

353878



Case 6177/E

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PROTEGER LOS MATERIALES ORGANICOS QUE SE DETERIORAN POR LA RADIACION ULTRAVIOLETA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

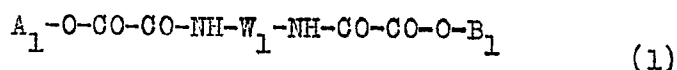
MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es la estabilización de materiales orgánicos, en particular contra la influencia de la radiación ultravioleta, con ayuda de esteramidas de ácido bis-oxálico, así como el procedimiento para prepararlas y un importante grupo de nuevas esteramidas de ácido bis-oxálico valiosas para dicha finalidad.

El invento se refiere pues a un procedimiento para proteger los materiales orgánicos que se deterioran

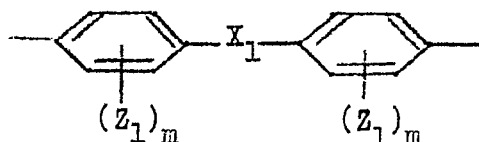


- o se destruyen por la radiación ultravioleta de la influencia de esta radiación ultravioleta, para lo cual se incorporan al material que se ha de proteger, o se aplican a la superficie de este material, esteramidas de ácido bis-oxálico de la definición que sigue, o se coloca delante del material que se ha de proteger una capa filtrante que contenga tales esteramidas de ácido bis-oxálico. Las esteramidas de ácido bis-oxálico que se han de utilizar para este fin corresponden en la definición más general a la fórmula
- 10.



donde

15. A_1 y B_1 son iguales o diferentes y representan un grupo de alquilo, de alquenilo, de cicloalquilo, de aralquilo o de arilo los cuales grupos pueden eventualmente contener todavía otros substituyentes y no deben desplazar el máximo de absorción de estos compuestos a valores de más de 370 milimicras,
20. y
- W_1 significa un radical fenilénico, difenilénico o naftilénico o un radical



5. en cuyo caso los grupos fenilénicos de estos radicales pueden llevar uno a dos substituyentes Z_1 con el significado de grupo alquílico o alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono, de un átomo de halógeno o de un grupo SO_3H ,

m significa los número 0, 1 ó 2 y

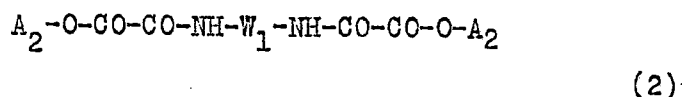
10. X_1 representa un grupo alquilénico con 1 a 4 átomos de carbono o un miembro puente $-O-$, $-S-$, $-N-$ o $-SO_2-$.

15. Como otros substituyentes de los radicales A_1 y B_1 (o respectivamente de los radicales A que se definen más adelante) entran en cuenta, dentro del cuadro de la fórmula anterior, sobre todo los grupos de alquilo, los átomos de halógeno, los grupos de alcoilo, los grupos de alcoxialcoilo, los grupos cianógenos y los grupos amínicos terciarios.

20. Para el caso de un miembro puente de nitrógeno $-N-$ para X_1 de la fórmula anterior, cabe señalar que la valencia libre de este miembro puente está la mayoría de las veces saturada con un átomo de hidrógeno o con un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono.



Por motivos de mejor esequilibridad preparativa, tienen interés predominante los amidoésteres simétricos de ácido bis-oxálico de la fórmula



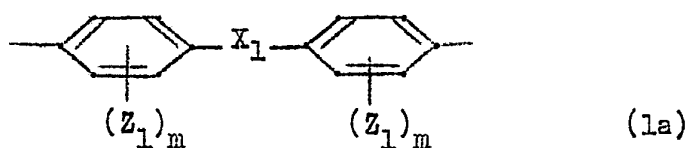
5. donde

A_2 representa un radical alquílico, alquénflico, cicloalquílico o aralquílico con 20 átomos de carbono a lo sumo, que no desplaza el máximo de absorción de estos compuestos a valores superiores a 370 milimicras y que eventualmente puede contener todavía otros substituyentes más, y

10.

W_1 significa un radical fenilénico, difenilénico o naftilénico o un radical

15.



en cuyo caso los grupos fenilénicos de estos radicales pueden llevar uno a dos substituyentes Z_1 con el significado de un grupo alquílico o alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono, de un átomo de halógeno o de un grupo SO_3H ,

20.

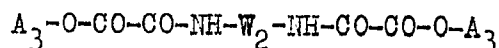


m significa los números 0, 1 ó 2 y
X₁ representa un grupo alquilénico con 1 a 4
átomos de carbono o un miembro puente -O-,
-S-, -NH- o -SO₂-.

5. También para el radical A₂ que se ha indicado
antes vale, respecto a las posibilidades de substitución,
lo mismo que se ha explicado al tratar de la fórmula (1).

El procedimiento preferido de este invento consis-
te en emplear amidoésteres simétricos de ácido bis-oxálico
que correspondan a la fórmula

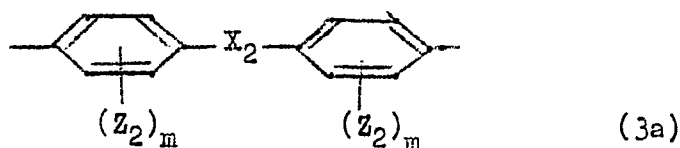
10.



(3)

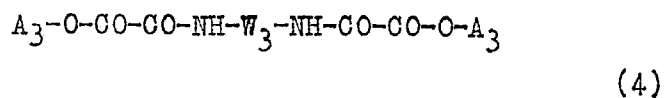
y en los que

15. A₃ signifique un grupo alquílico con 1 a 18 áto-
mos de carbono, un grupo fenilalquílico con
1 a 4 átomos de carbono en la porción alquíli-
ca, un grupo alcoxilalquílico con 1 a 12 áto-
mos de carbono y preferentemente con 1 a 3
puentes -O-, un grupo alquenílico con 1 a 4
átomos de carbono o un grupo ciclohexílico y
20. W₂ signifique un grupo 1,3-ó 1,4-fenilénico,
un grupo 4,4'-difenilénico, un grupo 1,4-
o 1,5-naftilénico o un grupo



en el que

5. X_2 representa un miembro puente $-SO_2-$ o un grupo alquilénico, eventualmente ramificado, con 1 a 4 átomos de carbono, y los núcleos fenilénicos de las agrupaciones antes mencionadas pueden llevar uno o dos substituyentes
10. Z_2 ,
 Z_2 significa un grupo alquílico o alcoílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o representa halógeno y
 m representa los número 0, 1 ó 2.
15. Una variante muy progresiva técnicamente abarca el empleo de amidoésteres simétricos de ácido bis-oxálico que corresponden a la fórmula



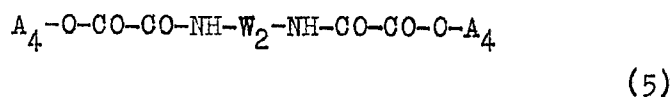
donde

20. A_3 representa un grupo alquílico con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica,



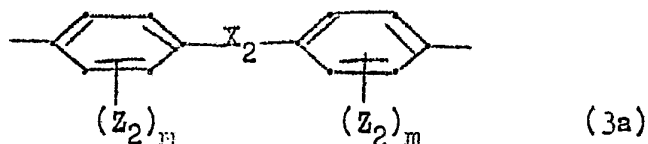
- un grupo alcoxialquílico con 1 a 12 átomos de carbono y preferentemente con 1 a 3 puentes -O-, un grupo alquénílico con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo ciclohexílico y
5. W_3 significa un grupo 1,3- o 1,4-fenilénico, un grupo 4,4'-difenilénico o un grupo 1,4- o 1,5-naftilénico y los núcleos fenilénicos de las agrupaciones mencionadas antes pueden llevar uno o dos substituyentes Z_2 ,
10. en tanto que
- Z_2 significa un grupo alquílico o alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono o representa un átomo de halógeno.

15. Un subgrupo de los compuestos utilizables según este invento lo constituyen los amidoésteres simétricos de ácido bis-oxálico que corresponden a la fórmula



donde

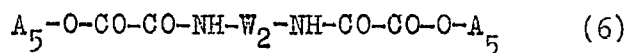
20. A_4 representa un grupo alquílico provisto de 1 a 6 átomos de carbono y
- W_2 significa un grupo 1,3- o 1,4-fenilénico, un grupo 4,4'-difenilénico, un grupo 1,4- o 1,5-naftilénico o un grupo



en el que

5. X_2 representa un miembro puente $-SO_2-$ o un grupo alquilénico (eventualmente ramificado) con 1 a 4 átomos de carbono y los núcleos fenilénicos de las agrupaciones mencionadas antes pueden llevar uno o dos sustituyentes Z_2 .
10. Z_2 significa un grupo alquílico o alcoílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o representa un átomo de halógeno y
- m representa los número 0, 1 ó 2.

15. También pueden utilizarse con ventaja los nuevos amidoésteres de ácido bis-oxálico de la fórmula



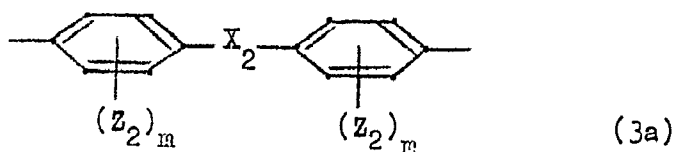
donde

20. A_5 significa un grupo alquílico con 7 a 18 átomos de carbono, un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica, un grupo alcoxialquílico con 1 a 8 átomos de carbono y 1 a 3 puentes de oxígeno, un grupo



W_2 alílico o un grupo ciclohexílico y significa un grupo 1,3- o 1,4-fenilénico, un grupo 4,4'-difenilénico, un grupo 1,4- o 1,5-naftilénico o un grupo

5.



en el que

- X_2 representa un miembro puente $-SO_2-$ o un grupo alquilénico (eventualmente ramificado) con 1 a 4 átomos de carbono y los núcleos fenilénicos de las agrupaciones mencionadas antes pueden llevar uno o dos substituyentes Z_2 ,
10. Z_2 significa un grupo alquílico o alcoílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o denota un átomo de halógeno y
15. m representa los números 0, o ó 2.

20. Tanto respecto a estas fórmulas como a las anteriores cabe señalar todavía que las agrupaciones alquílicas citadas pueden ser también de naturaleza ramificada y que los compuestos así estructurados pueden resultar muy valiosos en ciertos casos.



Como ejemplos de grupos importantes de compuestos de los amidoésteres de ácido bis-oxálico utilizables según este invento, cabe mencionar;

- el m-fenilen-bis-(oxalamido-gamma-cloropropiléster)
- 5. el m-fenilen-bis-(oxalamido-metiléster)
- el p-fenilen-bis-(oxalamido-isoamiléster)
- el p-fenilen-bis-(gamma-cianopropiléster)
- el p-fenilen-bis-(oxalamido-dodeciléster)
- el (6-metil-1,3-fenilen)-bis-(oxalamido-crotiléster)
- 10. el (2,5-dicloro-1,4-fenilen)-bis-oxalamido-butyléster
- el (2,5-dimetoxi-1,4-fenilen)-bis-(oxalamido-metiléster)
- el (2,5-dimetil-1,4-fenilen)-bis-(oxalamido-etoxietilén-ter)
- 15. el 4,4'-bifenilen-bis-(oxalamido-butyléster)
- el 4,4'-bifenilen-bis-(oxalamido-gamma-fenilpropiléster)
- el 4,4'-bifenilen-bis-(oxalamido-p-clorobenciléster)
- el (3,3'-dimetil-4,4'-difenilen)-bis-(oxalamido-iso-butyléster)
- 20. el (3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilen)-bis-(oxalamido-metiléster)
- el (3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilen)-bis-(oxalamido-p-metilbenciléster)
- 25. el 4,4'-bis-(oxalamido-undeciléster)-difenilsulfuro



el 4,4'-bis-(oxalamido-ciclohexiléster)-difeniléter
la 4,4'-bis-(oxalamido-n-octadeciléster)-difenilsul-
fona y
el 4,4'-bis-(oxalamido-etoxietiléster)-difenilmetano.

5. Los compuestos que se han caracterizado prefe-
rentemente pueden prepararse en analogía con los procedi-
mientos ya conocidos. Para los compuestos de la fórmula
(2), estructurados simétricamente respecto a los radicales
A₂ e importantes en la práctica, el método principal de
10. preparación consiste en transformar, por reacción a tempe-
raturas entre 0 y 200° C, 1 mol de una diamina de la fór-
mula



con 2 moles de un éster oxálico de la fórmula

15.
$$\text{A}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-\text{Y}_1 \quad (8)$$

donde

W₁ y A₂ tienen el mismo significado que se ha
indicado antes,

mientras que

20. Y₁ representa un grupo alcoxílico (preferen-
temente, con 1 a 6 átomos de carbono) o
un átomos de halógeno,



para lo cual de preferencia se esterifica en presencia de exceso de éster oxálico, puede cambiarse mediante transesterificación el radical A_2 por otro radical A_2 y, eventualmente, se actúa en un disolvente químicamente

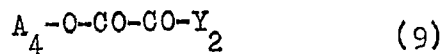
5. inerte respecto a los componentes de la reacción. Siempre que aquí se disocien alcoholes, su separación se efectúa convenientemente por destilación de la mezcla reaccional, con tal de que su punto de ebullición lo permita.

10. Para la reacción que se efectúa preferentemente en presencia de cantidades excesivas de éster oxálico, entran sobre todo en consideración excesos hasta el doble aproximadamente de la cantidad molar.

15. El modo operatorio expuesto antes halla sobre todo empleo para la preparación de compuestos de la fórmula (5), haciendo reaccionar 1 mol de una diamina de la fórmula



con 2 moles de un éster oxálico de la fórmula



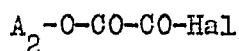
20. donde



5. W_2 y A_4 tienen el mismo significado que se ha expuesto antes,
mientras que
 Y_2 representa un grupo alcoólico provisto de 1 a 6 átomos de carbono.

10. Según el modo operatorio preferido, la condensación de la diamina de la fórmula (7a) con un diéster de ácido oxálico de la fórmula (9) o englobado en la fórmula (8), en presencia de ácido bórico anhidro (preferentemente 0,02 a 0,1 mol por cada mol de diamina) y a temperaturas entre 80 y 130° C. Los disolventes apropiados, indiferentes respecto a los componentes de la reacción deben, en todo lo posible, ser disolventes para ambos componentes y presentar un punto de ebullición de 100° C a lo menos. Disolventes de este tipo son, por ejemplo, los clorobencenos, el tetracloroetano, los xileno, la etilacetona, el éter dietilenglicoldietílico o la isoforona.

20. Otra vía de preparación para los compuestos que se han de emplear según este invento, por ejemplo los de la fórmula (2), consiste en la reacción de una diamina de la fórmula (7) con un haluro de éster oxálico de la fórmula



(10)



donde

A_2 tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes y

Hal representa un átomo de halógeno (en particular cloro).

5.

En estos casos se emplea de conveniencia un disolvente con punto de ebullición entre 30 y 120°, que sea inerte respecto a los componentes de la reacción y sobre todo que pueda disolver la diamina de la fórmula (7), como benceno, tolueno, acetona, éster etílico de ácido acético o dioxano.

10.

Puede actuarse aquí sin catalizador de la condensación; las temperaturas que se han de mantener deben hallarse entre 0 y 130°, y preferentemente entre 5 y 80°. Por lo general basta una cantidad equivalente del componente de reacción de la fórmula (10), o sea 2 moles por mol de diamina.

15.

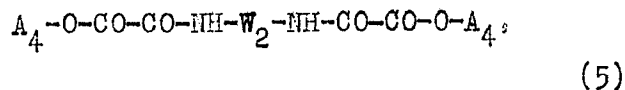
Una notable variante de procedimiento para la preparación de los compuestos según las fórmulas anteriores comprende la transesterificación en el enlace estérico de los amidoésteres de ácido bis-oxálico definidos antes, o sea el cambio de un radical A_2 , A_3 , A_4 o A_5 por un radical de otra especie que esté comprendido en la misma definición, de conveniencia en presencia de catalizadores de transesterificación ya de sí conocidos.

20.

25. Este procedimiento de transesterificación se de-



muestra ventajoso particularmente para la preparación de compuestos de la fórmula (6), para lo cual se hacen reaccionar entre sí un compuesto de la fórmula

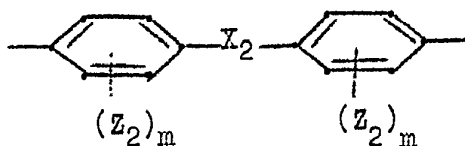


5. donde

A_4 representa un grupo alquílico provisto de 1 a 6 átomos de carbono y

W_2 significa un grupo 1,3- o 1,4-fenilénico, un grupo 4,4'-difenilénico, un grupo 1,4- o 1,5-naftilénico o un grupo

10.



en el que

15.

X_2 representa un miembro puente $-SO_2-$ o un grupo alquilénico (eventualmente ramificado) con 1 a 4 átomos de carbono y los núcleos fenilénicos de las agrupaciones mencionadas antes pueden llevar uno o dos substituyentes Z_2 ,

20.

Z_2 significa un grupo alquílico o alcoxílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o denota un átomo de halógeno y



m representa los números 0, 1 ó 2,
con alcoholes de la fórmula



5. en presencia de un catalizador de transesterificación,
en un disolvente y a temperaturas entre 80 y 200°.

10. Catalizadores de transesterificación apropiados
son, por ejemplo, los álcalis fuertes, como los alcoholar-
tos alcalinos y los metales alcalinos, o los catalizado-
res ácidos, como el HCl, el ácido sulfúrico concentrado
el ácido p-toluensulfónico, etcétera, que se introducen en
cantidades catalíticas, o sea en cantidades de 0,1 mol
a 0,2 moles, aproximadamente, respecto a la agrupación
que se ha de transesterificar.

15. En calidad de disolventes están indicados en
principio para la reacción de transesterificación los mis-
mos que se han indicado más arriba; pero su punto de
ebullición debería hallarse entre 80 y 200°. Como es ló-
gico, también puede servir de disolvente el alcohol
de la fórmula (11) utilizado para la transesterificación
y entran además en cuenta particularmente las cetonas y
20. los halobencenos;

Como materias de partida aptas para las reaccio-
nes de transesterificación entran particularmente en
cuenta los compuestos de la fórmula (2) en los que el



radical A_2 tiene el significado de alquilo con 6 átomos de carbono a lo sumo (preferentemente, metilo o etilo).

5. Por transesterificación pueden introducirse especialmente los radicales de alcoholes como butilo, 2-etilhexilo, dodecilo, octadecilo, isoamilo, bencilo, alilo, ciclohexilo o gamma-cloropropilo, mediante incorporación de los alcoholes respectivos.

10. Dado que en la transesterificación se trata de reacciones de equilibrio, el alcohol cuyo radical se ha de introducir por transesterificación se incorpora de conveniencia en cantidad excesiva. Por lo general, basta aquí con un exceso de 0,05 a 0,3 equivalentes molares.

15. Las temperaturas de transesterificación se hallan, según la reactividad del alcohol, entre unos 50° y 180°; pero a causa de las reacciones secundarias indeseadas se actúa a ser posible por debajo de 130°, preferentemente entre 100 y 130°. Para favorecer el desarrollo de la reacción, el alcohol que se origina del material de partida debe ser más volátil que el que se introduce y de conveniencia debe extraerse continuamente del sistema, por ejemplo mediante barrido con una corriente de gas inerte, como el nitrógeno.

20.

Con ayuda de los compuestos que se han descrito antes bajo la fórmula (1) y las fórmulas sucesivas pueden



- en principio estabilizarse y protegerse todos los materiales orgánicos que se destruyen o perjudican en 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, etcétera, (por ejemplo, de aceites que contengan ácidos grasos insaturados), desencadenamiento de fenómenos de quemadura e irritaciones (por ejemplo, en la piel humana) y otras más. Importancia preferente tiene el empleo de los derivados de ácido oxálico definidos antes para proteger los productos de policondensación y los productos de poliadición frente a los rayos ultravioleta. Por otra parte, toda una serie de los compuestos definidos antes manifiesta, además de la citada acción protectora contra la radiación ultravioleta, un efecto estabilizador frente a la acción del oxígeno y del calor, así como propiedades antiestáticas.
5. 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);
10. transposiciones inducidas fotoquímicamente, oxidación, etcétera, (por ejemplo, de aceites que contengan ácidos grasos insaturados), desencadenamiento de fenómenos de quemadura e irritaciones (por ejemplo, en la piel humana)
15. y otras más. Importancia preferente tiene el empleo de los derivados de ácido oxálico definidos antes para proteger los productos de policondensación y los productos de poliadición frente a los rayos ultravioleta. Por otra
20. parte, toda una serie de los compuestos definidos antes manifiesta, además de la citada acción protectora contra la radiación ultravioleta, un efecto estabilizador frente a la acción del oxígeno y del calor, así como propiedades antiestáticas.
25. Los materiales orgánicos que se han de proteger pueden hallarse en los estados de elaboración y de agre-



gación más diversos, mientras que su característica común consiste en la sensibilidad frente a la radiación ultravioleta.

5. 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 invento cabe señalar, a título de ejemplos y sin limitarse a ellas:

10. Materias naturales orgánicas como las que se emplean para fines farmacéuticas (medicamentos), colorantes sensibles a la luz ultravioleta, compuestos que, en forma de alimentos o incluidos en alimentos, son descompuestos por la luz (ácidos grasos insaturados en los aceites), etcétera.

15. En calidad de sustancias orgánicas de peso molecular elevado cabe citar a título de ejemplos:

I. Materiales orgánicos sintéticos de peso molecular elevado, como:

20. a) Productos de polimerización a base de compuestos orgánicos que contengan a lo menos un enlace doble polimerizable de carbon-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 polimerizados, productos de modificación o degradación de agrupaciones reactivas en la molécula polimérica, etcétera,
5. como por ejemplo polimerizados a base de ácidos carboxílicos alfa, beta-insaturados (por ejemplo, acrilatos, acrilamidas y acrilonitrilos), de hidrocarburos olefínicos, como por ejemplo alfa-olefinas metileno, propileno o dienos, o sea por lo tanto
10. 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 halogenados,
15. de aldehidos y cetonas insaturados, compuestos alílicos, etcétera.
- b) Otros productos de polimerización, como por ejemplo los obtenibles por abertura del anillo, como las poliamidas del tipo del policaprolactamo; asimismo polimerizados de formaldehido o polímeros
20. obtenibles lo mismo por poliadición que por poli-condensación, como poliésteres, politioéteres, poliacetales y tioplastos.
- c) Productos de policondensación o precondensados
25. a base de compuestos bifuncionales o polifuncio-



nales 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: 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 vinilo yustapolimerizables), ramificados o no ramificados (también a base de alcoholes superiores, como por ejemplo las resinas alquiflicas)], poliamidas (por ejemplo, adipato de hexametildiamina), resinas de maleinato, resinas de melamina, resinas de fenol (por ejemplo, novolacas), resinas de anilina, resinas de furano y resinas de carbamida, o respectivamente también sus precondensados y productos de estructura análoga, policarbonatos, resinas de silicona y otros.

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

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 cúpri o) o sus productos de



tratamiento ulterior, plásticos, de caseína.

5. 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 productos obtenibles por degradación de grupos reactivos.
- 10.

15. Los materiales orgánicos que entran en cuenta, y en particular los materiales sintéticos, de la clase de los polimerizados de cloruro de vinilo, poliésteres saturados e 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; 20. cuerpos de configuración predominantemente bidimensional, como películas, láminas, barnices, impregnaciones y revestimientos; o cuerpos de configuración predominantemente unidimensional, como hilos, fibras, copos, cer-
- 25.



5. das 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.

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

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

20. 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;
25. 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;



- c) en mezcla con los llamados "carriers", antioxidantes, otros agentes antiactínicos, estabilizadores térmicos o blanqueadores químicos;
- d) en mezcla con humectantes, aprestantes, como el almidón, o aprestos de obtención sintética;
- 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;
- 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 junto con otras sustancias, están incluidos en otra sustancia 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;
- 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.



- 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.
- 5.

- 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 preparar 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 protectores pueden agregarse también a las sustancias de 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 poliadición.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Una variante, importante en el aspecto de la téc-



- nica de aplicación, para los agentes estabilizadores utilizables según este invento consiste en incorporar estas materias a una capa protectora que resguarda el material situado detras. Esto puede efectuarse aplicando el absorbente de ultravioleta sobre la capa superficial (de una película, de una fibra o de un cuerpo de moldeo pluridimensional). Ello puede lograrse, por ejemplo, con una especie de proceso tintóreo o incorporando la substancia activa en una película de polimerizado (policondensado o polia-
5. ducto), por métodos de estratificación superficial ya de sí conocidos, con substancias polímeras; o puede difundirse o embeberse en la capa superficial la substancia activa puesta en forma disuelta por medio de un disolvente apropiado. Otra variante de importancia consiste en incorporar
10. el absorbente de ultravioleta en un material de soporte autosustendente, esencialmente dibimensional, por ejemplo una lámina o la pared de un recipiente, para cortar así el paso de la radiación ultravioleta hacia la substancia situada detrás (ejemplo: escaparates, películas, envases transparentes, frascos).
15. 20.

Por lo que antecede puede comprenderse que, además de la protección del substrato o de la substancia de soporte que contiene el absorbente de ultravioleta, se logra al mismo tiempo, la protección de otras materias acompañantes del substrato, por ejemplo colorantes, antioxidantes, complementos desinfectantes, antiestáticos y otros

25.



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 estabilizar 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 haya de proteger. Para la mayoría de las necesidades práctica, bastan sin embargo cantidades de 0,05 a 2% aproximadamente.
- 5.
- 10.

- De las disquisiciones anteriores se desprende que el procedimiento para proteger los materiales orgánicos contra la acción de los rayos ultravioleta y el calor consiste, por lo tanto, en distribuir homogéneamente los compuestos definidos antes en los materiales orgánicos que se hayan de proteger, aplicarlos superficialmente a estos materiales o recubrir éstos con una capa filtrante que contenga los compuestos en cuestión.
- 15.

- En particular, se procede para ello convenientemente incorporando a los materiales orgánicos que se han de proteger, antes de la deformación final y en distribución homogénea, los compuestos que se han descrito antes, en sustancia o en forma disuelta o dispersa y en cantidades de 0,01 a 10 (preferentemente, 0,05 a 2,0) % en peso
- 20.



respecto a la cantidad de los materiales que se han de proteger.

- Simlas sustancias utilizables según este invento han de aplicarse superficialmente sobre el substrato que se haya 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 ciclohexanol o, en particular, el agua. El substrato que se haya de tratar se deja en el baño (igual que en los 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 al baño sí se quiere. A continuación se enjuaga el material, se le lava eventualmente y se le seca.
- 5.
- 10.
- 15.

- Con frecuencia es conveniente introducir los agentes antiactínicos que aquí se han descrito en combinación con fenoles, ésteres del ácido tiodinpropiónico o compuestos orgánicos de fósforo imbedidos estéricamente.
- 20.

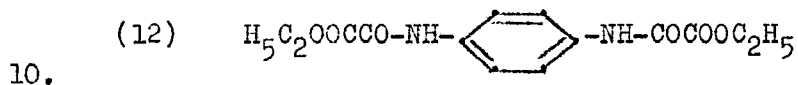
Las partes que se mencionan en los ejemplos que siguen constituyen siempre partes en peso, en tanto no se indique otra cosa.



RECETAS DE PREPARACION

5. A. Se calientan a 120° C 54 partes de 1,4-fenilendiamina y 292 partes de éster dietílico de ácido oxálico junto con 2 partes de ácido bórico. En el curso de 6 a 8 horas se destilan de 35 a 40 partes de alcohol etílico. Luego se somete la mezcla reaccional a destilación con vapor de agua.

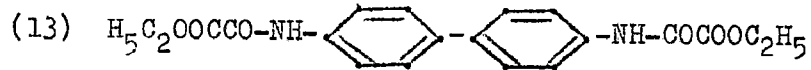
Rendimiento (puro): 95 a 100 partes del compuesto



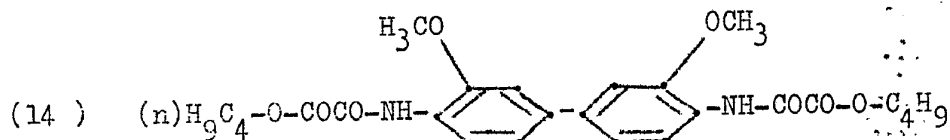
Punto de fusión: 220 a 221° C (en dioxano/ciclohexano)

Análisis: calculado: C 54,56 H 5,01 N 9,06
hallado: C 54,54 H 5,23 N 9,09 .

15. B. Se disuelven 36,8 partes de 4,4'-diaminodifenilo en 500 partes de tolueno y, agitando, a 60° C y en el curso de 30 minutos, se instilan en esta solución 28 partes de éster monoetilico de oxalilmonocloruro en 250 partes de tolueno. A continuación se calienta por dos horas más a temperatura de 85 a 90° C. Después de la destilación con vapor de agua, se obtienen de 65 a 70 partes del producto de la fórmula
- 20.



- en forma prácticamente pura. Una muestra recristalizada
5. en diclorobenceno funde lípidamente a temperatura de 225 a 227° C y presenta los datos analíticos siguientes:
- Calculado: C 62.49 H 5,24 N 7,29
Hallado: C 62,67 H 5,25 N 7,32 .
10. C. Se calientan rápidamente a 120° C 24,4 partes de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo, 122 partes de éster dibutílico de ácido oxálico y 0,5 partes de ácido bórico. Se aumenta la temperatura en el curso de 7 horas gradualmente hasta 160° C y a esta temperatura se prosigue la
15. agitación durante 16 horas más, con lo que se destilan 5 partes de n-butanol. Después de enfriar con agitación y refrigerando con hielo, se separa por succión el material precipitado y se le lava con alcohol. El producto bruto seco se extrae con nonano en un aparato de extracción
20. Soxhlet. Del extracto se precipitan 32 partes del producto de la fórmula



5. que es cromatográficamente puro y funde a temperatura de 155 a 156° C. (derretimiento intenso a temperatura de 145 a 147°).

Análisis: Calculado: C 62,39 % H 6,44 % N 5,60 %
Hallado : C 62,18 % H 6,20 % N 5,72 %

10. De manera análoga a la de los métodos A o B se realizaron los ejemplos que se reseñan en la tabla que sigue, la columna IV indica el punto de fusión en °C, mientras que en la columna V constan los datos analíticos calculados (línea superior) y los hallados para
15. C, H y N.



TABLA

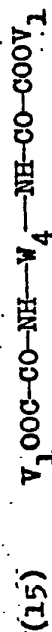
5.

10.

15.

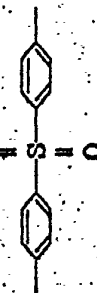
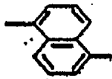

20.

25.



I	II ($V_1=$)	III ($W_4=$)	IV	V
16.	$-C_2H_5$		228 - 229	59,45 5,44 6,30 59,71 5,27 6,36
17.	$-C_2H_5$		150 - 151	63,31 5,57 7,03 63,53 5,67 7,22
18.	$-C_2H_5$		155 - 156	54,54 5,23 9,09 54,60 5,15 9,13
19.	$-C_2H_5$		205 - 206	64,77 6,15 6,57 64,89 6,28 6,56
20.	$-C_2H_5$		151 - 152	55,89 5,63 8,69 55,60 5,49 8,82

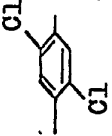
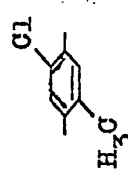
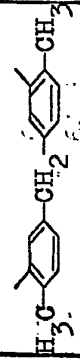
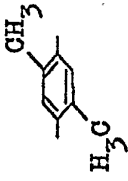
25. 20. 15. 10. 5.

I	II (V ₁ =)	III (W ₄ =)	IV	V
21.	-C ₂ H ₅		267 - 268	53,57 4,49 6,25 53,52 4,45 6,35
22.	-C ₂ H ₅		215 - 216	60,33 5,06 7,87 60,18 5,17 7,78
23.	-C ₂ H ₅		182 - 184	64,06 5,87 6,79 63,93 5,67 6,88





5.
10.
15.
20.
25.

I	II	III	IV	V
24.	-C ₂ H ₅		173,5 - 175	44.58 3.74 7.43 44.74 3.88 7.40
25.	-C ₂ H ₅		173 - 174	50.50 4.80 7.85 50.46 4.91 7.80
26.	-C ₂ H ₅		123 - 125	64.77 6.15 6.57 64.85 6.14 6.64
27.	-C ₂ H ₅		165 - 167	57.13 5.99 8.33 57.39 5.90 8.58



5.

10.

15.

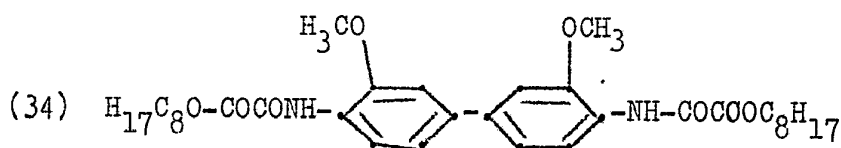
20.

25.

I	II	III	IV	V
28.	-C ₂ H ₅		202 - 203	53.00 4.00 6.18 52.73 4.26 6.16
29.	-C ₂ H ₅		146 - 147	53.25 5.36 8.28 53.49 5.40 8.31
30.	-C ₂ H ₅		191 - 192	57.68 4.84 6.73 57.61 5.03 6.92
31.	-C ₂ H ₅		162 - 163	59.99 5.04 7.00 59.97 4.93 7.11
32.	-C ₂ H ₅		106 - 108	54.54 4.92 6.06 54.74 4.92 6.06
33.	-C ₂ H ₅		204 - 206	60.14 5.30 10.52 59.97 5.25 10.74

EJEMPLO I

- Se disuelve 0,1 parte de sodio metálico en 60 partes de n-octanol, se calienta a temperatura de 125 a 130° C, se añaden 13,4 partes del compuesto de la fórmula (16) y se agita la mezcla a esta temperatura durante 2 horas, en matraz abierto. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se añaden 50 partes de etanol, se refrigera durante una hora en hielo, se filtra por succión y se lava con 50 partes de alcohol.
10. Después de recristalización en bencina, se obtienen 12 partes del compuesto de la fórmula 34



15. Punto de fusión 128 a 129°C.

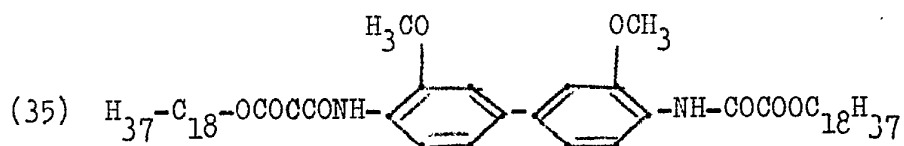
Análisis: Calculado: C 66,64 H 7,90 N 4,57
 Hallado: C 66,56 H 7,57 N 4,74 .

EJEMPLO II

20. Se hacen reaccionar a temperatura de 100 a 105° C durante 2 horas, en matraz abierto y con agitación, 13,4 partes del compuesto (16), 19 partes de alcohol estearílico, 0,25 partes de metilato sódico y 175 partes



de tolueno. Luego se deja reaccionar en reflujo por 2 días más. Se filtra hasta limpidez la solución reaccional caliente, se la trata a 80° C con 80 partes del alcohol, se la enfría y se la filtra por succión. Rendimiento: 18,5 partes (en bencina) del compuesto de la fórmula



Punto de fusión: 116 a 117° C.

Análisis: calculado: C 72,61 H 9,93 N 3,14
hallado: C 72,79 H 10,06 N 3,29

De manera análoga a los métodos que se han descrito en los ejemplos I y II precedentes se prepararon los compuestos que se reseñan en la tabla que sigue; la columna IV indica el punto de fusión en ° C, mientras que en la columna V constan los datos analíticos calculados (línea superior) y los hallados para C, H y N.



25. 10. 15. 20. 25.



I	II (V ₂ =)	III (W ₅ =)	IV	V
37.			185 - 187	4,96 4,93 4,86
38.	$H_3C-O-CH_2-CH_2-$		164 - 165	4,57 5,36 7,61 7,67
39.	$H_2C=CH-CH_2-$		227 - 228	5,16 5,23 5,98 6,13
40.			190 - 191	6,22 6,46 5,09 5,12
41.	$CH_3(CH_2)_3-CH-CH_2-$ C_2H_5		122 - 123	8,46 8,75 5,88 5,92








5.
10.
15.
20.
25.

I	II (V ₂ =)	III (W ₅)	IV	V
42.	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-CH-CH}_2\text{-} \end{array}$		171 - 172	<p>69,54 8,02 5,07 69,66 7,80 5,14</p>
43.	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-CH-CH}_2\text{-} \end{array}$		136 - 137	<p>66,64 7,90 4,57 66,74 7,66 4,67</p>



5.
10.
15.
20.
25.

I	II (V ₂ =)	III (W ₅ =)	IV	V
44.	$\text{---C}_6\text{H}_9\text{(n)}$		181 - 183	59.33 6.64 7.69 59.44 6.54 7.73
45.	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 		232 - 234	68.84 5.78 5.73 68.89 5.76 5.75
46.	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{---CH---CH}_2\text{---CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2 \end{array}$		195 - 196	62.84 7.67 6.66 62.57 7.44 6.61
47.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2 \end{array}$		136 - 138	66.65 6.88 5.98 66.88 7.09 7.04






5.

10.

15.

20.

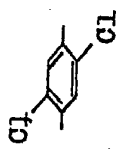
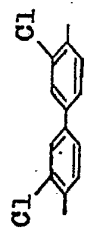


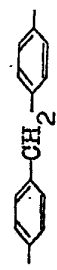
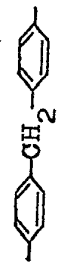
25.

I	II (V ₂ =)	III (W ₅ =)	IV	V
48.	$-C_4H_9(n)$		184 - 185	65.47 6.41 6.37 65.49 6.41 6.46
49.	$-C_8H_{17}(n)$		171 - 172	69.54 8.02 5.07 69.50 8.15 4.87
50.	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ -CH-CH_2-CH_3 \end{matrix}$		116 - 118	59.60 6.06 4.95 59.63 6.13 4.84
51.	$-C_{10}H_{21}(n)$		96 - 98	63.80 7.44 4.13 63.51 7.33 4.22
52.	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ -CH- \\ \\ CH_3 \end{matrix}$		201 - 202	61.01 5.97 5.93 61.26 5.87 6.17





5.
10.
15.
20.
25.

I	II (V ₂ =)	III	IV	V
59.	-C ₈ H ₁₇ (n)		72 - 74	57.25 7.02 5.14 57.16 6.97 5.19
60.	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$		60 - 66	61.83 6.81 4.51 61.95 6.83 4.52
61.	-C ₁₂ H ₂₅ (n)		93 - 95	65.47 7.97 3.82 65.35 7.99 3.95
62.	-C ₁₈ H ₃₇ (n)		93 - 96	69.23 9.16 3.11 68.73 8.95 3.20
63.	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$		67 - 72	69.94 8.18 4.94 70.19 8.04 4.94
64.	-C ₁₂ H ₂₅ (n)		119 - 121	72.53 9.21 4.13 72.81 9.21 4.21


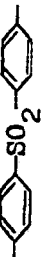

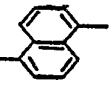
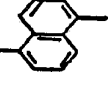
5.

10.

15.

20.

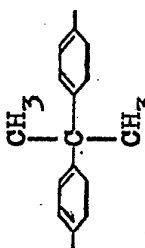


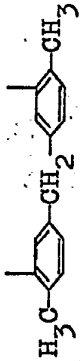
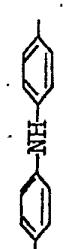
25.

I.	II (V ₂ =)	III (W ₅ =)	IV	V
65.	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{n})$		124 - 125	75.13 3.31 75.41 3.27
66.	C_2H_5 $\text{CH}_2\text{-CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$		147 - 149	62.32 7.20 4.55 62.58 7.29 4.70
67.	CH_3 $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$ CH_3		109 - 110	70.31 8.33 4.82 70.41 8.37 4.89
68.	C_2H_5 $\text{CH}_2\text{-CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$		83 - 86	68.41 8.04 5.32 68.66 8.09 5.34
69	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{n})$		172 - 173	71.44 9.15 4.39 71.37 9.18 4.43





5.
10.
15.
20.
25.

I.	II (V ₂ =)	III (W ₅ =)	IV	V
70.	-C ₈ H ₁₇ (n)		78 - 81	70.67 8.47 4.71 70.50 8.45 4.80
71.	-C ₈ H ₁₇ (n)		118 - 119	67.58 7.80 4.93 67.44 7.92 4.81
72.	-(CH ₂ CH ₂ O) ₃ -CH ₂ CH ₃		108 - 110	57.62 6.83 3.95 57.71 6.96 4.14
73.	-C ₈ H ₁₇ (n)		58 - 60	70.67 8.47 4.71 70.70 8.75 4.80
74.	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$		113 - 114	67.70 7.99 7.40 67.70 7.94 7.42



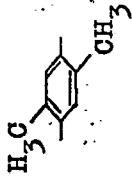
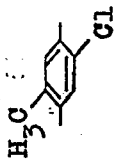
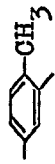
5.

10.

15.

20.

25.

I	II (V ₂ =)	III (W ₅ =)	IV	V
75.	-C ₈ H ₁₇ (n)		83 - 84	66.64 8.79 5.55 66.17 8.69 5.60
76.	-C ₈ H ₁₇ (n)		82 - 83	61.75 7.80 5.34 61.82 7.82 5.38
77.	-C ₁₂ H ₂₅ (n)		78 - 79	69.73 9.70 4.65 69.90 9.65 4.85



Ejemplos de empleo

- En los ejemplos de empleo que siguen se utilizaron siempre representantes típicos de cada subgrupo de compuestos según el invento. Por principio, todos los compuestos citados en la descripción que antecede, así como sus equivalentes, resultan apropiados del mismo modo y únicamente ha de considerarse o averiguarse con el ensayo a mano la solubilidad del compuesto en cuestión en el substrato que se utilice. Cabe señalar aquí además que los compuestos en cuyo miembro central los dos núcleos arílicos están ligados por un miembro intermedio X absorben alrededor de 30 milimicras menos hacia la luz visible, lo cual debe tenerse igualmente en cuenta para el empleo.

15. EJEMPLO 1

- Se prepara una película de acetilcelulosa de unas 50 micras de espesor por colada de una solución acetónica acetilcelulosa al 10 % que contiene 1% (respecto a la acetilcelulosa) del compuesto de la fórmula (12). Después del secado, se obtienen los valores siguientes de permeabilidad porcentual a la luz:



= 48 =

Longitud de onda en milimicras	Permeabilidad a la luz en %	
	sin exposición	con exposición (100 horas en el fadómetro)
5. 280 a 320	2	2
330	5	5
340	14	14
350	34	34
360	60	60
10. 370	79	78

De manera análoga se comportan, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas (13), (16), (20), (21), (34) o (42).

EJEMPLO 2

15. En una calandria se lamina a temperatura de 145 a 150°C una pasta de 100 partes de cloruro de polivinilo, 59 volúmenes de ftalato de dioctilo y 0,2 partes del compuesto de la fórmula (13), para formar una hoja de 0,5 mm aproximadamente. La hoja de cloruro de polivinilo así obtenida absorbe por completo en la zona ultravioleta de las 280 milimicras a las 360 milimicras.
- 20.



En lugar del compuesto de la fórmula (13), puede emplearse también por ejemplo, uno de los compuestos de las fórmulas (12), (19), (23), (24) a (28), (34), (39), (42) a (50), (52), (55), (56), (57) o (63) a (73).

5. EJEMPLO 3

Se lamina en una calandria a temperatura de 130 a 140° C una mezcla de 100 partes de polietileno y 0,2 partes del compuesto de la fórmula (34), para formar una hoja, y se la prensa a 150°C.

10. La hoja de polietileno así obtenida es prácticamente impermeable a la luz ultravioleta en la zona de las 280 a las 360 milimicras.

15. En lugar del compuesto de la fórmula (34), puede emplearse también, por ejemplo, uno de los compuestos de las fórmulas (12), (19), (22), (35), (39), (52), (60), (66) o (67).

EJEMPLO 4

20. Se elabora en la calandria, a 170°C, una mezcla de 100 partes de polipropileno y 0,2 partes de uno de los compuestos de las fórmulas (24), (25), (27), (34), (35), (41), (50), (57), (59), (68) o (69), para



formar una napa. Esta se convierte en una placa de 1 mm prensándola a temperatura de 230 a 240 °C y con una presión máxima de 40 kg/cm².

- Las placas así obtenidas son impermeables
5. a la luz ultravioleta en la zona de las 280 a las 360 milimicras. De manera semejante se comportan también otros compuestos de los reseñados en la tabla.

EJEMPLO 5

- Se disuelven 0,2 partes del compuesto de la fórmula (34) en 1,8 partes de monoestireno y se trata la solución con 0,5 partes de una solución de naftaleno de cobalto y monoestireno (la cual contiene 1 % de cobalto). Luego se añaden 40 partes de una resina de poliéster insaturada a base de ácido ftálico/ácido maleico/etilenglicol
10. en monoestireno y se agita el conjunto durante 10 minutos. Después de instilar 1,7 partes de una solución de catalizador (peróxido de metiletilcetona en ftalato de dimetilo), la masa bien mezclada, exenta de aire, se cuela
15. entre dos placas de vidrio. Al cabo de unos 20 minutos, la placa de poliéster, de 1 mm de espesor, está tan solidificada que se la puede retirar del molde.
- 20.

Esta placa es impermeable a la luz ultravioleta en la zona de las 280 a las 370 milimicras.



En lugar del compuesto de la fórmula (34), puede emplearse también, por ejemplo, uno de los compuestos de las fórmulas (25), (28), (31), (43), (50), (51), (59), (60), (61), (68) o (70).

5. EJEMPLO 6

En un frasco cerrado se prepolimerizan a 90° C en el armario calefactor 25 g de monoestireno destilado. Luego se incorporan despacio a la masa viscosa 0,25 g de un compuesto de la fórmula (25), (28), (34), (42), (43), (50), (51), (68) o (69), así como 0,025 g de peróxido de benzoílo. A continuación se cuele la mezcla en un medio de chapa de aluminio, en forma de aduquín, y se la mantiene a 70°C durante un día. Después de la solidificación completa y enfriamiento de la masa, se deshace el molde. El bloque así obtenido se comprime a continuación en una prensa hidráulica, a temperatura de 138°C y con presión de 150 kg/cm², para formar una placa de 1 mm de espesor.

Las placas de poliestireno así preparadas son impermeables a la luz ultravioleta en la zona de las 280 a las 370 milimicras, Resultan completamente incoloras ,



EJEMPLO 7

- Se mezclan durante 12 horas en un bombo giratorio 10 000 partes de una poliamida en forma de recortes, hecha de manera conocida a base de caprolactamo con 30 partes de los compuestos de la fórmula (21), (35), (38), (43), (60), (67), o (70). Los recortes así tratados se funden a 300° C en un caldero caldeado, del que se ha expulsado el oxígeno atmosférico por medio de vapor de agua recalentado, y se agita la fusión durante media hora.
5. Luego, bajo 5 atmósferas de nitrógeno, se exprime la fusión por una tobera de hilar y el filamento así hilado, enfriado, se enrolla en una devanadera, con lo cual se produce al mismo tiempo un estiramiento.
10. Con la adición de los compuestos mencionados antes se reprime considerablemente la desintegración de las macromoléculas ocasionada por la exposición en el fadeómetro y averiagada por la medición de la viscosidad relativa en ácido sulfúrico concentrado.
15. De manera semejante se comportan también otros compuestos de los reseñados en las tablas.
- 20.



EJEMPLO 8

Se disuelven en 10 g de aceite de oliva puro 0,2 g del compuesto de la fórmula (18). Una capa de 50 micras de espesor de esta solución absorbe por completo la luz ultravioleta hasta las 330 milimicras.

5.

Del mismo modo puede recurrirse también, para la disolución de los compuestos reseñados antes, a otros aceites y otras cremas de carácter graso, o emulsiones, que hallan empleo para fines cosméticos.

10.

En lugar del compuesto de la fórmula (18), puede emplearse también, por ejemplo, el compuesto de las fórmulas (21), (34), (43), (50), (57) o (58).

EJEMPLO 9

Agitando hasta disolución completa, se derraman 12 g de poliacrilonitrilo en 88 g de dimetilformamida. Luego se añade 0,1 g del compuesto, por ejemplo, de la fórmula (35), que se disuelve inmediatamente. A continuación se vierte la masa viscosa sobre una placa de vidrio limpiada y se la extiende con una varilla para extender película. Secando después durante 20 minutos en el armario secador de vacío, a 120° C y con un vacío de 150 mm de Hg, se origina una hoja de 0,05 mm aproximadamente de es-

20.



= 54 =

- pesor, que se puede desprender con facilidad del substrato de vidrio. La hoja así obtenida es completamente incolora y absorbe prácticamente por completo la luz ultravioleta hasta una longitud de onda de 350 milimicras,
5. mientras que una hoja sin el compuesto anterior de la fórmula (35) deja pasar a lo menos el 80% de la luz ultravioleta. Por lo demás, para la incorporación al policrilonitrilo son también aptos los compuestos que se han mencionado para el poliestireno.

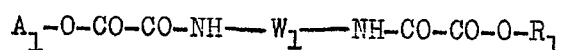


N. O T A

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. 6902/67 del 16.5.67 y ~~5828/68~~

5. del 19.4.68, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para proteger los materiales orgánicos que se deterioran por la radiación ultravioleta de la acción de la radiación ultravioleta, caracterizado por incorporarse a los materiales que se han de proteger, o aplicarse a la superficie de estos materiales, amidoésteres de ácido bis-oxálico o anteponerse una capa filtrante que contenga amidoésteres de ácido bis-oxálico correspondientes a la fórmula



15. donde

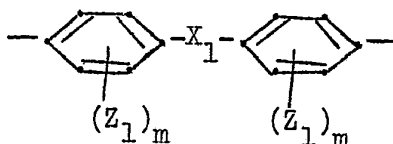
A_1 y B_1 son iguales o diferentes y representan un grupo de alquilo, de alquenilo, de cicloalquilo, de aralquilo o de arilo, los cuales grupos pueden eventualmente contener todavía otros substituyentes y no deben desplazar el máximo de absorción de estos compuestos a valores

20.



de más de 370 milimicras, y
 W_1 significa un radical fenilénico, difenilénico
 ónaftilénico o un radical

5.

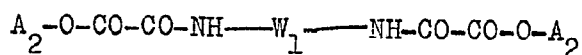


10.

en cuyo caso los grupos fenilénicos de estos
 radicales pueden llevar uno o dos substituyentes
 Z_1 con el significado de grupo alquílico o al-
 coxílico con 1 a 4 átomos de carbono, de un átomo
 de halógeno o de un grupo SO_2H ,
 \underline{m} significa los números 0, 1 ó 2 y
 X_1 representa un grupo alquilénico con 1 a 4 átomos
 de carbono o un miembro puente $-O-$, $-S-$, $-N-$
 o $-SO_2-$.

15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,
 caracterizado por emplearse amidoésteres simétricos de
 ácido bis-oxálico que corresponden a la fórmula



20.

donde

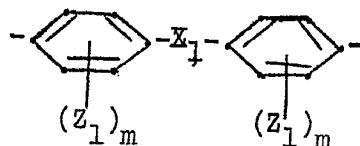
A_2 representa un radical alquílico, alquénico,
 cicloalquílico o aralquílico con 20 átomos de



carbono a lo sumo, que no desplaza el máximo de absorción de estos compuestos a valores superiores a 370 milimicras y que eventualmente pueden contener todavía otros sustituyentes más; y

5.

W_1 significa un radical fenilénico, difenilénico o naftilénico o un radical



10.

en cuyo caso los grupos fenilénicos de estos radicales pueden llevar uno a dos substituyentes Z_1 con el significado de un grupo alquílico o alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono, de un átomo de halógeno o de un grupo SO_3H ,

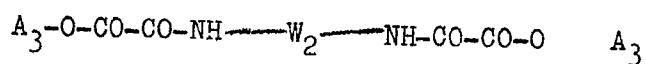
15.

m significa los números 0, 1 ó 2 y

X_1 representa un grupo alquilénico con 1 a 4 átomos o un miembro puente $-O-$, $-S-$, $-NH-$ o $-SO_2-$.

20.

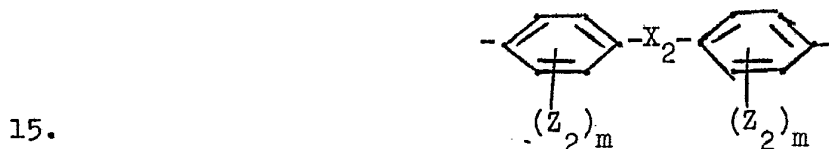
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse amidoésteres simétricos de ácido bis-oxálico que corresponden a la fórmula





y en los que

5. A_3 significa un grupo alquílico con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, un grupo alcoxilalquílico con 1 a 12 átomos de carbono y preferentemente con 1 a 3 puentes -O-, un grupo alquénico con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo ciclohexílico y
10. W_2 significa un grupo 1,3- o 1,4-fenilénico, un grupo 4,4'-difenilénico, un grupo 1,4-o,15-naftilénico o un grupo



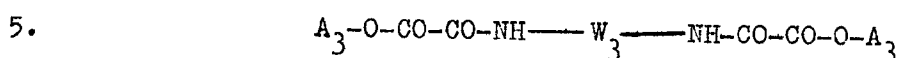
en el que

20. X_2 representa un miembro puente $-SO_2-$ o un grupo alquilénico, eventualmente ramificado, con 1 a 4 átomos de carbono, y los núcleos fenilénicos de las agrupaciones antes mencionadas llevar uno o dos substituyentes Z_2 ,
- Z_2 significa un grupo alquílico o alcoílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o denota halógeno y



m representa los números 0, 1 ó 2.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse amidoésteres simétricos de ácido bis-oxálico que corresponden a la fórmula



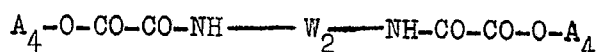
donde

10. A_3 representa un grupo alquílico con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, un grupo alcoxilalquílico con 1 a 12 átomos de carbono y preferentemente con 1 a 3 puentes -O-, un grupo alquénílico con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo ciclohexílico y
15. W_3 significa un grupo 1,3- o 1,4-fenilénico, un grupo 4,4'-difenilénico o un grupo 1,4- o 1,5-naftilénico o los núcleos fenilénicos de las agrupaciones mencionadas antes pueden llevar uno o dos substituyentes Z_2 ,
en tanto que
20. Z_2 significa un grupo alquílico o alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono o representa un átomo de halógeno.

5. Procedimiento según la reivindicación 1,



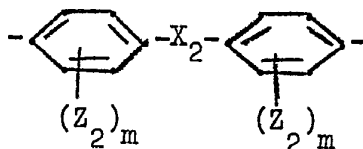
caracterizado por emplearse amidoésteres simétricos de ácido bis-oxálico que corresponden a la fórmula



donde

5. A_4 representa un grupo alquílico con 1 o 6 átomos de carbono y
 W_2 significa 4,4'-difenilénico, un grupo 1,4- o 1,5-naftilénico o un grupo

10.



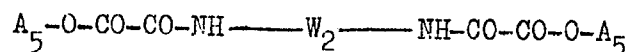
en el que

15. X_2 representa un miembro puente $-SO_2-$ o un grupo alquilénico (eventualmente ramificado) con 1 a 4 átomos de carbono y los núcleos fenilénicos de las agrupaciones mencionadas antes pueden llevar uno o dos substituyentes Z_2 ,
 Z_2 significa un grupo alquílico o alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono o denota un átomo de halógeno y
 20. \underline{m} representa los números 0, 1 ó 2.

25. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse amidoésteres simétricos de



ácido bis-oxálico que corresponden a la fórmula



donde

5. A_5 significa un grupo alquílico con 7 a 18 átomos de carbono, un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, un grupo alcoxialquílico con 1 a 8 átomos de carbono y 1 a 3 puentes de oxígeno, un grupo alílico o un grupo ciclohexílico y
10. W_2 significa un grupo 1,3- o 1,4-fenilénico, un grupo 4,4'-difenilénico, un grupo 1,4- o 1,5-naftilénico o un grupo



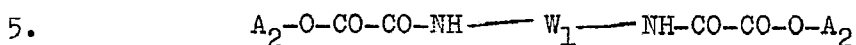
en el que

20. X_2 representa un miembro puente $-SO_2-$ o un grupo alquilénico (eventualmente ramificado) con 1 a 4 átomos de carbono y los núcleos fenilénicos de las agrupaciones mencionadas antes pueden llevar uno o dos substituyentes Z_2 ,
25. Z_2 significa un grupo alquílico o alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono o denota un átomo de halógeno y



m representa los números 0, 1 ó 2.

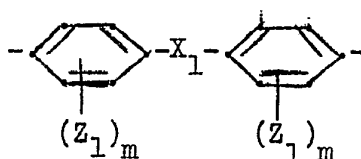
7. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, para la preparación de amidoésteres simétricos de ácido bis-oxálico, de la fórmula



donde

10. A_2 representa un radical alquílico, alquénílico, cicloalquílico o aralquílico con 20 átomos de carbono a lo sumo, que no desplaza el máximo de absorción de estos compuestos a valores superiores a las 370 milimicras y que eventualmente puede contener todavía otros sustituyentes más, y

15. W_2 significa un radical fenilénico, difenilénico o naftilénico o un radical



20. en cuyo caso los grupos fenilénicos de estos radicales pueden llevar uno a dos sustituyentes Z_1 con el significado de un grupo alquílico o alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono, de un átomo de halógeno o de un



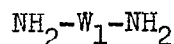
grupo SO_3H

\underline{m} significa los números 0, 1 o 2 y

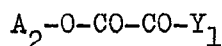
X_1 representa un grupo alquilénico con 1 a 4 átomos de carbono o un miembro puente $-\text{O}-$

5. $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$ o $-\text{SO}_2-$,

caracterizado por transformarse, mediante reacción a temperaturas entre 0 y 200° C, 1 mol de una diamina de la fórmula



10. con 2 moles de un éster oxálico de la fórmula



donde

W_1 y A_2 tienen el mismo significado que se ha indicado antes,

15. mientras que

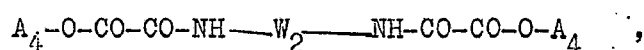
Y_1 representa un grupo alcoílico (de preferencia, con 1 a 6 átomos de carbono) o un átomo de halógeno,

20. para lo cual, preferentemente, se esterifica en presencia de exceso de éster oxálico, puede cambiarse el radical A_2 , mediante transesterificación, por otra radical A_2 y, eventualmente, se actúa en un disolvente químicamente inerte respecto a los componentes de la reacción.

20. 8. Procedimiento según la reivindicación 7,



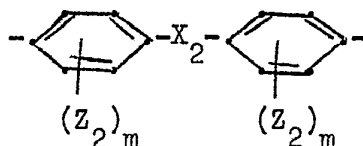
para la preparación de nuevos amidoésteres simétricos de ácido bis-oxálico de la fórmula



donde

5. A_4 representa un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono y
- W_2 significa un grupo 1,3- o 1,4-fenilénico, un grupo 4,4'-difenilénico, un grupo 1,4- o 1,5-naftilénico o un grupo

10.



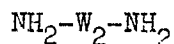
en el que

15. X_2 representa un miembro puente $-SO_2-$ o un grupo alquilénico (eventualmente ramificado) con 1 a 4 átomos de carbono y los núcleos fenilénicos de las agrupaciones mencionadas antes pueden llevar uno o dos substituyentes Z_2 ,
20. Z_2 significa un grupo alquílico o alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono o denota halógeno y
- \underline{m} representa los números 0, 1 ó 2,



• = 65 =

caracterizado por hacerse reaccionar 1 mol de una diamina de la fórmula



con 2 moles de un éster oxálico de la fórmula



donde

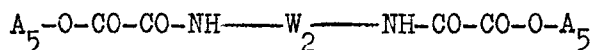
W_2 y A_4 tienen el mismo significado que se ha expuesto antes,

mientras que

10. Y_2 representa un grupo alcoxílico con 1 a 6 átomos de carbono,

9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por efectuarse la reacción de la diamina con ^{el} éster oxálico en presencia de ácido bórico, a temperaturas entre 80 y 130° C.

10. Procedimiento según la reivindicación 7, para la preparación de amidoésteres simétricos de ácido bis-oxálico, de la fórmula



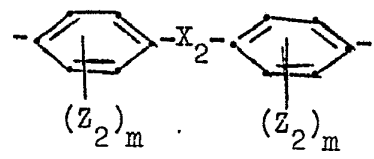
20. donde

A_5 significa un grupo alquílico con 7 a 18



5. átomos de carbono, un grupo fenilalquílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquílica, un grupo alcoxialquílico con 1 a 4 átomos de carbono y 1 a 3 puentes de oxígeno, un grupo alílico o un grupo ciclohexílico y W_2 significa un grupo 1,3- o 1,4-fenilénico, un grupo 4,4'-difenilénico, un grupo 1,4- o 1,5-naftilénico o un grupo

10.



en el que

15. X_2 representa un miembro puente $-\text{SO}_2-$ o un grupo alquilénico (eventualmente ramificado) con 1 a 4 átomos de carbono y los núcleos fenilénicos de las agrupaciones mencionadas antes pueden llevar uno o dos substituyentes Z_2 ,

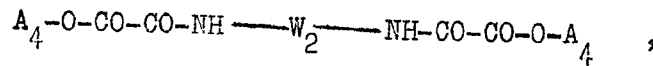
20. Z_2 significa un grupo alquílico o alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono o denota un átomo de halógeno y

m representa los números 0, 1 ó 2,

caracterizado por hacerse reaccionar entre sí un compuesto de la fórmula



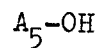
= 57 =



donde

A_4 representa un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono y

5. W_2 tiene el mismo significado que se le ha atribuído antes,
con alcoholes de la fórmula



10. en presencia de un catalizador de transesterificación,
en un disolvente y a temperaturas entre 80 y 200° C.

11. Procedimiento para proteger los materiales orgánicos que se deterioran por la radiación ultravioleta.

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

Madrid, a 14 de Mayo de 1968

p.a.

JAIME ISERA

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ