestra un máximo de absorción de rayos ultravioleta de aproximadamente

15.

20.

317 nm.

La sustancia de comparación A se obtiene análogamente mediante reacción del compuesto bis-formílico citado con éster etílico del ácido cianacético. Funde a 200°.

5. En la Tabla Ia se relacionan otros resultados con substancias de acuerdo con la invención. Todos los agentes protectores contra la luz que se citan, determinan la protección del acetilcelulosa, de modo que las láminas correspondientes permanecen plegables incluso todavía durante un tiempo de exposición de 500 horas.
- 10.

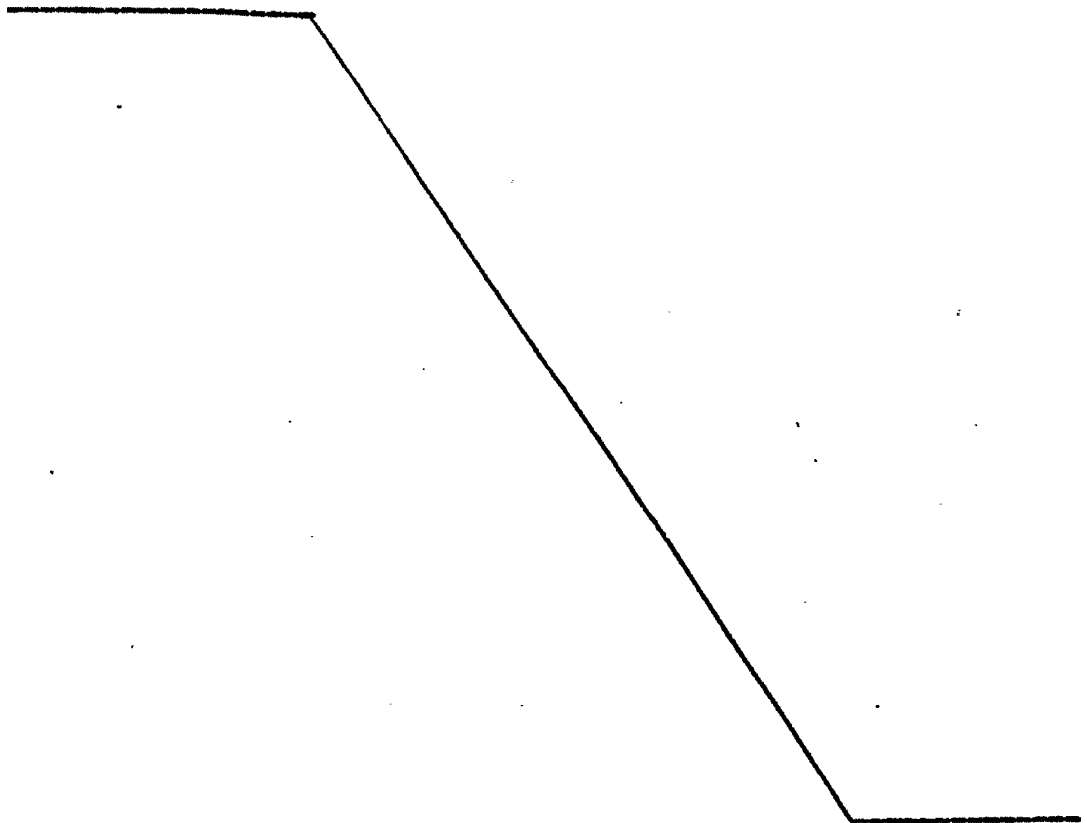


Tabla I a

	Aditivo	Compues to N°	Punto de fusión	% de adi tivo to existen te tras 500 ho ras de exposi ción	Pro de di mien to.
	a 1,8-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi- etenil)-fenoxi]-octano	2	103°	85	A
	b 1,2-bis-[4-(2,2-dicarbobutoxi- etenil)-fenoxi]-etano	3	64°	78	A
10.	c 1,2-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)- fenoxi]-etano	4	65°	70	A
	d 1,2-bis-[4-(2,2-dicarbododecil- oxietenil)-fenoxi]-etano	5	79-80°	70	A
	e 1,2-bis-[4-(2,2-dicarbometoxi- etenil)-fenoxi]-etano	6	154°	85	A
15.	f 1,8-bis-[4-(2,2-dicarbooctade- ciloxietenil)-fenoxi]-octano	7	78°	70	A
	g 1,4-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-ete- nil)-2-metoxifenoxi]-butano	8	111-112°	40	B
20.	h 1,4-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)- -3-clorofenoxi]-butano	9	105°	23	B
	i 1,4-bis-[4-(2,2-dicarbooctadecil- oxietenil)-3-metilfenoxi]-butano	10	69°	46	B
25.	k p-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)- fenoxi]-metil]-benceno	11	151-152°	80	B

	Aditivo	Compues to N°	Punto de fusión	% de adi tivo to avía existen- te tras 500 ho- ras de exposi- ción	Pro- cedi- mien- to
5.					
	l 1,4-bis-[4-(1-fenil-2,2-dicar boetoxi-etenil)-fenoxi]-butano	12	141º	90	C
10.	m 1,4-bis-[4-(1-fenil-2,2-dicar boetoxi)-fenoxi]-butano	13	70º	98	D
	n 1,8-bis-[4-(1-fenil-2,2-dicar boetoxi-etenil)-fenoxi]-octano	14	125º	88	C
	o bis-[4-(2,2-dicarbometoxi-ete nil)-anilida] del ácido sebácico	15	185º	60	E
15.	p 1,4-bis-[4-(1-metil-2-ciano-2- carbometoxi-etenil)-fenoxi]- butano	16	139º	78	F
	q 1,4-bis-[4-(1-fenil-2-ciano- 2-carboetoxi-etenil)-fenoxi]- butano	17	163º	90	G
20.	r p-bis-[[4-(1-metil-2-ciano-2- carbometoxi-etenil)-fenoxi]- -metil]-benceno	18	157º	84	F
	s óxido p,p'-bis-(1-metil-2-ciano- -2-carbometoxi-etenil)-difenílico	19	142º	89	F
25.	t óxido p,p'-bis-(1-metil-2-ciano- -2-carbododeciloxi-etenil)-dife nílico	20	58-60º	90	F
	u óxido p,p'-bis-(1-fenil-2-ciano- -2-carboetoxi-etenil)-difenílico	21	140º	87	G

Los compuestos 2 - 7 se preparan según el procedimiento A previamente indicado.

Procedimiento de preparación B

5. Los compuestos 8 - 11 se obtienen según el procedimiento B. Como ejemplo se indica la síntesis del compuesto 9:
- a) Preparación del 4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)-3-clorofenol.
10. 0,1 mol (15,7 g) de 4-hidroxi-3-clorobenzaldehído, 0,1 mol (16,0 g) de éster dietílico del ácido malónico, 3 cc de piperidina, 0,8 g de ácido benzoico y 200 cc de benceno se calientan, durante 10 horas hasta ebullición, en el condensador de agua. La solución bencénica se concentra hasta sequedad. Se funde el residuo, recristaliza en tolueno a
15. 114°.
- b) Preparación del 1,4-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)-3-clorofenoxi]-butano.
20. 0,05 moles (14,7 g) del compuesto preparado bajo a) se disuelven en caliente en 100 cc de metilformamida y a esta solución se adicionan 0,05 moles (2,7 g) de metilato sódico seco y una punta de espátula de yoduro sódico. Esta solución se calienta a 50-60° y se trata en el espacio de 5 minutos con 0,025 moles (5,4 g) de 1,4-dibromo-butano. A continuación
25. la mezcla reaccional se calienta a reflujo durante 45 minutos. Tras el enfriado, se vierte la mezcla en 300 cc de agua, el precipitado originado se succiona, se lava con agua y recris-

taliza en etanol y a continuación en ligroína. El compuesto 9 así obtenido funde a 105°.

5. En la preparación del compuesto 11 se utilizó, en lugar de dimetilformamida, la N-metilpirrolidina como disolvente.

Procedimiento de preparación C

10. Los compuestos 12 y 14 se preparan según el procedimiento C, que se especifica a continuación para el compuesto 12:

a) Preparación de 1,4-bis-[4-(fenildiclorometil)-fenoxi]-butano.

15. 0,08 moles (36,0 g) de 1,4-bis-(4-benzoilfenoxi)-butano se calientan, durante 30 minutos a 150°, con 0,16 moles (33,3 g) de pentacloruro de fósforo. Luego el oxiclорuro de fósforo formado se destila en vacío de la mezcla reaccional y el residuo se fija con 200 cc de tetracloruro de carbono caliente, con lo que, en frío, se separa por cristalización 20. 1,4-bis-[4-(fenildiclorometil)-fenoxi]-butano, que funde a 114-118° bajo descomposición.

b) Preparación de 1,4-bis-[4-(1-fenil-2,2-dicarbetoxi-etenil)-fenoxi]-butano.

25. 2,5 g de virutas de magnesio pulverizadas y desengrasadas con tetracloruro de carbono se depositan, en capas, con la mitad de una mezcla de 0,1 mol (16,0 g) de éster dietílico de ácido malónico y 17,5 cc de etanol absoluto. La reacción

- se realiza mediante adición de 0,5 cc de tetracloruro de carbono, con lo que la mezcla reaccional inicia la ebullición. La adición de la segunda mitad de la mezcla de éster malónico y etanol se conduce de forma que la reacción se mantenga bajo
5. ligero reflujo. Tras la adición total, se calienta la mezcla reaccional durante 3 horas hasta ebullición, después de lo cual el alcohol excedente se evapora en vacío y el residuo se trata, a 50°, con una solución de 0,05 moles (28,0 g) del compuesto preparado bajo a) en 100 cc de xileno seco. Después de la
10. disminución de la reacción exotérmica, se calienta la mezcla todavía durante 2 horas a 120°, luego se enfría y se trata con 200 cc de ácido sulfúrico al 10%. La fase de xileno se separa de la fase acuosa, se lava hasta neutralidad con agua, se seca sobre sulfato sódico y se concentra. Como residuo queda el 1,4-
15. -bis-[4-(1-fenil-2,2-dicarbostoxi-etil)-fenoil]-butano. Funde, recristalizado en etanol y tolueno, a 141°.

Procedimiento de preparación D

- El compuesto 13 se obtiene mediante transesterificación del compuesto 12 con n-octanol (Procedimiento D).
- 20.

- 0,01 mol (7,35 g) del compuesto 12 se calienta en vacío durante 2 horas a 120° con 0,05 moles (6,5 g) de n-octanol y 0,1 g de metilato sódico. La mezcla reaccional caliente se fija con 100 cc de ligroina, se filtra y el filtrado se concentra hasta sequedad. Como residuo se obtiene el
25. compuesto 13, que, recristalizado dos veces en hexano, funde a 70°.

Procedimiento de preparación E

El compuesto 15 se obtiene según el siguiente procedimiento E.

5. a) Preparación de bis-(4-formil-anilida) del ácido sebácico.

0,2 moles (24,2 g) de p-aminobenzaldehído (obtenido a partir de p-nitrotolueno según Org. Synth. 31, 6 -1951-) se disuelven en 100 cc de piridina. A esta solución se adiciona, a gotas, bajo agitación, 0,1 mol (23,9 g) de dicloruro del ácido sebácico, se agita la mezcla reaccional durante una hora a temperatura ambiente, se calienta a 80° durante 5 minutos, se enfría y se trata con 200 cc de agua. El precipitado formado se filtra, se lava con agua y recristaliza en etanol y en ácido acético glacial. La bis-(4-formil-

10. -anilida) del ácido sebácico así obtenida funde a 138-140°.

15.

- b) Preparación de bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)-anilida] del ácido sebácico.

0,025 moles (10,2 g) de bis-(4-formil-anilida) del ácido sebácico se calientan hasta ebullición en el condensador de agua, durante 12 horas, con 0,05 moles (5,6 g) de éster dimetílico del ácido malónico, 1 g de piperidina y 0,2 g de ácido benzoico en 100 cc de benceno. La solución reaccional se enfría, con lo que la bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-

20. -etenil)-anilida] del ácido sebácico cristaliza en agujas amarillo claras. Estas funden, tras recristalizar en metiletilcetona, a 185°.

25.

Procedimiento de preparación F

Los compuestos 16, 18, 19 y 20 se obtienen mediante reacción de las correspondientes bases de Schiff con los ésteres de ácido cianacético correspondientes, cuyo procedimiento F se indica a continuación para el compuesto 19.

5.

Preparación de óxido p,p'-bis-(1-metil-2-ciano-2-carbometoxi-
-etenil)-difenílico.

10.

0,1 mol (25,4 g) de óxido p,p'-diacetildifenílico (punto de fusión 102°; J. prakt. Chem. [2] 117, 350 -1927-), 0,22 moles (21,8 g) de ciclohexilamina y 2 cc de ácido acético glacial se calientan a reflujo durante 18 horas, en el condensador de agua, en 200 cc de benceno. La solución de la base de Schiff originada se enfría y, en el término de

15.

una hora, se trata con una mezcla 0,22 moles (21,8 g) de éster metílico del ácido cianacético y 13,5 cc de ácido acético glacial. A continuación la mezcla reaccional se calienta durante 2 horas a 60°, luego se enfría y el precipitado voluminoso formado se filtra a la trompa. El acetato ciclohexilamónico se extrae del género del nuche por lavado con agua caliente y el residuo insoluble recristaliza en ácido acético glacial y en tolueno. El compuesto 19 así obtenido funde a 142°.

20.

25.

La preparación del compuesto 16 se efectúa análogamente a partir de 1,4-bis-(4-acetil-fenoxi)-butano.

Procedimiento de preparación G

Los compuestos 17 y 21 se obtienen sobre las cetiminas correspondientes según el procedimiento G, que se explica para el compuesto 21.

5. a) Preparación de óxido p,p'-bis-(feniliminometil)-difenílico.

Una solución de 0,1 mol (48,8 g) de óxido p,p'-bis-(fenildiclorometil)-difenílico (preparado según el método C.a) en 200 cc de cloroformo seco, se adiciona a gotas, a -50°, a 500 cc de amoníaco líquido. Se calienta luego la mezcla reaccional paulatinamente a temperatura ambiente y se agita mientras tanto hasta que se evapora todo el amoníaco. Luego el cloruro amónico formado se filtra y el filtrado se concentra, con lo que se obtiene como residuo el óxido p,p'-bis-(feniliminometil)-difenílico, que, recristalizado en benceno, funde a 138°.

15. b) Preparación de óxido p,p'-bis-(1-fenil-2-ciano-2-carboetoxi-etenil)-difenílico.

0,01 mol (3,8 g) del compuesto obtenido bajo a), y 0,02 moles (2,3 g) de éster etílico del ácido cianacético se hierven a reflujo durante 12 horas en 100 cc de etanol absoluto. Al enfriar la solución reaccional precipita una masa melosa, que cristaliza mediante machacado con ácido acético glacial. El óxido p,p'-bis-(1-fenil-2-ciano-2-carboetoxi-etenil)-difenílico así obtenido funde, tras recristalizar una vez en tolueno, a 140°.

E J E M P L O 2

5. Resina de poliéster líquida difícilmente combustible se polimeriza, mediante adición de 0,5 % en peso de un aditivo de la Tabla II, con 1,2 en peso de peróxido de benzoilo a 80°, para formar placas de 2,5 mm de espesor. Las placas se endurecen posteriormente a 120°.

10. Las placas así preparadas y expuestas muestran un tostado esencialmente más escaso que las placas igualmente expuestas, pero preparadas sin el aditivo previamente citado.

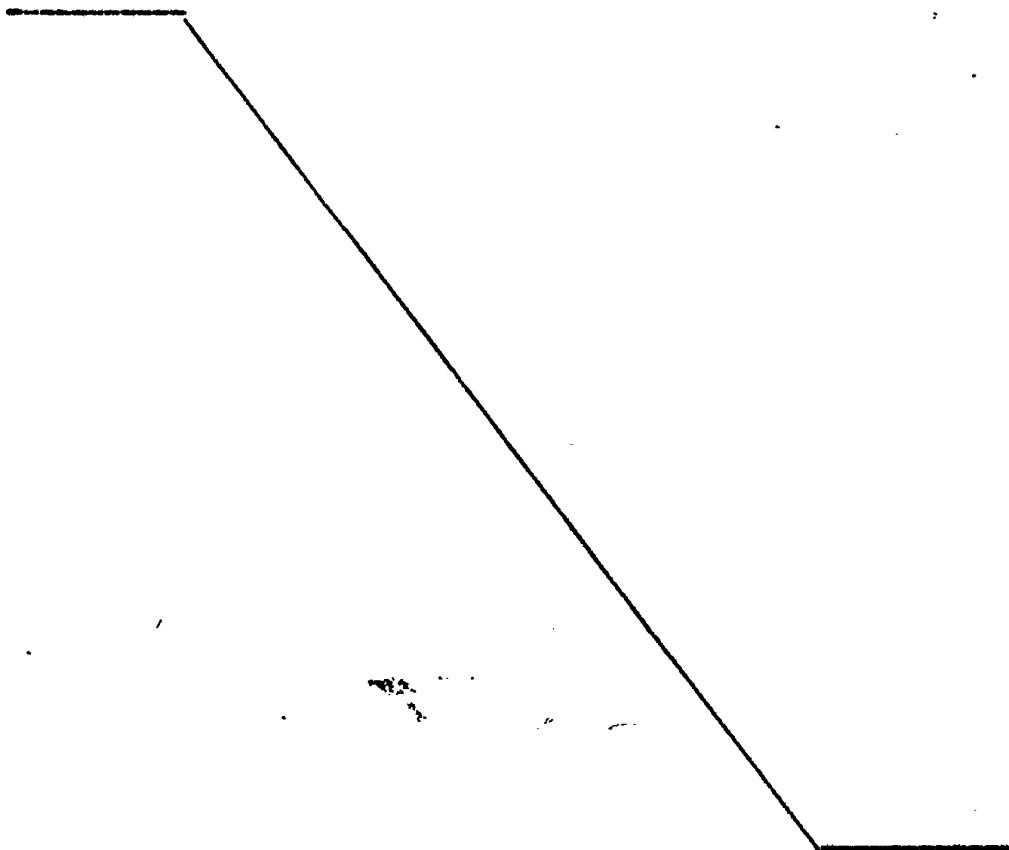
La resina de poliéster utilizada se preparó de la manera siguiente:

15. En una mezcla de 170 g de etilenglicol y 292 g de di-etilenglicol se introduce, a 80° en forma de porciones, una mezcla de 343 g de anhídrido del ácido maléico y 428 g de anhídrido del ácido tetracloroftálico. La temperatura se eleva a 150° en el término de una hora, tras desplazamiento del aire en el recipiente reaccional mediante nitrógeno; luego se eleva a 210° en el término de 9 horas y después se mantiene todavía durante una hora a esta temperatura. Se enfría luego
20. la masa a 180°, se aplica vacío y se reduce la presión poco a poco a 100 Torr. Estas condiciones se mantienen hasta que el índice de sal de la mezcla reaccional disminuye por debajo de 50.

25. 100 g del poliéster así obtenido se mezclan con 50 g de estireno, y la mezcla se polimeriza bajo las condiciones previamente descritas.

Se obtienen resultados similares cuando, en lugar del ácido tetracloroftálico, se utiliza la dosis equivalente de anhídrido del ácido ftálico. La resina de poliéster resultante no es luego difícilmente combustible.

5. Cuando en la precedente descripción se substituye el estireno mediante metacrilato metílico, se obtienen placas que tienden de por sí menos al tostado y se dejan estabilizar además muy fácilmente.



T A B L A II

	Aditivo	Com- pues- to N°	Proce- dimien- to
5.	a 1,4-bis-[4-(2,2-dicarbooctadeciloxi-etenil)- -fenoxi]-butano	22	B
	b 1,4-bis-[4-(2,2-dicarbottetradeciloxi-etenil)- -fenoxi]-butano	23	B
	c 1,4-bis-[4-(2,2-bis-morfolinocarbonil-ete nil)-fenoxi]-butano	24	A
10.	d 1,4-bis-[4-[2,2-dicarbo-(2-metoxietoxi)- -etenil]-fenoxi]-butano	25	B
	e 1,4-bis-[4-[2,2-dicarbo-(2-hidroxietoxi)- -etenil]-fenoxi]-butano	26	B
15.	f 1,4-bis-[4-(2,2-dicarbometoxi-etenil)-fenoxi]- -butano	27	B
	g 1,8-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)-fenoxi]- -octano	2	B
	h 1,8-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)-3-cloro fenoxi]-octano	28	B
20.	i 1,8-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)-3-metil- -fenoxi]-octano	29	B
	k 1,8-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)-3-metoxi- -fenoxi]-octano	30	B
25.			

El compuesto N^o 22 se prepara según el procedimiento B de la manera siguiente:

a) Preparación del éster dioctadecílico del ácido malónico.

5. 0,54 moles (56,9 g) de ácido malónico, 1,1 moles (297 g) de alcohol estearílico y 500 cc de benceno se calientan hasta ebullición, durante 20 horas, en el condensador de agua, y luego se adicionan en total 15 g, en porciones, de ácido p-toluensulfónico en el término de 2 horas. Con ello se separan 20 cc de agua. La solución bencénica obtenida se enfría con hielo y el éster precipitado se filtra a la trompa: Mediante recristalización en acetona se obtiene el 75% del valor teórico en éster dioctadecílico de ácido malónico puro (punto de fusión 60°).

15. b) Preparación del p-(2,2-dicarbooctadeciloxi-etenil)-fenol.

20. 0,2 moles (24,5 g) de p-hidroxibenzaldehído, 0,2 moles (121,5 g) de éster dioctadecílico del ácido malónico, 5 cc de piperidina, 1 g de ácido benzoico y 300 cc de benceno, se calientan hasta ebullición, durante 12 horas, en el condensador de agua. Con ello se separan 8,5 cc de agua. La solución bencénica obtenida se concentra en vacío. El residuo recristaliza en acetona y luego funde a 69°.

25. c) Preparación del 1,4-bis-[4-(2,2-dicarbooctadeciloxi-etenil)-fenoxi]-butano.

A 100 cc de dimetilformamida fría se adicionan,

- uno tras otro, 0,06 moles (42,7 g) del fenol anterior, 0,06 moles (3,24 g) de metilato sódico seco y una punta de espátula de yoduro sódico. La mezcla se calienta a 50-60° y se trata, en el término de 5 minutos, con 0,03 moles (6,5 g) de dibromobutano. Tras finalizar la adición, la mezcla reaccional se calienta a reflujo durante 45 minutos, luego se enfría con hielo y se trata, en forma de gotas y bajo agitación, con acetona hasta que cristaliza el precipitado amorfo inicial. El 1,4-bis-[4-(2,2-dicarbocetadeciloxi-etenil)-fenoxi]-butano bruto se filtra a la trompa y recristaliza en metiletilcetona. Así se obtienen 19 g de un producto puro, que funde, en forma borrosa, a 82°.
- 5.
- 10.

- Los compuestos Nº 23 - 27 se obtienen de manera análoga según el método B, cuando se parte de los derivados de ácido maléico correspondientes. En la preparación del éster d-(beta-hidroxi-etílico) del ácido malónico, se recomienda utilizar un gran exceso en etilenglicol.
- 15.

El compuesto Nº 2 según el procedimiento B de la manera siguiente:

- 20.
- a) 0,5 moles (61 g) de p-hidroxibenzaldehído, 0,5 moles (80 g) de éster dietílico del ácido malónico, 4 cc de piperidina y 1 g de ácido benzoico se calientan hasta ebullición, durante 14 horas, en el condensador de agua, en 500 cc de benceno. Con ello se separan 8,6 cc de agua. La solución bencénica obtenida se concentra tras la filtración. El residuo es sólido mediante machacado con un poco de etanol. El
- 25.

éster dietílico de ácido p-hidroxibencilidenmalónico, recristalizado en etanol, funde a 93° y se obtiene con un rendimiento de aproximadamente el 56%.

5. b) A una solución de etilato elaborada a partir de 2,3 g de metal sódico y 200 cc de etanol, se adicionan, uno tras otro y en frío, 0,1 mol (26,4 g) de éster dietílico de ácido p-hidroxibencilidenmalónico, 0,1 mol (27,2 g) de 1,8-dibromooctano y una punta de espátula de yoduro potásico. La solución rojo-anaranjada obtenida se hierve a reflujo durante 14 horas, con lo que su tono de color cambia lentamente a naranja-amari-
10. llento. Mediante eliminación del etanol y machacado del residuo se obtiene una masa cristalina, de la que, por lavado con agua y recristalización en etanol, se obtiene el 1,8-bis-
15. -[4-(2,2-dicarbetoxi-eténil)-fenoxi]-octano, que funde a 102-103°. Muestra una fuerte depresión del punto de fusión con el compuesto N° 1 del Ejemplo 1, que funde casualmente a la misma temperatura elevada.

- Los compuestos N° 28 - 30 se preparan según el procedimiento B como el compuesto N° 2. En lugar del p-hidroxi-
20. -benzaldehído, se utiliza una dosis equivalente de 4-hidroxi-
-3-clorobenzaldehído, 4-hidroxi-3-metil-benzaldehído o bien 4-hidroxi-3-metoxi-benzaldehído. El compuesto N° 24 se prepara según el procedimiento A. Cristaliza con 1.1/2 de agua de
25. cristalización e inicia el fundido a unos 85°.

EJEMPLO 3

5. 100 partes de éster metílico del ácido metacrílico, 0,5 partes de un aditivo de la Tabla III y 0,2 partes de peróxido laurílico, se mezclan y se polimeriza a una temperatura de 50-70°, en forma de placas de 2 mm de espesor.

Según se evidencia en la Tabla siguiente, tales placas pueden utilizarse como filtro incoloro de los rayos ultravioleta.

10.

T A B L A III

	Aditivo	Com- pues- to Nº	% de transmi- sión de luz de la longitud de onda		Proce- dimien- to
			340 nm	430 nm	
15.	a p-bis-[[4-(2,2-dicarboetoxi- -etenil)-fenoxi]-metil]-benceno	11	<1	92	B
20.	b 1,4-bis-[[4-(2,2-dicarboetoxi- -etenil)-fenoxi]-metil]-ciclo hexano (mezcla de cis y trans)	31	<1	92	B
	c 1,4-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi- -etenil)-fenoxi]-butano	1	<1	92	A
25.	d 1,12-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi- -etenil)-fenoxi]-dodecano	32	<1	92	B
	e 1,8-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi- -etenil)-fenoxi]-3,6-ditiaoctano	33	<1	92	B
	f ninguno	-	86	92	-

El compuesto N^o 11 se prepara según el procedimiento B de la manera siguiente:

5. Una solución de 0,02 mol (5,28 g) de éster dietílico del ácido p-hidroxibencilidenmalónico (preparado según el Ejemplo 2.a), 0,02 moles (1,8 g) de metilato sódico y 0,01 mol (2,6 g) de dibromuro de p-xilideno en 70 cc de N-metilpirrolidona, se calienta a 130^o durante 1 hora, con lo que el color rojo inicial cambia a amarillo-claro. Tras
10. enfriado de la mezcla reaccional con hielo, bajo buena agitación, se filtran a la trompa los cristales amarillos claros precipitados del p-bis-[[4-(2,2-dicarbetoxi-etanil)-fenoxi]-metil]-benceno bruto, se lava con agua y recristaliza en etanol y a continuación con tolueno. Los cristales incoloros así obtenidos funden a 151-152^o.
15. Los compuestos N^o 31 - 33 se obtienen de manera análoga, cuando en lugar del bromuro de p-xilideno se utiliza una dosis equivalente de la mezcla de los cis-trans-isómeros del 1,4-dibromometil-ciclohexano (obtenido a partir del alcohol correspondiente con HBr), del 1,2-dibromododecano o
20. bien del 3,6-ditiaoctano-1,8-bis-p-toluensulfonato.

E J E M P L O 4

25. Sobre un juego de dos cilindros se elabora una mezcla de 600 g de cloruro de polivinilo en emulsión pulverizado (valor K 72, densidad aparente 0,43), 330 g de ftalato dioctílico y 10 g de un aditivo de la Tabla IV, a 150^o, para

formar láminas.

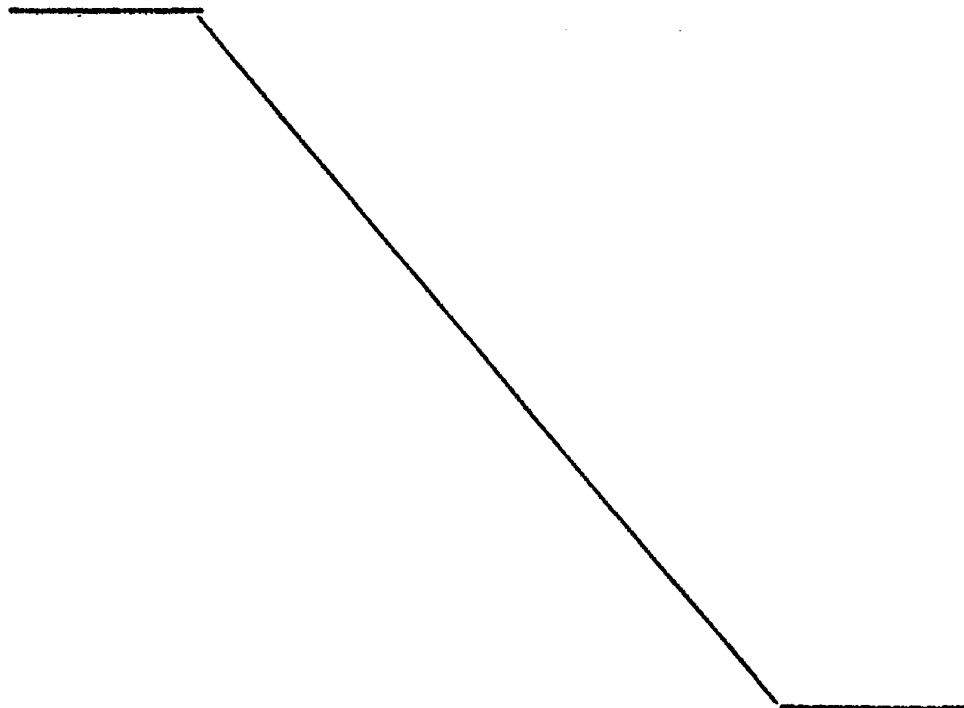
En la exposición de las láminas así preparadas aparecen manchas pardas primero, tras una duración de 1,5 a 2 veces mayor que en láminas similares preparadas sin adición de sustancias de la Tabla IV.

5.

Resultados similares se obtienen cuando el cloruro de polivinilo se utiliza con un valor K de 74 y una densidad aparente de 0,46.

La adición de 10 g de laurato de bario y cadmio a la mezcla citada en el primer párrafo de este Ejemplo, da láminas que son estabilizadas no solo frente a la acción del calor sino también de la luz.

10.



T A B L A IV

	Aditivo	Compues to Nº	Proce- dimien- to
5.	a 1,4-bis-[4-(2,2-bis-etilaminocarbonil-etenil)- -fenoxi]-butano	34	A
	b óxido p,p'-bis-(2,2-dicarboetoxietenil)-dife nilico	35	A
	c 1,2-bis-[4-(2,2-dicarbobenciloxi-etenil)- -fenoxi]-etano	36	A
10.	d 1,2-bis-[4-[2,2-dicarbo-(2-benciloxietoxi)- -etenil]-fenoxi]-etano	37	A
	e 1,4-bis-[4-(2,2-dicarbometoxi-etenil)-fenoxi]- -butano	38	A
15.	f 1,2-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)-fenoxi]- -etano	39	A
	g óxido p,p'-bis-(1-metil-2-ciano-2-carbometoxi- -etenil)-difenilico	19	F
	h óxido p,p'-bis-(1-metil-2-ciano-2-carboocta decil-oxietenil)-difenilico	40	F
20.	i óxido p,p'-bis-(1-n-nonil-2-ciano-2-carboetoxi- -etenil)-difenilico	41	F
	j 1,4-bis-[4-(1-metil-2-ciano-2-carbometoxi- -etenil)-fenoxi]-butano	16	F

5. Para la preparación del agente protector contra la luz N° 34 según el procedimiento A, se calienta hasta ebullición, en el término de 14 horas, en el condensador de agua, 0,1 mol (29,8 g) de 1,4-bis-p-formilfenoxi-butano, 0,2 moles (31,6 g) de bis-etilamida del ácido malónico, 0,5 g de ácido benzoico, 2 g de piperidina y 200 cc de benceno. (La bis-etilamida del ácido malónico se obtiene mediante reacción de éster etílico del ácido malónico con etilamina; funde a 148°). De la solución enfriada se filtra a la trompa el 1,4-bis-
10. -[4-(2,2-bis-etilaminocarbonil-etnil)-fenoxi]-butano y recristaliza en clorobenceno. Funde a 214°.

- Los compuestos N° 35 - 39 se obtienen de forma correspondiente haciendo reaccionar, en lugar del 1,4-bis-p-formilfenoxibutano utilizado, dosis equimolares de éster
15. p,p'-bis-formil-difenílico (punto de fusión: 55°, CA 59 11465e) o bien 1,2-bis-p-formil-fenoxi-etano (punto de fusión: 123°; J. org. Chem. 26, 475 -1961-) con la dosis correspondiente de éster de ácido malónico en forma análoga.

- Los compuestos 40 y 41 se obtienen según el procedimiento F.
- 20.

EJEMPLO 5

25. Polietileno de peso molecular medio 28'000 y una densidad de 0,917 se mezcla, a 180°, en el plastógrafo de Brabender, con 1% de su peso total con un aditivo de la Tabla V y 0,5% de 4-(2-carbooctadeciloxietil)-2,6-di-tercibutilfenol.

La masa así obtenida se prensa, en una prensa de plato, a 165° para formar placas de 1 mm de espesor.

Estas placas muestran una tendencia esencialmente más escasa al quebrado que aquellas sin adición del aditivo citado.

5.

Se obtienen resultados similares cuando, en lugar del polietileno, se utiliza polipropileno; luego debe mezclarse a 220° y prensarse a 180°. Si se utiliza, en lugar de 4-(2-carbooctadeciloxietil)-2,6-di-tercibutilfenol, 0,5% de fosfonato 4-hidroxi-3,5-di-tercibutilbencil-di-tercioctadecílico, se obtienen, por lo demás en la misma forma de trabajo a la ya indicada, resultados similares.

10.

T A B L A V

15.

	Aditivo	Compues- to N°	Proce- dimien- to
20.	a 1,4-bis-[4-(2,2-dicarbottetradeciloxi- -etenil)-fenoxi]-butano	23	B
	b 1,4-bis-[4-(2,2-dicarbooctadeciloxi- -etenil)-fenoxi]-butano	22	B
25.	c 1,6-bis-[4-(2,2-dicarbooctadeciloxi- -etenil)-fenoxi]-hexano	42	B

El compuesto N° 23 se prepara según el procedimiento B de acuerdo con la manera siguiente:

5. A 0,1 mol (60 g) de p-(2,2-dicarbottetradeciloxi-
-etenil)-fenol (preparado análogamente al Ejemplo 2 b; punto
de fusión 49 - 50°) en 200 cc de sulfóxido dimetílico, se
adicionan 0,1 mol (5,4 g) de metilato sódico y una punta de
espátula de yoduro potásico, y a la solución obtenida se
adicionan a gotas, a 50° y en el término de 1 hora, 0,05 moles
10. (10,8 g) de dibromobutano. Tras 8 horas de agitación a 40-50°,
se concentra el sulfóxido dimetílico en vacío. El residuo se
fija en acetona, la solución del bromuro sódico precipitado
se filtra en caliente, el filtrado se enfría y el 1,4-bis-
-[4-(2,2-dicarbottetradeciloxi-etenil)-fenoxi]-butano precipita-
do recristaliza en hexano. Funde a 80°.

15. El compuesto N° 42 se obtiene cuando, en lugar de
p-(2,2-dicarbottetradeciloxi-etenil)-fenol, se condensa 0,1 mol
(72 g) del p-(2,2-dicarbottetradeciloxi-etenil)-fenol descrito
en 2 b, con 0,05 moles (12,2 g) de 1,6-dibromohexano, de mane-
ra análoga.

20.

EJEMPLO 6

25. Propileno de peso molecular medio 60'000 y una den-
sidad de 0,96, se mezcla, a 220°, en el plastógrafo de
Brabender, con 1% de su peso total con un aditivo de la Tabla
VI, 0,2% de sulfuro bis-(4-hidroxi-2-metil-5-tercibutil)-fení-
lico, 0,2% de ácido dilauriltiodipropiónico y 0,2% de fosfito
tri-octadecílico. La masa así obtenida se prensa en una prensa

de platos, a 180°, para formar placas de 1 mm de espesor.

Las placas así obtenidas muestran, al envejecer, una tendencia esencialmente más escasa al quebrado que aquellas sin adición del aditivo citado de la Tabla VI.

5. Se obtienen resultados similares cuando, en lugar del sulfuro bis-(4-hidroxi-2-metil-5-tercibutil-fenílico), se utiliza 1,1,3-tris-(4-hidroxi-5-tercibutil-2-metil-fenil)-butano.

10.

T A B L A VI

	Aditivo	Compuesto Nº	Procedimiento
15.	a 1,2-bis-[4-(2,2-dicarbocetadeciloxi-etnil)-fenoxi]-etano	43	B
	b p-bis-[[4-(2,2-dicarbocetadeciloxi-etnil)-fenoxi]-metil]-benceno	44	B
20.	c 1,8-bis-[4-(2,2-dicarbocetadeciloxi-etnil)-fenoxi]-3,6-ditioacetano	45	B

25. La preparación del compuesto Nº 43 se efectúa según el procedimiento B mediante condensación de 0,02 moles (14,3 g) del fenol preparado de acuerdo con el Ejemplo 2 b, con 0,01 mol (1,9 g) de bromuro etilénico en 50 cc de dimetilfor-

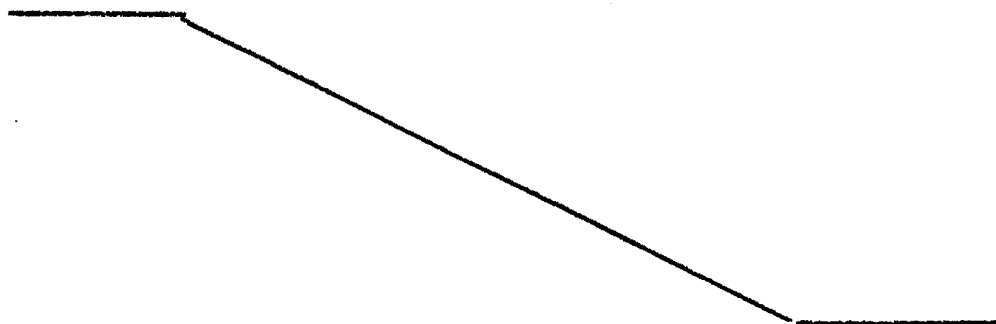
5. mamida y en presencia de 1,1 g de metilato sódico y una punta de espátula de yoduro sódico. El disolvente se concentra luego en vacío hasta sequedad y el residuo recristaliza dos veces en hexano. El punto de fusión del compuesto N° 43 asciende a 73°.

EJEMPLO 7

10. Granulado de poliestireno se mezcla en seco con 0,2% de un agente protector contra la luz de la Tabla VII y 0,1% de tri-tercibutilfenol, y luego se inyecta, con la máquina automática de moldeo por inyección, para formar placas de 2 mm de espesor.

15. Tras la exposición de las placas en el fadeómetro durante 2000 horas, las placas, con un contenido en este agente protector contra la luz de la Tabla VII, no muestran prácticamente ningún amarilleo ni fragilidad; en cambio, las pruebas no protegidas son claramente amarillas y quebradizas.

20. Se obtienen resultados similares cuando, en lugar del 0,1% de tri-tercibutilfenol, se utiliza 0,1% de 2,6-di-tercibutil-4-(carbooctadecil-oxietil)-fenol.



T A B L A VII

	Aditivo	Compues- to N°
5.	a 1,4-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)-fenoxi]- -butano	1
	b 1,2-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)-fenoxi]- -etano	39
	c p-bis-[[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)-fenoxi]- -metil]-benceno	11
10.	d 1,8-bis-[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)-fenoxi]- -octano	2

E J E M P L O 8

15.

Chapa fina de arce blanqueada se pinta con un barniz de madera de la composición siguiente:

20.

15,0 partes en peso de acetato de celulosa CELLIT F 900 de la Firma Bayer de Leverkusen, Alemania, con cerca del 56% de contenido de ácido acético,

10,0 partes en peso de ftalato de dimetilglicol,

2,25 partes en peso del compuesto N° 11, p-bis-[[4-(2,2-dicarboetoxi-etenil)-fenoxi]-metil]-benceno (que corresponde al 15% en peso calculado sobre acetato de celulosa)

5,0 partes en peso de alcohol metílico,

10,0 partes en peso de tolueno y

25.

50,0 partes en peso de acetato etílico.

El amarilleo natural de la madera se hace retroceder mediante este barniz.

EJEMPLO 9

5.

Chapa fina de arce blanqueada se pinta con un barniz de madera de la composición siguiente:

16,0 partes en peso de AGRONAL 4 F (BASF)

16,0 partes en peso de nitrocelulosa E 620, 35% de humedad de butanol (viscosidad media),

10.

2,25 partes en peso del compuesto N° 21, óxido p,p'-bis-(1-fenil-2-ciano-2-carboetoxi-etenil)-difenilico,

44,0 partes en peso de acetato butílico y

24,0 partes en peso de tolueno.

15.

El amarilleo natural de la madera se hace retroceder mediante este barniz.

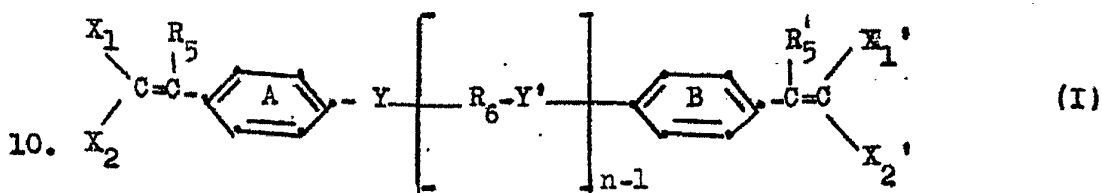
Se obtienen resultados similarmente buenos utilizando 1,2-bis-[4-(1-fenil-2-ciano-2-carbometoxietenil)-fenoxi]-etano (compuesto 46) en lugar del compuesto 21.

- - - - -

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, lo que se declara nuevo y de propia invención, comprende las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suiza nº 10.366/65 del 23 de Julio de 1965.

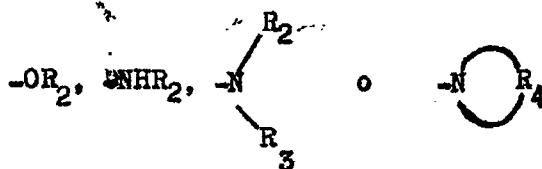
5. 1. Procedimiento para preparar compuestos absorbedores de rayos ultravioleta de la fórmula I



en la que

X_1 , X_1' , X_2 y X_2' significan, independientemente entre si, los grupos $-COR_1$ o $-CN$, en donde R_1 significa los grupos

15.



en los que los substituyentes R_2 , R_3 y R_4 muestran la sucesión atómica $-O-C-O-$.

20.

$-N-C-O-$, $-N-C-S$, $-C-O-O-$ y $-C-C-N-$ y en donde R_2 y R_3 significan cada uno un grupo alquílico, alquénico, cicloalquílico, aralquílico, monooxaralquílico o arílico eventualmente substituido, R_4 significa un grupo alquilénico, monooxalquilénico o monotialquilénico.

5. Y e Y' significan cada uno un radical bivalente de la fórmula $-NHCO-$, $-NHSO_2-$, $NHCOO-$, que está enlazado con el nitrógeno en el anillo A o bien B, u

10.

R_5 y R_5' significan cada uno un grupo arílico eventualmente substituido, o, cuando todos los símbolos X son exclusivamente grupos $-COR_1$, también hidrógeno, o, cuando por lo menos dos de los símbolos X son grupos ciano, también un grupo alquílico o aralquílico eventualmente substituido,

15.

R_6 significa un grupo alquilénico, monooxalquilénico o dioxalquilénico, monotialalquilénico o ditialalquilénico, cicloalquilénico, aralquilénico o monooxaralquilénico y, cuando Y o bien Y' es un grupo conteniendo nitrógeno, también el grupo fenilénico, en donde 2 o más heteroátomos presentes en R_6 o bien enlazados en R_6 , separados cada uno por a lo menos 2 átomos de carbono y enlazados en R_6 , estos átomos de oxígeno, que combinan con los anillos bencénicos A y B, están enlazados en átomos de carbono saturados de R_6 , y

20.

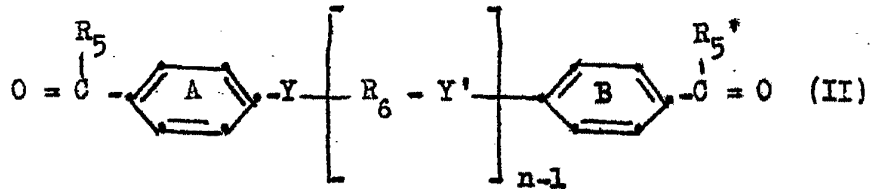
25.

n

y los anillos bencénicos

A y B pueden estar substituidos mediante substituyentes químicos inertes y que no dan color, para estabilizar material orgánico sensible a la luz, caracterizado porque un mol de un compuesto dicarbonílico de la fórmula II,

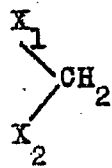
5.



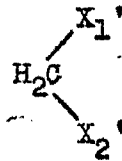
10.

en la que para Y, Y', R₅, R₅', R₆, n, A y B son aplicables las significaciones antes indicadas, eventual tras transformación en sus formas activas, se condensa con 2 moles de derivados del ácido malónico, iguales o diferentes, de la fórmula III y IIIa

15.



(III)

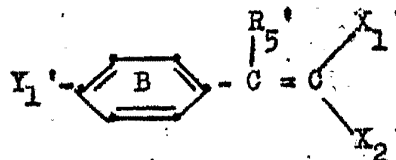
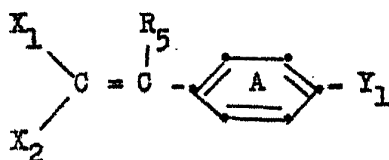


(IIIa)

20.

en las que X₁, X₂, X₁' y X₂' tienen la significación indicada en la reivindicación 1.

2. Procedimiento definido en la reivindicación 1, para la preparación de los compuestos de la fórmula I, en una alternativa de realización en la que $n = 2$, caracterizado porque 2 moles de compuestos, iguales o diferentes, de las fórmulas IV y IVa.
- 5.



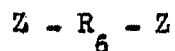
10.

(IV)

(IVa)

en las que Y_1 o bien Y_1' significan el grupo hidroxílico o amínico, y $X_1, X_2, X_1', X_2', R_5, R_5', A$ y B tienen la significación indicada en la reivindicación 1,

- se hacen reaccionar con 1 mol de un agente de alquilación o bien acilación bifuncional de la fórmula V
- 15.



(V)

- en la que Z , cuando Y_1 o bien Y_1' es igual a HO , significa halógeno o el radical de un oxácido fuerte, y cuando Y_1 o bien Y_1' es igual a H_2N , significa el grupo $-COZ', -SO_2Z'$ o $-OCOZ'$, en donde Z' es halógeno.
- 20.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en los compuestos de la fórmula I, X_1, X_1', X_2 y X_2' ,

- independientemente entre si, significan los grupos $-COR_1$, Y e Y' significan oxígeno, R_5 y R_5' significan hidrógeno o un grupo arilico eventualmente substituido, R_6 significa un grupo alquilénico, monooxalquilénico o dioxalquilénico, monotialalquilénico o ditialalquilénico, cicloalquilénico, aralquilénico o monooxaralquilénico, en donde 2 o más heteroátomos presentes en R_6 o bien enlazados a R_6 están separados cada uno por a lo menos dos átomos de carbono y los dos átomos de oxígeno, que combinan R_6 con los anillos bencénicos A y B, están enlazados a átomos de carbono saturados, y R_1 , n y A y B poseen la significación indicada en la fórmula I.
- 5.
- 10.

4. Procedimiento para preparar compuestos absorbedores de rayos ultravioleta.

- Según se describe y reivindica la presente memoria descriptiva que consta de 66 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara,
- 15.

Madrid, a 22 de Julio 1966

p.a.

JAIMÉ ISERN

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ