



Cas 5870/5871/E

336503

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PROTEGER, CONTRA LA ACCION DE LA IRRADIACION ULTRAVIOLETA, MATERIALES ORGANICOS QUE SON DAÑADOS POR LA IRRADIACION ULTRAVIOLETA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La invención se refiere a diarilamidas asimétricas del ácido oxálico, a su preparación y a su utilización como agentes protectores contra la luz, en especial la luz ultravioleta, para materiales organicos que son dañables por la acción de la irradiación ultravioleta.

10. Ha sido ya escrito que las bis-oxiarilamidas del ácido oxálico se utilizan como agentes de protección contra la irradiación ultravioleta; sin embargo, hasta ahora existía la opinión de que la estabilidad a la luz de tales compuestos estaba ligada a la presencia de dos grupos hidroxílicos libres



336503

en posición orto al nitrógeno de la amida. En contraposición a esta opinión, se ha hallado actualmente que una clase extensa de diarilamidas de ácido oxálico, sin la característica citada, se muestran no solo como absorbedores de ultravioleta utiliza-

5. bles técnicamente en forma ventajosa, sino que presentan una estabilidad a la luz sorprendentemente elevada.

Según ello, la presente invención se refiere a un procedimiento para proteger materiales orgánicos que pueden ser dañables por la acción de la luz -de preferencia, los de naturaleza no textil- contra la acción de la luz y en especial de la irradiación ultravioleta, que se caracteriza porque se utiliza una diarilamida asimétrica del ácido oxálico de la fórmula

15. (1) A-NH-CO-CO-NH-B

en la que A y B son diferentes entre sí y significan un radical bencénico o naftalínico, en donde estos radicales A y B

20. a) están exentos de grupos hidroxílicos en las posiciones orto al átomo de hidrógeno de la amida, y

b) pueden todavía contener otros substituyentes, que contienen como máximo 20 átomos de carbono, y la máxima absorción del compuesto no rebasa el valor de 400 milimicras,

25.

se distribuye homogéneamente en los materiales orgánicos a pro-



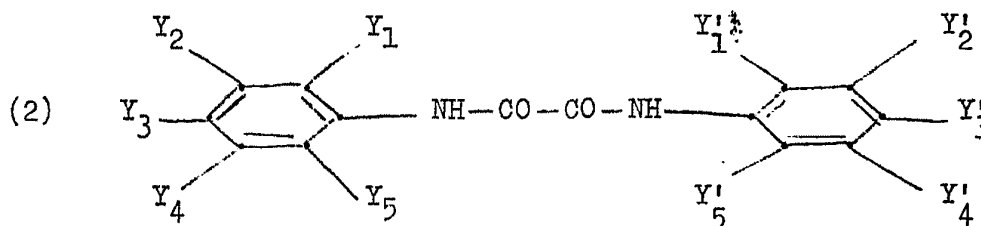
336503

5. teger, recubre superficialmente a estos materiales o los materiales a proteger se revisten con una capa de filtro, que contiene los compuestos señalados. Además, estos compuestos son en especial valiosos para la protección de productos de policondensación, productos de poliadición y cloruro polivinílico frente a la irradiación ultravioleta.

10. Estos compuestos pueden ordenarse según puntos de vista diferentes o bien dividirse en subgrupos, por una parte según la significación práctica para los grupos de sustrato determinados, y por otra parte según la afinidad química o, finalmente, según la novedad de las materias en sí.

15. Un grupo aquí importante, desde el punto de vista de la aplicación, abarca los compuestos asimétricos, que pueden reproducirse por la fórmula general

15.



25. y en donde Y_1 e Y_5 , así como Y'_1 e Y'_5 , significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un sustituyente que contiene hasta 20 átomos de carbono, de la serie del alquilo, alquilo sustituido, radical bencénico, grupo bencílico, un grupo $-CO-NHE_1$ o $-SO_2-NH-E_1$ con la significación de hidrógeno, alquilo o arilo para E_1 , un grupo $-COOE_2$ o $-SO_3E_2$ con la signi-



336503

- ficación de hidrógeno, alquilo, arilo, cation formador de sal para E_2 , un grupo nitro, un grupo amino primario, secundario o terciario, así como un grupo acilamino, en donde además Y_2 , Y_3 e Y_4 al igual que Y_1 , Y_2' , Y_3' e Y_4' representan un grupo como se ha definido para Y_1 e Y_5 o bien Y_1' e Y_5' , o un grupo hidroxílico y además
- 5.
- a) los sustituyentes $-CO-NH-E_1$, $-SO_2-NH-E_1$, $-COOE_2$, $-SO_3E_2$ e hidroxilo están presentes a lo sumo dos veces en cada núcleo bencénico,
- 10.
- b) los diferentes sustituyentes usuales de hidrógeno están presentes a lo sumo tres veces en cada núcleo bencénico, y
- 15.
- c) la substitución en los dos núcleos bencénicos difiere entre sí por la forma, número o posición y por lo menos un punto.

- En el ámbito de la precedente definición son, por ejemplo, de comprender bajo "halógenos" sobre todo el cloro y el bromo; además, bajo "alquilo" una vez los de naturaleza ramificada y no ramificada con un número de átomos de carbono inferior (C_1-C_4), así como también de estructura superior con 5 a 18 átomos de carbono (por ejemplo, octilo, dodecilo, etc.); bajo "alquilo substituido", el cloroalquilo y el bromoalquilo,
- 20.
- 25.
- el hidroxialquilo, el alcoxialquilo, el carboxialquilo, el carbalcoxialquilo; bajo "grupos acilamino", el acetilamino y

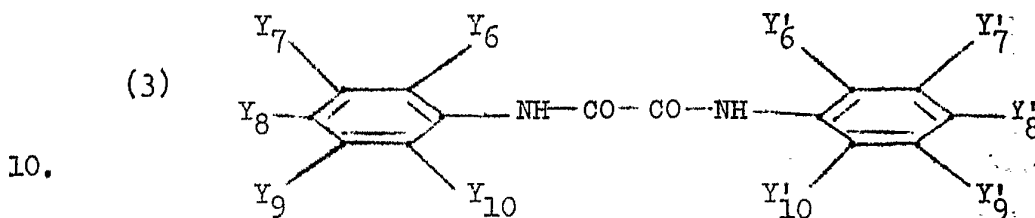


336503

el benzoilamino, y bajo "grupos amino", sobre todo, los grupos metilamino y etilamino así como el grupo anilino.

Además, encuentran significación en el ámbito de la fórmula (1) aquellos compuestos asimétricos, que corresponden a la fórmula

5. den a la fórmula



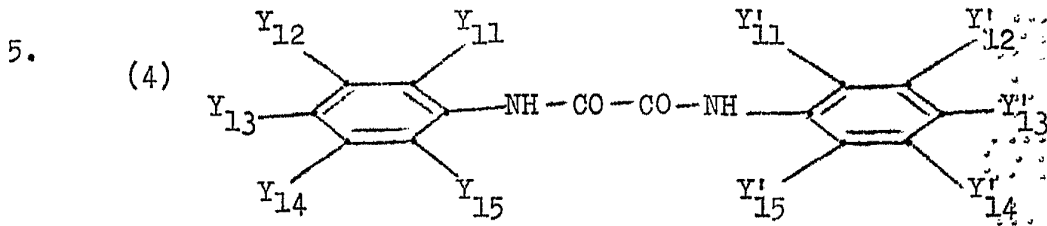
15. y en donde Y_6 e Y_{10} , o bien Y'_6 e Y'_{10} , son iguales o diferentes y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquílico que contiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo fenílico, en donde además Y_7 , Y_8 e Y_9 así como Y'_7 , Y'_8 e Y'_9 representan un grupo según se ha definido para Y_6 e Y_{10} o bien Y'_6 e Y'_{10} o un grupo hidroxílico, y además

20. a) el grupo hidroxílico está presente a lo sumo dos veces en cada núcleo bencénico,
- b) los sustituyentes diferentes usuales de hidrógeno están presentes a lo sumo tres veces en cada núcleo bencénico,
- y
25. c) la sustitución en los dos núcleos bencénicos difiere entre sí por la forma, número o posición en a lo menos un punto.



336503

Una variante corresponde a la utilización de los compuestos de la fórmula

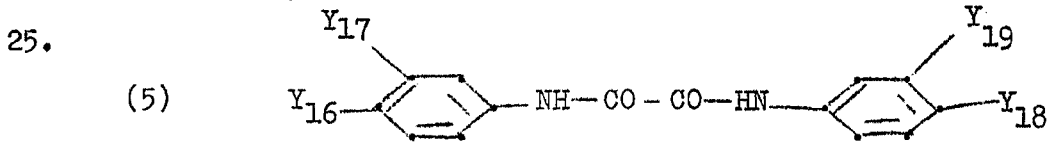


10. en donde Y_{11} , Y_{12} , Y_{13} , Y_{14} , Y_{15} , así como Y'_{11} , Y'_{12} , Y'_{13} , Y'_{14} e Y'_{15} son iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo $-CO-NH-E_1$ o $-SO_2-NH-E_1$ con la significación de hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo para E_1 , un grupo $-COE_1$ o $-SO_3E_2$ con la significación de hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo,

15. ion de sal alcalina, amónica o amínica para E_2 y los sustituyentes diferentes citados de hidrógeno están presentes de una a dos veces en cada núcleo bencénico, en donde aquí la sustitución también difiere en los dos núcleos bencénicos entre sí por la forma, número o posición en a lo menos un punto.

20. De interés ventajosamente práctico se hallan en el ámbito de la fórmula (1) aquellos compuestos que corresponden a las fórmulas de grupo siguientes:

a) Compuestos de la fórmula





336503

- ácido 2,6-dimetil-8-hidroxi-octa-2,6-dien-4-in-1-oico, y
- ácido 2,6-dimetil-8-hidroxi-octa-2,4,6-trien-1-oico,

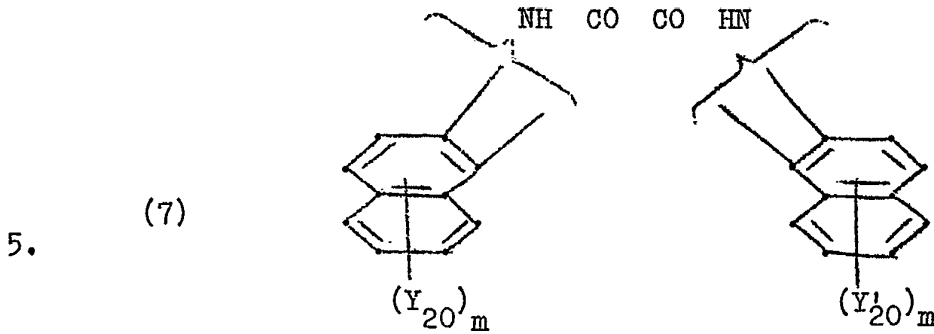
5. son compuestos de partida valiosos para la síntesis de compuestos poliénicos isoprenoides; Constituyen principalmente intermediarios clave para la preparación de dialdehidos poliénicos y ésteres poliendicarboxílicos pertenecientes a un grupo de pigmentos carotinoides que son particularmente aptos para colorear onestibles, preparados farmacéuticos y preparados cosméticos.

10. Como ejemplo, el citado 2,6-dimetil-8-hidroxi-octa-2,4,6-trien-1-al puede ser convertido en el bromuro respectivo y luego hacerse reaccionar con trifenil-fosfina para formar bromuro de (3,7-dimetil-8-oxo-octa-2,4,6-trienil)-trifenil-fosfonio. Este compuesto puede (si se desea, después de acetalización) condensarse con aldehido de vitamina A en presencia de un alcoholato de metal alcalino, para formar beta-apo-8'-carotinal (C₃₀). Otro uso de los
15. aldehidos conformes a este invento es el que se ilustra en el ejemplo 10.

20. Además, el ácido 2,6-dimetil-8-hidroxi-octa-2,4,6-trien-1-oico, por ejemplo, puede ser esterificado y oxidado con una suspensión de dióxido de manganeso en éter, para formar éster etílico de ácido 2,6-dimetil-8-oxa-octa-2,4,6-trien-
- 25.



336503

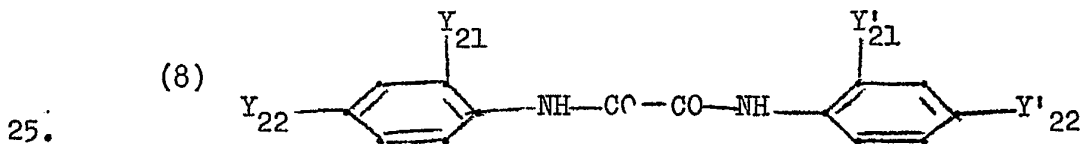


10. en donde los paréntesis en esta fórmula significan que pueden estar presentes derivados tanto alfa-naftilamínicos como también beta-naftilamínicos. Asimismo, los compuestos de esta fórmula (7) pueden no contener grupos o-hidroxílicos (posición orto al átomo de nitrógeno de la amida); Y_{20} o bien Y'_{20} significan aquí un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico inferior (que contiene de 1 a 4 átomos de carbono), un grupo de ácido sulfónico o un grupo hidroxílico eventualmente eterificado

15. (C_1-C_6 -éter) y m puede representar, para el caso del grupo de ácido sulfónico, el número 1 ó 2, sobre todo el número 1. Asimismo en esta fórmula es suficiente, en la sustitución de los dos anillos aromáticos, una diferencia en la forma, número o

20. posición de los sustituyentes.

d) Compuestos de la fórmula



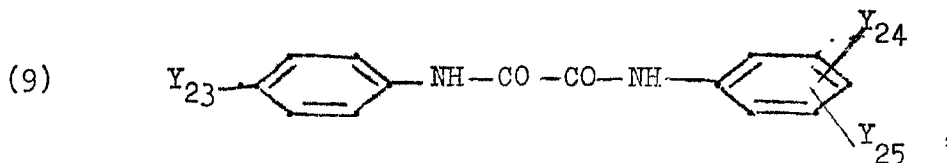


336503

En esta fórmula significan: Y_{21} e Y_{22} , o bien Y'_{21} e Y'_{22} , substituyentes iguales o diferentes de la serie del cloro, bromo, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo nitro; o uno de los dos substituyentes Y_{21} o Y_{22} , o bien Y'_{21} o Y'_{22} , significan un átomo de hidrógeno, un grupo de ácido carboxílico, un grupo de éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquílico, un grupo de ácido sulfónico, o un grupo de amida de ácido sulfónico; o Y_{22} o bien Y'_{22} significan un grupo hidroxílico.

10.

e) Compuestos de la fórmula



15.

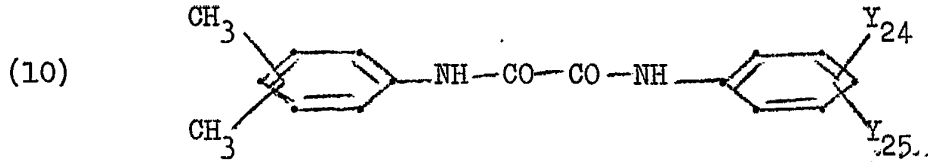
en donde Y_{23} significa hidrógeno, un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno del grupo F, Cl, Br, e Y_{24} e Y_{25} representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo halogenalquílico con Cl y F como halógeno o un átomo de halógeno del grupo F, Cl, Br.

20.

f) Compuestos de la fórmula



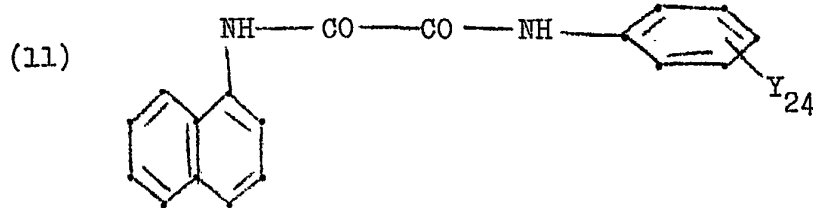
336503



5. con las significaciones arriba indicadas para Y_{24} e Y_{25} y posición de los grupos metílicos, de preferencia en las posiciones 3 y 4.

g) Compuestos de la fórmula

10.

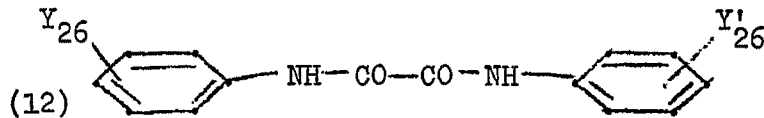


15.

con la significación arriba indicada para Y_{24} .

h) Compuestos de la fórmula

20.



25. en la que Y_{26} e Y'_{26} difieren en la posición y/o significación y se hallan para un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un

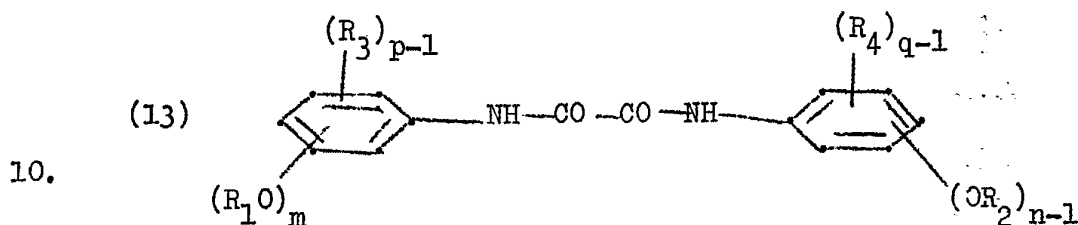


336503

grupo metílico.

Junto al grupo principal de los compuestos definidos en la fórmula (2) antes citada, son de resaltar, como segundo grupo principal importante de compuestos, las diarilamidas

5. asimétricas del ácido oxálico de la fórmula



15. en donde R_1 y R_2 representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar substituido con grupos Cl, grupos HO, grupos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, grupos carboxílicos, grupos nitrílicos, grupos de amida de ácido carboxílico o grupos de éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquénílico que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico eventualmente substituido con grupos Cl y alquílicos,

20. un grupo acílico alifático que contiene hasta 18 átomos de carbono, un grupo benzoilo substituido eventualmente con cloro, o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; R_3 y R_4 representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo halogenalquílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo fenílico o un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono

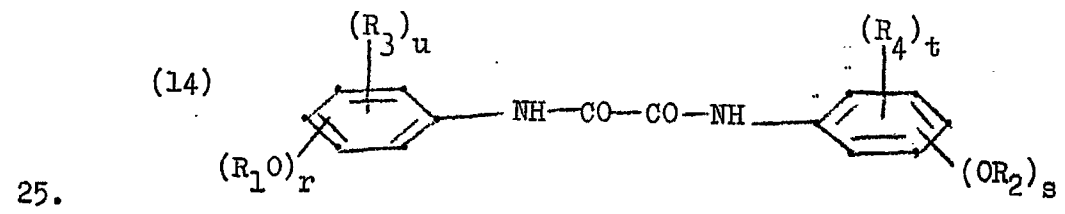
25.



336503

- en la parte alquílica o, además, los dos radicales en posición orto R_3 y/o R_4 forman juntos un anillo de hidrocarburo aromático de seis miembros condensado y en donde m y n son iguales y representan 1 ó 2, y p y q son iguales y representan 1, 2 ó 3, en donde cada uno de los dos sistemas de anillo contiene, junto al enlace sobre el grupo -NH-, a lo sumo tres sustituyentes y la suma $m+(n-1)$ muestra los valores 1 ó 2 y usualmente los sustituyentes R_1O- , R_2O- , R_3 y R_4 proporcionan según la forma, número o posición, que exista una molécula asimétrica. En esta, al igual que en las fórmulas siguientes, son de comprender los símbolos de índice n , m , p y q (o bien r , s , t y u), que en el caso de la significación 0 en lugar del radical señalado figura cada vez un átomo de hidrógeno. Bajo el concepto "grupo acílico alifático, que contiene hasta 18 átomos de carbono" son de comprender grupos acílicos no solo saturados sino también insaturados y también, por ejemplo, el grupo acílico.

De significación grandemente práctica se hallan en el ámbito de la fórmula precedente aquellos compuestos que corresponden a la fórmula

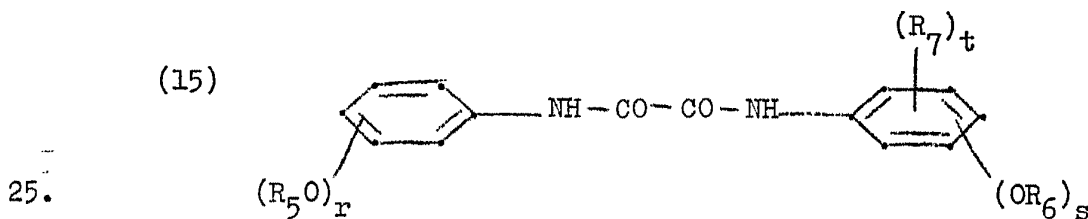




336503

- en la que R_1 y R_2 representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar substituido con grupos Cl, HO, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, grupos carboxilo, grupos de amida de ácido carboxílico o grupos de éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquenílico que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico eventualmente substituido con grupos Cl y metílicos, un grupo acílico alifático que contiene hasta 18 átomos de carbono, un grupo benzoilo eventualmente substituido con cloro, o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R_3 y R_4 representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo halogenalquílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo fenílico o un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono
5. ter alquílico de ácido carboxílico con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquenílico que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico eventualmente substituido con grupos Cl y metílicos, un grupo acílico alifático que contiene hasta 18 átomos de carbono, un grupo benzoilo eventualmente substituido con cloro, o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R_3 y R_4 representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo halogenalquílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo fenílico o un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono
10. en la parte alquílica o, si es el caso, dos radicales en posición orto R_3 y/o R_4 forman juntos un anillo de hidrocarburo aromático de seis miembros condensado y en donde r , s , t , u se hallan para 0 o 1 y la suma ($r+s$) asciende a 1 o 2.
- 15.

- Poseen significación ventajosa las nuevas diarilamidas de ácido oxálico asimétricas de la fórmula
- 20.



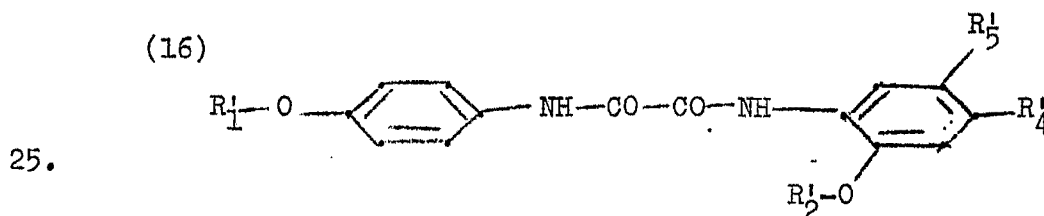


336503

- en donde R_5 y R_6 representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar substituido con átomos Cl, grupos OH o grupos alcoxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquílico, un grupo bencílico eventualmente substituido con grupos Cl o grupos metílicos, un grupo carbometoxialquílico o carboetoxialquílico con 1 a 6 átomos de carbono en la agrupación alquílica, un grupo acílico alifático que contiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo benzoílico, que puede llevar cloro o un grupo alquílico
5. que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R_7 representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, cloro o un grupo fenílico, y en donde r , s y t se hallan para 0 o 1 y la suma ($r+s$) asciende a 1 o 2, facilitan usualmente los substituyentes R_5O , R_6O y R_7 según la forma,
10. número y disposición, de modo que exista una molécula asimétrica.
- 15.

Como otros grupos de compuesto de significación prácticamente preponderante son de resaltar los que se relacionan a continuación:

20. a) Compuestos de la fórmula





336503

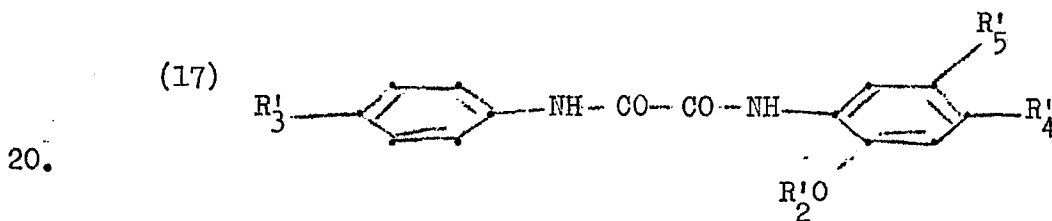
en donde R_1^1 representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R_2^1 representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, que contiene un sustituyente de la serie del

5. halógeno, alcoxi (que contiene de 1 a 4 átomos de carbono), nitrilo, carboxilo, amida de ácido carboxílico o éster de ácido carboxílico (que contiene de 1 a 18 átomos de carbono), un grupo alquílico, un grupo bencílico, un grupo acílico alifático con 1 a 12 átomos de carbono o un radical benzóilico; R_4^1 representa

10. hidrógeno, un grupo alquílico que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenílico o halógeno, y R_5^1 representa hidrógeno, un grupo fenílico o un grupo alquílico que contiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo fenilalquílico.

15.

b) Compuestos de la fórmula

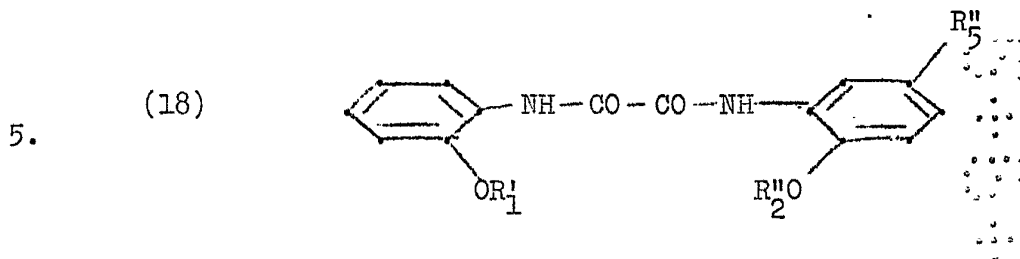


25. en donde R_3^1 se halla para hidrógeno, halógeno o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y R_2^1 , R_4^1 y R_5^1 poseen la misma significación que se ha indicado en la fórmula (16).

336503



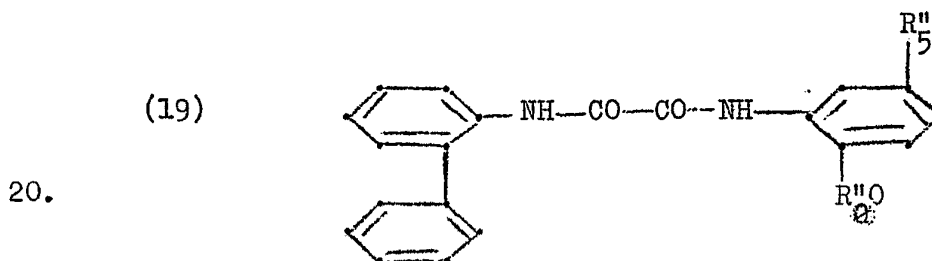
c) Compuestos de la fórmula



10. en donde R_1' representa un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, R_2'' representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, que contiene halógeno o grupos carbaloxi, un grupo bencílico o un grupo acílico alifático que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y R_5'' se halla para hidrógeno, halógeno o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

15.

d) Compuestos de la fórmula



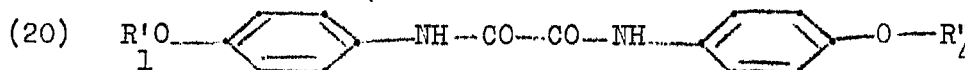
25. en donde los símbolos R_2'' y R_5'' tienen la misma significación que se indica en la fórmula (18).

25.

e) Compuestos de la fórmula



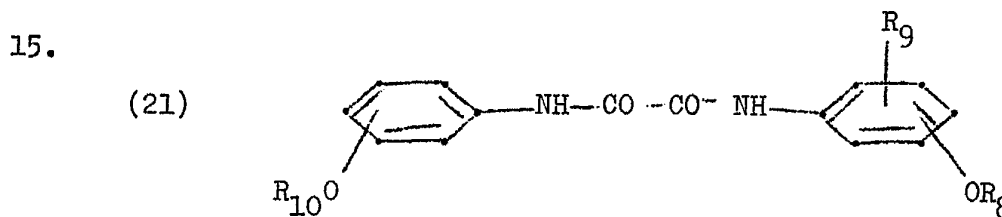
336503



5. en donde R_1' representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y R_4'' significa un grupo alquílico con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquénílico con 4 átomos de carbono a lo sumo, un grupo bencílico o un grupo acílico alifático o aromático con hasta 12 átomos de carbono.

10. Variantes específicas interesantes de los compuestos según la invención pueden reproducirse por las fórmulas siguientes:

Diarilamidas asimétricas del ácido oxálico de la fórmula



20. en donde R_8 representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alquénílico que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo acílico que contiene de 2 a 12 átomos de carbono o un grupo bencílico; R_9 puede tener la significación de $-O-R_8$ así como representar además un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo alquílico con 12 átomos de carbono a lo sumo e un grupo fenílico, y R_{10} significa un
- 25.

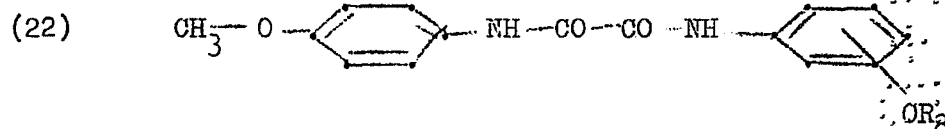


336503

grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Diarilamidas asimétricas del ácido oxálico de la fórmula

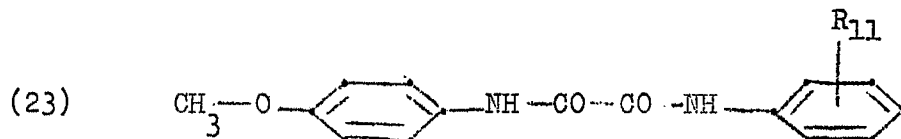
5.



10. en donde R_8 representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alquénílico que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo arílico que contiene de 2 a 12 átomos de carbono o un grupo bencílico.

Diarilamidas asimétricas del ácido oxálico de la fórmula

15.

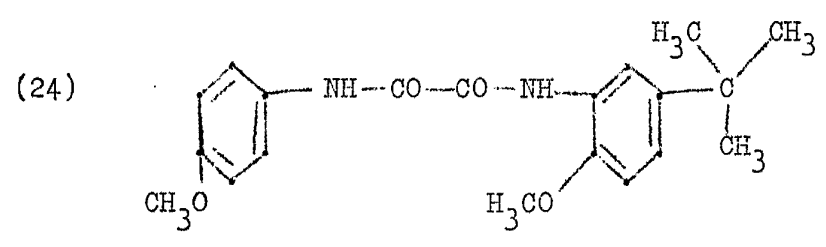


20. en donde R_{11} representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un grupo fenílico.

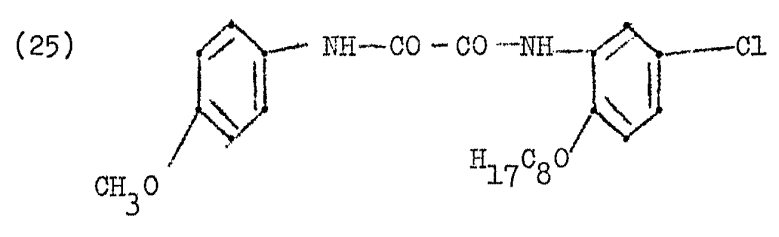
Del gran número de compuestos según las fórmulas precedentes se escogen por ejemplo los compuestos siguientes:



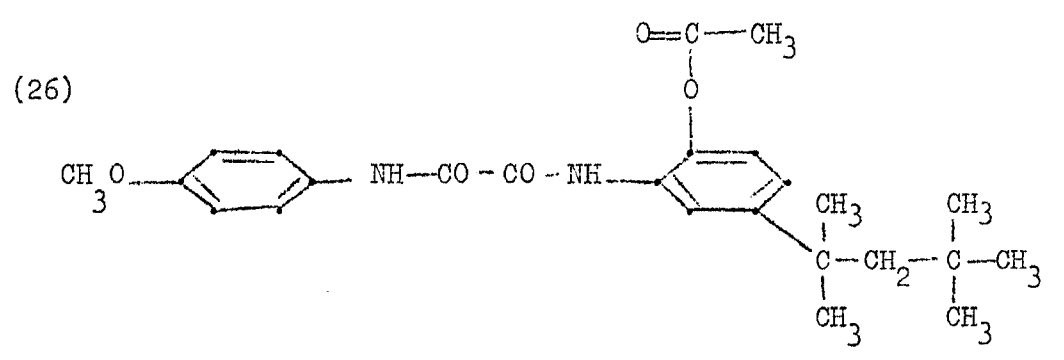
336503



5.



10.



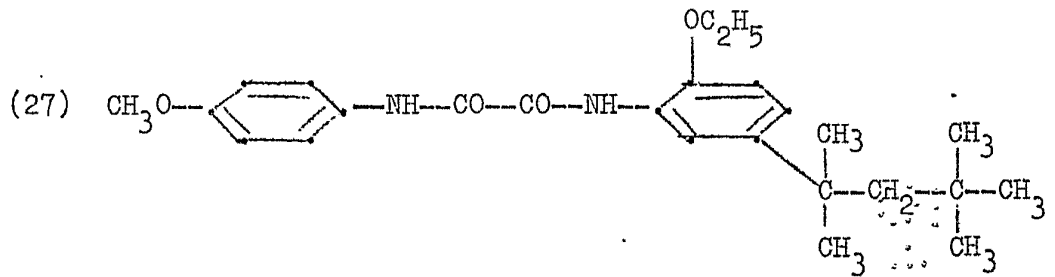
15.

20.

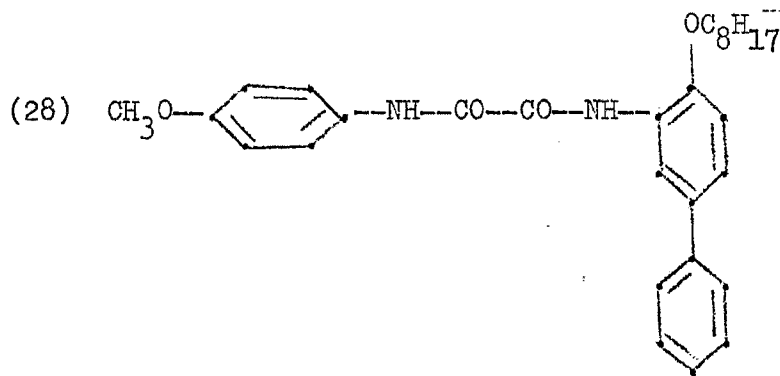


336503

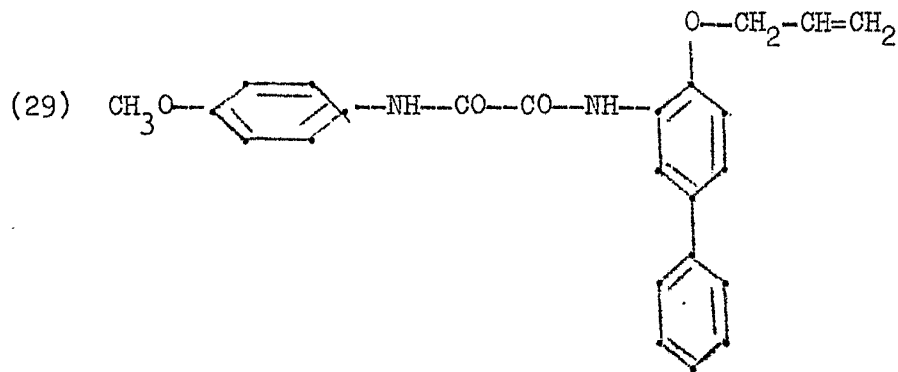
5.



10.



15.



20.

336503



- Las bis-arilamidas de ácido oxálico a utilizar según la invención de la fórmula general (1), son accesibles en forma de por sí conocida. Se las puede obtener mediante amidación, semilateralmente y según métodos de por sí conocidos,
5. en una primera fase, de ácido oxálico o sus ésteres por medio de reacción de ácido oxálico o ésteres de ácido oxálico, en especial ésteres alquílicos, con aproximadamente la dosis equimolar de las aminas primarias correspondientes $A-NH_2$ o bien $B-NH_2$ (en donde A y B tienen la significación antes indicada).
 10. Un método ventajoso consiste, por ejemplo, en que el ácido oxálico, el semiéster de ácido oxálico o el diéster de ácido oxálico se condensa, a temperaturas entre aproximadamente 50 y 200°C en presencia de ácido bórico exento de agua con radicales de éster de clase igual o diferente, con aproximadamente
 15. dosis equimolares de una de las aminas precitadas en la masa en fusión o en disolventes orgánicos inertes frente a los compañeros de reacción.
- Tras aislar el aminoéster, o bien aminoácido así obtenido, se condensa en la segunda fase los grupos carboxílicos o bien grupos de carboxilato todavía permanentes de la semiamida
20. del ácido oxálico, con una segunda amina $A-NH_2$ o bien $B-NH_2$ diferente de la amina elegida en la primera fase, bajo condiciones análogas, para lo cual se elige en general convenientemente una temperatura superior a 50-100°C, es decir aproximadamente entre 100 y 250°C. También se utiliza aquí normal-
 25. mente una dosis equimolecular.

336503



Disolventes orgánicos inertes apropiados como los citados antes, son especialmente aquellos con un punto de ebullición que se halla por encima de aproximadamente 160°C; asimismo, por ejemplo, los hidrocarburos bencénicos superiores o bencenos halogenados como el diclorobenceno o el triclorobenceno.

La introducción de la segunda agrupación amídida puede efectuarse, por otra parte, asimismo mediante saponificación semilateral del aminoéster preparado en la fase primera para llegar al aminoácido, transformación en el haluro de aminoácido y amidación subsiguiente del grupo de halogenuro de ácido.

En estas diarilamidas de ácido oxálico primarias obtenidas, que todavía contienen grupos hidroxílicos libres, pueden o bien deben etorificarse o esterificarse a continuación, según métodos de por sí conocidos, estos mismos según las exigencias de las fórmulas generales anteriores.

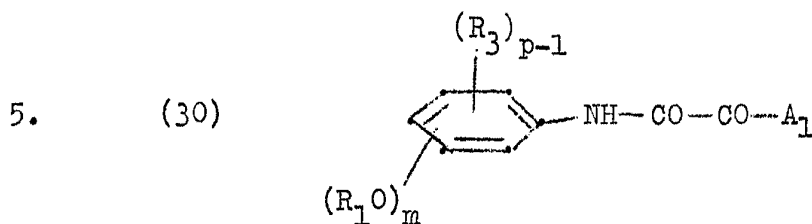
Un procedimiento ventajoso para la preparación de diarilamidas asimétricas de ácido oxálico según la fórmula (13), consiste en que los grupos carboxílicos o grupos de carboxilato del ácido oxálico o bien sus semiésteres o diésteres, se hacen reaccionar con aminas primarias aromáticas en presencia de ácido bórico exento de agua (en la masa en fusión o en presencia de un disolvente inerte) en dosis de 0,1 a 5% en peso, calculada sobre el ácido oxálico o bien el éster.

La segunda fase reaccional del presente procedimiento consiste en que, para el caso de los compuestos según la fórmu-



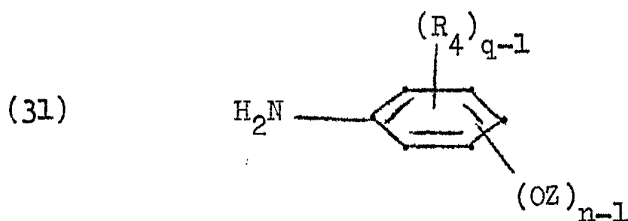
336503

la (13), el derivado de ácido oxálico de la fórmula



se condensa a temperaturas de 50 a 200°C con aminas de la fórmula

10.



15.

en donde R_1 , R_3 , R_4 , m , n , p , q , tienen la significación antes indicada; A_1 se halla para un grupo hidroxílico, un átomo de halógeno o un grupo alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo -O-bencílico o -O-fenílico, y Z se halla para un átomo de hidrógeno o para la significación arriba indicada para R_2 ,

20.

y se bloquean los grupos hidroxílicos libres mediante eterificación o acilación subsiguiente.

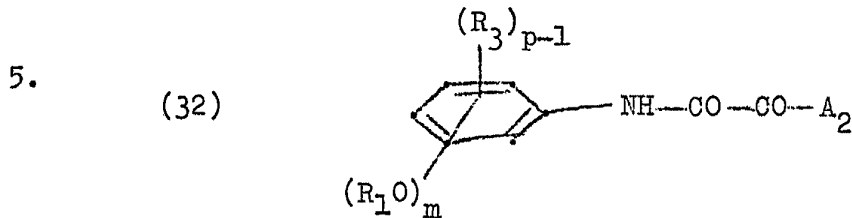
25.

La forma de realización ventajosa del procedimiento de preparación para los compuestos de la fórmula general (1) consiste en que, según las explicaciones anteriores, se con-

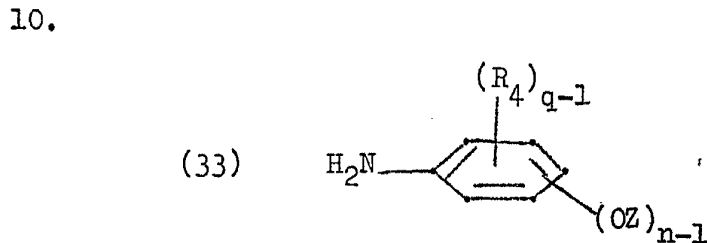


336503

densan, a temperaturas de 100 a 250°C, derivados de ácido oxálico de la fórmula



con aminas de la fórmula



15. en donde R_1 , R_3 , R_4 , Z , m , n , p y q tienen la significación indicada anteriormente y A_2 se halla para un grupo alcoxi que contiene de 1 a 12 átomos de carbono,

20. en la masa en fusión o en un disolvente inerte frente a los compañeros reaccionales en presencia de ácido bórico exento de agua y a continuación se bloquean los grupos hidroxílicos libres mediante esterificación o acilación.

25. Además, se utiliza convenientemente de 0,1 a 5% en peso de ácido bórico exento de agua, calculado sobre el derivado de ácido oxálico, y las temperaturas reaccionales se mantienen entre 150 y 200°C.

Para el presente procedimiento pueden emplearse

336503



-siempre en el ámbito de las exigencias según la fórmula
(1)- por ejemplo las aminas siguientes para la formación, en
cada caso, de una o dos agrupaciones de amida:

- 5. anilina,
2-cloroanilina,
4-cloroanilina,
3-cloroanilina,
2,4-dicloroanilina,
3,4-dicloroanilina,
- 10. 2,4,6-tricloroanilina y las bromoanilinas correspondientes,
2-fluoroanilina,
3-fluoroanilina,
4-fluoroanilina,
2-yodoanilina,
- 15. 4-yodoanilina,
3,5-diyodoanilina,
2-metilanilina,
3-metilanilina,
4-metilanilina,
- 20. 2,4-dimetilanilina,
2,5-dimetilanilina,
2,6-dietilanilina,
2-metil-5-isopropilanilina,
- 25. 2-metoxianilina,
3-metoxianilina,
4-metoxianilina,



336503

- 2,4-dimetoxianilina,
- 2,5-dimetoxianilina,
- 2,5-dietoxianilina,
- 2-butoxianilina,
- 5. 3-trifluorometil-anilina,
- 3,5-bis-trifluorometil-anilina,
- 4-nitroanilina,
- 2-nitroanilina,
- 3-nitroanilina,
- 10. 3-hidroxi-anilina,
- 4-hidroxi-anilina,
- 2-aminodifenilo,
- m-aminoacetanilida,
- p-aminoacetanilida,
- 15. ácido 3-aminobenzoico,
- ácido 4-aminobenzoico y sus amidas,
- ácido antranílico y sus ésteres metílicos y etílicos,
- p-amino-N,N-dimetil-anilina,
- benzoato 4-aminometílico y 4-aminoetílico,
- 20. ácido metanílico,
- ácido sulfanílico,
- metanilamida,
- sulfanilamida,
- 4-hidroxi-3,5-ditercibutil-anilina,
- 25. 4-hidroxi-3,5-dicloroanilina,
- ácido 4,5-diclorosulfanílico,



336503

- 2-metoxi-5-metilanilina,
- 4-metil-3-cloroanilina,
- 2-cloro-4-trifluorometilanilina,
- 2,4-dimetoxi-5-cloroanilina,
- 5. 2,4-dimetil-6-nitroanilina.

Como naftilaminas que entran en consideración se citan:

- alfa-naftilamina,
- beta-naftilamina,
- 10. ácidos sulfónicos de la naftilamina como el
 - ácido 1-naftilamin-4-sulfónico,
 - ácido 1-naftilamin-5-sulfónico,
 - ácido 1-naftilamin-8-sulfónico,
 - 15. ácido 2-naftilamin-1 sulfónico,
 - ácido 2-naftilamin-5-sulfónico,
 - ácido 2-naftilamin-4,8-disulfónico,
 - ácido 2-naftilamin-6,8-disulfónico,
 - ácido 8-hidroxi-1-naftilamin-4-sulfónico,
 - ácido 8-hidroxi-2-naftilamin-6-sulfónico,
 - 20. ácido 8-hidroxi-1-naftilamin-4,6-disulfónico,
 - ácido 8-hidroxi-1-naftilamin-3,6-disulfónico,
 - ácido 8-hidroxi-2-naftilamin-3,6-disulfónico,

- Hidroxiaminas en las cuales debe eterificarse todavía a continuación un grupo hidroxílico que aparece en posición orto al nitrógeno de la amida:
- 25.



336503

- 2-hidroxianilina,
- 2-hidroxi-5-fenilanilina,
- 2-hidroxi-4-fenilanilina,
- 2-hidroxi-5-metilanilina,
- 5. 2-hidroxi-5-cloroanilina,
- 2-hidroxi-5-isoctilanilina,
- 2-hidroxi-5-dodecilanilina,
- 2-hidroxi-4-metoxianilina,
- 2,4-dihidroxianilina,
- 10. 1-hidroxi-2-naftilamina,
- 2-hidroxi-1-naftilamina.

15. Con la ayuda de las diamidas del ácido oxálico descritas precedentemente, pueden protegerse en principio estabilizando todos aquellos materiales orgánicos que pueden dañarse o descomponerse en alguna forma por la influencia de las irradiaciones ultravioletas. Tales perjuicios por causa de la acción de motivos iguales, especialmente irradiación ultravioleta, pueden tener efectos de diferentes clases, por ejemplo modificación del color, modificación de las propiedades mecánicas (fragilidad, resistencia al cuarteamiento, resistencia a la rotura, resistencia a la flexión, resistencia a la abrasión, a la elasticidad y al envejecimiento), introducción de reacciones químicas indeseadas (descomposición de sustancias químicamente sensibles, por ejemplo medicamentos,

20.

25. transposiciones fotoquímicamente inducidas, oxidación, etc. (por ejemplo, de aceites que contienen ácidos grasos insatu-

336503



5. rados), desencadenamiento de fenómenos de quemaduras e irritaciones (en la piel humana) y otros. De significación ventajosa es la utilización de las diarilamidas de ácido oxálico asimétricas arriba definidas, para proteger productos de policondensación y productos de poliadición frente a la acción ultravioleta.

10. Los materiales orgánicos a proteger pueden presentarse en los diferentes estados de elaboración y estados de agregación, mientras que su característica en común consiste en una sensibilidad frente a la irradiación ultravioleta.

15. Como sustancias de peso molecular inferior o superior, para las cuales entra en consideración el procedimiento según la invención para proteger, o bien estabilizar, son de citar por ejemplo -sin que ello signifique limitación- las siguientes:

20. materias naturales orgánicas que se utilizan para fines farmacéuticos (medicamentos); materias colorantes sensibles a los rayos ultravioleta; compuestos que se descomponen mediante la exposición a la luz, como alimentos o en alimentos (ácidos grasos insaturados en aceites), etc.

Como sustancias orgánicas de alto peso molecular se citan, por ejemplo, las siguientes:

25. I. Materiales orgánicos sintéticos de alto peso molecular o de peso molecular superior, como:



336503

- a) Productos de polimerización de compuestos orgánicos que contienen a lo menos un doble enlace carbono-carbono polimerizable, es decir sus homopolímeros o copolímeros, así como sus productos de tratamiento ulterior, como por ejemplo productos de reticulación, de injerto o de degradación, cargas de polímeros, productos de modificación mediante alteración de las agrupaciones reactivas en las moléculas del polímero, etc., como por ejemplo polímeros a base de ácidos carboxílicos alfa,beta-insaturados, (por ejemplo, acrilatos, acrilamidas, acrilonitrilo), de hidrocarburos olefínicos como por ejemplo alfa-olefinas, etileno, propileno o dienos, es decir asimismo cauchos y polímeros similares al caucho (también llamados polímeros ABS), polímeros a base de compuestos vinílicos y vinilidónicos (por ejemplo, estireno, éster vinílico, cloruro vinílico, alcohol vinílico), de hidrocarburos halogenados, de aldehidos y cetonas insaturados, compuestos alílicos, etc.;
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- b) otros productos de polimerización, como por ejemplo obtenibles mediante apertura del anillo, por ejemplo poliamida del tipo policaprolactama, además polímeros de formaldehido o polímeros que son obtenibles tanto por poliadición como también por policondensación, como los poliéteres, los politioéteres, los poliace-tales, los tioplastos.



336503

5. c) Productos de policondensación o precondensados a base de compuestos bifuncionales o polifuncionales con grupos aptos para condensación, sus productos de hemocondensación y condensación mixta, así como productos del post-tratamiento, de los cuales se citan, por ejemplo: poliésteres [saturados (por ejemplo, tereftalato de polietileno) o insaturados (por ejemplo, policondensados de dialcohol del ácido maléico, así como sus productos de reticulación con monómeros
10. vinílicos polimerizables), no ramificados así como ramificados (asimismo a base de alcoholes superiores, como por ejemplo las resinas alquídicas)], poliamidas (por ejemplo, el adipato de hexametilendiamina), las resinas de maleinato, resinas de melamina, resinas
15. fenólicas (por ejemplo, novolacas), resinas de anilina, resinas del furano, resinas carbamídicas, o bien asimismo sus precondensados y productos de construcción análoga, policarbonatos, resinas de silicona y otras.
20. d) Productos de poliadición, como el poliuretano (reticulado y no reticulado), resinas epóxicas.
25. II. Materiales orgánicos semisintéticos, como por ejemplo el éster de celulosa o bien los ésteres mixtos (acetato, propionato), nitrocelulosa, éter de celulosa, celulosa regenerada (viscosa, celulosa cuproscamoniacal) o sus productos de post-trata-

336503



miento, materia artificial de caseina.

- III. Materiales orgánicos naturales de origen animal o vegetal, por ejemplo a base de celulosa o proteínas, como la
5. lana, el algodón, la seda, la rafia, el yute, el cáñamos, pieles y pelos, cueros, pastas de madera en distribución fina, resinas naturales (como la colofonia, en especial la goma laca), gelatina, colas, además el caucho, gutapercha, balata, así como
10. sus productos de post-tratamiento y modificación, productos de desintegración, productos obtenibles mediante alteración de grupos aptos para reacción.

- Los materiales orgánicos que entran en consideración, en especial las materias artificiales de la clase de los poli-
15. meros de cloruro vinílico, poliésteres saturados e insaturados, celulosas y poliamidas, pueden presentarse en diferentes estados de elaboración (materia bruta, semifabricados o productos acabados) y en estado de agregación. Pueden presentarse en forma de productos conformados de manera diferente, es decir
20. asimismo, por ejemplo, cuerpos dilatados preponderantemente tridimensionales, como perfiles, recipientes, piezas a mecanizar de diferente clase, virutas o granulados, materias esponjosas; cuerpos formados preponderantemente de modo bidimensional, como películas, láminas, lacas, impregnaciones y recubrimientos; o
25. cuerpos formados preponderantemente de forma monodimensional, como filamentos, fibras, copos, cerdas, alambres. Los citados materiales pueden, por otra parte, presentarse asimismo en es-



336503

tados no conformados, en las formas de distribución homogéneas y no homogéneas de diferente clase y en estados de agregación, por ejemplo como polvo, soluciones, emulsiones normales e inversas (cremas), dispersiones, látices, soluciones salinas, geles, masillas, ceras, masas adhesivas y masas de emplastecer, etc.

5.

Los materiales fibrosos pueden presentarse en las diferentes formas de elaboración preponderantemente no textiles, por ejemplo filamentos, hilos, velos de fibras, fieltros, algodones, cuerpos afelpados, o como tejidos textiles o materiales textiles compuestos, géneros de punto, papel, cartón, etc.

10.

Los nuevos estabilizadores también se pueden colocar por ejemplo como sigue:

15.

a) en preparados cosméticos, como perfumes, jabones teñidos y no teñidos, y aditivos para baño, cremas para la piel y el cutis, polvos, repelentes y en especial aceites y cremas protectores contra el sol;

20.

b) en mezcla con colorantes o pigmentos, o como adición a baños de colorante, pastas de imprimir, de estampar con mordiente o de reserva. Además, igualmente para el post-tratamiento de tinciones, impresiones o estampados por mordiente;

25.

c) en mezclas con los llamados "carriers", antioxidantes, otros agentes protectores contra la luz, estabilizadores



336503

- del calor o blanqueadores químicos;
5. d) en mezcla con reticuladores, aprestantes como los almidones o aprestantes accesibles sintéticamente;
- e) en combinación con detergentes. Los detergentes y los estabilizadores pueden adicionarse asimismo por separado al baño de lavado a utilizar;
- f) en capas de gelatina para finos fotográficos;
10. g) en combinación con materiales de soporte poliméricos (productos de polimerización, de policondensación o de poliadición), en los que los estabilizadores se disponen en forma disuelta o dispersa, eventualmente junto con otras sustancias como, por ejemplo, en agentes de recubrimiento, de impregnación o aglutinantes (soluciones, dispersiones, emulsiones) para textiles, velos, papel, cuero;
15. h) como aditivos para los productos industriales diferentes, para reducir su velocidad de alteración, por ejemplo como
20. aditivo a las colas, adhesivos, sustancias para pinturas, etc.

25. Con tal de que los agentes protectores a utilizar según la invención deban usarse para el tratamiento de materiales orgánicos textiles de origen natural o sintético, por ejemplo tejidos textiles, los mismos pueden disponerse sobre el substrato a proteger en cada fase de la elaboración final, como



336503

apresto, tratamiento inarrugable, procedimiento de teñido, otros tratamientos de apresto mediante procedimiento de fijación similar a los procesos de teñido.

- Los nuevos estabilizadores a utilizar según la
5. invención se adicionan, o bien se incorporan de preferencia a los materiales antes o durante su conformación. Así pueden adicionarse, por ejemplo, en la preparación de películas, láminas, bandas o cuerpos de forma de las masas de prensado o masas de moldeo por inyección, o disolverse, dispersarse o dividirse
 10. finamente en cualquier otra forma antes del hilado en la masa fundida a hilar. Los agentes protectores pueden adicionarse a sustancias de partida, mezclas reaccionales o productos intermedios para la preparación de materiales orgánicos, total o semisintéticos, asimismo también antes o durante la reacción
 15. química, por ejemplo en una policondensación (igualmente también precondensados), a una polimerización (asimismo prepolímeros) o a una poliadición.

- Una variante importante de aplicación técnica para los agentes de estabilización a utilizar según la inven-
20. ción, consiste en que estas materias se incorporan a una capa protectora que protege el material situado más interiormente. Esto puede suceder en la forma que se dispone el absorbedor de ultravioleta sobre la capa superficial (de una película, de una fibra, de un cuerpo conformado polidimensional). Esto se
 25. puede alcanzar, por ejemplo, según una forma de procedimiento definido, o bien se incluye la sustancia activa en una pelí-

336503



cula de polimerizado (policondensado, poliaducto) en métodos de recubrimiento superficial en sí conocidos, con sustancias poliméricas, o bien la sustancia activa se puede difundir o se deja embocer en forma disuelta por medio de un disolvente

5. apropiado en la capa superficial. Otra variante importante consiste en que se incrusta el absorbedor ultravioleta en un material de soporte autoportante en forma esencialmente bidimensional, por ejemplo en una lámina o una pared de recipiente, para proteger con ello la sustancia contenida de la irradiación ultravioleta (por ejemplo, escaparates, películas, embalajes de material transparentes, botellas).
- 10.

Es evidente de cuanto antecede que junto a la protección del sustrato o sustancia portadora, que contiene el absorbedor ultravioleta, se alcanza simultáneamente igualmente

15. la protección de otras materias acompañantes del sustrato, por ejemplo colorantes, antioxidantes, aditivos de desinfección, antiestáticos y otros aprestos, plastificantes y materias de relleno.

- Según la clase de la sustancia a proteger o a estabilizar y según su sensibilidad o la forma de aplicación técnica de la protección y estabilización, puede variarse la dosis requerible del estabilizador dentro de amplios límites, por ejemplo entre aproximadamente 0,01 y 10% en peso, calculado sobre la dosis de sustrato a proteger. Para la mayoría de intereses prácticos se utilizan dosis de aproximadamente 0,05 al 2%.
- 20.
- 25.

El procedimiento resultante según lo que antecede para proteger materiales orgánicos frente a la acción de la

336503



irradiación ultravioleta y el calor, consiste en que las diamidas de ácido oxálico descritas se distribuyen homogéneamente en los materiales orgánicos a proteger, cubren superficialmente estos materiales o recubren los materiales a proteger con una capa de filtro, que contiene los compuestos mencionados.

5. En especial se procede convenientemente de tal forma que las diarilamidas de ácido oxálico descritas se introducen en distribución homogénea, en substancia, en forma disuelta o dispersa en los materiales orgánicos a proteger, en dosis de 10. 0,1 a 10, y de preferencia de 0,2 a 2,0%, en peso, calculado sobre la dosis de los materiales a proteger antes de la conformación definitiva.

Si la substancia a utilizar, según la invención, superficialmente sobre el substrato a proteger cubre asimismo, por ejemplo, un material fibroso (tejido), ello puede efectuarse 15. ventajosamente de modo que el substrato a proteger sea introducido en un baño que contiene, disuelto o disperso, el absorbedor de ultravioleta. Disolventes apropiados pueden ser, por ejemplo, el metanol, el etanol, la acetona, el acetato de etilo, 20. metiletilcetona, ciclohexanol o en especial agua. El substrato a tratar se deja en el baño a 10-120°C, como en el procedimiento de teñido, un tiempo deseado -debe alcanzar de 10 minutos a 24 horas-, en el que el mismo se puede remover. A continuación el material se enjuaga, se lava eventualmente y se seca.

25. A menudo es conveniente que el agente protector a la luz antes mencionado, se aplique en combinación con fenoles,



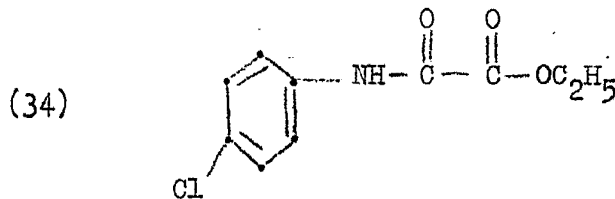
336503

ésteres del ácido tiodipropiónico o compuestos fosfóricos orgánicos impedidos estéricamente.

Las partes que se citan en las prescripciones de preparación y en los ejemplos siguientes, así como los porcentajes, representan siempre partes en peso, mientras no se indique lo contrario.

Prescripción de preparación A1

10. 9,1 partes del compuesto de la fórmula

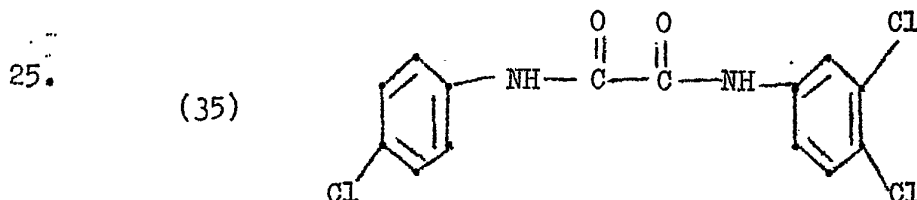


15.

se deslién, durante 2 horas a 175-180°C, con 6,5 partes de 3,4-dicloroanilina y 0,5 partes de ácido bórico, de lo cual se destila continuamente el alcohol originado. Luego se disuelve la masa fundida en dimetilformamida y se trata la solución a 20°C con agua.

20.

El producto de la fórmula



336503



precipita en forma de cristales casi incoloros. Rendimiento: aproximadamente 12 partes.

5. Un producto de análisis, recristalizado tres veces en benceno-metanol, fundo entre 234 a 235°C, y muestra los datos siguientes:

$C_{14}H_9O_2N_2CH_3$: calculado: C 48,94 H 2,64 N 8,15
 hallado: C 49,09 H 2,48 N 8,17

10. En igual o diferente forma se preparan los compuestos relacionados en la Tabla siguiente. En esta Tabla significan:

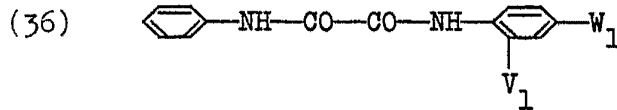
15. Columna I: Fórmula - N°
Columna II + III : Definición del compuesto
Columna IV: Punto de fusión en °C (no corregido)
Columna V: Datos de análisis C, H, N
 (1ª línea: calculado
 2ª línea: hallado).

20. Para el compuesto N° (45) en la Tabla D₁ es de remarcar que el radical C₁₂H₂₅ representa una mezcla de isómeros ramificados diferentes (a partir de tetramerización de 4 moléculas de propileno).



336503

D₁




5.	I	II (V ₁ =)	III (W ₁ =)	IV	V		
37.	-H	-NO ₂		252	58.94	3.89	14.73
				253	59.20	4.00	14.60
38.	-H	-NH ₂		211	65.87	5.13	16.46
				212	65.86	5.05	16.32
39.	-H	-NH-CO-CH ₃		295	64.63	5.09	14.14
				297	64.48	4.94	14.16
40.	-H	-COOH		> 330	63.38	4.26	9.86
					63.66	4.39	10.01
41.	-H	-COCl		229	59.51	3.66	9.25
				231	59.85	3.70	9.22
42.	-H	-CONH ₂		> 330	63.59	4.63	14.83
					63.22	4.63	14.65
43.	-H	-CO-NH-CH ₂ -CH(CH ₂) ₃ -CH ₂ -CH ₃ (CH ₂) ₃ -CH ₃		267	69.85	7.39	10.63
				269	69.87	7.28	10.72
44.	-H	-COONa		> 330	58.83	3.62	9.15
					58.59	3.70	9.28

25.


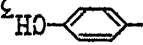
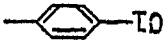
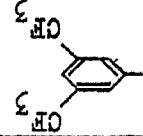
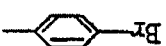
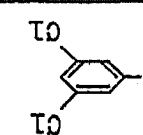
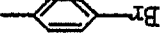
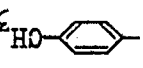
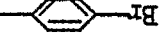
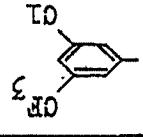
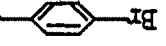
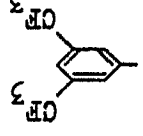
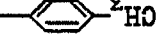
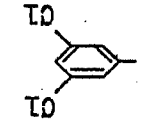
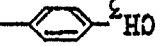
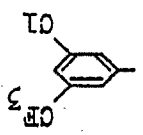
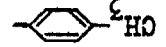
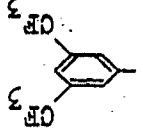
336503



D₁

I	II (V ₁ =)	III (W ₁ =)	IV	V		
45.	-H	-COOC ₂ H ₅	202	65.37	5.16	8.97
			203	65.59	5.28	8.98
46.	-H	-C ₁₂ H ₂₅	75	76.43	8.88	6.86
			90	76.56	8.61	6.91
47.	-COO-  -Cl	-H	222	63.89	3.90	7.10
			223	63.65	3.99	7.19
48.	-H	-CH ₂ CH ₂ -OH	217	67.59	5.67	9.85
			218	67.48	5.58	9.89
49.	-H	-CH ₂ COOH	254	64.42	4.73	9.39
			256	64.47	4.75	9.32
50.	-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	178	72.95	6.80	9.45
			180	72.93	6.61	9.58



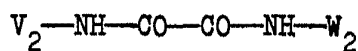
I.	II ($V^2=$)	III ($W^2=$)	IV	V
52.			271 272	62.40 4.54 9.70 62.30 4.51 9.59
53.			189 190	46.79 2.21 6.82 47.00 2.45 6.81
54.			249 250	43.33 2.34 7.22 43.24 2.24 7.25
55.			289 290	54.00 3.91 8.42 54.13 3.92 8.45
56.			203 204	42.73 2.15 6.64 42.53 2.40 6.61
57.			209 210	42.22 1.99 6.15 42.12 1.82 6.36
58.			227 228	55.75 3.74 8.67 56.04 3.49 8.86
59.			191 192	53.87 3.39 7.85 54.09 3.65 7.92
60.			165 166	52.32 3.10 7.18 52.03 3.10 7.23

336503 ^D2





(61)



I	II (V ₂ =)	III (W ₂ =)	IV	V		
5. 62.			225	56.99	4.18	8.31
			226	57.71	4.25	8.43
63.			205	72.32	6.43	9.92
			206	72.61	6.52	10.00
10. 64.			183	55.07	3.81	7.56
			184	55.17	3.97	7.56
65.			178	53.47	3.49	6.93
			179	53.77	3.60	6.92
15. 66.			207	75.45	5.70	8.80
			208	75.16	5.65	8.83
67.			182	74.98	5.30	9.21
			183	74.71	5.24	9.24
20. 68.			226	66.57	4.03	8.63
			227	66.53	3.75	8.59
69.			230	58.55	3.55	7.59
			231	58.47	3.30	7.65
25. 70.			200	51.00	2.85	11.90
			201	51.18	2.79	12.00



D₂ 336503



I	II (V ₂ =)	III (W ₂ =)	IV	V		
72.			188 - 189	47.77 47.93	2.41 2.56	7.34 7.57
73.			240 - 242	72.32 72.02	6.43 6.46	9.92 9.76
74.			> 330	60.11 60.19	3.36 3.39	14.02 14.16
75.			277 - 279	63.99 63.95	5.37 5.34	9.33 9.06
76.			302 - 304	67.01 66.98	4.29 4.24	7.44 7.49



336503

Ejemplos de aplicación

5. En los ejemplos de aplicación siguientes se utilizan, en cada caso, representantes típicos para cada subgrupo del compuesto según la invención. En principio, son apropiados en igual forma todos los compuestos citados en la descripción precedente, así como sus equivalentes, en donde únicamente es de considerar la solubilidad de los compuestos que entran en consideración en el substrato a utilizar o bien debe averiguarse en ensayos manuales. Eventualmente es de considerar, por último, 10. todavía la circunstancia de que el máximo de absorción del compuesto a elaborar es influenciado en el radical aromático por los subssituyentes.

E J E M P L O 1

15. Se prepara una película de acetilcelulosa, de aproximadamente 50 micras de espesor, mediante vertido de una solución de acetilcelulosa acetónica al 10%, que contiene el 1% (calculado sobre la acetilcelulosa) del compuesto según la 20. fórmula (72). Tras el secado se obtienen los valores siguientes para el porcentaje de permeabilidad a la luz:

336503



Longitud de onda en milimicras	Permeabilidad a la luz, en %	
	no expuesto	expuesto (100 horas de Fadoómetro)
5. 260 a 310	0	0
320	5	5
330	20	20
340	50	50
10. 350	75	75

Se conducen análogamente, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas (29), (48), (66), (68) y (74).

15.

E J E M P L O 2

20.

Una pasta de 100 partes de cloruro de polivinilo, 59 partes en peso de ftalato dioctílico y 0,2 partes del compuesto de la fórmula (66) se laminan sobre la calandria, a 145-150°C, para formar una lámina de aproximadamente 0,5 milímetros. La lámina de cloruro de polivinilo así obtenida absorbe, en la zona ultravioleta, de 280 milimicras a 350 milimicras.

25.

En lugar del compuesto de la fórmula (66) también puede utilizarse, por ejemplo, uno de los compuestos de las

336503



fórmulas (45), (50), (54), (58) o (62).

E J E M P L O 3

5. Una mezcla de 100 partes de polietileno y 0,2 partes del compuesto de la fórmula (63) se lamina, en la calandria, a 130-140°C, para formar una lámina y se prensa a 150°C.

La lámina de polietileno así obtenida es prácticamente impenetrable a la luz ultravioleta en la gama de 280 a 350 milimicras.

10. En lugar del compuesto de la fórmula (63) también puede utilizarse, por ejemplo, uno de los compuestos de las fórmulas (24), (55), (67) o (68).

E J E M P L O 4

15. Una mezcla de 100 partes de polipropielno y 0,2 partes de uno de los compuestos de las fórmulas (50), (53), (56), (66) o (71), se transforma en la calandria, a 170°C, para formar una hoja homogoneizada. Esta se prensa a 230-240°C y a una presión máxima de 40 kg/cm², para formar una placa de 1 mm.

20. Las placas así obtenidas son prácticamente impene-
trables a la luz ultravioleta, en la gama de 280 a 350 mili-
micras. Se comportan asimismo de manera similar otros compues-
25. tos relacionados en la Tabla.



336503

E J E M P L O 5

5. 0,2 partes del compuesto de la fórmula (26) se disuelven en 1,8 partes de monoestireno y se trata con 0,2 partes de una solución de naftenato de cobalto-monoestireno (que contiene el 1% de cobalto). Luego se adicionan 40 partes de una resina de poliéster insaturada, a base de ácido ftálico-ácido maléico-etilenglicol en monoestireno, y la totalidad se deslie durante 10 minutos. Tras adición a gotas de 1,7 partes de una solución de catalizador (peróxido de metiletilcetona en ftalato dimetilico), se vierte la masa exenta de aire, bien mezclada, entre dos placas de vidrio. Después de unos 20 minutos, solidifica la placa de poliéster de 1 mm de espesor, que se retira del molde. Es impenetrable a la luz ultravioleta en la zona de 280 a 350 milimicras.

15. En lugar del compuesto de la fórmula (26) pueden utilizarse, por ejemplo, asimismo uno de los compuestos de las fórmulas (52) o (53).

E J E M P L O 6

20. 25 g de monoestireno destilado se prepolimerizan en un recipiente cerrado, en el armario térmico a 90°C, durante 2 días. En la masa viscosa se adiciona luego, lentamente y bajo agitación, 0,25 g de un compuesto de las fórmulas (66), 25. (67), (69) o (72), así como 0,025 g de peróxido de benzoino. Se vierte luego la mezcla en un molde de forma paralelepípedica de plancha de aluminio, y se mantiene durante 1 día a 70°C. Tras

336503



el solidificado total y enfriado de la masa, se retira del molde. El bloque así obtenido se prensa a continuación, en una prensa hidráulica, a una temperatura de 138°C y una presión de 150 kg/cm², para formar una placa de 1 mm de espesor.

5. Las placas de poliestireno así preparadas son impene-
trables a la luz ultravioleta, en la zona de 280 a 350 milimicras. Son perfectamente incoloras. En la exposición al fadeómetro puede observarse una clara mejora de la estabilidad a la luz, que las placas de poliestireno, que contienen compuestos de las fórmulas arriba citadas, no muestran amarilleo en una exposición de 200 horas, mientras que las placas sin estos aditivos ya amarillean. Otros compuestos relacionados en las Tablas se comportan asimismo de manera similar.

15. E J E M P L O 7

20. 8 g de una mezcla de 2,4-diisocianato de toluileno/
2,6-diisocianato de toluileno (65:35) y 20 g de un poliéster débilmente ramificado de ácido adípico, dietilenglicol y triol (índice de hidroxilo: 60), se agitan conjuntamente durante 15 segundos aproximadamente. Se adicionan luego 2 cc de una mezcla de catalizador (que consta de 6 cc de una amina terciaria, 3 cc de un dispersante, 3 cc de un estabilizador y 2 cc de agua), así como 0,28 g de un compuesto de las fórmulas (53), (56),
25. (66) o (72) y se agita brevemente. Se forma un velo de espuma, que se mantiene durante 30 minutos en un baño de agua. Tras otros 30 minutos, se lava a fondo con agua y se seca a tempera-



336503

tura ambiente.

La adición de uno de los absorbedores de ultravioleta arriba citados, eleva la estabilidad al exponer en el aparato Xenctest. Los absorbedores anteriores son

5. bien familiarizables asimismo en otros numerosos poliuretanos, que se basan en el procedimiento de poliadición de isocianato.

Igualmente, otros compuestos relacionados en la Tabla se comportan de manera similar.

10. E J E M P L O 8

En 10 g de aceite de oliva puro se disuelven 0,2 g del compuesto de la fórmula (26). La solución se realiza rápidamente y sin calentamiento. Una capa, de 50 micras de espesor, de esta solución absorbe la luz ultravioleta hasta de 340 milimicras.

15.

De manera similar se pueden emplear otros aceites de tipo graso y cremas o emulsiones, que hallan utilización para fines cosméticos, para formar solución con el compuesto anterior u otros compuestos como, por ejemplo, los de las fórmulas (53), (60) o (72).

20.

E J E M P L O 9

12 g de poliacrilonitrilo se entremezclan, bajo agitación hasta solución total, en 88 g de dimetilformamida. Se adiciona luego 0,1 g del compuesto, que se diluye inmediatamente, por ejemplo el de la fórmula (67). La masa viscosa se

25.



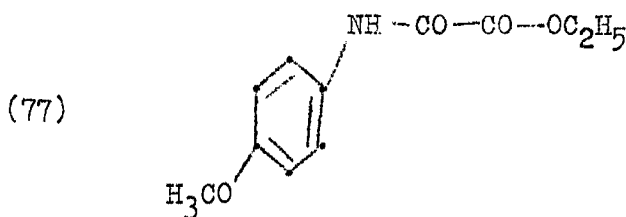
336503

aplica luego sobre una placa de vidrio limpia y se extiende, con una barra estiradora de película. Se seca durante 20 minutos, a 120°C, en un armario de secador por vacío, y a un vacío de 150 mm de Hg. Se origina una lámina de aproximadamente 0,05 mm

5. de espesor, que puede desprenderse fácilmente de la base de vidrio. La lámina así obtenida es completamente incolora y absorbe, en forma prácticamente total, luz ultravioleta hasta una longitud de onda de 350 milimicras, mientras que una lámina sin el compuesto anterior de la fórmula (67) deja pasar por lo menos el 80% de la luz ultravioleta. Son asimismo usualmente apropiados los compuestos citados en el poliestireno para su introducción en el poliacrilonitrilo.

Prescripción de preparación A2

15. 22,3 partes del compuesto de la fórmula



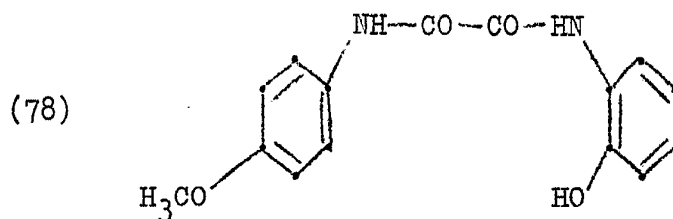
20. (preparado mediante condensación del diéster de ácido oxálico $H_5C_2OOC-COOC_2H_5$ con p-anisidina en medio exento de agua, en presencia de dosis catalíticas de ácido bórico exento de agua, a temperaturas entre 110 y 115°C) se deslie, durante 2
25. horas a 175-180°C, con 10,9 partes de 2-amino-1-fenol y 0,5



336503

partes de ácido bórico, con lo que el alcohol originado se destila continuamente. Se disuelve luego la masa fundida en dimetilformamida y se trata la solución a 20°C con agua. El producto de la fórmula

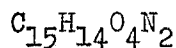
5.



10.

se separa en forma de cristales casi incoloros. Rendimiento: 26 partes aproximadamente. Un producto de análisis recristalizado tres veces en clorobenceno funde a 213-214°C y muestra

15. los datos siguientes:



calculado: C 62,93 H 4,93 N 9,79

hallado: C 63,09 H 5,04 N 9,86 .

20.

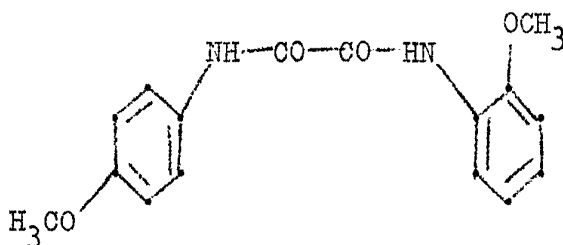
2,9 partes del compuesto de la fórmula (78) se disuelven en una mezcla de 10 partes de acetona y 0,4 partes de hidróxido sódico en 10 partes de agua. Se adiciona todavía 0,1 parte de sosa y luego se adiciona, a gotas, a 20°C y durante 5 minutos, 1,4 partes de sulfato dimetílico. A continuación se agita durante 4 horas, a 45°C, se trata con metanol, se enfría a 0°C y el producto de la fórmula

25.

336503



(79)



5.

se filtra al vacío. Rendimiento: 2,5 partes aproximadamente.

Un producto de análisis recristalizado dos veces en benceno, funde a 160-161°C y muestra los datos siguientes:

10. $C_{16}H_{16}O_4N_2$

calculado: C 63,99 H 5,37 N 9,33

hallado: C 63,98 H 5,43 N 9,31

Prescripción de preparación B

15.

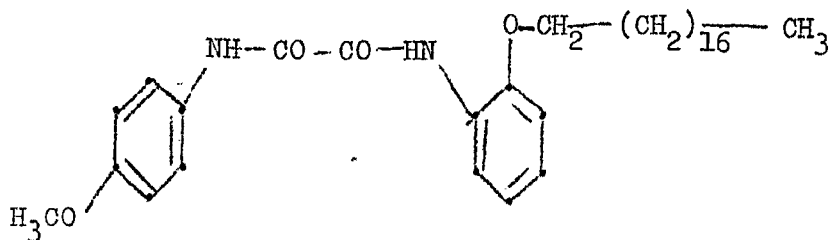
5,8 partes del compuesto de la fórmula (78) se disuelven en 20 partes de sulfóxido dimetílico y 0,8 partes de hidróxido sódico. Luego se trata la solución a 20°C con 6,7 partes de bromuro n-octadecílico, se eleva la temperatura durante media hora a 45°C y se agita durante 4 horas a la misma temperatura.

20.

Se trata la pasta cristalina con metanol y se filtra por vacío el producto de la fórmula

25.

(80)



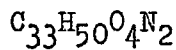
336503



que se presenta en forma de cristales incoloros. Rendimiento: 10 partes aproximadamente.

Un producto de análisis recristalizado dos veces en hexano funde entre 90,5 a 91,5°C y muestra los datos siguientes:

5. tes:

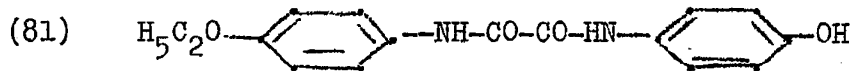


calculado:	C	73,56	H	9,35	N	5,20
hallado:	C	73,81	H	9,46	N	5,25

10.

Prescripción de preparación C

9 partes del compuesto de la fórmula



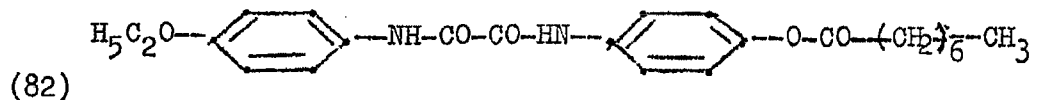
15.

(preparado de manera análoga como el compuesto (78) en la prescripción de preparación A) se llevan, en 40 partes de diclorobenceno junto con 5,4 partes de cloruro de capriloilo, durante 2 horas a 120°C y durante 1/2 hora a 140°C. La mezcla

20.

va con ello en solución. Luego se enfría a 80°C, se adicionan 50 partes de alcohol etílico caliente, se enfría y se filtra por vacío el precipitado. El producto, lavado con alcohol y secado a 60°C en vacío, (11,5 partes) de la fórmula

25.



336503



funde, tras recristalización en clorobenceno-alcohol, a 219-221°C y muestra los datos analíticos siguientes:

5.	$C_{24}H_{30}O_5N_2$	calculado:	C 67,58	H 7,09	N 6,57
		hallado:	C 67,65	H 6,98	N 6,64

Los compuestos relacionados en la siguiente Tabla, se preparan en igual forma o de manera similar. En esta Tabla significan:

10.	Columna I	:	Número de fórmula
	Columna II	:	Definición del compuesto
	Columna III	:	Punto de fusión, en °C (no corregido)
	Columna IV	:	Datos de análisis C H N (primera línea: calculado; segunda línea: hallado)
-15.			

Es de observar en el compuesto N° 104 en la Tabla X₃ que el radical C₁₂H₂₅ representa una mezcla de isómeros diferentes ramificados (a partir de tetramerización de 4 moléculas de propileno).

20.

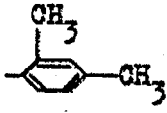
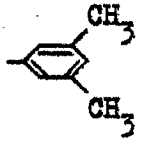
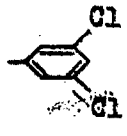
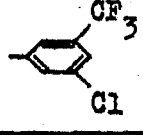
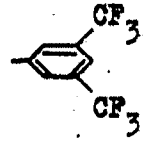

Nota: En las Tablas X₅ a X₁₈, X₂₁, X₂₃, X₂₄ y X₂₅ se relacionan a la derecha, junto a la fórmula básica general, el punto de fusión y los datos de análisis del compuesto de partida utilizado como producto intermedio (X = H).



336503

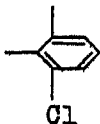
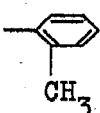
X₁



I	II (X ₁ =)	III	IV		
5* 84.		196	68.44	6.08	9.39
		197	68.31	6.06	9.53
85.		191	68.44	6.08	9.39
		192	68.56	5.94	9.43
10* 86.		233	53.12	3.57	8.26
		234	53.09	3.47	8.26
15* 87.		198	51.90	3.48	7.50
		199	51.91	3.26	7.39
20* 88.		182	50.26	2.98	6.90
		183	50.82	2.79	7.04
89.		198	71.24	5.03	8.75
		199	71.32	4.92	8.67

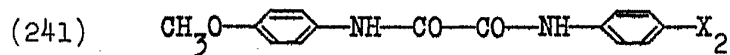


5.

I	II (X ₁ =)	III	IV		
90.		166 - 167	60.29 60.14	4.74 4.48	8.79 8.88
91.		194 - 195	67.59 67.56	5.67 5.70	9.85 9.84

10.

X₂



15.

I	II (X ₂ =)	III			
92.	-CH ₃	230 - 231	67.59 67.40	5.67 5.42	9.85 9.83
93.	-Br	280 - 281	51.60 51.69	3.75 3.86	8.02 7.98
20. 94.	-Cl	267 - 268	59.12 59.28	4.30 4.28	9.19 9.11
95.	-N(CH ₃) ₂	243 - 244	65.16 64.90	6.11 6.03	13.41 12.82

25.

336503



X₃

I	II	III	IV		
5. 96.		122 - 123	64.50	6.50	7.52 7.72
		237 - 239	69.92	6.79	8.58 8.46
10. 98.		157 - 158	65.84	6.14	8.53 8.72
15. 99.		110 - 111	69.39	8.32	5.78 5.87
100.		184 - 185	65.27	6.78	7.25 7.33
20. 101.		147 - 148	73.31	5.59	7.77 7.94
25. 102.		222 - 223	69.92	7.09	8.14 8.33

336503

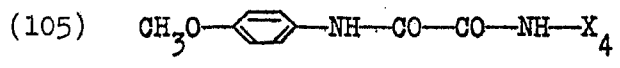


I	II	III	IV		
103. 5.	<chem>COc1ccc(NC(=O)C(=O)Nc2ccc(CCC(=O)O)cc2)cc1</chem>	267 - 268	63.15 5.30 8.18 62.90 5.33 8.27		
104. 10.	<chem>COc1ccc(NC(=O)C(=O)Nc2ccc(CCCCCCCCCCCC)cc2)cc1</chem>	129 - 138	74.30 8.91 6.19 74.36 8.69 6.25		

336503



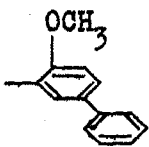
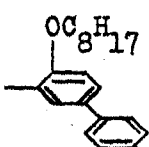
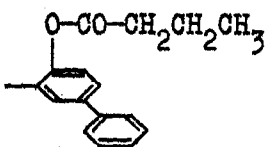
X₄



I	II	III			
5. 106.		174	61.81	5.49	8.48
		175	62.09	5.34	8.48
107.		190	59.59	5.28	7.72
		191	59.28	5.01	7.71
10. 108.		173	67.39	6.79	7.86
		174	67.17	6.90	7.94
15. 109.		93	71.33	8.43	6.16
		94	71.59	8.44	6.25
110.		92	69.32	7.59	7.03
		93	69.43	7.72	7.13
20. 111.		189	55.98	4.70	7.68
		190	56.03	4.77	7.73



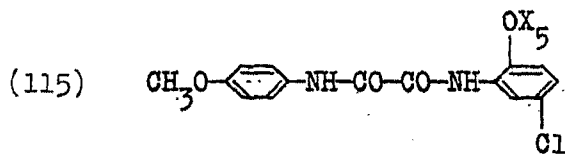
336503

I	II	III	IV		
112.		187 - 188	70.20 70.43	5.36 5.49	7.44 7.44
5. 113.		144 - 146	73.39 73.79	7.22 7.25	5.90 5.90
10. 114.		135 - 137	69.43 69.49	5.59 5.58	6.48 6.55



336503

X_5



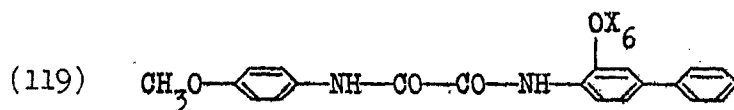
$X_5 = H :$

		236			
		237	56.17	4.09	8.73
5.			56.17	4.02	8.67
I	II	III	IV		
116.	-CH ₃	169	57.41	4.52	8.37
		170	57.34	4.38	8.43
10.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	130	54.42	4.57	7.05
		131	54.52	4.48	7.04
15.	-(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	92	69.15	8.62	4.89
		-	69.20	8.67	5.01
		93			

336503



X₆



5.

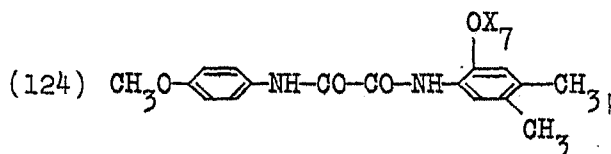
10.

I	II (X ₆ =)	III	IV		
120.	-CH ₃	188 - 189	70.20 70.04	5.36 5.11	7.44 7.63
121.	-C ₈ H ₁₇	145 - 146	73.39 73.45	7.22 7.29	5.90 5.81
122.	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	193 - 194	66.90 66.91	5.39 5.35	6.24 6.23
123.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -Cl	160 - 161	65.68 65.26	5.28 5.42	6.38 6.47



X₇

336503



X₇ = H :

226	64.95	5.77	8.91
-			
227	65.07	5.80	8.82

5.

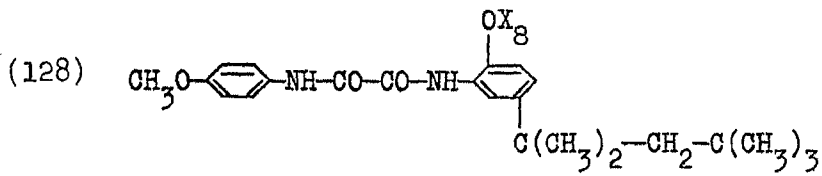
I	II (X ₇ =)	III	IV		
125.	-CH ₃	163 - 164	65.84	6.14	8.53
126.	-C ₈ H ₁₇	116 - 117	70.39	8.03	6.57
127.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	131 - 132	61.46	5.93	7.17
			61.20	5.97	7.13

15.



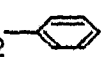
X₈

336503



X₈ = H :

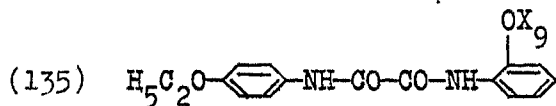
226	69.32	7.59	7.03
-	69.15	7.36	7.16
228			

9.	I	II (X ₈ =)	III	IV		
	129.	-CO-CH ₃		154 - 155	68.16 68.23	7.32 7.20
10.	130.	-CO-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	56	72.13	9.34	4.81
			57	72.55	9.05	4.92
15.	131.	-CH ₃	152	69.88	7.82	6.79
			-	70.02	7.76	6.74
			154			
132.	-(CH ₂) ₇ -CH ₃	86	72.90	9.08	5.49	
		- 88	72.54	8.86	5.70	
133.	-CH ₂ -CH=CH ₂	116	71.20	7.82	6.39	
		- 118	71.44	7.80	6.46	
134.	-CH ₂ - 	104	73.69	7.43	5.73	
		- 106	73.48	7.55	5.70	




336503

X_9



$X_9=H$:

	I	II ($X_9=$)	III	IV		
			229	63.99	5.37	9.30
			-			
			230	64.05	5.51	9.19
5.	136.	-CH ₃	155	64.95	5.77	8.91
			-			
			156	64.97	5.82	9.01
	137.	-CO-CH=CH ₂	150	64.40	5.10	7.90
			-			
			151	64.06	5.12	7.87
10.	138.	-C ₈ H ₁₇	94	69.88	7.82	6.79
			-			
			95	69.83	7.55	6.76
	139.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	139	60.56	5.62	7.43
			-			
			140	60.70	5.56	7.61
15.	140.	-CH ₂ - 	166	70.75	5.68	7.18
			-			
			167	70.81	5.71	7.39
	141.	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	152	62.16	5.74	7.25
			-			
			153	62.28	5.72	7.51
	142.	-CO-CH ₃	147	63.15	5.30	8.18
			-			
			148	63.89	5.84	8.10
20.	143.	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -CN	131	63.46	5.83	10.58
			-			
			132	63.89	5.84	10.13
	144.	-CH ₂ -COOH	193	60.33	5.06	7.82
			-			
			194	60.37	5.11	7.77

- 67 -
336503



I	II (X ₉ =)	III	IV		
145.	<chem>-CH2-CONH-C6H5</chem>	252	65.54	5.50	9.97
		253	65.62	5.31	9.66
146.	<chem>-CH2-COOC12H25</chem>	115	68.41	8.04	5.32
		116	68.19	7.79	5.33
147.	<chem>-CO-C6H5</chem>	167	68.30	4.99	6.93
		168	68.21	5.13	6.96
148.	<chem>-CO-C6H4-Cl</chem>	205	62.95	4.36	6.38
		206	62.92	4.41	6.53
149.	<chem>-CO-C6H4-C(CH3)3</chem>	182	70.42	6.13	6.08
		183	70.06	6.45	6.36
150.	<chem>-CO-NH-C4H9</chem>	161	63.14	6.31	10.52
		162	63.19	6.21	10.36

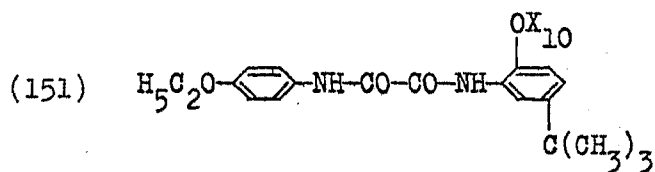
5.

10.



336503

X_{10}



$X_{10} = H :$

226	67.39	6.79	7.86
-			
227	67.19	6.74	7.91

5.

10.

15.

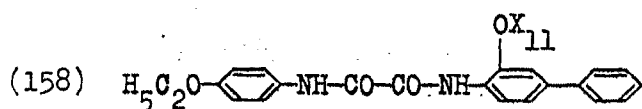
20.

I	II ($X_{10} =$)	III	IV		
152.	-CH ₃	161 - 162	68.09 68.03	7.07 6.94	7.56 7.82
153.	-C ₄ H ₉	124 - 125	69.88 70.05	7.82 7.93	6.79 6.62
154.	-C ₈ H ₁₇	90 - 91	71.76 71.71	8.60 8.71	5.98 6.05
155.	-C ₁₂ H ₂₅	94 - 95	73.24 73.29	9.22 9.18	5.34 5.54
156.	-C ₁₈ H ₃₇	98 - 99	74.95 75.25	9.93 10.10	4.60 4.87
157.	-CO-CH=CH ₂	151 - 152	67.30 67.47	6.39 6.43	6.83 6.97




336503

X_{11}

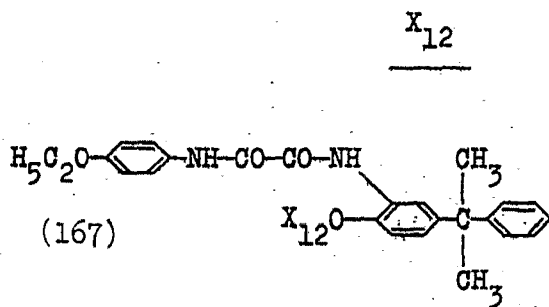


$X_{11}=H :$

		267 - 268	70.20 70.12	5.36 5.47	7.44 7.32
5.	I	III	IV		
		186 - 187	70.75 71.00	5.68 5.82	7.18 7.11
	II ($X_{11} =$)				
	159. $-CH_3$	181 - 182	72.20 72.23	6.53 6.70	6.48 6.66
10.	160. $-C_4H_9$	158 - 159	73.74 73.96	7.43 7.44	5.73 5.77
	161. $-C_8H_{17}$	150 - 151	74.96 75.33	8.14 8.21	5.14 5.02
	162. $-C_{12}H_{25}$	135 - 136	76.39 76.55	8.98 9.02	4.46 4.46
15.	163. $-C_{18}H_{37}$	185 - 186	74.66 74.46	5.62 5.59	6.01 6.05
	164. $-CH_2$ - 	198 - 199	67.52 67.43	5.67 5.61	6.06 6.13
20.	165. $-CH_2-COOC_2H_5$	201 - 202	68.89 68.86	5.30 5.53	6.70 6.96
	166. $-CO-CH_3$				



336503



5.

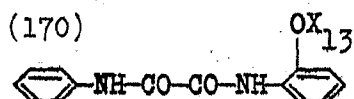
$X_{12} = H :$

I	II ($X_{12} =$)	III	IV		
		211	71.75	6.26	6.69
		-			
		213	71.54	6.09	6.89
168.	$-C_2H_5$	155	72.62	6.77	6.27
		-			
		156	72.53	6.65	6.35
10.		88	74.68	7.98	5.28
169.	$-C_8H_{17}$	-			
		89	74.49	7.94	5.40




336503

X₁₃



X₁₃=H :

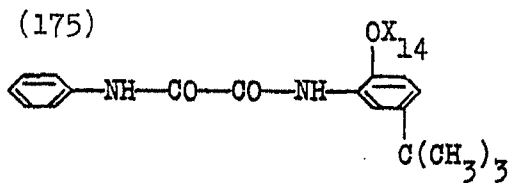
261	65.62	4.72	10.93
-			
262	65.64	4.82	11.13

5.	I	II (X ₁₃ =)	III	IV		
171.	-CH ₃		170	66.65	5.22	10.37
			171	66.69	5.33	10.16
10. 172.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl		91	61.36	5.15	8.42
			92	61.30	5.24	8.64
173.	-C ₈ H ₁₇		86	71.71	7.66	7.60
			87	71.95	7.64	7.58
174.	-CH ₂ - 		167	72.82	5.24	8.09
			168	73.15	5.25	7.91

15.



X₁₄ 336503



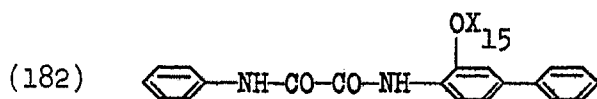
X₁₄=H :

201	69.21	6.45	8.97
-			
202	68.99	6.36	9.00

5.	I	II (X ₁₄ =)	III	IV		
176.	-CH ₃		132	69.92	6.79	8.58
			-			
			133	69.94	6.86	8.85
10.	177.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	96	64.86	6.48	7.20
			-			
			97	64.98	6.24	7.21
	178.	-C ₈ H ₁₇	99	73.55	8.55	6.60
			-			
			100	73.79	8.69	6.36
15.	179.	-CH ₂ -	182	74.60	6.51	6.96
			-			
			183	74.75	6.58	7.03
	180.	-C ₁₂ H ₂₅	76	74.96	9.23	5.83
			-			
			77	75.15	9.40	5.92
20.	181.	-CO-CH ₃	181	67.78	6.26	7.91
			-			
			182	67.98	6.25	7.95



X₁₅
— 336503

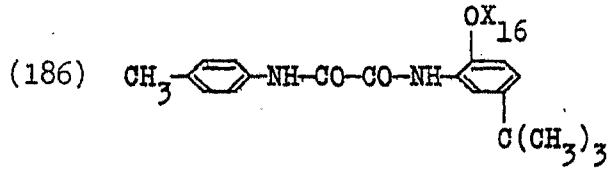


I	II (X ₁₅ =)	III	IV		
183.	-CH ₃	189	72.82	5.24	8.09
		190	72.55	5.26	8.02
184.	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	182	68.89	5.30	6.70
		183	68.93	5.34	6.76
185.	-C ₁₈ H ₃₇	114	78.04	8.96	4.79
		115	78.29	8.93	4.74



336503


X₁₆



X₁₆=H :

228	69.92	6.79	8.58
-			
229	69.71	6.49	8.58

5.

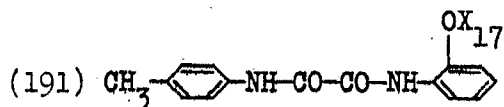
I	II (X ₁₆ =)	III	IV		
187.	-CH ₃	169	70.56	7.11	8.23
		170	70.81	7.32	8.12
188.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -Cl	114	65.58	6.75	6.95
		115	65.69	6.73	7.23
189.	-C ₈ H ₁₇	92	73.94	8.73	6.35
		93	73.98	8.96	6.38
190.	-CH ₂ - 	171	74.97	6.78	6.73
		172	75.04	7.00	6.50

10.

15.



X₁₇ 336503



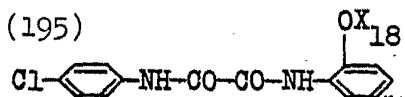
X₁₇=H :

		221	66.65	5.22	10.37	
		222	66.70	5.27	10.26	
5.	I	II (X ₁₇ =)	III	IV		
192.	-CH ₃	165	67.59	5.67	9.85	
		166	67.89	5.87	9.81	
193.	-C ₄ H ₉	103	69.92	6.79	8.57	
		104	69.78	6.79	8.32	
10.	194.	-C ₈ H ₁₇	95	72.22	7.91	7.32
			96	72.52	7.89	7.55



X₁₈

336503



X₁₈=H :

246	57.84	3.81	9.64
-			
247	58.00	3.84	9.67

5.

10.

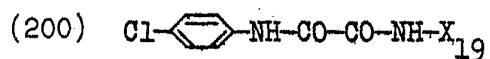
15.

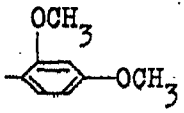
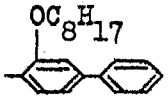
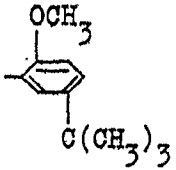
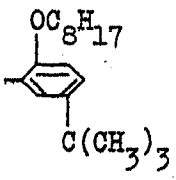
I	II (X ₁₈ =)	III	IV		
196.	-CH ₃	212	59.12	4.30	9.19
		213	59.31	4.33	9.22
197.	-C ₂ H ₅	187	60.29	4.74	8.79
		189	60.04	4.97	8.99
198.	-C ₄ H ₉	116	62.34	5.52	8.08
		117	62.42	5.51	8.02
199.	-C ₈ H ₁₇	94	65.58	6.75	6.95
		-	65.61	6.63	7.09
		95			



X₁₉

336503



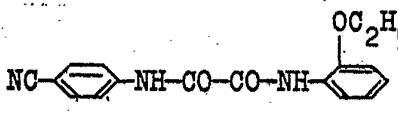
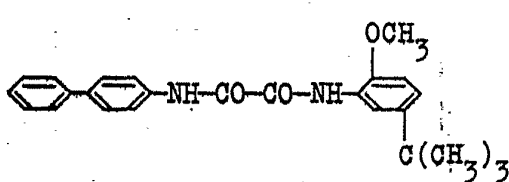
I	II (X ₁₉ =)	III	IV		
201.		189 - 190	57.41 - 57.42	4.52 - 4.29	8.37 - 8.33
202.		147 - 148	70.21 - 69.90	6.52 - 6.48	5.85 - 5.98
203.		172 - 173	63.24 - 62.69	5.87 - 5.80	7.76 - 7.71
204.		116 - 117	68.03 - 68.17	7.69 - 7.70	6.10 - 5.89



336503

X₂₀

5.

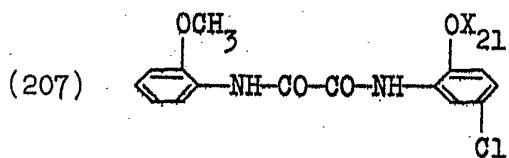
I	II	III			
205.		217	66.01	4.89	13.59
		-	65.98	4.91	13.65
		218			
206.		188	74.60	6.51	6.96
		-	74.55	6.65	6.97
		189			

10.

336503



X₂₁

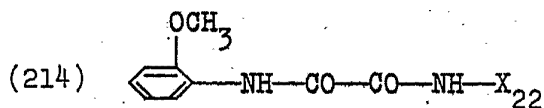


	I	II (X ₂₁ =)	III	IV		
5.	208.	-CH ₃	209 - 210	57.41 57.39	4.52 4.49	8.37 8.44
	209.	-C ₈ H ₁₇	91 - 92	63.81 64.10	6.75 6.76	6.47 6.49
10.	210.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -Cl	146 - 147	54.42 54.32	4.57 4.76	7.05 7.00
	211.	-CH ₂ -	176 - 177	64.31 64.68	4.66 4.51	6.82 6.79
15.	212.	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	161 - 162	56.10 56.28	4.71 4.65	6.89 6.87
	213.	-CO-CH ₃	167 - 168	56.29 56.33	4.17 4.13	7.72 7.81



336503

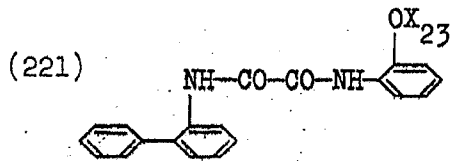
X₂₂



I	II (X ₂₂ =)	III	IV		
5.	215. <chem>CC(C)(C)C1=CC=C(C=C1)OC</chem>	119	71.33	8.43	6.16
		120	71.21	8.39	6.42
13.	216. <chem>OC1=CC=C(C=C1)C</chem>	117	69.32	7.59	7.03
		118	69.59	7.31	7.18
15.	217. <chem>ClCCOC1=CC=C(C=C1)</chem>	146	59.59	5.28	7.72
		147	59.94	5.17	7.81
15.	218. <chem>COc1ccc(cc1)OC2=CC=CC=C2</chem>	189	70.20	5.36	7.44
		190	70.25	5.46	7.37
20.	219. <chem>CCOC(=O)COC1=CC=C(C=C1)</chem>	155	61.28	5.41	7.52
		156	61.06	5.39	7.66
20.	220. <chem>CC(=O)OC1=CC=C(C=C1)</chem>	139	62.19	4.91	8.53
		140	61.93	5.01	8.76

336503

X₂₃



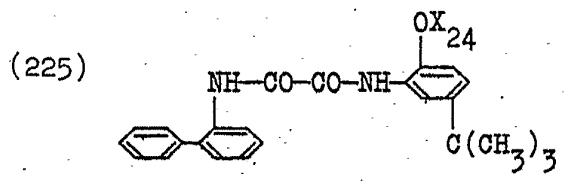
X₂₃ = H :

		203	72.28	4.85	8.43
		-			
		204	72.08	4.69	8.27
I	II (X ₂₃ =)	III	IV		
5.	222. -CH ₃	145	72.82	5.24	8.09
		-			
		146	72.58	5.32	8.04
10.	223. -C ₈ H ₁₇	105	75.65	7.26	6.30
		-			
		106	75.58	7.40	6.41
10.	224. -CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	148	67.56	5.18	6.85
		-			
		149	67.89	5.32	6.65



336503

X₂₄

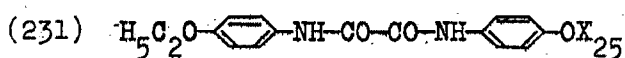


X₂₄ = H :

	I	II (X ₂₄ =)	III	IV		
			227	74.20	6.27	7.21
			228	73.63	6.34	7.24
5.	226.	-CH ₃	190	74.60	6.51	6.96
			191	74.70	6.56	7.16
	227.	-C ₈ H ₁₇	149	76.76	8.05	5.60
			150	76.48	8.09	5.75
10.	228.	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	168	69.74	6.29	6.02
			169	69.65	6.04	6.16
	229.	-CO-CH ₃	166	72.54	6.09	6.51
			167	72.35	6.16	6.35
15.	230.	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	157	70.86	6.37	5.90
			158	70.77	6.38	6.20



X₂₅ 336503



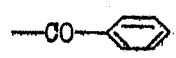
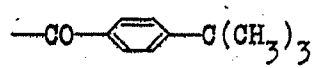
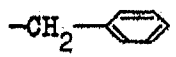
X₂₅=H :

5.

10.

15.

20.

	I	II (X ₂ =)	III	IV		
			280 -	63.99	5.37	9.33
			282	63.95	5.34	9.06
232.			270 -	68.30	4.99	6.93
			272	68.21	4.88	6.94
233.			281 -	70.42	6.13	6.08
			282	70.60	6.10	6.25
234.		$-\text{CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	272 -	63.14	6.31	10.52
			275	63.40	6.03	10.31
235.		$-\text{CH}_3$	229 -	64.95	5.77	8.91
			230	64.72	5.54	9.04
236.		$-\text{C}_4\text{H}_9$	228 -	67.39	6.79	7.86
			229	67.54	6.63	7.94
237.		$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	205 -	69.88	7.82	6.79
			206	69.71	7.52	6.84
238.		$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	202 -	71.76	8.60	5.98
			203	71.70	8.50	6.05
239.			245 -	70.75	5.68	7.18
			246	70.62	5.59	7.26
240.		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	243 -	67.04	5.92	8.23
			244	66.91	5.67	8.12

336503



E J E M P L O 10

5. Se prepara una película de acetilcelulosa, de aproximadamente 50 micras de espesor, mediante vertido de una solución de acetilcelulosa acotónica al 10%, que contiene el 1% [calculado sobre la acetilcelulosa] del compuesto según la fórmula (106). Tras el secado se obtienen los valores siguientes para el porcentaje de permeabilidad a la luz:

10.

Longitud de onda, en milimicras	Permeabilidad a la luz, en %	
	no expuesto	expuesto (100 horas en el fadeómetro)
260 a 340	0	0
350	3	3
360	10	10
370	30	30
380	55	55

15.

20.

Se comportan análogamente, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas (93), (138), (149), (152), (171), (201) o (208).

E J E M P L O 11

25.

Una pasta de 100 partes de cloruro polivinílico, 59



336503

partes en volumen de ftalato dioctílico y 0,2 partes del compuesto de la fórmula (79) se laminan, sobre la calandria, a 145-150°C, para formar una lámina de aproximadamente 0,5 mm.

La lámina de cloruro de polivinilo así obtenida absorbe en la zona ultravioleta de 280 a 260 milimicras.

5.

En lugar del compuesto de la fórmula (79) también puede utilizarse, por ejemplo, uno de los compuestos de las fórmulas (96), (97), (110), (117), (136), (152), (168), (176), (208), (222), y (233).

10.

E J E M P L O 12

Una mezcla de 100 partes de polietileno y 0,2 partes del compuesto de la fórmula (107) se laminan, sobre la calandria a 130-140°C, para formar una lámina y se prensa a 150°C. La lámina de polietileno así obtenida es prácticamente impenetrable para la luz ultravioleta en la zona de 280 a 350 milimicras.

15.

En lugar del compuesto de la fórmula (107) puede también utilizarse, por ejemplo, uno de los compuestos de las fórmulas (100), (110), (146), (161), (172), (189), (209) o (223).

20.

E J E M P L O 13

Una mezcla de 100 partes de polipropileno y 0,2 partes de uno de los compuestos de las Fórmulas (99), (121), (138), (168), (180), (189), (199), (204), (209), (210) o (224), se

25.

336503



transforma para constituir una hoja homogeneizada. Esta se prensa a 230-240°C y a una presión máxima de 40 kg/cm² para formar una plancha de 1 mm.

- Las planchas así obtenidas son prácticamente impenetrables para la luz ultravioleta en la zona de 280 a 360 milimicras. Se comportan asimismo de manera similar otros compuestos relacionados en las Tablas.
- 5.

E J E M P L O 14

10. 0,2 partes del compuesto de la fórmula (79) se disuelven en 1,8 partes de monoestireno y se tratan con 0,5 partes de una solución de naftenato de cobalto-monoestireno (que contiene el 1% de cobalto). Luego se adicionan 40 partes de una resina de poliéster insaturada a base de ácido ftálico-ácido maléico y etilenglicol en monoestireno y la totalidad se deslie, durante 10 minutos. Tras adición a gotas de 1,7 partes de una solución de catalizador (peróxido de metiletilcetona en ftalato dimetílico) se hierve entre dos placas de cristal la masa exenta de aire, bien mezclada. Transcurridos unos 20 minutos está solidificada la plancha de poliéster de 1 mm, de forma que puede sacarse del molde. Es impenetrable para la luz ultravioleta en la zona de 280 a 350 milimicras y no muestra ningún amarilleo después de 1000 horas de exposición en el Xenotest.
- 15.
- 20.
- 25.

En lugar del compuesto de la fórmula (79) puede utilizarse, por ejemplo, asimismo uno de los compuestos de las

336503



fórmulas (84), (122), (141), (159), (165), (176), (187), (211) o (227).

E J E M P L O 15

5. 25 g de monoestireno destilado se prepolimerizan en un recipiente cerrado en la estufa, a 90°C, durante 2 días. En la masa viscosa se adicionan lentamente 0,25 g de un compuesto de las fórmulas (107), (114), (117), (126), (157), (178), (220) o (227), así como 0,025 g de peróxido de benzoilo. La
10. mezcla se hierve en un molde paralelepipedico de plancha de aluminio y se mantiene durante un día a 70°C. Tras el solidificado total y enfriado de la masa se retira del molde. El bloque así obtenido se prensa a continuación en una prensa hidráulica a una temperatura de 138°C y una presión de 150 kg/cm² para
15. formar una plancha de 1 mm de espesor.
- Las planchas de poliestireno así formadas son impenetrables para la luz ultravioleta en la zona de 280 a 350 milimicras. Son completamente incoloras. En la exposición al
20. fadeómetro puede observarse una clara mejora de la estabilidad a la luz, en las placas de poliestireno que contienen compuestos de las fórmulas arriba citadas; en una exposición de 200 horas, no muestran amarilleo, mientras que las placas sin estos aditivos ya están amarillentas. También se comportan de manera similar otros compuestos detallados en las Tablas.
- 25.



336503

E J E M P L O 16

5. En 40 g de nitrolaca transparente (25%) se disuelve 0,1 g de un compuesto de las fórmulas (78), (123), (130), (141), (156), (181), (192), (209), (224) o (233). Se aplica la laca luego uniformemente sobre placas de maderas de arce con una rasqueta de recubrimiento y se seca totalmente tras corto tiempo. Mediante la adición del absorbedor de ultravioleta precipitado a la laca no se altera el matiz de color de la madera. El matiz de color claro de la madera barnizada tampoco se altera al exponerlo bajo una lámpara de ultravioletas durante varios días, con tal de que la laca contenga los compuestos anteriores en una concentración de aproximadamente el 1%. La madera no tratada oscurece, bajo las condiciones de exposición citadas, ya al cabo de pocos días.

10.

15. Se llega a resultados similares al utilizar lacas de resina acrílica o de resina de melamina alquídica, y otros compuestos relacionados en las Tablas.

E J E M P L O 17

20.

25. 8 g de la mezcla de 2,4-diisocianato de toluileno/2,6-diisocianato de toluileno (65:35) y 20 g de un poliéster débilmente ramificado de ácido adípico, dietilenglicol y triol (índice hidroxílico = 60) se agitan conjuntamente durante aproximadamente 15 segundos. Luego se adicionan 2 cc de una mezcla de catalizador, (que consta de 6 cc de una amina terciaria, 3 cc de



336503

dispersante, 3 cc de un estabilizador y 2 cc de agua) así como 0,28 g de un compuesto de las fórmulas (100), (107), (132), (142), (150), (154), (187), (208) o (223) y se agita brevemente.

5. Se forma un velo de espuma, que desaparece tras 30 minutos en un baño de agua. Después de 30 minutos ulteriores, se lava a fondo con agua y se seca a temperatura ambiente.

La adición de uno de los absorbedores de ultravioleta arriba citados eleva la estabilidad a la exposición en el aparato Xenotest. Los absorbedores anteriores son bien aplicables en otros numerosos poliuretanos, que se basan en el procedimiento de poliadición de isocianato.

Se comportan asimismo de manera similar otros compuestos relacionados en las Tablas.

15. EJEMPLO 18

10,000 partes de una poliamida preparada, de manera conocida, a partir de caprolactama y en forma de virutas, se mezcla durante 12 horas, en un recipiente cilíndrico, con 30 partes de los compuestos de las fórmulas (107), (165), (184) o (208). Las virutas así tratadas se funden en una caldera, calentada a 300°C, tras desplazamiento del oxígeno del aire mediante vapor de agua recalentado, y se agita durante 1/2 hora. La masa fundida se prensa luego, bajo nitrógeno de 5 atmósferas, por una hilera y el filamento enfriado, de tal modo hilado, se arrolla sobre una bobinadora, con lo que se efectúa simultáneamente un estirado.



336503

Mediante la adición de los compuestos anteriores se retiene esencialmente la descomposición de las macromoléculas, provocada al exponer en el fadeómetro y determinadas mediante medición de la viscosidad relativa en ácido sulfúrico concentrado.

5.

Se comportan asimismo de manera similar otros compuestos relacionados en las Tablas.

E J E M P L O 19

10.

En 10 g de aceite de oliva puro se disuelven 0,3 g del compuesto de la fórmula (80). La solución se efectúa rápidamente y sin calentamiento. Una capa de 50 micras de espesor de esta solución absorbe la luz ultravioleta totalmente hasta 340 milimicras.

15.

Igualmente se pueden emplear otros aceites y cremas o emulsiones de tipo graso, que se utilizan para fines cosméticos, para la solución del compuesto anterior u otros compuestos, como por ejemplo (107), (138), (155), (178) o (189).

20.

E J E M P L O 20

12 g de poliacrilonitrilo se mezclan hasta solución total, bajo agitación, en 88 g de dimetilformamida. Se adiciona luego 0,1 g del compuesto, que se disuelve inmediatamente, por ejemplo de la fórmula (79). La masa viscosa se aplica luego sobre una placa de vidrio limpia y se extiende con una varilla

25.



336503

- estiradora de película. Durante 20 minutos se seca en el armario de secado en vacío, a 120°C, y a un vacío de 150 mm Hg. Se origina una lámina de aproximadamente 0,05 mm de espesor, que puede desprenderse fácilmente del soporte de vidrio. La lámina así obtenida es completamente incolora y absorbe, de manera prácticamente total, la luz ultravioleta hasta una longitud de onda de 350 milimicras, mientras que una lámina sin el compuesto anterior de la fórmula (79) deja pasar por lo menos el 80% de la luz ultravioleta. Usualmente los compuestos citados en poliestireno son asimismo apropiados para adicionarse en poliacrilonitrilo.
- 5.
- 10.
-



336503

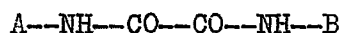
N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas nº 1679/66 y nº 1680/66 del 7 de Febrero de 1.966 y nº 118/67

5. del 5 de Enero de 1.967, existiendo en ellas unidad de invención.

10. 1.- Procedimiento para proteger, contra la acción de la irradiación ultravioleta, materiales orgánicos que son dañados por la irradiación ultravioleta, caracterizado porque diarilamidas del ácido oxálico asimétricas, que están exentas de grupos hidroxílicos en posición orto a los enlaces de los radicales arílicos en los átomos de nitrógeno de la amida, se reparten homogéneamente en los materiales orgánicos a proteger, cubren superficialmente estos materiales, o los materiales a proteger se recubren con una capa de filtro que contiene los compuestos citados.

20. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque diarilamidas asimétricas de ácido oxálico de la fórmula general





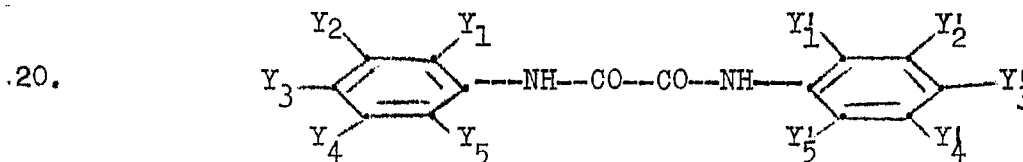
336503

en donde A y B son diferentes entre sí y significan un radical bencénico o naftanílico, y en la que estos radicales A y B

- a) están exentos de grupos hidroxílicos en las posiciones orto al átomo de nitrógeno de la amida, y
- 5. b) pueden todavía contener otros substituyentes, que tengan como máximo 20 átomos de carbono y el máximo de absorción del compuesto no rebasa el valor de 400 milimicras,

10. se distribuyen homogéneamente en los materiales orgánicos a proteger, cubren superficialmente estos materiales, o los materiales a proteger se recubren con una capa de filtro que contiene los citados compuestos.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque compuestos asimétricos, que en las posiciones orto al átomo de nitrógeno de la amida están exentos de grupos hidroxílicos y que corresponden a la fórmula

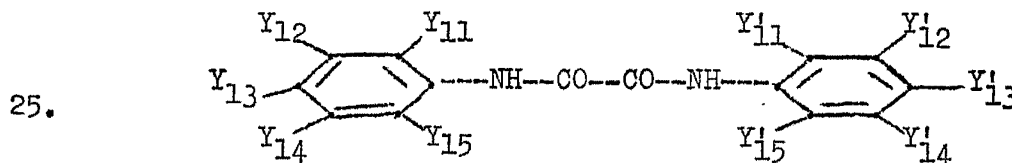


25. se distribuyen homogéneamente en los materiales orgánicos a proteger, cubren superficialmente a estos materiales, o los materiales a proteger se recubren con una capa de filtro que contiene los citados compuestos, y en donde en esta fórmula Y_1 e Y_5 , así como Y_1' e Y_5' , significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un substituyente de la serie alquímica que contie-



336503

- ne hasta 20 átomos de carbono, alquilo sustituido, radical bencénico, grupo bencílico, un grupo $-\text{CO}-\text{NH}-\text{E}_1$ o $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{E}_1$, con la significación de hidrógeno, alquilo o arilo para E_1 , un grupo $-\text{COOE}_2$ o $-\text{SO}_3\text{E}_2$ con la significación de hidrógeno, alquilo, arilo o cation formador de sal para E_2 , un grupo nitro, un grupo amino primario, secundario o terciario, así como un grupo acilamino, en donde además Y_2 , Y_3 e Y_4 , al igual que Y'_2 , Y'_3 e Y'_4 , representan un grupo como el definido para Y_1 e Y_5 o bien Y'_1 e Y'_5 , o un grupo hidroxílico, y además
- 10.
- a) los sustituyentes $-\text{CO}-\text{NH}-\text{E}_1$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{E}_1$, $-\text{COOE}_2$, $-\text{SO}_3\text{E}_2$ e hidroxílico, están presentes a lo sumo dos veces en cada núcleo bencénico,
- b) los sustituyentes usuales diferentes de hidrógeno están presentes a lo sumo tres veces en cada núcleo bencénico, y la substitución en ambos núcleos bencénicos se diferencia entre si por la forma, número o posición en a lo menos un punto.
- 15.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque compuestos asimétricos de la fórmula





336503

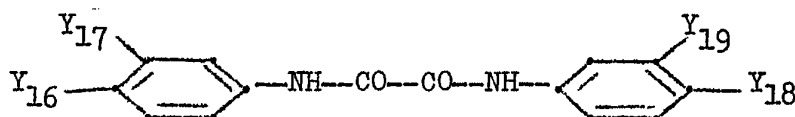
en donde Y_{11} , Y_{12} , Y_{13} , Y_{14} , Y_{15} , así como Y'_{11} , Y'_{12} , Y'_{13} , Y'_{14} e Y'_{15} , son iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo $-CO-NH-E_1$ o $-SO_2-NH-E_1$ con la significación de hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo

5. para E_1 , un grupo $-COO E_2$ o $-SO_3 E_2$ con la significación de hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, ion de sal alcalina, amónica o amínica para E_2 y los substituyentes citados diferentes de hidrógeno, están presentes de una a dos veces en cada núcleo bencénico.

10.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan compuestos asimétricos, exentos de grupos hidroxílicos en posición orto, de la fórmula

15.



en donde Y_{16} significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono,

20.

Y_{17} significa hidrógeno o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, Y_{18} significa hidrógeno, halógeno, un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, que puede contener como substituyentes grupos hidroxílicos, átomos de halógeno o grupos carboxílicos, un grupo nitro, un grupo

25.

amino, un grupo acilamino o un grupo de ácido carboxílico así como sus alteraciones funcionales (amida de ácido carboxílico,

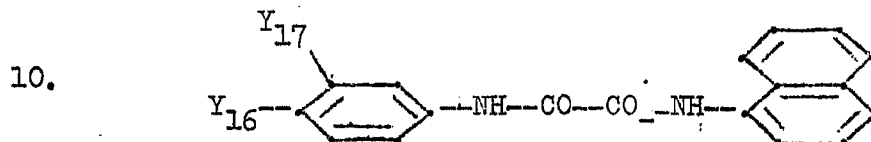


336503

éster de ácido carboxílico, haluro de ácido carboxílico), e Y_{19} significa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, pero sin embargo a lo menos un sustituyente Y es diferente de hidrógeno.

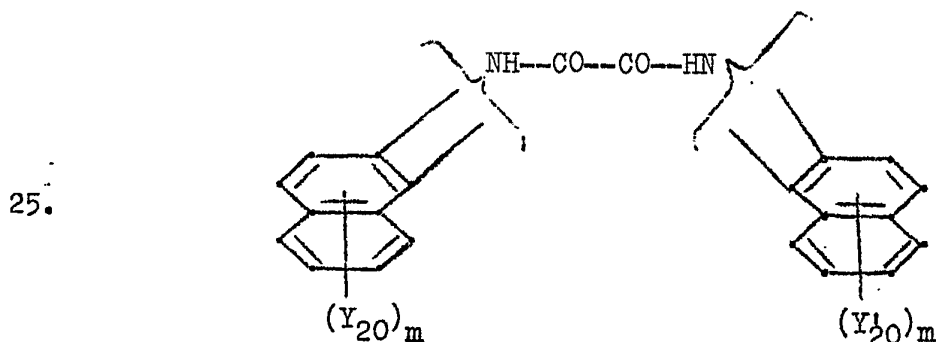
5.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan compuestos asimétricos, exentos de grupos hidroxílicos en posición orto, de la fórmula



15. en donde Y_{16} significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, Y_{17} significa hidrógeno o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan compuestos asimétricos, exentos de grupos hidroxílicos en posición orto, de la fórmula general



336503

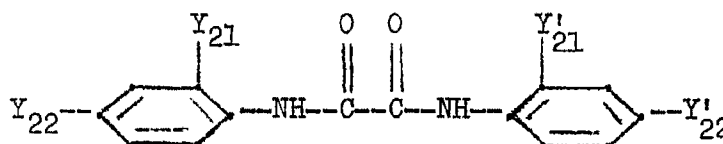


en donde Y_{20} , o bien Y'_{20} , representan un átomo de hidrógeno, un grupo de ácido sulfónico o un grupo hidroxílico eventualmente eterificado y m representa, en el caso del grupo de ácido sulfónico, el número 1 ó 2, en especial el número 1.

5.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan compuestos asimétricos de la fórmula

10.



15.

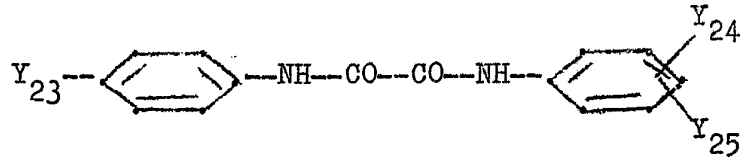
en donde Y_{21} e Y_{22} , o bien Y'_{21} e Y'_{22} , significan substituyentes iguales o diferentes de la serie del cloro, bromo, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo nitro o uno de los dos substituyentes Y_{21} o Y_{22} , o bien Y'_{21} e Y'_{22} , significan un átomo de hidrógeno, un grupo de ácido carboxílico, un grupo de éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquílico, un grupo de ácido sulfónico, o un grupo de amida de ácido sulfónico, o Y_{22} , o bien Y'_{22} , significa un grupo hidroxílico libre.

20.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan compuestos de la fórmula general



336503

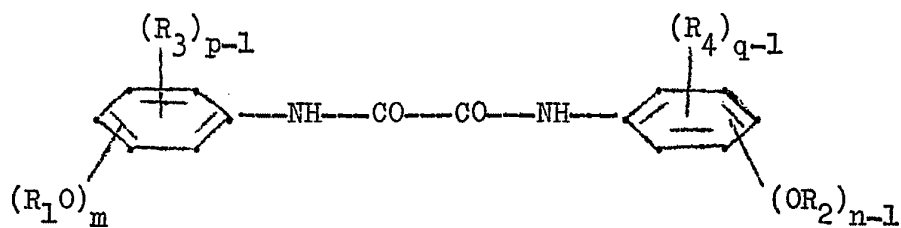


5. en donde Y_{23} significa hidrógeno, un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno del grupo F, Cl, Br, e Y_{24} e Y_{25} representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo halógenoalquílico con Cl y F como halógeno o un átomo de halógeno del grupo F, Cl, Br.

10.

10.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora en, o bien se aplica sobre, dichos materiales diarilamidas de ácido oxálico, que corresponden a la fórmula

15.



20.

25. en donde R_1 y R_2 representan grupos alquílicos que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, que pueden estar substituidos con grupos Cl, HO, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, grupos carboxílicos, grupos nitrílicos, grupos de amida de ácido carboxí-



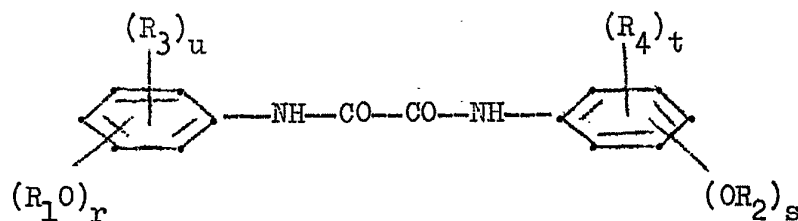
336503

- lico o grupos de éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquenílico que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico eventualmente sustituido con grupos Cl y alquílicos, un grupo acílico alifático que contiene hasta 18 átomos de carbono, un grupo benzoilo sustituido eventualmente con cloro o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R_3 y R_4 representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo halogenalquílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo fenílico o un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquílica o, si es preciso, dos radicales R_3 y/o R_4 , en posición orto, forman juntos un anillo hidrocarburo aromático condensado de seis miembros y en donde m y n son iguales a 1 ó 2, y p y q son iguales a 1, 2 ó 3, y en donde cada uno de los dos sistemas de anillo contiene, junto al enlace sobre el grupo -NH-, a lo sumo tres sustituyentes y la suma de $m+(n-1)$ muestra el valor de 1 ó 2, y usualmente los substituyentes R_1O- , R_2O- , R_3 y R_4 se suministran según la forma, número o posición, de manera que se presente una molécula asimétrica.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se utilizan tales diarilamidas de ácido oxálico que corresponden a la fórmula



336503



5.

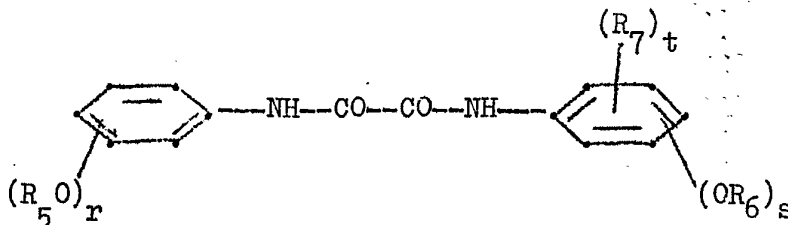
- en donde R_1 y R_2 representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar substituido con grupos Cl, HO, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, grupos carboxílicos, grupos de amida de ácido carboxílico o grupos de éter alquílico de ácido carboxílico con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquenílico que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico eventualmente substituido con grupos Cl y metílicos, un grupo acílico alifático que contiene hasta 18 átomos de carbono, un grupo benzoilo eventualmente substituido con cloro o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R_3 y R_4 representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo halogenalquílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo fenílico o un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquílica o, si es preciso, dos radicales R_3 y/o R_4 en posición orto forman juntos un anillo hidrocarburo aromático condensado de seis miembros y en donde r , s , t , u se hallan para 0 o 1, y la suma $(r + s)$ asciende a 1 o 2, se disponen según la forma, número y posición de manera que se presente una molécula asimétrica.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



336503

12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se utilizan tales diarilamidas del ácido oxálico, que corresponden a la fórmula

5.



10.

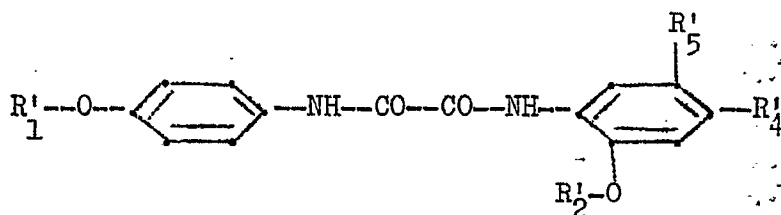
en la que R_5 y R_6 representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar substituido con átomos de Cl, grupos OH o grupos alcoxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquílico, un grupo bencílico eventualmente substituido con grupos Cl o metílicos, un grupo carbometoxi-alquílico o carboetoxi-alquílico con 1 a 6 átomos de carbono en la agrupación alquílica, un grupo acílico alifático que contiene de 1 a 2 átomos de carbono o un grupo benzoi-
15.
20.
25.
de modo que se presente una molécula asimétrica.



336503

13.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se utilizan tales diarilamidas de ácido oxálico que corresponden a la fórmula

5.



10. en donde R_1 representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R_2 representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, conteniendo uno de los substituyentes de la serie del halógeno, alcoxi (que contiene de 1 a 4 átomos de carbono), nitrilo, carboxilo, amida de
15. ácido carboxílico o éster de ácido carboxílico (que contiene de 1 a 18 átomos de carbono), un grupo alílico, un grupo bencílico, un grupo acílico alifático con 1 a 12 átomos de carbono o un radical benzoilo, R_4 representa hidrógeno, un grupo alquílico que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo
20. alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenílico o halógeno y R_5 representa hidrógeno, un grupo fenílico o un grupo alquílico que contiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo fenilalquílico.

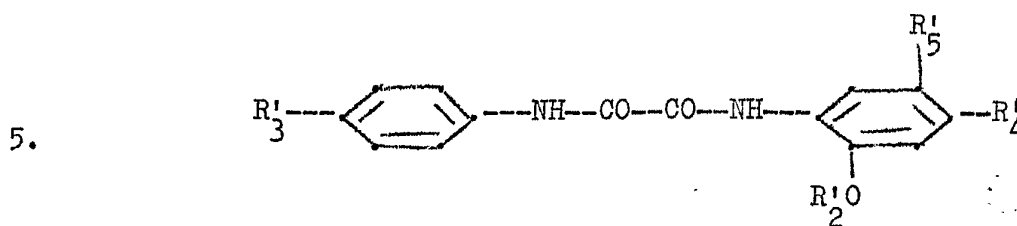
25.

14.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se utilizan tales diarilamidas de ácido oxálico



336503

co, que corresponden a la fórmula

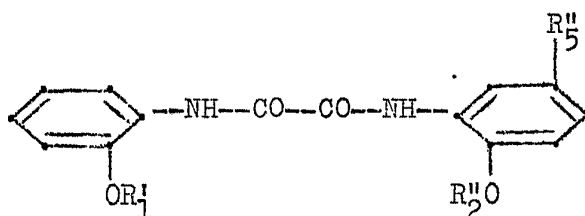


10. en donde R'_3 se halla para hidrógeno, halógeno o un grupo alquí-
lico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y R'_2 representa
un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, un
grupo alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, conteniendo un
substituyente de la serie halógeno, alcoxi (que contiene de 1 a
4 átomos de carbono), nitrilo, carboxilo, amida de ácido carboxí-
lico o éster de ácido carboxílico (que contiene de 1 a 18 átomos
de carbono), un grupo alquílico, un grupo bencílico, un grupo
acílico alifático con 1 a 12 átomos de carbono o un radical
de benzoilo, R'_4 representa hidrógeno, un grupo alquílico que
contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que contie-
ne de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenílico o halógeno, y
20. R'_5 representa hidrógeno, un grupo fenílico o un grupo alquílico
que contiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo fenilalquí-
lico.

25. 15.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracte-
rizado porque se utilizan tales diarilamidas de ácido oxálico,
que corresponden a la fórmula

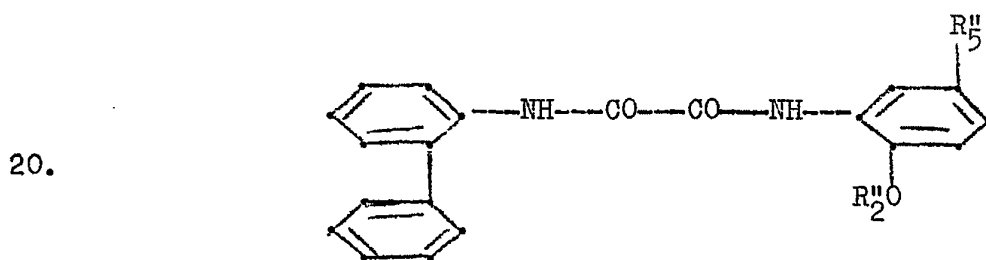


336503



5. en donde R_1 representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R_2 representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, que contiene halógeno o grupos carbalcoxi, un grupo bencílico o un grupo acílico alifático que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y R_5 se halla para hidrógeno, halógeno o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- 10.

- 16.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se utilizan tales diarilamidas de ácido oxálico, que corresponden a la fórmula
- 15.



25. en donde R_2 representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, conteniendo halógeno o grupos carbalcoxi, un grupo bencílico



336503

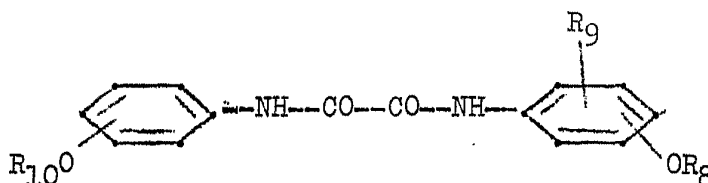
o un grupo acílico alifático que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y R_5'' se halla para hidrógeno, halógeno o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

5. 17.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se utilizan tales diarilamidas de ácido oxálico, que corresponden a la fórmula



15. en donde R_1' representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y R_4'' significa un grupo alquílico con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquénílico con 4 átomos de carbono a lo sumo, un grupo bencílico o un grupo acílico alifático o aromático con hasta 12 átomos de carbono.

20. 18.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se utilizan tales diarilamidas de ácido oxálico, que corresponden a la fórmula



25. en donde R_8 representa un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alquénílico que contiene de 3 a



336503

4 átomos de carbono, un grupo acílico que contiene de 2 a 12 átomos de carbono o un grupo bencílico, R_9 puede tener la significación de $-O-R_8$ así como, además, representa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo alquílico con 12 átomos de carbono a lo sumo o un grupo fenílico, y R_{10} significa un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

10. 19.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, para proteger materiales orgánicos, caracterizado porque los compuestos que se indican en una de las reivindicaciones 1 a 18, se incorporan en distribución homogénea antes de la conformación definitiva en los materiales orgánicos a proteger, en dosis de 0,01 a 10% en peso, calculado sobre la dosis del material a proteger.

15. 20.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque se protegen materiales orgánicos, tales como de acetilcelulosa, cloruro polivinílico, poliamidas sintéticas o copolímeros de poliésteros insaturados con uno de los compuestos citados en las reivindicaciones 1 a 18.

20. 21.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque se incorpora en los productos de polimerización, productos de poliadición o productos de poli-condensación, diarilamidas asimétricas de ácido oxálico, como se definen en una de las reivindicaciones 1 a 18, antes de su conformación definitiva, en dosis de 0,01 al 10% en peso, cal-

25.



336503

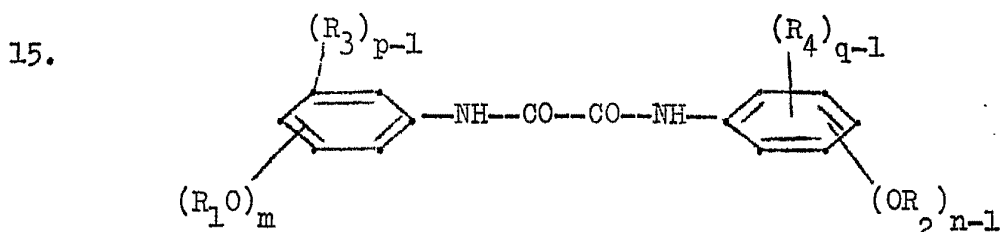
culado sobre el material a proteger.

5. 22.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque se incorporan estas diamidas de ácido oxálico asimétricas a poli-alfa-olefinas, cloruro polivinílico o mezclas de poliésteres insaturados y monómeros vinílicos polimerizables, antes de su conformación o bien endurecimiento definitivo, en dosis de 0,01 al 10% en peso, calculado sobre el material a proteger.
10. 23.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, para la preparación de diarilamidas de ácido oxálico de la fórmula general
15.
$$A - NH - CO - CO - NH - B \quad ,$$
- en donde A y B son diferentes entre sí y significan un radical bencénico o naftalínico, y en donde estos radicales A y B
20. a) están exentos de grupos hidroxílicos en las posiciones orto al átomo de nitrógeno de la amida, y
- b) pueden todavía contener otros substituyentes, que contienen a lo más 20 átomos de carbono, y el máximo de absorción del compuesto no rebasa el valor de
25. 400 milimicras,

336503



- caracterizado porque se amida semilateralmente un ácido oxálico o sus ésteres con dosis equimolares de una amina primaria A-NH₂ mediante condensación a temperaturas entre 50 y 200°C, en la masa fundida, o en presencia de disolvente orgánicos inertes,
5. y el éster de amida o bien aminoácido así obtenido se condensa en forma análoga con una dosis aproximadamente equimolar de una amina B-NH₂, a temperaturas entre 100 y 250°C, en donde como catalizador de condensación se utiliza, en ambas fases reaccionales, de preferencia el ácido bórico exento de agua.
10. 24.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, para la preparación de diarilamidas de ácido oxálico asimétricas de la fórmula

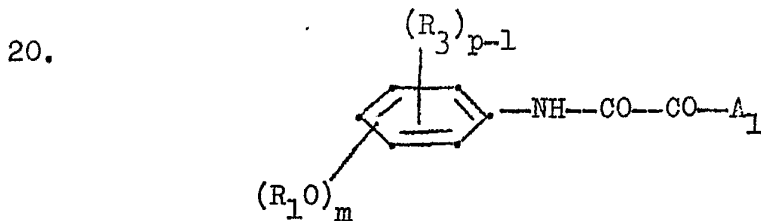


20. en donde R₁ y R₂ representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar substituido con grupos Cl, HO, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, grupos carboxílicos, grupos nitrílicos, grupos de amida de ácido carboxílico o grupos de éster alquílico de ácido carboxílico
25. con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquenílico que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico eventualmente



336503

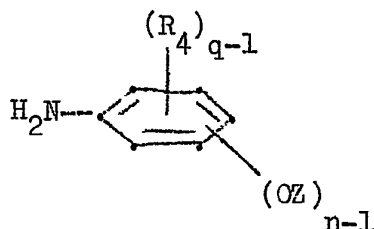
- substituido con grupos Cl y alquílicos, un grupo acílico alifático que contiene hasta 18 átomos de carbono, un grupo de benzoilo eventualmente substituido con cloro o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R_3 y R_4 representan un grupo alquílico que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo halogenalquílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo fenílico, o un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquímica o, si es preciso, dos radicales R_3 y/o R_4 en posición orto forman juntos
5. un anillo hidrocarburo aromático condensado de seis miembros, y en donde m y n son iguales a 1 o 2 y p y q son iguales a 1, 2 o 3, y en que cada uno de los dos sistemas de anillo contiene junto al enlace sobre el grupo $-NH-$ a lo sumo tres substituyentes y la suma $m+(n-1)$ muestra el valor de 1 o 2, y usualmente
10. los substituyentes R_1O- , R_2O- , R_3 y R_4 se disponen según la forma, número o posición de manera que se presente una molécula asimétrica, caracterizado porque se condensan a temperaturas de 50 a 250°C, derivados de ácido oxálico de la fórmula
- 15.



25. con aminas de la fórmula



336503



5.

on donde R_1 , R_3 , R_4 , m , n , p y q tienen la misma significación arriba indicada, A_1 se halla para un grupo hidroxílico, un átomo de halógeno o un grupo alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo -O-bencílico o -O-fenílico y Z se halla para un átomo de hidrógeno o la significación arriba indicada para R_2 , y se bloquea los grupos hidroxílicos libres mediante eterificación o acilación subsiguiente.

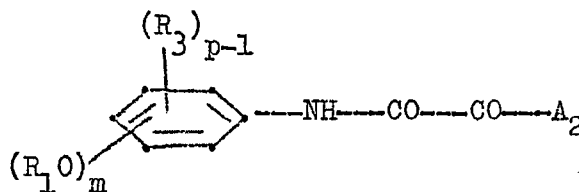
10.

25.- Procedimiento según la reivindicación 24,

15.

caracterizado porque se condensan, a temperaturas de 100 a 250° C, en la masa fundida o en un disolvente inerte frente a los compañeros reaccionales en presencia de ácido bórico exento de agua, derivados de ácido oxálico de la fórmula

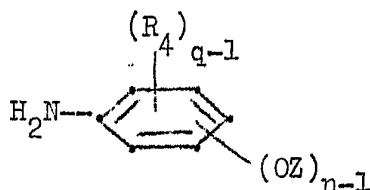
20.



con aminos de la fórmula



336503



5. en donde R_1 , R_3 , R_4 , Z , m , n , p y q tienen la significación antes indicada, y A_2 se halla para un grupo alcoxi que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, y se bloquean los grupos hidroxílicos a continuación mediante esterificación o acilación.
10. 26.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque se hacen reaccionar entre sí, a temperaturas entre 100 y 250°C, los compañeros reaccionales en la masa fundida en presencia de 0,1 al 5% en peso de ácido bórico exento de agua.
15. 27.- Procedimiento para proteger, contra la acción de la irradiación ultravioleta, materiales orgánicos que son dañados por la irradiación ultravioleta.
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 111 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 FEB. 1967

p. a.

JAIMÉ ISENA

FUNDACIÓN ISENA