



351763

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PROTEGER DE LA IRRADIACIÓN ULTRA-VIOLETA MATERIALES ORGANICOS", a favor de la firma suíza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a derivados de diamida de ácido oxálico con estructura asimétrica respecto a la agrupación oxalílica central y al reconocimiento de que una clase determinada de estos compuestos es apta como agentes de estabilización para los más diversos materiales orgánicos frente a la acción de los rayos ultravioleta. Una parte esencial del invento consiste, por lo tanto, en un procedimiento para proteger materiales orgánicos de esta clase que pueden ser dañados o destruidos por la radiación ultravioleta, procedimiento que

5.

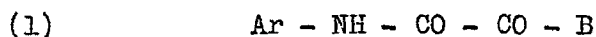
10.



= 2 =

se caracteriza por incorporarse a los materiales que se han de proteger, o aplicarse a la superficie de estos materiales, derivados de diamida de ácido oxálico, o colocarse delante de los materiales que se han de proteger una capa filtrante que contenga derivados de diamida de ácido oxálico de tal índole, y en que estos derivados de diamida de ácido oxálico corresponden a la fórmula

5.



10.

donde

Ar significa un radical carbocíclico aromático que contiene tres o diez miembros cíclicos y que a su vez puede estar substituído con radicales alifáticos, con un grupo aralifático o cicloalifático, con un radical fenílico, con un radical heterocíclico que contenga un heterociclo provisto de 5 a 6 miembros cíclicos, con grupos de hidroxilo, fenoxilo o nitró, con grupos aciloxílicos aromáticos, con grupos amínicos o con átomos de halógeno; y

15.

20.

B significa un radical alifático, aralifático o alicíclico con un átomo de nitrógeno o una función amínica no aromática a lo menos, en cuyo caso este radical B está ligado con un

25.



átomo de nitrógeno a uno de los grupos -CO- de la fórmula anterior, no debe contener más de 20 átomos de carbono y, por último, no desloca el máximo de absorción del compuesto. de la fórmula anterior a valores situados por encima de 370 milimicras.

Como se ve por la exposición que antecede, el símbolo Ar abarca, como tipo más importante, el radical bencénico y naftalínico (pero además también, por ejemplo, el radical tetrahidronaftalínico), el cual a su vez puede estar substituído, por ejemplo, con radicales alifáticos muy diferentes. Entre estos últimos deben entenderse aquí no solamente los grupos alquílicos y alquenílicos, sino también sus derivados substituívos, como por ejemplo los grupos de halogenalquilo, de carboalcoxialquilo, de alcoxi-  
alquilo, de hidroxialquilo, de nitroalquilo, de aminoalquilo, de carboxialquilo y de sulfonilalquilo. Radicales alifáticos notables los constituyen también los grupos hidroxílicos degradados funcionalmente, como los grupos de alcóxilo, de alqueníloxilo y de acilóxilo, o los grupos amínicos degradados funcionalmente, como los grupos de alquilamino, acilamino y alquenílamino. También los grupos de ácido carbónico y sus derivados funcionales (como los grupos de éster de ácido carbónico, los grupos de amina de ácido carbónico y los grupos de nitrilo) deben considerarse in-



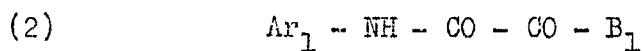
cluidos. De los radicales aralifáticos, son particularmente dignos de nota los de 4 átomos de carbono a lo sumo en la porción alquílica, mientras entre los grupos cicloalquílicos merece mención en general el grupo ciclohexílico.

5. Para el caso de los radicales heterocíclicos, cabe señalar los radicales de benzazolilo, benzotriazolilo y triacinilo.

10. El radical B según la definición que antecede debe tener carácter alifático respecto a su enlace a la armazón -NH-CO CO-; es decir, la eventual sustitución aromática debe efectuarse por medio de un miembro intermediario alifático (por ejemplo, el radical bencílico).

15. En el concepto de "función aminica no aromática", deben entenderse a este respecto el grupo -NH<sub>2</sub>, el grupo hidracínico y el grupo hidroxilamínico, así como los radicales derivados sustitufivamente de ellos. La condición de que debe estar presente a lo menos un átomo de nitrógeno en la agrupación B resulta del hecho de tratarse de derivados diamídicos del ácido oxálico, para los cuales entran en cuenta en general compuestos con tres átomos de hidrógeno a lo sumo en el radical B.
- 20.

Para la protección de los materiales orgánicos merecen predominantemente consideración los procedimientos en los que se emplean derivados de diamida de ácido oxálico correspondientes a la fórmula



donde

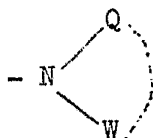
5.  $Ar_1$  significa un radical bencénico o naftalínico, que a su vez puede estar substituído con un grupo fenílico, con un grupo benzazolílico, con un grupo ciclohexílico, con un grupo benzoiloxílico (eventualmente, substituído), con un grupo nitro, con un grupo amínico,

10. con un grupo de nitrilo, con grupos hidroxílicos, con átomos de halógeno o con radicales alifáticos, provisto de 20 átomos a lo sumo; y

15.  $B_1$  significa un radical según la fórmula parcial



(2b)



o bien

donde

$D_1$  significa un radical alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono (que a su vez puede



- estar substituído con átomos de halógeno, con grupos hidroxílicos, con grupos alcoxi-  
licos, con grupos carboxílicos, con grupos de éster, amida o nitrilo de ácido carboxílico,  
4. con grupos fenílicos o con grupos de acilo alifáticos o aromáticos) o un radical alquenílico provisto de 6 átomos de carbono a lo sumo, un radical cicloalquílico, un grupo de ácido sulfónico o de ácido carboxílico  
10. o sus derivados funcionales, o un grupo hidroxílico;
- Q representa un átomo de hidrógeno, un grupo de hidroxialquilo o alcóxialquilo o, junto con W, un radical piperidínico o morfolínico;  
15. y
- W representa un átomo de hidrógeno, hidrocialquilo, alcóxialquilo, un grupo de acilo, un grupo de ácido carboxílico o de ácido sulfónico o sus derivados funcionales, un radical  $-NHW_x$  (con el significado de hidrógeno, alquilo, acilo o fenilo para  $W_x$ ) o un grupo aminoalquílico cuyo grupo amínico puede, a su vez, estar alquilado, cicloalquilado o arilado.  
20.



- Dentro de los radicales indicados para  $Ar_1$  se piensa, en el concepto de grupo benzalofílico, sobre todo en el grupo 2-benzoxazolofílico, 2-benzotiazolofílico y 2-benzimidazolofílico. Con "radicales alifáticos" se alude sobre todo a grupos alquílicos (ramificados o de cadena lineal) que contienen de 1 a 18 átomos de carbono o a grupos alcofílicos del mismo número de átomos de carbono, a grupos alquénílicos o alquéniloxílicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono, a grupos fenoxílicos, a
5. grupos alcofílicos provistos de 1 a 6 átomos de carbono (que a su vez están ulteriormente substituídos con halógeno o grupos de alcoxilo, de nitrilo o de alcoxicarboxilo),
10. a grupos de aciloxilo alifáticos provistos de 1 a 18 átomos de carbono o a grupos de alquilamino provistos de 1 a
15. 8 átomos de carbono.

Respecto a los miembros que se han citado, al tratar de  $D_1$ , como substituyentes para los grupos alquílicos, cabe señalar que dichos miembros no presentan en general más de 8 átomos de carbono.

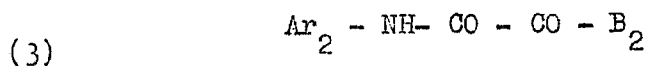
20. Por derivados funcionales del grupo carboxílico y del grupo de ácido sulfónico (las sales de estos grupos deben atribuirse al propio grupo de ácido) hay que entender, de preferencia, los ésteros alifáticos y aromáticos (hasta 18 átomos de carbono, y la mayoría de las veces has-



ta 20 átomos de carbono) y las amidas (así como las amidas sustituidas con número de átomos de carbono igual al de los ésteres).

5. También para las posibilidades de sustitución reseñadas al tratar de W vale lo mismo que se ha expuesto antes sobre la naturaleza y el número de los átomos de carbono.

10. Tiene interés práctico, dentro del cuadro de la fórmula (1), el empleo de los derivados de diamida de ácido oxálico que corresponden a la fórmula



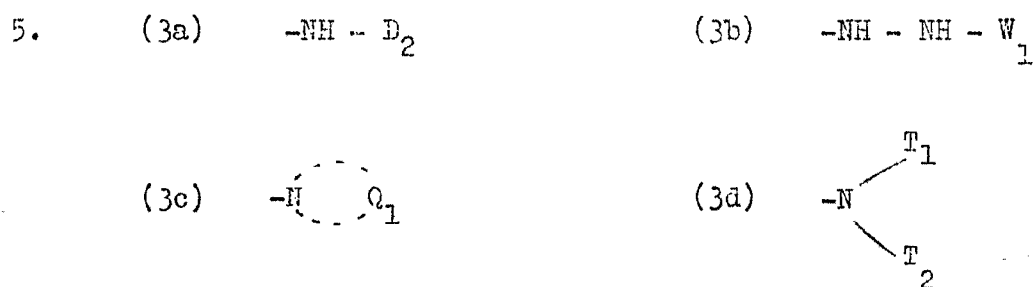
donde

15.  $\text{Ar}_2$  significa un radical naftalínico o un radical bencénico que a su vez puede estar substituído con un grupo de fenilo, con grupos de alquilo que contengan de 1 a 12 átomos de carbono, con grupos de alcoxilo que contengan de 1 a 12 átomos de carbono,
20. con átomos de halógeno, con grupos de haloetilo, con grupos de éster alquílico de ácido carboxílico dotados de 1 a 4 átomos de carbono



en la porción alquílica, con grupos de nitrilo  
o con grupos de amida de ácido sulfónico;

$B_2$  signifique un radical según las fórmulas par-  
ciales



10.

donde

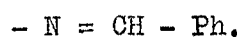
- $D_2$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo provisto de 1 a 18 átomos de carbono (que a su vez puede estar substituído con grupos hidroxílicos, con grupos de alcoxilo provistos de 1 a 6 átomos de carbono o con grupos, provistos de 1 a 4 átomos de carbono, de ácido carboxílico o de éster alquílico de ácido carboxílico), un grupo de alquénilo provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo de aminalquilo con 1 a 8 átomos de carbono en la porción alquílica, además de que los áto-
- 15.
- 30.



= 10 =

- mos de hidrógeno de este grupo amínico pueden a su vez estar substituídos por grupos alquílicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono o bien el grupo amínico puede estar representado por un grupo morfolínico; un grupo de ciclohexilo, un grupo de fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, o un grupo de metilenimino de la fórmula
- 5.

10.



- (en la que Ph representa un radical fenílico, eventualmente substituído por alquilo, alcóxilo y halógeno);
- 15.

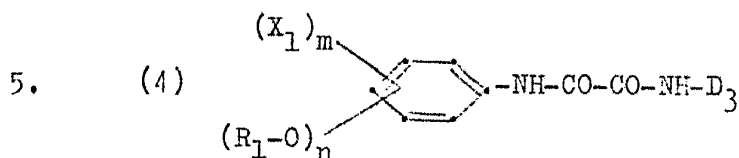
$T_1$  y  $T_2$  significan un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono;

- $W_1$  significa un átomo de hidrógeno, un radical fenílico, un radical benzofílico, un radical cinamofílico o un radical --CO-CO-NH-fenilenoalcoxi; y
- 20.

$Q_1$  significa el complemento para un anillo piperidínico o morfolínico.



Tiene también importancia según el procedimiento de este invento el empleo de las nuevas diamidas de ácido oxálico que corresponden a la fórmula



y en las que

10.  $R_1$  significa un grupo alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono (que puede estar substituído con grupos de Cl o HO, grupos de alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos de carboxilo, grupos de nitrilo, grupos de amida de ácido carboxílico o grupos de éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 12 átomos de carbono), un grupo alquénílico provisto de 3 a 4 átomos), un grupo bencílico (eventualmente substituído con grupos de Cl y de alquilo), un grupo de acilo alifático provisto de 18 átomos de carbono a lo sumo o un grupo benzóilico (eventualmente substituído con cloro o con un grupo alquílico que contenga de 1 a 4 átomos de carbono);
15.  $X_1$  significa hidrógeno, un grupo de alquilo provisto de 1 a 12 átomos de carbono, un áto-
- 20.



- mo de halógeno, un grupo de haloalquilo, un grupo de ácido sulfónico, un grupo de fenilo o un grupo de fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica; o bien
5. cada dos radicales  $X_1$  situados en orto forman juntos un anillo de carbono aromático hexagonal yuxtacondensado;
- $\underline{m}$  y  $\underline{n}$  son iguales a 1 ó 2 y la suma  $m + n$  no asciende a más de 3; y
10.  $D_3$  representa un radical alquílico saturado, de cadena lineal o ramificada, con 18 átomos de carbono a lo sumo (que a su vez puede estar substituído con grupos de hidróxilo, grupos de alcoxilo provistos de 1 a 18 átomos de carbono, grupos de carboxilo, grupos de éster de ácido carboxílico provistos de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo de éster, grupos de amida de ácido carboxílico, grupos de nitrilo o grupos de éster de ácido sulfónico), un radical alquénico provisto de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico o un grupo ciclohexílico.
- 15.
- 20.

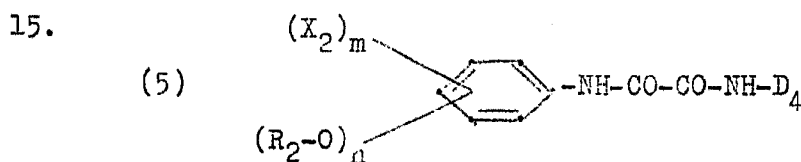
Dentro del significado de  $R_1$  en la fórmula anterior cabe designar como principalmente interesante los

25. compuestos en los que en lugar de  $R_1$  se halla el símbolo



- $R_1'$  con el significado de un grupo alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono (que puede estar substituído con átomos de Cl, grupos de OH o grupos alcoílicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono), un grupo alílico, un grupo bencílico (eventualmente substituído con grupos de Cl o de metilo), un grupo carbometoxi- o carboetoxi-alquílico con 1 a 6 átomos de carbono en la agrupación alquílica, un grupo de acilo alifático provisto de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo de benzoílo, que puede llevar cloro o un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono.

Entre los nuevos derivados de diamida de ácido oxálico según la definición anterior cabe destacar los de la fórmula



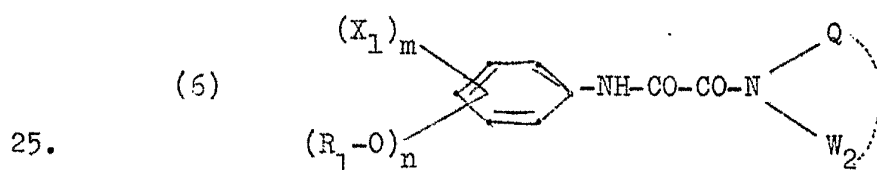
20. donde

- $R_2$  significa un grupo alquílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono;
- $X_2$  significa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono, halógeno,



5. un grupo de éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, un grupo de nitrilo, un grupo de amida de ácido sulfónico o un grupo de halometilo; y dos radicales  $X_2$  situados en orto pueden formar juntos un anillo bencénico yuxtapuesto;
- $\underline{m}$  y  $\underline{n}$  representan los números 1 ó 2, pero la suma  $m + n$  no asciende a más de 3; y
10.  $D_4$  representa un radical alquílico líneal o ramificado, con 13 átomos de carbono a lo sumo (y que a su vez puede estar substituído con grupos de hidroxilo, grupos de alcoxilo provistos de 6 átomos de carbono a lo sumo, grupos de carboxilo o grupos de morfolino), un grupo alquenílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico o un grupo ciclohexílico.
- 15.

20. Otra variante de derivados de diamida de ácido oxálico utilizables ventajosamente puede representarse por la fórmula





donde

- $R_1$  representa un grupo alquílico de 1 a 18 átomos de carbono (que puede estar substituido con grupos de Cl o HO, grupos de alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos de carboxilo, grupos de nitrilo, grupos de amida de ácido carboxílico o grupos de éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 12 átomos de carbono), un grupo alquénílico provisto de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico (eventualmente substituido con grupos de Cl y de alquilo), un grupo de ceilo alifático provisto de 18 átomos de carbono a lo sumo o un grupo benzoílico, eventualmente substituido con cloro o con un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono);
5.  $X_1$  representa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo haloalquílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo fenílico o un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica; o bien cada dos radicales  $X_1$  situados en orto forman juntos un anillo de carbono aromático hexagonal yuxtapuestos;
10.  $X_1$  representa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo haloalquílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo fenílico o un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica; o bien cada dos radicales  $X_1$  situados en orto forman juntos un anillo de carbono aromático hexagonal yuxtapuestos;
15.  $X_1$  representa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo haloalquílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo fenílico o un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica; o bien cada dos radicales  $X_1$  situados en orto forman juntos un anillo de carbono aromático hexagonal yuxtapuestos;
20.  $X_1$  representa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo haloalquílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo fenílico o un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica; o bien cada dos radicales  $X_1$  situados en orto forman juntos un anillo de carbono aromático hexagonal yuxtapuestos;
25.  $X_1$  representa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo haloalquílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo fenílico o un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica; o bien cada dos radicales  $X_1$  situados en orto forman juntos un anillo de carbono aromático hexagonal yuxtapuestos;



$\underline{m}$  y  $\underline{n}$  son iguales a 1 ó 2 y la suma  $m + n$  no asciende a más de 3;

5.  $Q$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo de hidroxialquílo o alcoxialquílo o, junto con  $W_2$ , un radical piperidínico o morfolínico; y

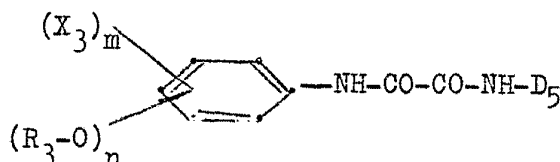
10.  $W_2$  representa un átomo de hidrógeno, un radical  $-NHW_y$  con el significado de hidrógeno, de alquílo con 1 a 8 átomos de carbono, de un grupo  $-CO-NHQ'$  ( $Q'$  = hidrógeno o alquílo con 1 a 8 átomos de carbono) o de fenilo para  $W_y$ , un grupo aminoalquílico con 1 a 18 átomos de carbono (cuyo grupo amínico puede estar alquilado), un grupo de ácido sulfónico o de carboxilo, así como sus derivados funcionales, un grupo hidroxí- o alcoxi-alquílico o un grupo  $-CO-NH-Q'$  ( $Q'$  = hidrógeno o alquílo con 1 a 8 átomos de carbono).

15.

Dentro del marco de la fórmula (A), compuestos nuevos sumamente numerosos corresponden a la fórmula

20.

(7)





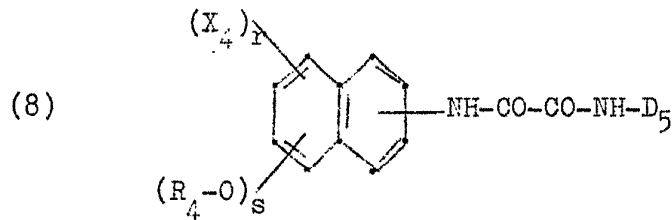
donde

- $X_3$  significa hidrógeno o un grupo alquílico provisto de 1 a 8 átomos de carbono;
- $R_3$  representa un grupo alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono;
- 5.  $D_5$  significa un grupo alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono (que puede estar sustituido con un grupo hidroxílico, con un grupo alcoílico provisto de 1 a 8 átomos de carbono, con un grupo carboxílico o con sus derivados funcionales), un grupo alquenílico con 3 a 4 átomos de carbono, un grupo ciclohexílico o un grupo bencílico; y
- 10.  $n$  y  $m$  representen los números 1 ó 2, con una suma para  $n + m$  no mayor de 3.
- 15.

Entre los derivados de neftilamida según la fórmula general (1) que se han mencionado ya antes, merecen mención los subgrupos siguientes:

- a) Los compuestos que corresponden a la fórmula

20.

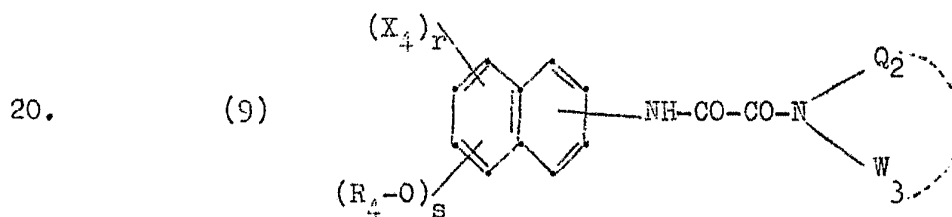




y en los que

5.  $X_4$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o un grupo de ácido sulfónico;
- $R_4$  representa hidrógeno o un grupo alquílico o acílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono;
10.  $D_5$  significa un grupo alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono (que puede estar substituído con un grupo hidroxílico, con un grupo alcoxílico provisto de 1 a 8 átomos de carbono, con un grupo carboxílico o con sus derivados funcionales), un grupo alquénico con 3 a 4 átomos de carbono, un grupo ciclohexílico o un grupo bencílico; y
15.  $r$  y  $s$  representen los números 0 ó 1 y la suma  $r + s$  no excede o más de 1.

(b) Los compuestos que corresponden a la fórmula



y en los que

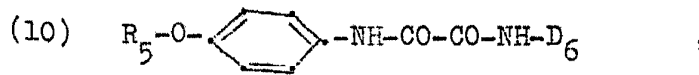
$X_4$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo



- metálico o un grupo de ácido sulfónico;
- $R_4$  representa hidrógeno o un grupo alquílico o acílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono;
- $r$  y  $s$  representan los números 0 o 1 y la suma  $r + s$  no asciende a más de 1;
5.  $Q_2$  representa un átomo de hidrógeno o, junto con  $W_3$ , un radical piperidínico o morfolínico; y  $W_3$  representa un átomo de hidrógeno, un radical  $-NHW_z$  con el significado de hidrógeno, de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o de fenilo para  $W_z$ , un grupo aminoalquílico con 1 a 18 átomos de carbono (cuyo grupo amínico puede estar alquilado), un grupo de ácido sulfónico o de carboxilo o sus derivados funcionales,
10. un grupo hidroxí- o alcoxi-alquílico o un grupo  $-CO-NH-Q'$  ( $Q'$  = hidrógeno o alquilo con 1 a 8 átomos de carbono).
- 15.

Para la protección de materiales orgánicos, en particular polimerizados, a base de polímeros provistos de halógeno (por ejemplo, cloruro de polivinilo), de poli-

20. alfa-olefinas o de polimerizados a base de poliésteres insaturados y monómeros de vinilo yuxtapolimerizables, se han acreditado especialmente los compuestos que corresponden a la fórmula

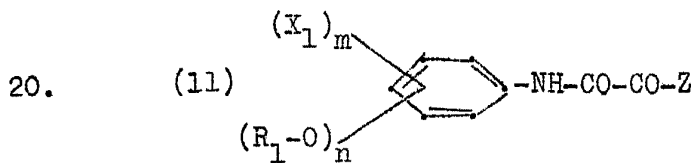


y en los cuales

5.  $R_5$  representa un grupo alquílico provisto de 1 a 8 átomos de carbono y

10.  $D_6$  significa un grupo alquílico, hidroxialquílico o alcoxialquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alquenílico que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo carboxílico (de 1 a 8 C)-alquílico (de 1 a 8 C) o un grupo bencílico.

15. Los derivados de diamida de ácido oxálico que se han descrito aquí pueden obtenerse en analogía con procedimientos ya conocidos. Un método importante en el aspecto preparatorio (que entra en consideración sobre todo para preparar los nuevos derivados de diamida de ácido oxálico según la fórmula 4) consiste en hacer reaccionar una semiamida de ácido oxálico de la fórmula





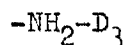
donde

$X_1$ ,  $R_1$ ,  $m$  y  $n$  tienen el mismo significado que antes

y

5.  $Z$  representa un grupo hidroxílico, un grupo fenoxílico, un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno (de preferencia, cloro),

con una amina de la fórmula



10. donde

$D_3$  tiene el mismo significado expuesto antes, a temperaturas entre 0 y 200°C y eventualmente en presencia de un disolvente químicamente inerte respecto a los componentes de la reacción, después de lo cual los grupos hidroxílicos libres en el radical bencénico de aquella fórmula pueden todavía esterificarse o eterificarse.

- 15.

20. De conveniencia se precede aquí para el caso de que  $Z$  represente un átomo de halógeno, haciendo reaccionar entre sí los componentes de la reacción en cantidades más o menos equimolares, en presencia de un aceptor de ácido (preferentemente, una base de nitrógeno terciaria), en presencia de un disolvente inerte y a temperaturas de 0 a 80° C. En cambio, para el caso de que  $Z$  represente un grupo hidroxílico, un grupo fenoxílico o

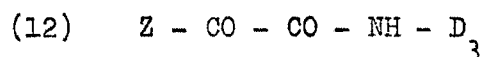


un grupo alcoxílico, de conveniencia se hacen reaccionar entre sí los componentes de la reacción en cantidades más o menos equimolares y en presencia de un catalizador (preferentemente, el ácido bórico), a temperaturas entre 20 y 180° C.

5.

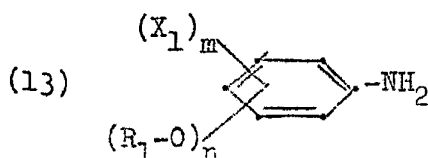
En principio, la síntesis puede aplicarse también a la otra función carboxílica del ácido oxálico; es decir, se puede hacer reaccionar una semiamida de ácido oxálico de la fórmula

10.



con una amina de la fórmula

15.



(Z, D<sub>3</sub>, X<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>, m y n tienen en estas fórmulas el mismo significado que se ha expuesto antes)

fundamentalmente en las mismas condiciones.

20.

Sin embargo, las sustancias de partida necesarias para la última variante de preparación son por lo general de asequibilidad un poco más difícil.



- En ambas variantes de procedimiento puede actuarse en fusión, o preferentemente en presencia de disolventes orgánicos inertes respecto a los componentes de la reacción, para lo cual las temperaturas se determinan según la naturaleza del medio reaccional. Normalmente se condensa entre 50 y 150° C. Cuando se actúa en presencia de disolventes inertes, es recomendable la condensación de la mezcla reaccional a la temperatura de ebullición de éstas con extracción azeotrópica del alcohol o del agua que se disocian. Los grupos hidroxílicos libres se esterifican o esterifican a continuación por métodos ya de sí conocidos. Disolventes inertes apropiados son, por ejemplo, el benceno, el tolueno o el clorobenceno, y asimismo los que tienen un punto de ebullición situado por encima de 40°C, como por ejemplo el di- y el tri-clorobenceno, el éter dietílico de dietilenglicol, los hidrocarburos de ebullición elevada, como el p-cimol, y otros más. Un procedimiento preferido para preparar las diamidas de ácido oxálico según la fórmula (4) consiste en hacer reaccionar a temperaturas entre 100 y 160° C los grupos de carboxilo o los grupos de carboxilato de las semiamidas de ácido oxálico según la fórmula (11) con las aminas primarias de la fórmula  $NH_2-D_3$ , en presencia de ácido bórico anhidro (en fusión o en presencia de disolventes inertes) en cantidades de 0,1 a 5 % en peso respecto al ácido oxálico o el éster
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



respectivo.

Para el procedimiento que aquí se expone puede recurrirse (siempre dentro del cuadro de las exigencias según la fórmula 1) a las aminas siguientes, por ejemplo, a fin de formar las agrupaciones amídicas definidas al tratar de  $A_p$  en la fórmula (1):

- la anilina
- la 2-cloroanilina
- la 4-cloroanilina
- 10. la 3-cloroanilina
- la 2,4-dicloroanilina
- la 3,4-dicloroanilina
- la 2,4,6-tricloroanilina y
- las respectivas bromoanilinas;
- 15. la 2-fluoroanilina
- la 3-fluoroanilina
- la 4-fluoroanilina
- la 2-yodoanilina
- la 4-yodoanilina
- 20. la 3,5-diyodoanilina
- la 2-metil-, 3-metil- o 4-metil-anilina
- la 2,4-dimetilanilina
- la 2,5-dimetilanilina
- la 2,5-di-etilanilina
- 25. la 2-metil-5-isopropilanilina



- la 2-metoxi, 3-metoxi- o 4-metoxi-anilina
- la 2,4-dimetoxi- y 2,5-dimetoxi-anilina
- la 2,5-dietoxianilina
- la 4-butoxianilina
- 5. la 3-trifluorometilanilina
- la 3,5-bis-trifluorometilanilina
- la 4-nitro-, 2-nitro- y 3-nitro-anilina
- la 3-hidroxi- o 4-hidroxi-anilina
- el 2-aminodifenilo
- 10. la m-aminocetanilida
- la p-aminocetanilida
- el ácido 3-aminobenzoico
- el ácido 4-aminobenzoico y sus amidas
- el ácido antranílico y sus ésteres metílico y etílico
- 15. la p-amino-N,N-dimetilanilina
- el benzoato de 4-aminometilo y de 4-aminoetilo
- el ácido metanílico
- el ácido sulfanílico
- la metanilamida
- 20. la sulfanilamida
- la 4-hidroxi-3,5-diterci-butilanilina
- la 4-hidroxi-3,5-dicloroanilina
- el ácido 4,5-diclorosulfanílico
- la 2-metoxi-5-m-metilanilina
- 25. la 4-metil-3-cloroanilina



la 2-cloro-4-trifluorometilanilina

la 2,4-dimetoxi-5-cloroanilina y

la 2,4-dimetil-6-nitroanilina.

En concepto de naftilaminas que están indi-

5. cadas, cabe mencionar:

la alfa-naftilamina

la beta-naftilamina;

los ácidos sulfónicos de las naftilaminas, como

el ácido 1-naftilamin-4-sulfónico

10. el ácido 1-naftilamin-5-sulfónico

el ácido 1-naftilamin-8-sulfónico

el ácido 2-naftilamin-1-sulfónico

el ácido 2-naftilamin-1-sulfónico

el ácido 2-naftilamin-di-sulfónico

15. el ácido 2-naftilamin-4,8-disulfónico

el ácido 2-naftilamin-6,8-disulfónico

el ácido 8-hidroxi-1-naftilamin-4-sulfónico

el ácido 8-hidroxi-2-naftilamin-6-sulfónico

el ácido 8-hidroxi-1-naftilamin-4,6-disulfónico

20. el ácido 8-hidroxi-1-naftilamin-3,6-disulfónico y

el ácido 8-hidroxi-2-naftilamin-3,6-disulfónico;

y las hidroxilaminas en las que un grupo hidroxílico

que aparece en posición orto respecto al amidonitrógeno

pueda ser todavía eterificado ~~o~~ continuación:

25.

la 2-hidroxi-anilina



- la 2-hidroxi-5-fenilnilina
- la 2-hidroxi-4-fenilnilina
- la 2-hidroxi-5-metilnilina
- la 2-hidroxi-5-cloroanilina
- 5. la 2-hidroxi-5-isooctilnilina
- la 2-hidroxi-5-dodecilnilina
- la 2-hidroxi-4-metoxianilina
- la 2,4-dihidroxianilina
- la 1-hidroxi-2-naftilamina y
- 10. la 2-hidroxi-1-naftilamina.

- Con ayuda de las diamidas de ácido oxálico que se han descrito aquí, pueden en principio estabilizarse y protegerse todos los materiales orgánicos que son destruidos o perjudicados de cualquier forma por la acción de los rayos ultravioleta. Estos perjuicios o deterioros por efecto de la misma causa, o sea la radiación ultravioleta, pueden tener repercusiones muy distintas; por ejemplo, alteración del color, alteración de las propiedades mecánicas (fragilidad, agrietamiento, resistencia a la rotura, resistencia a la flexión, resistencia a la abrasión, elasticidad, envejecimiento), suscitación de reacciones químicas indeseadas (descomposición de sustancias químicas sensibles, por ejemplo medicamentos; transposiciones inducidas fotoquímicamente, oxidación, etc., por ejemplo de aceites que contengan ácidos grasos insaturados),
- 15.
  - 20.
  - 25.

**POOR  
QUALITY**



desencadenamiento de fenómenos de quemadura e irritaciones (por ejemplo, en la piel humana) y otras más. Importancia preferente tiene el empleo de las diamidas de ácido oxálico asimétricas definidas antes para proteger los pro-

5. ductos de policondensación y los productos de poliadición frente a los rayos ultravioleta. Por otra parte, un número considerable de los compuestos que cabe emplear según este invento manifiestan, además de su acción protectora, contra la radiación ultravioleta, también un efecto estabilizante
10. frente a la acción del oxígeno y del calor, así como propiedades antiestáticas.

- Los materiales orgánicos que se han de proteger pueden hallarse en los estados de elaboración y de agregación más diversos, mientras que su característica
15. común consiste en la sensibilidad frente a la radiación ultravioleta.

- En calidad de sustancias de peso molecular bajo o alto para las que entra en cuenta con fines de protección o estabilización el procedimiento de este
20. invento, cabe señalar, a título de ejemplo y sin limitarse a ellas:

- Materias naturales orgánicas como las que se emplean para fines farmacéuticos (medicamentos), colorantes sensibles a la luz ultravioleta, compuestos que,
25. en forma de alimentos o incluidos en alimentos, son des-



compuestos por la luz (ácidos grasos insaturados en los aceites), etcétera.

En calidad de substancias orgánicas de peso molecular elevado cabe citar a título de ejemplos:

5. I. Materiales orgánicos sintéticos de peso molecular elevado, como:
  - a) Productos de polimerización a base de compuestos orgánicos que contengan a lo menos un enlace doble polimerizable de carbono-carbono, es decir, sus homopolimerizados o copolimerizados, lo mismo que sus productos de tratamiento ulterior, como por ejemplo productos de reticulación, de injerto o de desintegración, encabezamientos de polimerizado, productos de modificación por degradación de agrupaciones reactivas en la molécula polimérica, etcétera, como por ejemplo polimerizados a base de ácidos carboxílicos alfa,beta-insaturados (por ejemplo, acrilatos, acrilamidas y acrilonitrilo), de hidrocarburos olefinicos, como por ejemplo alfa-olefinas, metileno, propileno o dienos, o sea por lo tanto también cauchos y polimerizados cauchosos (también los llamados polimerizados ABS), polimerizados a base de compuestos de vinilo y de vinilideno (por ejemplo, estireno, éster vinílico, cloruro de vinilo y alcohol vinílico), de hidrocarburos
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



halogenados, de aldehidos y cetonas insaturados, compuestos alílicos, etcétera.

5. b) Otros productos de polimerización, como por ejemplo los obtenibles por abertura del anillo, como poliamidas del tipo del policaprolactano; asimismo polimerizados de formaldehido o polímeros obtenibles lo mismo por poliadición que por policondensación, como poliésteres, politioéteres, poliacetales y tioplastos.
10. c) Productos de policondensación o precondensados a base de compuestos bifuncionales o polifuncionales con grupos condensables, sus productos de homocondensación y condensación mixta y asimismo los productos del tratamiento ulterior, de los cuales cabe citar, a título de ejemplos:
15. poliésteres [saturados (por ejemplo, de ftalato de polietileno) o insaturados (por ejemplo, policondensados de ácido maleico-dialcohol, así como sus productos de reticulación con monómeros de
20. vinilo yuxtapolimerizables), ramificados o no ramificados (también a base de alcoholes superiores, como por ejemplo las resinas alquídicas)], poliamidas (por ejemplo, adipato de hexametildiamina), resinas de maleinato, resinas de melamina, resinas
25. anilina, resinas de furano y resinas de carbamida,



o respectivamente también sus precondensados y productos de estructura análoga, policarbonatos, resinas de silicona y otros.

5. d) Productos de poliadición, como los poliuretanos (reticulados y no reticulados) y las resinas epóxicas.

10. II. Materiales orgánicos semisintéticos, como por ejemplo ésteres y ésteres mixtos (acetato, propionato) de celulosa, nitrocelulosa, éter de celulosa, celulosa regenerada (viscosa, celulosa de amoníaco cúprico) o sus productos de tratamiento ulterior, plásticos de caseína.

15. III. Materiales orgánicos naturales de origen animal o vegetal; por ejemplo, a base de celulosa o proteínas, como lana, algodón, seda, rafia, yute, cáñamo, pieles y pelos, cuero, masas de madera en división fina, resinas naturales (como colofonia, y en particular resinas para barnices), gelatinas, colas y asimismo caucho, gutapercha y bálata, así como sus productos de tratamiento ulterior y de modificación, productos de desintegración y
20. productos obtenibles por degradación de grupos reactivos.

25. Los materiales orgánicos que entran en consideración, y en particular los materiales sintéticos de la clase de los polimerizados de cloruro de vinilo, poliésteres saturados o insaturados, celulosas y poliamidas, pueden hallarse en los más diversos estados de elaboración



- (materias primas, productos semiacabados o productos acabados) y de agregación. Por una parte, pueden hallarse en forma de los más diversos artículos moldeados, o sea, por ejemplo, cuerpos de extensión predominantemente tridimensional, como perfiles, recipientes o las más diversas piezas de trabajo, recortes o granulados, materias de espuma; cuerpos de configuración predominantemente bidimensional, como películas, láminas, barnices, impregnaciones y revestimientos; o cuerpos de configuración predominantemente unidimensional, como hilos, fibras, copos, cerdas y alambres. Por otra parte, dichos materiales, aún en estados no moldeados, pueden hallarse en los más diversos estados de agregación y formas de división homogéneos y no homogéneos; por ejemplo, en forma de polvos, de soluciones, de emulsiones normales e invertidas (cremas), de dispersiones, de látices, soles, geles, masillas, ceras, masas adhesivas y masas para espatular, etcétera.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los materiales fibrosos pueden hallarse en las más diversas formas de elaboración, principalmente no textiles; por ejemplo, en forma de filamentos, hilos, vellonea de fibra, fieltros, guatas, artículos de floculación o como tejidos textiles o vendajes textiles, géneros de punto, papel, cartonés, etcétera.
- 20.

- Los nuevos estabilizadores pueden utilizarse también, por ejemplo, de la manera siguiente:
- 25.



5. a) En preparados cosméticos, como perfumes, jabones y aditivos para el baño, teñidos y sin teñir, cremas para la piel y el rostro, polvos de tocador, repelentes y, en particular, aceites y cremas antisolares;
- b) en mezcla con colorantes o pigmentos o como adición a baños tintóreos, pastas de estampar, pastas de mordentar o pastas de reserva; y asimismo para el tratamiento ulterior de tinturas, estampados o estampados mordentados;
10. c) en mezcla con los llamados "carriers", antioxidantes, otros agentes antiactínicos, estabilizadores térmicos o blanqueadores químicos;
- d) en mezcla con humectantes, aprestantes, como el algodón o aprestos de obtención sintética;
15. e) en combinación con detergentes; los detergentes y los estabilizadores pueden también añadirse por separado a los baños de lavado que se han de utilizar;
20. f) en capas de gelatina para fines fotográficos;
- g) en combinación con materiales de soporte poliméricos (productos de polimerización, de policondensación o de poliadición) en los que los estabilizadores, eventualmente juntos con otras substancias,
25. están incluidos en forma disuelta o dispersa; por



ejemplo, en agentes de revestimiento, de impregnación o de aglutinación (soluciones, dispersiones y emulsiones) para géneros textiles, vellón, papel y cuero;

5. h) como aditivos para los más diversos productos industriales, con el fin de reducir su rapidez de envejecimiento; por ejemplo, como adición a colas, adhesivos, pinturas, etcétera.

10. Siempre que los agentes protectores utilizables según este invento hayan de servir para el tratamiento de materiales orgánicos textiles de origen natural o sintético (por ejemplo, de tejidos textiles), se los puede aplicar en cualquier fase de la elaboración final (como apresto, acabado contra las arrugas, operación tintórea u otro acabado por procesos tintóreos semejantes al proceso de fijación) al substrato que se ha de proteger.

15. Los nuevos agentes estabilizadores utilizables según este invento se añaden o se incorporan a los materiales de preferencia antes de la deformación de éstos o durante su deformación. Así, por ejemplo, se los puede añadir a la masa para prensar o extruir, antes de la preparación de películas, láminas, cintas o cuerpos moldeados, o disolver, dispersar o dividir finamente de algún otro modo en la masa para hilar, antes de la hilatura. Los agentes
20. protectores pueden agregarse también a las sustancias de
- 25.



partida, mezclas de reacción o productos intermedios para la preparación de materiales orgánicos totalmente sintéticos o semisintéticos, o sea también antes de la reacción química o durante ella, por ejemplo para una policondensación (o sea también a precondensados), para una polimerización (o sea también a prepolímeros) o para una poliadi-

5. ción.

Una variante, de importancia en el aspecto de la técnica de aplicación, para los agentes estabilizadores utilizables según este invento consiste en incorporar estas materias a una capa protectora que resguarda el material situado detrás. Esto puede efectuarse aplicando el adsorbente de ultravioleta sobre la capa superficial (de una película, de una fibra o de un cuerpo de moldeo pluri-

10. dimensional). Ello se puede lograr, por ejemplo, con una especie de proceso tintóreo o incorporando la substancia activa en una película de polimerizado (policondensado o poliaducto) por métodos de estratificación superficial ya de sí conocidos, con substancias polímeras; o se puede difundir o embeber en la capa superficial la substancia activa puesta en forma disuelta por medio de un disolvente apropiado. Otra variante de importancia consiste en incorporar el absorbente de ultravioleta en un material de soporte autosustentante, esencialmente bidimensional, por
15. ejemplo una lámina o la pared de un recipiente, para cor-
- 20.
- 25.



tar así el paso de la radiación ultravioleta hacia la sustancia situada detrás (ejemplo: escaparates, películas, ... envases transparentes, frascos).

Por lo que antecede puede comprenderse que,

5. además de la protección del sustrato o de la sustancia de soporte que contiene el absorbente de ultravioleta, se logra al mismo tiempo la protección de otras materias acompañantes del sustrato, por ejemplo colorantes, antioxidantes, complementos desinfectantes, antiestáticos y otros
10. aprestos, ablandadores y agentes de relleno.

Según la naturaleza de la sustancia que se haya de proteger o de estabilizar, según la sensibilidad de esta sustancia o según la forma técnica de aplicar la protección y la estabilización, la cantidad necesaria de estabilizador puede variar dentro de amplios límites; por ejemplo, entre más o menos 0,01 y 10 % en peso respecto a la cantidad de sustrato que se ha de proteger. Para la mayoría de las exigencias prácticas, bastan sin embargo cantidades de 0,05 a 2% aproximadamente.

- 15.
20. El procedimiento para proteger materiales orgánicos contra la acción de los rayos ultravioleta y el calor que se desprende de las disquisiciones anteriores consiste, por lo tanto, en distribuir homogéneamente las diámidas de ácido oxálico que se han descrito en los materiales
25. orgánicos que se han de proteger, aplicarlas superficial-



mente a estos materiales o recubrir estos con una capa filtrante que contenga los compuestos en cuestión.

En particular, se procede para ello convenientemente incorporando a los materiales orgánicos que

5. se han de proteger, antes de la deformación final y en distribución homogénea, las diarilamidas/<sup>de</sup>ácido oxálico que se han descrito, en substancia o en forma disuelta o dispersa y en cantidades de 0,1 a 10 (preferentemente, 0,2 a 2,0) % en peso respecto a la cantidad de los materiales que se han de proteger.
- 10.

Si la substancia utilizable según este invento ha de aplicarse superficialmente sobre el substrato que se ha de proteger, por ejemplo a un material de fibra (tejido), ello puede realizarse ventajosamente introduciendo el substrato que se haya de proteger en un baño que contenga disuelto o disperso, el absorbente de ultravioleta. Disolventes apropiados pueden ser, por ejemplo, el metanol, el etanol, la acetona, el acetato de etilo, la metiletilcetona, el ciclotexanol o, en particular, el agua. El substrato que se ha de tratar se deja en el baño (igual que en los

15.

20.

procesos tintóreos) cierto tiempo (la mayoría de las veces bastan 10 minutos a 24 horas) a temperatura de 10 a 120° C, y puede removerse el baño si se quiere. A continuación se enjuaga el material, se le lava eventualmente y se le

25. seca.



Con frecuencia es conveniente introducir los agentes antiactínicos que aquí se han descrito en combinación con fenoles, ésteres del ácido tioldipropiónico o compuestos orgánicos de fósforo impedidos estéricamente.

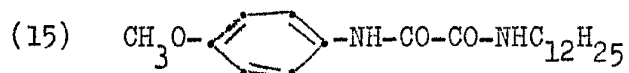
5. Las partes y los porcentajes que se indican en la receta de preparación que sigue y en los ejemplos consecutivos significan siempre partes en peso y porcentajes en peso, mientras no se indique otra cosa. F significa "punto de fusión".

10. Receta de preparación

Se disuelven en caliente en 100 partes de metanol 11,15 partes del compuesto de la fórmula



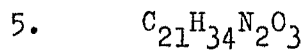
15. (preparado a base de p-anisilina y éster dietílico de ácido oxálico en presencia de cantidades catalíticas de ácido bórico, a temperatura de 110 a 120° C, con destilación continua del alcohol que se origina), se añaden 10 partes de n-dodecilamina y se agita durante una hora a temperatura
20. de reflujo. Luego se enfría hasta la temperatura del ambiente, se separa por succión el producto precipitado, de la fórmula



y se le lava con 50 partes de metanol

Rendimiento: 17,6 partes (97 %).

F: 140 a 141° C (en clorobenceno/metanol)



calculado: C 69,58 H 9,45 N 7,73

hallado: C 69,62 H 9,58 N 7,84 .

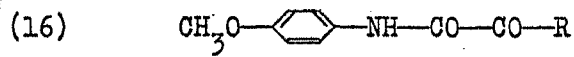
Los compuestos que se reseñan en la tabla que sigue se prepararon de manera análoga, y el tiempo de reacción se determinó en todos los casos siguiendo la reacción por cromatograma de capa delgada. Según la solubilidad en metanol de los diversos productos, al terminar la reacción hubo que precipitar el producto con agua y lavarlo.

10.




En la tabla que sigue se indica:

- Columna I = Número de la fórmula
- Columna II = Fórmula estructural o fórmula parcial  
para el radical R de la fórmula general  
preestablecida en cada caso
5. Columna III = Punto de fusión en °C (sin corregir)  
+) = con descomposición
- Columna IV = Datos analíticos: C, H, N  
línea superior =  
calculado  
línea inferior =  
hallado.
- 10.


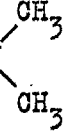
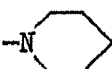

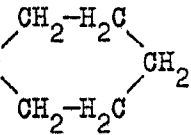


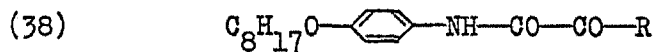
I	II	III	IV		
17	R = $-\text{NHCH}_3$	211 - 212	57,68	5,81	13,46
			57,88	5,72	13,55
5. 18	$-\text{NHC}_2\text{H}_5$	184 - 185	59,45	6,35	12,60
			59,28	6,29	12,74
19	$-\text{NHC}_4\text{H}_9$	154 - 155	62,38	7,25	11,19
			62,31	7,18	11,04
10. 20	$-\text{NHC}_8\text{H}_{17}$	143 - 144	66,64	8,55	9,14
			66,67	8,48	9,16
21	$-\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}$	135 - 136	72,60	10,38	6,27
			72,74	10,30	6,50
15. 22	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	230 - 231	65,19	7,30	10,14
			65,15	7,24	10,10
20. 23	$-\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$	148 - 149	66,64	8,55	9,14
			66,73	8,48	9,05
24	$-\text{NHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	180 - 181	62,89	6,50	11,28
			62,72	6,61	11,49




I	II	III	IV		
25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{---N} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{H}_2\text{O}$	172,5-173,5	54,99	6,71	11,66
			54,69	6,49	11,77
5.	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{---N} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{H}_2\text{O}$	155,5-156,5	58,19	7,51	10,44
			58,20	7,44	10,16
10.	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	189,5-190,5	55,45	5,92	11,76
			55,46	5,86	11,84
	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	148 - 149	58,63	6,81	10,52
			58,85	6,76	10,58
15.	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH · H <sub>2</sub> O	172 - 173 *	52,34	6,08	9,39
			52,43	6,25	9,78
20.	-NHCH <sub>2</sub> - 	198 - 199	67,59	5,67	9,85
			67,48	5,51	10,03
	-NH <sub>2</sub>	246 - 247	55,66	5,19	14,43
25.			55,60	5,26	14,52



I	II	III	IV		
32	-NHNH <sub>2</sub>	237 - 238	51,67 51,73	5,30 5,41	20,09 20,30
5. 33	-NHNH- 	246 - 251 *	63,15 63,29	5,30 5,36	14,73 14,85
10. 34	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N 	142 - 143	60,19 60,42	7,58 7,72	15,04 15,06
35		102 - 103	64,10 63,80	6,92 6,82	10,68 10,94
15. 36		89 - 90,5	59,08 59,05	6,10 6,12	10,60 10,79
20. 37	-HN-HC 	230 - 231	65,19 65,15	7,30 7,29	10,14 10,10



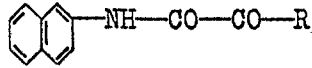
I	II	III	IV		
39	R = $-NHCH_3$	179 - 180	66,64 66,57	8,55 8,49	9,14 8,96
5. 40	$-NHC_2H_5$	164 - 165	67,47 67,72	8,81 8,73	8,74 8,85
10. 41	$-NHC_4H_9$	159 - 160	68,93 68,84	9,26 9,16	8,04 8,13
42	$-NHC_8H_{17}$	141 - 142	71,24 71,02	9,97 9,87	6,92 6,97
15. 43	$-NHC_{12}H_{25}$	135,5-136,5	73,00 73,01	10,50 10,24	6,08 5,96
44	$-NHC_{18}H_{37}$	129 - 130	74,95 75,28	11,10 10,89	5,14 5,19
20. 45	$-NHCH_2$ — 	153 - 154	72,22 72,48	7,91 8,07	7,32 7,41




I	II	III	IV		
5. 46	$\text{-NH-} \begin{array}{ c } \hline \text{H} \\ \hline \end{array}$	180 - 181	70,55 70,40	9,15 9,09	7,48 7,54
47	$\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	169 - 170	64,26 64,00	8,39 8,21	8,33 8,26
10. 48	$\text{-NH}_2$	219 - 220	65,72 65,91	8,27 8,48	9,58 9,57
15. 49	$\text{-NHNH-} \begin{array}{ c } \hline \text{C}_6\text{H}_5 \\ \hline \end{array}$	186 - 187	68,90 68,98	7,62 7,60	10,96 10,83
50	$\text{-NHNH}_2$	204 - 205	62,52 62,67	8,20 8,22	13,67 13,59
20. 51	$\text{-NHCH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	130 - 131	71,24 71,37	9,97 10,05	6,92 6,80



(52)



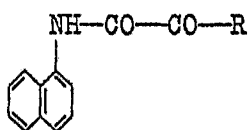
I	II	III	IV		
53	R = -NHCH <sub>3</sub>	252,5-254	68,41	5,30	12,27
			68,31	5,41	12,26
5. 54	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	213 - 214	69,40	5,83	11,56
			69,40	5,99	11,36
55	-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	152 - 154	71,09	6,71	10,36
10. 56	-NHC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	136 - 137	75,35	8,96	7,32
			75,17	8,92	7,28
15. 57		122 - 123	72,32	6,43	9,92
			72,11	6,47	9,89
58	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	157,5-158,5	67,11	6,34	9,78
			67,13	6,30	9,80


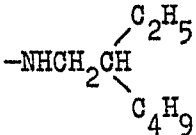
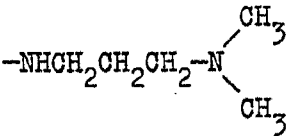


I	II	III	IV		
59	$\text{-NH}-\text{H}$	221 - 223	72,95	6,80	9,45
			73,28	6,83	9,50
5. 60	$\text{-NH}_2$	252 - 254	67,28	4,71	13,08
			67,13	4,77	13,06
10. 61	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{-NHCH}_2\text{CH} \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	156,5-157,5	73,59	8,03	8,58
			73,67	7,96	8,77
15. 62	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	148 - 149	68,20	7,07	14,04
			68,36	7,05	14,03



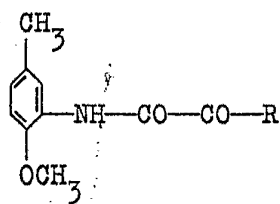
(63)




I	II	III	IV		
64	R = -NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	169 - 170	69,40 69,47	5,83 5,96	11,56 11,30
5. 65	-NHC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	107,5-108,5	77,20 77,25	9,94 9,82	6,00 5,87
66		109,5-110,5	67,59 67,61	5,67 5,58	9,85 9,72
10. 67	-NHNH <sub>2</sub>	202 - 203	62,87 62,83	4,84 4,92	18,33 18,48
15. 68		118 - 119	73,59 73,68	8,03 8,02	8,58 8,75
20. 69		113 - 114	68,20 67,98	7,07 7,00	14,04 14,10



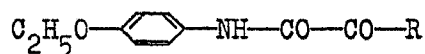
(70)




I	II	III	IV		
71	R = -NHCH <sub>3</sub>	184 - 185	59,45	6,35	12,60
			59,61	6,24	12,56
5. 72	-NHCH <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	92 - 93,5	67,47	8,81	8,74
			67,66	8,92	8,87
10. 73	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	113 - 114	59,98	7,19	9,99
			59,84	7,05	10,07
74	-NHCH <sub>2</sub> - 	167-168,5	68,44	6,08	9,39
			68,34	5,99	9,45
15. 75	-NHCH <sub>2</sub> CH $\begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	61 - 63	67,47	8,81	8,74
			67,36	8,70	8,81


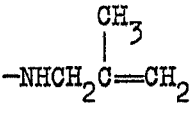
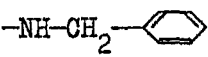
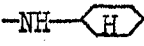


(76)



I	II	III	IV		
77	R = -NHCH <sub>3</sub>	220 - 222	59,45	6,35	12,60
			59,70	6,45	12,72
5. 78	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	192 - 193	61,00	6,83	11,86
			60,81	6,76	11,74
10. 79	-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	175 - 176	63,61	7,63	10,60
			63,85	7,68	10,59
80	-NHC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	155 - 156	67,47	8,81	8,74
			67,22	8,55	8,95
15. 81	-NHC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	146 - 147	70,17	9,64	7,44
			70,05	9,56	7,56
20. 82	-NHC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	138 - 139	73,00	10,50	6,08
			72,83	10,44	6,21
83		122 - 123	65,19	7,30	10,14
			65,42	7,26	10,35






I	II	III	IV		
84		117 - 118	60,42	6,52	10,07
			60,51	6,53	10,11
5.	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	193 - 194	57,13	6,39	11,11
			57,12	6,35	11,31
10.		180 - 181	64,10	6,92	10,68
			64,34	6,83	10,86
15.		196 - 197	68,44	6,08	9,39
			68,73	6,08	9,50
15.		222 - 223	66,14	7,44	9,73
			66,18	7,64	9,65
20.	-NH <sub>2</sub>	244 - 245,5	57,68	5,81	13,46
			57,78	5,81	13,55
20.	-NHNH <sub>2</sub>	227 - 228	53,80	5,87	18,83
			53,99	5,80	19,08



I	II	III	IV		
91	$\text{-NHNH-} \text{C}_6\text{H}_5$	238 - 239	64,20 64,46	5,72 5,81	14,04 14,05
5. 92	$\text{-NHCH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$	171 - 172	67,47 67,73	8,81 8,75	8,74 9,01
10. 93	$\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	161 - 162	61,41 61,32	7,90 7,67	14,33 14,61
15. 94	$\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	126 - 127	63,52 63,79	8,47 8,47	13,07 13,12
20. 95	$\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	138 - 139	60,88 61,24	7,51 7,32	12,53 12,52
96	$\text{-NH-NH-CO-} \text{C}_6\text{H}_5$	228 - 230	62,37 62,14	5,24 5,20	12,84 12,88



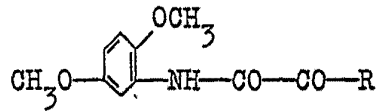
I	II	III	IV		
97	$\text{-NHNHCOCH=CH-}$  $\cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$	263 - 264	63,49	5,51	11,69
			63,66	5,20	11,73
98	$\text{-NHN=CH-}$ 	263 - 264	65,58	5,50	13,50
			65,61	5,42	13,75
99	$\text{-NHNHCOCONH-}$  $\text{-OC}_2\text{H}_5$	353 - 354	57,96	5,35	13,52
			58,06	5,36	13,54

5.

10.



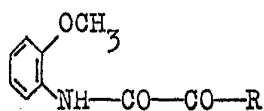
(100)



I	II	III	IV		
101	R = -NHCH <sub>3</sub>	164 - 165	55,45 55,66	5,92 5,76	11,76 11,92
5. 102	-NHC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	88 - 89	70,55 70,80	10,15 9,55	5,88 5,83
103	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	117 - 118	53,72 53,93	6,01 5,88	10,44 10,39
10. 104	-NHCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	111 - 112	60,42 60,57	6,52 6,69	10,07 9,95
15. 105	-NH <sub>2</sub>	203 - 204,5	53,57 53,65	5,39 5,30	12,50 12,56
106	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	89 - 90	58,23 58,39	7,49 7,59	13,58 13,63
20. 107	-NHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	63 - 64	64,26 64,22	8,39 8,58	8,33 8,52



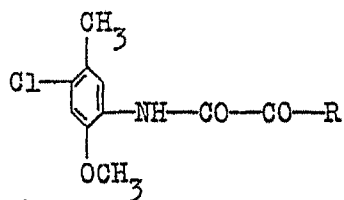
(108)



I	II	III	IV		
109	R = -NHCH <sub>3</sub>	148 - 149	57,68 57,58	5,81 5,97	13,46 13,53
5. 110	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	119 - 120	55,45 55,63	5,92 6,13	11,76 11,80
111	-NHC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	73 - 74	69,58 69,60	9,45 9,29	7,73 7,58
10. 112	-NHC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	87,5 - 88,5	72,60 72,71	10,38 10,27	6,27 6,28
15. 113	-NH <sub>2</sub>	198 - 199	55,66 55,72	5,19 5,32	14,43 14,31
114	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-NHCH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	139 - 140	62,89 62,93	6,50 6,38	11,28 11,25
20. 115	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	68 - 69	60,19 60,35	7,58 7,40	15,04 14,82



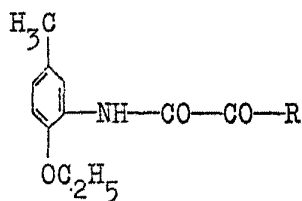
(116)



I	II	III	IV		
117	R = $-\text{NHC}_2\text{H}_5$	174 - 175	53,24 53,43	5,59 5,58	10,35 10,26
5. 118	$-\text{NHC}_{12}\text{H}_{25}$	95,5 - 96	64,29 64,19	8,58 8,50	6,82 6,62
119	$-\text{NHNH}_2$	234 - 235	46,61 46,66	4,69 4,86	16,31 16,46
10. 120	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	184,5 - 185,5	50,27 50,39	5,27 5,56	9,77 9,84
15. 121	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CH}_2  \end{array}  $	144-144,5	56,66 56,50	5,77 5,81	9,44 9,70
20. 122	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\  \diagup \\  -\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \\  \diagdown \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	95 - 95,5	54,96 55,10	6,76 6,93	12,82 12,59
123	$  -\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}  $	117 - 117,5	55,21 55,44	6,54 6,65	11,36 11,20



(124)



I	II	III	IV		
125	R = -NHCH <sub>3</sub>	172 - 173	61,00 60,86	6,83 6,73	11,86 11,77
5. 126	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	113 - 114	62,38 62,14	7,25 7,13	11,19 11,22
10. 127	-NHC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	74 - 75	68,23 68,43	9,04 9,10	8,38 8,34
15. 128	-NHC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	84 - 85	73,37 73,19	10,62 10,32	5,90 6,00
129	-NH <sub>2</sub>	153 - 154	59,45 59,74	6,35 6,21	12,60 12,67
20. 130	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{-NHCH}_2\text{C}=\text{CH}_2  \end{array}  $	92 - 93	65,19 65,35	7,30 7,22	10,14 10,22

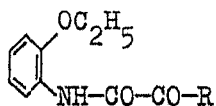


I	II	III	IV		
131	-NHNH <sub>2</sub>	146,5-147,5	55,68	6,37	17,71
			55,93	6,35	17,62
5.	$  \begin{array}{c}  \text{C}_2\text{H}_5 \\  \diagup \\  \text{-NHCH}_2\text{CH} \\  \diagdown \\  \text{C}_4\text{H}_9  \end{array}  $	64 - 65	68,23	9,04	8,38
			68,49	8,95	8,33

10.



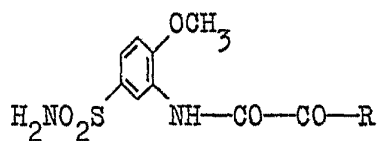
(133)



I	II	III	IV		
134	R = $-\text{NHC}_8\text{H}_{17}$	76 - 77	67,47 67,28	8,81 8,78	8,74 8,89
5. 135	$-\text{NHC}_{12}\text{H}_{25}$	66,5 - 67,5	70,17 70,25	9,64 9,46	7,44 7,52
136	$-\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}$	85 - 85,5	73,00 72,93	10,50 10,28	6,08 6,26
10. 137	$-\text{NH}_2$	148 - 149	57,68 57,82	5,81 5,82	13,46 13,39
15. 138	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CH}_2  \end{array}  $	85 - 85,5	64,10 64,37	6,92 6,77	10,68 10,77
139	$-\text{NHNH}_2$	155 - 156	53,80 54,06	5,87 5,84	18,83 18,97
20. 140	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\  \diagup \\  -\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \\  \diagdown \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	68,5 - 69	60,19 60,35	7,58 7,40	15,04 14,82



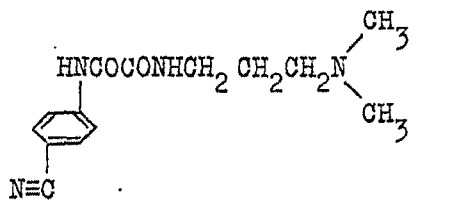
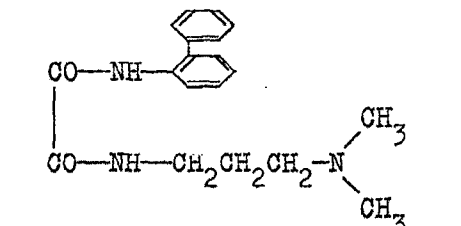
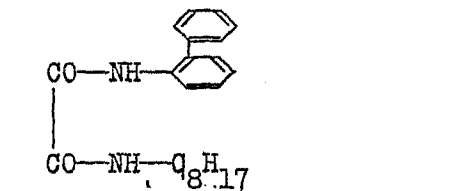
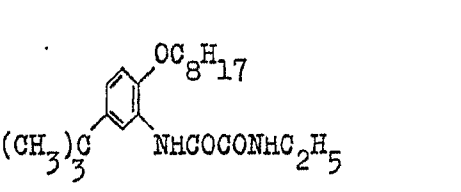
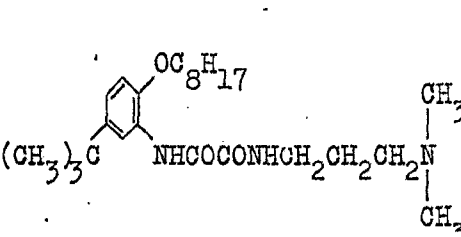
(141)



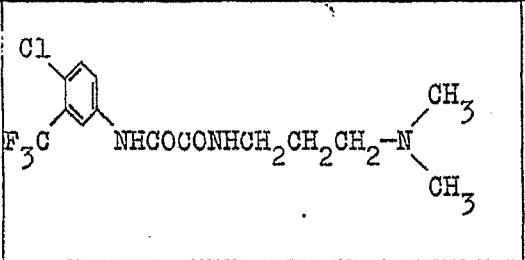
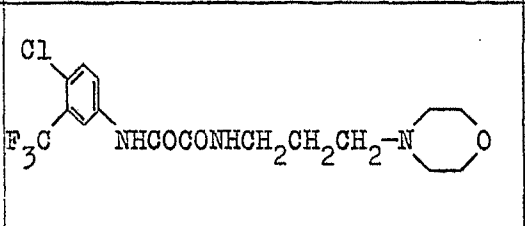
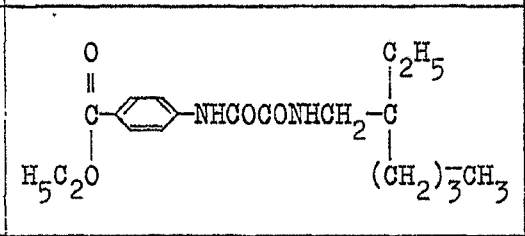
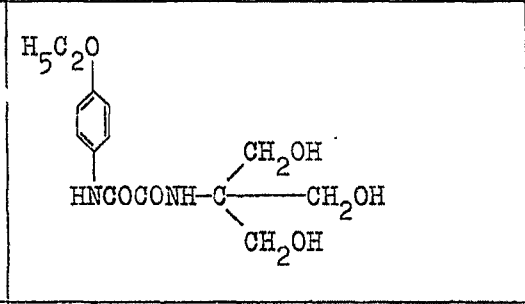
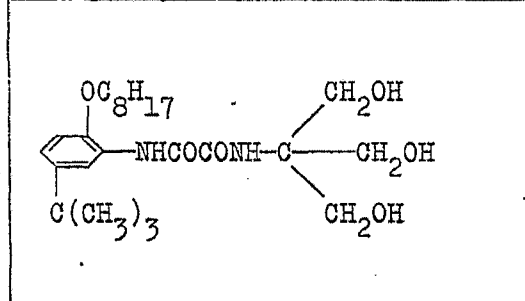
I	II	III	IV		
142	-NH C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	123 - 124	52,97	7,06	10,90 10,83
5.	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\  \diagup \\  \text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \\  \diagdown \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	184,5 - 185	46,92	6,19	15,63
			46,82	6,15	15,24
10.	$  \begin{array}{c}  \text{C}_2\text{H}_5 \\  \diagup \\  \text{-NHCH}_2\text{CH} \\  \diagdown \\  \text{C}_4\text{H}_9  \end{array}  $	128 - 129	52,97	7,06	10,90
			53,27	7,09	10,75

15.



I	II	III	IV
145		174 - 175	61,29 6,61 20,43 61,47 6,79 20,41
5. 146		74 - 74,5	70,13 7,12 12,91 70,20 7,08 12,88
10. 147		76 - 77	74,96 8,01 7,95 74,89 7,87 7,76
15. 148		77 - 78,5	70,17 9,64 7,44 70,39 9,39 7,49
20. 149		56 - 57	69,24 10,00 9,69 69,25 9,78 9,60



I	II	III	IV		
5. 150		100,5-101,5	47,80 47,79	4,87 4,93	11,95 11,96
10. 151		142 - 143	48,80 48,65	4,86 4,87	10,67 10,57
15. 152		151 - 152	65,52 65,30	8,10 8,10	8,04 8,20
15. 153		170 - 172	53,84 53,95	6,45 6,45	8,97 9,18
20. 154		104 - 105	63,69 63,47	8,91 8,73	6,19 6,21



### Ejemplos de empleo

- En los ejemplos de empleo que siguen se utilizaron cada vez representantes típicos de cada subgrupo de compuestos según el invento. En principio, todos los compuestos mencionados en la descripción que antecede, así como sus equivalentes, son aptos en igual medida, y sólo hay que tener en cuenta, o averiguar en ensayo a mano, la solubilidad de los compuestos en cuestión en el sustrato que se emplee. Por último, en ocasiones debe considerarse también la circunstancia de que los sustituyentes en el radical aromático influyen en el máximo de absorción del compuesto que se incorpora.
- 5.
- 10.

#### EJEMPLO 1

- Se prepara una película de acetilcelulosa de unas 50 micras de espesor, por colada de una solución acetónica al 10 % de acetilcelulosa, solución que contiene 1 % (respecto a la acetilcelulosa) del compuesto de la fórmula (31). Después de secar, se obtienen los valores siguientes de permeabilidad porcentual a la luz.
- 15.



	Longitud de onda, en milimicras	Permeabilidad a la luz, en %	
		sin exposición	con exposición (100 horas en el vadeómetro)
5.	260 a 300	0	0
	310	2	2
	320	6	6
	330	20	20
	350	70	70
10.			

De manera análoga se comportan, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas (9), (24), (27), (35), (54), (60), (74), (103) o (105).

EJEMPLO 2

15. Se lamina en la calandria, a temperatura de 145 a 150° C, una pasta de 100 partes de clorovinilo, 59 volúmenes de ftalato de dioctilo y 0,5 partes del compuesto de la fórmula (17), formando una hoja de unos 0,5 mm. La hoja de cloruro de polivinilo así obtenida absorbe en la
20. región ultravioleta de las 280 a las 340 milimicras; con la exposición en el fudeómetro o en la prueba de xenón el ama-



rilleo y la fragilización se presentan mucho más tarde que en la muestra testigo.

- En lugar del compuesto de la fórmula (17), puede emplearse también, por ejemplo, uno de los compuestos de las fórmulas (15), (18), (19), (20), (21), (22), (23), (24), (25), (27), (30), (32), (33), (35), (36), (39), (40), (41), (42), (43), (44), (45), (50), (55), (60), (61), (72), (73), (74), (75), (78), (80), (82), (84), (91), (92), (94), (95), (102), (104), (110), (111), (114), (117), (118), (120), (121), (123), (125), (127), (128), (129), (130), (131), (135) (137), (138), (139), (144), (150) o (151).

### EJEMPLO 3

- Se lamina en la calandria, a temperatura de 130 a 140° C, una mezcla de 100 partes de polietileno y 0,5 partes del compuesto de la fórmula (21), para formar una hoja que se comprime a 150° C.

La hoja de polietileno así obtenida es prácticamente impermeable a la luz ultravioleta en la región de las 280 a las 340 milimicras.

- En lugar del compuesto de la fórmula (21), puede emplearse, también, por ejemplo, uno de los compuestos de la fórmula (25), (26), (27), (29), (31), (32), (33), (43), (44), (50), (67), (75), (85), (89), (90), (91), (101), (105), (107), (113), (115), (119), (120), (132), (134),



(135), (142), (143), (144) o (149).

EJEMPLO 4

- Se elabora en la calandria, a 170° C, una mezcla de 100 partes de polipropileno y 0,5 partes de uno de los compuestos de las fórmulas (15), (23), (26), (28);
5. (34), (39), (40), (41), (42), (43), (44), (45), (46), (56), (57), (61), (62), (69), (72), (75), (78), (79), (80), (81), (82), (83), (84), (85), (88), (90), (92), (93), (94), (95) (102), (104), (107), (109), (111), (112), (114), (115);
10. (117), (118), (121), (122), (123), (125), (127), (128), (129), (130), (131), (132), (134), (135), (136), (137), (140), (142), (144), (147), (148), (149), (150) o (151), formando un velo, que se prensa a temperatura de 230 a 240° C y con una presión máxima de 40 kg/cm<sup>2</sup> para formar
15. una placa de 1 mm.

Las placas así obtenidas son prácticamente impermeables a la luz ultravioleta en la región de las 280 a las 340 milimicras.



EJEMPLO 5

En un tambor giratorio se mezclan durante 12 horas 10 000 partes de una poliamida en forma de retazos, preparada de manera conocida a base de caprolactamo, con 50 partes de los compuestos de las fórmulas (20), (32), (42) o (56). Los retazos así tratados se funden en un caldero que, después de expulsar el oxígeno atmosférico por medio de vapor de agua recalentado, se caldea a 300° C, y se agita la fusión durante media hora. Luego se exprime la fusión por una tobera de hilar, bajo presión de nitrógeno de 5 atmósferas, y el filamento que aquí se obtiene, enfriado, se arrolla en una bobina al mismo tiempo que se efectúa el estiraje.

Mediante la adición de los compuestos anteriores se reprime considerablemente la desintegración de las macromoléculas ocasionadas con la exposición en el fadeómetro y determinada por medición de la viscosidad relativa en ácido sulfúrico concentrado.

De manera semejante se comportan también otros compuestos reseñados en la tabla.



EJEMPLO 6

Se disuelven en 10 g de aceite puro de oliva 0,3 g del compuesto de la fórmula (19). La disolución se produce rápidamente y sin calentamiento. Una capa de esta solución, de 50 micras de espesor, absorbe la luz ultravioleta hasta 340 milimicras.

5.

Del mismo modo puede también recurrirse para la solución del compuesto anterior o de otros compuestos, como por ejemplo el (34), el (44), el (62), el (72) o el (79), a otros aceites y cremas o emulsiones de naturaleza grasa que hallan empleo para fines cosméticos.

10.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 4012/67 del 20.3.67 y 2457/68 del 20.2.68.

5. 1. Procedimiento para proteger de la irradiación ultravioleta materiales orgánicos que pueden ser dañados por la acción de los rayos ultravioleta, caracterizado por introducirse en los materiales que se han de proteger, o disponerse en la superficie de estos materiales, derivados de diamida de ácido oxálico o intercalarse delante de los materiales que se han de proteger una capa filtrante que contenga tales derivados de diamida de ácido oxálico, los cuales corresponden a la fórmula
- 10.



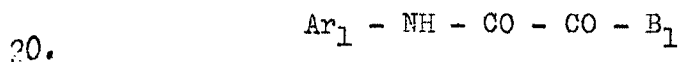
donde

15. Ar significa un radical carbocíclico aromático que contiene tres o diez miembros cíclicos y que a su vez puede estar substituido con radicales alifáticos, con un grupo aralifático o cicloalifático, con un radical fenílico,



5. con un radical heterocíclico que contenga un heterociclo provisto de 5 a 6 miembros cíclicos, con grupos de hidroxilo, fenoxilo o nitro, con grupos de aciloxilo aromáticos, con grupos amínicos o con átomos de halógeno; y
10. B significa un radical alifático, aralifático o alicíclico con un átomo de nitrógeno o una función amínica no aromática a lo menos, en cuyo caso este radical B está ligado con un átomo de nitrógeno a uno de los grupos  $-CO-$  de la fórmula anterior, no debe contener más de 20 átomos de carbono y, por último, no
15. disloca el máximo de absorción del compuesto de la fórmula anterior a valores situados por encima de 370 milimicras.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse derivados de diamida de ácido oxálico que corresponden a la fórmula



donde

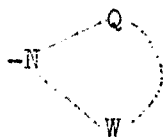
$Ar_1$  significa un radical bencénico o naftalínico, que a su vez puede estar substituído con un



5. grupo fenílico, con un grupo benzarolílico, con un grupo ciclohexílico, con un grupo benzoiloxílico (eventualmente, substituído), con un grupo nitro, con un grupo amínico, con un grupo de nitrilo, con grupos hidroxílicos, con átomos de halógeno o con radicales alifáticos provistos de 20 átomos de carbono a lo sumo; y

$B_1$  significa un radical según las fórmulas parciales

10.  $-NE - D_1$  o bien



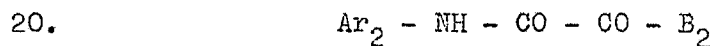
donde

15.  $D_1$  significa un radical alquílico provisto de 1 a 13 átomos de carbono (que a su vez puede estar substituído con átomos de halógeno, con grupos hidroxílicos, con grupos alcoxílicos, con grupos carboxílicos, con grupos de éster, amida o nitrilo de ácido carboxílico,
20. con grupos fenílicos o con grupos de acilo alifáticos o aromáticos) o un radical alque-



- nílico provisto de 6 átomos de carbono a lo sumo, un radical cicloalquílico, un grupo de ácido sulfónico o de ácido carboxílico o sus derivados funcionales, o un grupo hidroxílico,
5. Q representa un átomo de hidrógeno, un grupo de hidroxialquilo o alcoxialquilo o, junto con W, un radical piperidínico o morfolínico; y W representa un átomo de hidrógeno, hidroxialquilo, alcoxialquilo, un grupo de acilo, un grupo de ácido carboxílico o de ácido sulfónico o sus derivados funcionales, un radical -NHW<sub>x</sub> (con el significado de hidrógeno, alquilo, acilo o fenilo para W<sub>x</sub>) o un grupo aminoalquílico cuyo grupo amínico puede, a su vez, estar alquilado, cicloalquilado o arilado.
10. 15.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse derivados de diamida de ácido oxálico que corresponden a la fórmula



donde

Ar<sub>2</sub> significa un radical naftanílico o un radical bencénico que a su vez puede estar substituído con un grupo de fenilo, con grupos de alqui-



5. lo que contengan de 1 a 12 átomos de carbono, con grupos de alcoxilo que contengan de 1 a 12 átomos de carbono, con átomos de halógeno, con grupos de halometilo, con grupos de éster alquílico de ácido carboxílico dotados de 1 a 4 átomos de carbono en la posición alquímica, con grupos de nitrilo o con grupos de amida de ácido sulfónico;

10.  $B_2$  significa un radical según las fórmulas parciales



donde

20.  $D_2$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo provisto de 1 a 18 átomos de carbono (que a su vez puede estar substituído con grupos hidroxílicos, con grupos de alcoxilo provistos de 1 a 6 átomos de carbono o con grupos - provistos de 1 a 4 átomos de carbono - de ácido carboxílico o de éster alquílico de ácido carboxílico), un grupo de alquenilo pro-



- visto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo de aminoalquilo con 1 a 8 átomos de carbono en la porción alquímica, además de que los átomos de hidrógeno de este grupo amínico pueden a su vez estar substituídos por grupos alquílicos provistos de 1 a 4 átomos de carbono o bien el grupo amínico puede estar representado por un grupo morfolínico; un grupo de ciclohexilo, un grupo de fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, o un grupo de metilenimino de la fórmula  $-N=CH-Ph$  (en la que Ph representa un radical fenílico, eventualmente substituído por alquilo, alcoxilo o halógeno);
5.  $T_1$  y  $T_2$  significan un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono;
10.  $W_1$  significa un átomo de hidrógeno, un radical fenílico, un radical benzoílico, un radical cinamoílico o un radical  $-CO-CO-NH$ -fenilenoalcoxi; y
15.  $Q_1$  significa el complemento para un anillo piperidínico o morfolínico.
- 20.

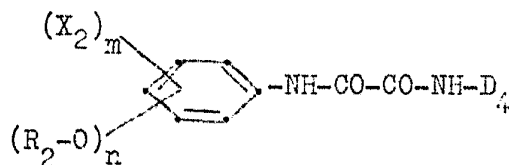
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse derivados de diamida de ácido oxálico que corresponden a la fórmula
- 25.





- de halógeno, un grupo de haloalquilo, un grupo de ácido sulfónico, un grupo de fenilo o un grupo de fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica; o bien cada dos radicales  $X_1$  situados en orto forman juntos un anillo de carbono aromático hexagonal yuxtapuesto;
5.  $\underline{m}$  y  $\underline{n}$  son iguales a 1 ó 2 y la suma  $m + n$  no asciende a más de 3; y
10.  $D_3$  representa un radical alquílico saturado, de cadena lineal o ramificada, con 18 átomos de carbono a lo sumo (que a su vez puede estar substituído con grupos de hidróxilo, grupos de alcoxilo provistos de 1 a 8 átomos de carbono, grupos de carboxilo, grupos de éster de ácido carboxílico provistos de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo de éster, grupos de amida de ácido carboxílico, grupos de nitrilo o grupos de éster de ácido sulfónico),
15. un radical alquénico provisto de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico o un grupo ciclohexílico.
- 20.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, caracterizado por emplearse nuevos derivados de diamida de ácido oxálico de la fórmula

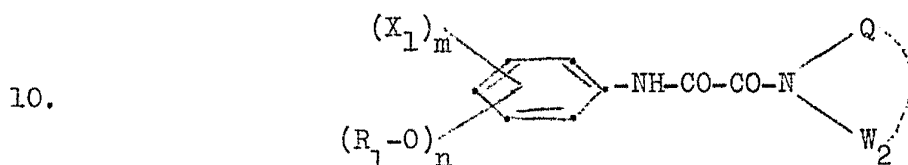


5. donde
- $R_2$  significa un grupo alquílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono;
- $X_2$  significa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono, halógeno, un grupo de éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, un grupo de nitrilo, un grupo de amida de ácido sulfónico o un grupo de halo-metilo; y dos radicales  $X_2$  situados en orto pueden formar juntos un anillo bencénico yuxtacondensado;
10.  $\underline{n}$  y  $\underline{m}$  representan los números 1 ó 2, pero la suma  $m + n$  no asciende a más de 3; y
15.  $D_4$  representa un radical alquílico, lineal o ramificado, con 18 átomos de carbono a lo sumo (y que a su vez puede estar substituído con grupos de hidroxilo, grupos de alcoxilo provistos de 6 átomos de carbono a lo sumo, gru-
- 20.



pos de carboxilo o grupos de morfolino), un grupo alquénico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico o un grupo ciclohexílico.

5. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse derivados de diamida de ácido oxálico que corresponden a la fórmula



donde

15.  $R_1$  representa un grupo alquílico de 1 a 18 átomos de carbono (que puede estar substituído con grupos  $Cr$  o  $HO$ , grupos de alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos de carboxilo, grupos de nitrilo, grupos de amida de ácido carboxílico o grupos de éster alquílico de ácido carboxílico con 1 a 12 átomos de carbono),
20. un grupo alquénico provisto de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico (eventualmente substituído por grupos de  $Cl$  y de alquilo),



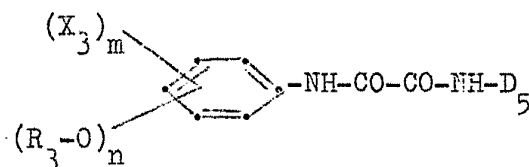
- un grupo de acilo alifático provisto de 18 átomos de carbono a lo sumo o un grupo benzoílico (eventualmente substituído por cloro o con un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono);
5.  $X_1$  representa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo haloalquílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo fenílico o un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica; o bien cada dos radicales  $X_1$  situados en orto forman juntos un anillo de carbono aromático hexagonal yuxtapuesto,
10.  $m$  y  $n$  son iguales a 1 ó 2 y la suma  $m + n$  no asciende a más de 3;
15.  $Q$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo de hidroxialquilo o alcoxialquilo o, junto con  $W_2$ , un radical piperidínico o morfolínico;
20.  $y$
- $W_2$  representa un átomo de hidrógeno, un radical  $-NW_y$  con el significado de hidrógeno de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, de un grupo  $-CO-NHQ'$  ( $Q'$  = hidrógeno o alquilo con 1 a 8 átomos de carbono) o de fenilo para  $W_y$ , un grupo aminoalquílico con 1 a 18 átomos de carbono
- 25.



5. (cuyo grupo amínico puede estar alquilado), un grupo de ácido sulfónico o de carboxilo, así como sus derivados funcionales, un grupo hidroxi- o alcoxi-alquílico o un grupo -CO-NH-Q' (Q' = hidrógeno o alquilo con 1 a 8 átomos de carbono).

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse derivados de diamida de ácido oxálico que corresponden a la fórmula

10.



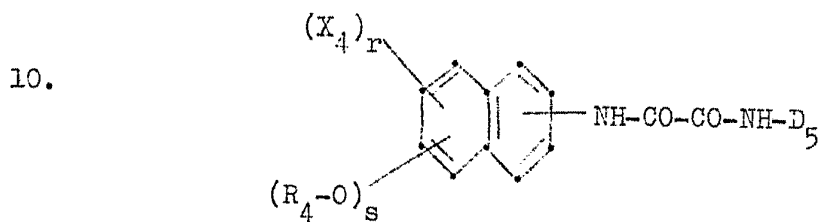
donde

15.  $X_3$  significa hidrógeno o un grupo alquílico provisto de 1 a 8 átomos de carbono;
- $R_3$  representa un grupo alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono;
- $D_5$  significa un grupo alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono (que puede estar substituído con un grupo hidroxílico, con un grupo alcoxílico provisto de 1 a 8 átomos de carbono, con un grupo carboxílico o con sus de-
- 20.



5. rivados funcionales), un grupo alquénico con 3 a 4 átomos de carbono, un grupo ciclohexílico o un grupo bencílico; y m y n representan los números 1 ó 2, con una suma para  $n + m$  no mayor de 3.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse derivados de diamida de ácido oxálico que corresponden a la fórmula



donde

15.  $X_4$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o un grupo de ácido sulfónico;
- $R_4$  representa hidrógeno o un grupo alquílico o acílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono;
20.  $D_5$  significa un grupo alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono (que puede estar sustituido con un grupo hidroxílico, con un grupo alcoílico provisto de 1 a 8 átomos de carbono,

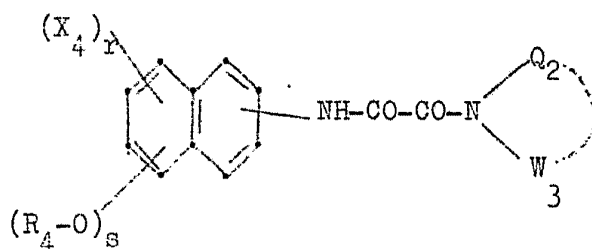


con un grupo carboxílico o con sus derivados funcionales), un grupo alquénico con 3 a 4 átomos de carbono, un grupo ciclohexílico o un grupo bencílico; y

5. r y s representan los números 0 ó 1 y la suma  $r + s$  no asciende a más de 1.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse derivados de diamida de ácido oxálico que corresponden a la fórmula

10.



15. donde

$X_4$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o un grupo de ácido sulfónico;  
 $R_4$  representa hidrógeno o un grupo alquílico o acílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono;

20.

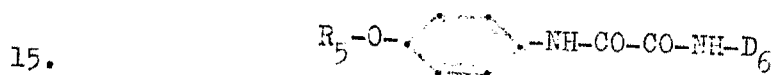
r y s representan los números 0 ó 1 y la suma  $r + s$  no asciende a más de 1;

$Q_2$  representa un átomo de hidrógeno o, junto con  $W_3$ , un radical piperidínico o morfólinico; y



5.  $W_3$  representa un átomo de hidrógeno, un radical  $-NHW_z$  con el significado de hidrógeno, de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o de fenilo para  $W_z$ , un grupo aminoalquílico con 1 a 18 átomos de carbono (cuyo grupo amínico puede estar alquilado), un grupo de ácido sulfónico o de carboxilo o sus derivados funcionales, un grupo hidroxi- o alcoxi-alquílico o un grupo  $-CO-NH-Q'$  ( $Q'$  = hidrógeno o alquilo con 1 a 8 átomos de carbono).
- 10.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse derivados de diamida de ácido oxálico que corresponden a la fórmula

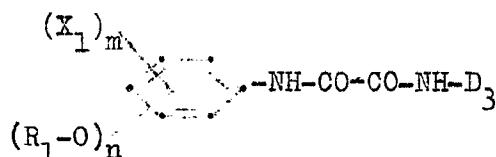


donde

20.  $R_5$  representa un grupo alquílico provisto de 1 a 8 átomos de carbono y
- $D_6$  significa un grupo de alquilo, hidroxialquilo o alcoxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo de alquenilo que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo de carboalcoxilo (con 1 a 8 C) - alquilo (con 1 a 8 C) o un grupo de bencilo.



11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10; caracterizado por incorporarse en productos de polimerización, en productos de poliadición o en productos de policondensación, antes de su deformación definitiva, derivados de diamida de ácido oxálico tales como los definidos en una de las reivindicaciones 1 a 8, en cantidades de 0,01 a 10 % en peso respecto al material que se ha de proteger.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, y preferentemente según la reivindicación 10, caracterizado por incorporarse estos derivados de diamida de ácido oxálico, en cantidades de 0,01 a 10% en peso respecto al material que se ha de proteger, a poli-alfa-olefinas, a cloruro de polivinilo o a mezclas de poliésteres insaturados y monómeros de vinilo yuxtapolimerizables, antes de la deformación definitiva o respectivamente el endurecimiento definitivo de éstos.
13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12 para la preparación de derivados de diamida de ácido oxálico que corresponden a la fórmula





donde

- $R_1$  significa un grupo alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono (que puede estar substituído con grupos de Cl o HO, con grupos de alcoxilo provistos de 1 a 4 átomos de carbono, con grupos de carboxilo, con grupos de nitrilo, con grupos de amida de ácido carboxílico o con grupos de éster alquílico de ácido carboxílico provistos de 1 a 12 átomos de carbono)
5. un grupo alquénílico provisto de 3 a 4 átomos de carbono, un grupo bencílico (eventualmente substituído con grupos de Cl y de alquilo).
10. un grupo de acilo alifático provisto de 18 átomos de carbono a lo sumo o un grupo benzóílico (eventualmente substituído con cloro o con un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono);
15.  $X_1$  significa hidrógeno, un grupo de alquilo provisto de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo de haloalquilo, un grupo de ácido sulfónico, un grupo de fenilo o un grupo de fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica; o bien cada dos radicales  $X_1$  situados en orto forman juntos
20. un anillo de carbono aromático hexagonal yux-
- 25.



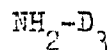


$X_1$ ,  $R_1$ ,  $m$  y  $n$  tienen el mismo significado que antes, mientras que

$Z$  representa un grupo hidroxílico, un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno (de preferencia, cloro),

5.

con una amina de la fórmula



donde

10.  $D_3$  tienen el mismo significado que se ha expuesto antes,

a temperaturas entre 0 y 200° C y eventualmente en presencia de un disolvente químicamente inerte respecto a los componentes de la reacción, después de la cual los grupos hidroxílicos libres en el radical bencénico de aquella fórmula

15. pueden todavía esterificarse o etarificarse.

#### 14. Procedimiento según la reivindicación

13, caracterizado en que, para el caso de que  $Z$  represente un átomo de halógeno, se hacen reaccionar los componentes de la reacción entre sí en cantidades aproximadamente equimolares, en presencia de un aceptor de ácido (de preferencia, una base de nitrógeno terciaria), en presencia de un disolvente inerte y a temperaturas de 0 a 80° C.

20.



15. Procedimiento según la reivindicación

- 13, caracterizado en que, para el caso de que Z represente un grupo hidroxílico o un grupo alcoxílico, se hacen reaccionar los componentes de la reacción entre sí en cantidades aproximadamente equimolares, en presencia de un catalizador (preferentemente, el ácido bórico) y a temperaturas entre 20 y 180°C
- 5.

16. Procedimiento para proteger de la irradiación ultravioleta materiales orgánicos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 18 de Marzo de 1968

p.a.

**JAIMÉ ISERÉN**

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ