



416840

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3409

3700/JK/Ce.

CO7C

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AROMATICOS  
ESTABILIZADORES DE MATERIALES ORGANICOS CONTRA LA DEGRADA  
CION POR IRRADIACION ULTRAVIOLETA.

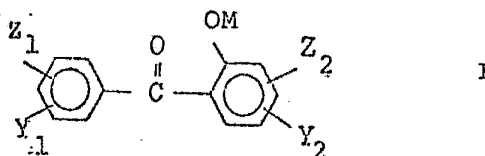
-----  
*Solicitante:* SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en BASILEA,  
Suiza.

-----  
La presente invención se refiere a un procedimien  
to para la producción de compuestos aromáticos y en especial a  
derivados de 2-hidroxibenzofenona y a complejos metálicos de la  
misma, apropiados para la estabilización de materiales orgáni-  
cos contra la degradación por la irradiación ultravioleta; los  
5. citados compuestos se denominarán de aquí en adelante estabili-  
zadores ultravioletas.



# 416840

La presente invención proporciona, por lo tanto, compuestos que corresponden a la fórmula I,



en la que  $Z_1$  y  $Z_2$  significan, cada una independientemente, hidrógeno, halógeno, hidroxilo,  $-CN$ ,  $-COOH$ ,  
 5 alquilo( $C_1-C_{12}$ ), fenilo, fenilo mono- o di-sustituido por alquilo( $C_1-C_8$ ), un grupo  $-X-R$  o un grupo  $-COOR$ ,

en donde X significa oxígeno, azufre,  $-SO_2$ ,  
 $-NH$ ,  $-N$ -alquilo( $C_1-C_4$ ) o  $-N$ -,  
 10 y

10

R significa alquilo( $C_1-C_{12}$ ), cicloalquilo( $C_5-C_{12}$ ), cicloalquil( $C_5-C_{11}$ )-alquilo( $C_1-C_7$ ); cicloalquilo( $C_5-C_{12}$ ) o cicloalquil( $C_5-C_{11}$ )-alquilo( $C_1-C_7$ ) mono-, di- o tri-sustituido en el ciclo por un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; aralquilo( $C_7-C_{12}$ ), fenilo, o aralquilo( $C_7-C_{12}$ ) o fenilo sustituido en el núcleo arilo por

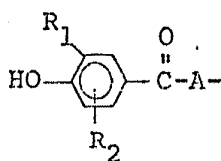
15

416840<sup>150-3</sup>



uno o por dos grupos alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>),  
 Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> tienen, cada una independientemente, los signi-  
 ficados de Z<sub>1</sub> y de Z<sub>2</sub>,  
 en donde por lo menos una de Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> significa  
 un grupo

5



en el que R<sub>1</sub> significa alquilo terciario(C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>),  
 R<sub>2</sub> significa hidrógeno, alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>);  
 cicloalquilo(C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>); cicloalquil-  
 (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>); cicloal-  
 quilo(C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) o cicloalquil(C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>)-  
 alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>) mono-, di- o tri-  
 sustituidos en el ciclo por un gru-  
 po alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); aralquilo(C<sub>7</sub>-  
 C<sub>12</sub>) o aralquilo(C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>) mono- o  
 di-sustituído en el núcleo aríli-  
 co por un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), y  
 A significa oxígeno, azufre o -NH,

10

15

y

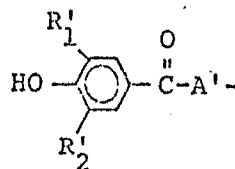
M significa hidrógeno o un equivalente de un catión  
 de metal bivalente.

20





# 416840



en donde  $R'_1$  significa alquilo terciario ( $C_4-C_6$ ),

$R'_2$  significa hidrógeno o alquilo ( $C_1-C_6$ )

y

$A'$  significa oxígeno o  $-NH$ ,

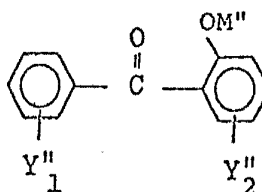
5

y

$M'$  significa hidrógeno o un equivalente de níquel, cinc, manganeso, cobre, cobalto, plomo, titanio o calcio bivalentes.

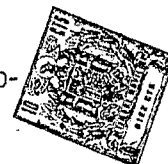
10

Otro grupo preferido de compuestos de la fórmula I son los compuestos que corresponden a la fórmula Ib,



Ib

en la que  $Y''_1$  e  $Y''_2$  significan, cada una independientemente, hidrógeno, halógeno, alquilo ( $C_1-C_4$ ), fenilo, fenilo mono-sustituido por un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ ), o un grupo  $-X''-R''$ ,



en donde X'' significa oxígeno o -SO<sub>2</sub>

y

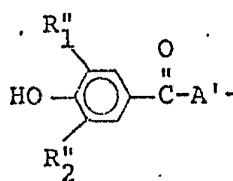
R'' significa alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), fenilo,  
o fenilo mono-sustituído por un gru-

5

po alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

significando en dicha fórmula por lo menos una de

Y''<sub>1</sub> e Y''<sub>2</sub> un grupo



en donde R''<sub>1</sub> significa butilo terciario,

R''<sub>2</sub> significa un grupo alquilo(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)  
ramificado,

10

y

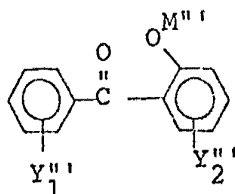
A' es tal como definida más arriba,

y

M'' significa hidrógeno o un equivalente de níquel o  
de manganeso bivalentes.

15

Un ulterior grupo preferido de compuestos de la fórmula I  
son los compuestos que corresponden a la fórmula I<sub>c</sub>,



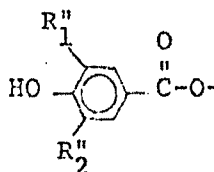
Ic

en la que  $Y''''_1$  e  $Y''''_2$  significan, cada una independientemente, hidrógeno, halógeno, alquilo( $C_1-C_4$ ), fenilo, fenilo mono-sustituido por alquilo( $C_1-C_4$ ), o un grupo  $-X''-R''$ ,

5

en donde  $X''$  y  $R''$  son tales como definidas más arriba,

significando en dicha fórmula por lo menos una de  $Y''''_1$  e  $Y''''_2$  un grupo



en donde  $R''_1$  y  $R''_2$  son tales como definidas más arriba,

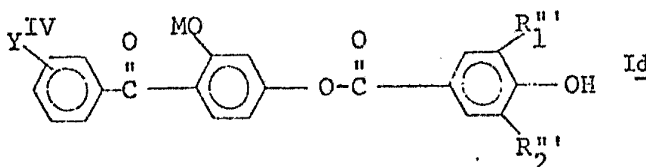
10

y

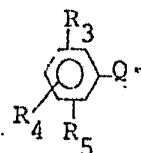
$M''''$  significa hidrógeno o un equivalente de níquel bivalente.



Otro grupo preferido de compuestos de la fórmula I son los compuestos que corresponden a la fórmula Id,



5 en la que  $Y^{IV}$  significa hidrógeno, halógeno, alquilo( $C_1-C_9$ ), alcoxi( $C_1-C_9$ ), alquilsulfonilo( $C_1-C_9$ ), fenilo, fenoxi, fenilsulfonilo o un grupo



en donde  $R_3$  y  $R_5$  significan, cada una independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo( $C_1-C_4$ ),

$R_4$  significa hidrógeno o hidroxilo,

10  $Q$  significa  $\overset{y}{\text{C}}=\overset{\text{O}}{\text{O}}$ , o  $\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-$ ,

$R_1''$  significa alquilo terciario( $C_4-C_9$ ), especialmente butilo terciario,

15  $R_2''$  significa hidrógeno o alquilo( $C_1-C_9$ ), particularmente alquilo( $C_3-C_9$ ) ramificado, especialmente

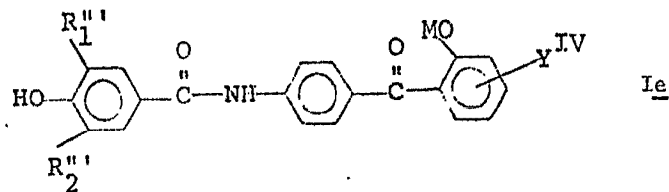


alquilo terciario(C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), por ejemplo butilo terciario,

y

5 M es tal como definida anteriormente, teniendo preferiblemente el significado de M', pero de preferencia teniendo el significado de M'', especialmente el de M'''.

Otro grupo preferido de compuestos de la fórmula I son los compuestos que corresponden a la fórmula I<sub>e</sub>,



10 en la que R<sub>1</sub><sup>'''</sup>, R<sub>2</sub><sup>'''</sup>, M e Y<sup>IV</sup> son tales como definidas más arriba, particularmente los compuestos en los cuales Y<sup>IV</sup> significa hidrógeno, alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>) o alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>).

15 Si uno cualquiera de los símbolos Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Y<sub>1</sub> o Y<sub>2</sub>, o en los casos en que convenga, sus contrapartes en las fórmulas I<sub>a</sub>, I<sub>b</sub>, I<sub>c</sub>, I<sub>d</sub> o I<sub>e</sub>, significan alquilo o contienen alquilo, por ejemplo alquilo, alcoxi, alquiltio o alquilsulfonilo, éste puede ser lineal o ramificado, primario, secundario o terciario. Entre los grupos abarcados por el término alquilo entran en consideración los grupos alquí-



lo primarios: metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo y n-hexi-  
lo; los grupos alquilo secundarios: isopropilo, 2-butilo, 3-metil-2-  
butilo, 3-hexilo, 2-metil-3-pentilo, 4-heptilo, 2-metil-3-hexilo y  
4-octilo; y los grupos alquilo terciarios, tales como butilo tercia-  
rio y 2-metil-2-butilo. Como ejemplos de grupos alquilo ramificados  
5 pueden citarse: 2-metil-1-propilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 2-metil-1-  
butilo, 2-etil-1-butilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2-metil-1-pentilo y  
3-metil-1-pentilo.

Cuando uno cualquiera de los símbolos  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Y_1$  o  $Y_2$  si-  
10 gnifican cicloalquilo o alquilcicloalquilo, como ejemplos de los mis-  
mos pueden citarse: ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, 2,3- o  
4-metil-ciclohexilo, ciclooctilo, 2,5-, 2,6-, 3,5-dimetilciclohexilo,  
2-propil-ciclohexilo y 3,3,5-trimetil-ciclohexilo. Se prefieren el  
cicloalquilo y el alquilcicloalquilo que contienen 5, 6 o 7 átomos  
15 de carbono en el ciclo, particularmente el ciclohexilo y el alquil-  
ciclohexilo.

Cuando uno cualquiera de los símbolos  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Y_1$  o  $Y_2$  si-  
gnifica cicloalquilalquilo, éste contiene preferiblemente 7 a 12 áto-  
mos de carbono en total, y de preferencia contiene 5, 6 o 7, particu-  
20 larmente 6 átomos de carbono en el ciclo. Como ejemplos de cicloalquil-  
alquilo pueden citarse: ciclohexil-metilo, 2-ciclohexil-etilo, ciclo-  
heptil-metilo y 3-ciclohexil-propilo.

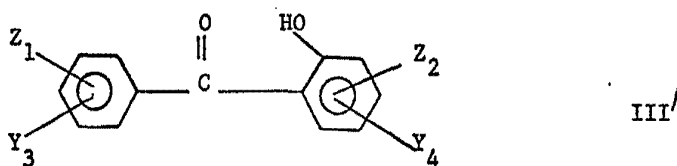
Cuando uno cualquiera de los símbolos  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Y_1$  o  $Y_2$ , o  
en los casos en que convenga sus contrapartes en las fórmulas Ia, Ib,  
25 Ic, Id y Ie, significan halógeno, éste es preferiblemente cloro.



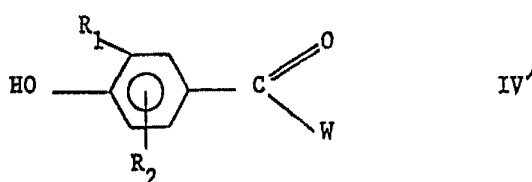
Cuando uno cualquiera de los símbolos  $Z_1, Z_2, Y_1$  o  $Y_2$  significa aralquilo, la parte arílica del mismo puede ser, por ejemplo, fenilo o naftilo. De preferencia, el grupo aralquilo contiene de 7 a 12 átomos de carbono y la parte arílica del mismo es fenilo. Como ejemplos preferidos de grupos aralquilo pueden citarse el bencilo y el 2-feniletilo.

Se prefiere que uno, preferiblemente ambos grupos  $Y_1$  e  $Y_2$ , o, en los casos en que resulte conveniente, sus contrapartes en las fórmulas Ia, Ib, Ic, Id y Ie, ocupen la posición 4 o la posición 4', según el caso, del núcleo benzofenona.

La presente invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de un compuesto de la fórmula I, procedimiento que se caracteriza por el hecho de que se condensa un compuesto de la fórmula III'



en la que  $Z_1$  y  $Z_2$  son tales como definidas más arriba, e  $Y_3$  e  $Y_4$  tienen, cada una independientemente, los significados de  $Z_1$  y  $Z_2$ , y en adición  $Y_3$  y  $Y_4$  significan independientemente, la una de la otra, un grupo -AH, en donde por lo menos una de  $Y_3$  e  $Y_4$  significa un grupo -AH, en el cual A es tal como arriba definida, con un compuesto de la fórmula IV',



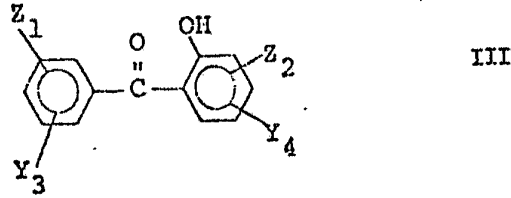
en la que  $R_1$  y  $R_2$  son tales como definidas más arriba, y W significa cloro, bromo o hidroxilo, con la condición que W significa hidroxilo sólo cuando A en el grupo -AH significa oxígeno o azufre, y, en los casos en que se requiera, se convierte el compuesto resultante en

416840

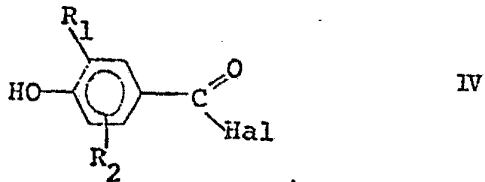


en el complejo de un metal bivalente. De este modo, la reacción de condensación puede efectuarse según una de las variantes a) y b):

a) mediante condensación de un compuesto de la fórmula III,

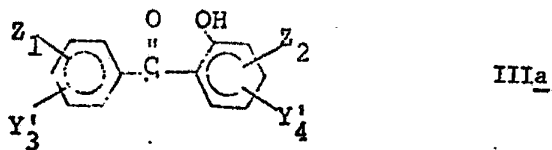


en la que  $Z_1$  y  $Z_2$  son tales como definidas más arriba, e  $Y_3$  e  $Y_4$  tienen, cada una independientemente, los significados de  $Z_1$  y  $Z_2$ , en donde por lo menos una de  $Y_3$  e  $Y_4$  significa un grupo -AH, en el cual A es tal como arriba definida, con un compuesto de la fórmula IV,



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son tales como definidas más arriba, y Hal significa cloro o bromo,

o b) mediante condensación de un compuesto de la fórmula IIIa,



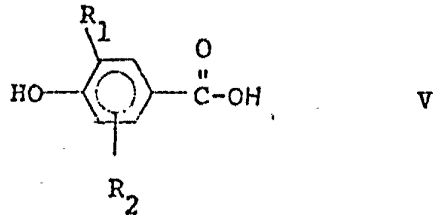
en la que  $Z_1$  y  $Z_2$  son tales como definidas más arriba e  $Y_3'$  e  $Y_4'$  tienen, cada una independientemente, los significados de  $Z_1$  y  $Z_2$ , significando por lo menos una de  $Y_3'$  e  $Y_4'$  un grupo -A''-H,

416840



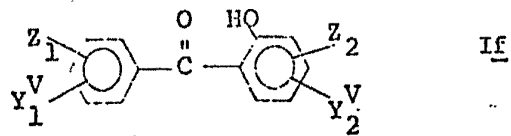
en el cual A" significa oxígeno o azufre con un compuesto

de la formula V,



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son tales como definidas más arriba,

para producir un compuesto de la fórmula If,

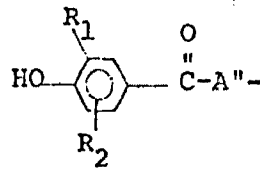


en la que Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub> son tales como definidas más arriba, e

Y<sub>1</sub><sup>V</sup> e Y<sub>2</sub><sup>V</sup> tienen los significados de Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub>,

en donde por lo menos una de Y<sub>1</sub><sup>V</sup> e Y<sub>2</sub><sup>V</sup> si-

gnifica un grupo



en donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y A'' tienen los significa-

dos arriba definidos,

y, en los casos en que se requiera, se convierte el compuesto



resultante en el complejo de un metal bivalente.

El procedimiento según la variante a) arriba indicada, puede, por ejemplo, efectuarse tal como sigue:

5 Se puede disolver el compuesto de la fórmula III en un disolvente inerte, por ejemplo en un hidrocarburo, tal como tolueno, benceno, heptano u octano o en un éter, por ejemplo éter dimetílico, y añadirle luego, agitando, el compuesto de la fórmula IV. La adición puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre 0° y 60°C, preferiblemente entre 0° y 40°C, especialmente  
10 entre 0° y 25°C, por ejemplo a 5°C. Conviene efectuar la reacción en presencia de un agente aceptor de ácidos, particularmente aminas terciarias, por ejemplo trietilamina, o piridina. Una vez disueltos los componentes de la reacción, puede incrementarse la temperatura de la reacción, por ejemplo hasta la temperatura  
15 de ebullición de la mezcla de la reacción al reflujo.

El producto de la reacción puede elaborarse de manera convencional, por ejemplo, mediante lavado de la mezcla de la reacción con agua, separación de la fase orgánica, destilación del disolvente orgánico y recristalización del producto resultante  
20 de un disolvente apropiado, por ejemplo etanol o dioxano.

El procedimiento según la variante b) arriba indicada, puede, por ejemplo, efectuarse tal como sigue:

Se puede disolver el compuesto de la fórmula IIIa en un disolvente inerte, por ejemplo un hidrocarburo, tal como tolueno, benceno, heptano u octano, o en un éter, por ejemplo éter dime-  
25

416840



tílico, y añadirle el compuesto de la fórmula V. La reacción se efectúa preferiblemente en presencia de un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Conviene efectuar la reacción a una temperatura elevada, preferiblemente a la temperatura de ebullición de la mezcla de la reacción al refluxo, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 90° y 180°C, preferiblemente de 90° a 140°C. La reacción puede efectuarse en presencia de pentacloruro de fósforo, de tricloruro de fósforo o de cloruro de fosforilo como catalizador, para convertir el ácido en un cloruro de ácido intermedio.

El complejo metálico de los compuestos de la fórmula I puede prepararse a partir del fenol libre del mismo de manera en sí conocida, por ejemplo, mediante las sales de metal alcalino correspondientes preparadas por reacción de la forma fenólica libre de los compuestos con un álcali, por ejemplo hidróxido de sodio. El complejo es formado mediante reacción de la sal de un metal alcalino del compuesto de la fórmula I con un derivado adecuado del metal bivalente, tal como el cloruro, por ejemplo cloruro de níquel, cloruro de manganeso y cloruro de cinc.

Los compuestos de las fórmulas III, IV y V o son conocidos o pueden prepararse en analogía con procedimientos para la producción de compuestos conocidos o bien de manera en sí conocida.

Los compuestos de la fórmula I son adecuados para la estabilización de materiales orgánicos susceptibles a la degradación ul-



travioleta mediante un método que consiste en tratar dicho material orgánico con un compuesto de la fórmula I. Dicho tratamiento, que se efectúa de manera en sí conocida, comprende la incorporación del nuevo compuesto en el material orgánico o el recubrimiento de dicho material orgánico con una capa protectora.

El método arriba indicado también forma parte de la presente invención.

Este método de la invención consiste o bien en recubrir el material orgánico con el compuesto de la fórmula I en forma de capa protectora o bien en incorporar al material orgánico el compuesto de la fórmula I; se prefiere este último método ya que garantiza la distribución uniforme del compuesto de la fórmula I por todo el material orgánico. Por lo tanto, el método puede efectuarse mezclando íntimamente, en un amasador o en otro aparato adecuado, el agente estabilizador ultravioleta con el material a estabilizar, por ejemplo material sintético, tal como polipropileno, por ejemplo en forma granulada, para obtener una distribución uniforme del estabilizador ultravioleta por todo el material sintético. El material sintético puede luego elaborarse en su forma final, por ejemplo mediante extrusión o moldeo por inyección.

De acuerdo con otro método, el material orgánico en su forma final, por ejemplo, un filamento textil, se pasa por una dispersión conteniendo el estabilizador ultravioleta, por ejemplo en un medio acuoso, logrando de este modo recubrir el material orgánico con una capa protectora del estabilizador ultravioleta. Este último método



de aplicación es conveniente para los filamentos y géneros textiles de polietileno-tereftalato o de acetato de celulosa.

De acuerdo con una tercera variante del método de la presente invención, particularmente adecuada para la estabilización de polímeros o de copolímeros susceptibles a la degradación ultravioleta, por ejemplo el polipropileno, se mezcla el estabilizador ultravioleta con el monómero o el prepolímero en la etapa anterior a la polimerización o, según el caso, a la copolimerización, para lograr de este modo una distribución uniforme del estabilizador ultravioleta por todo el polímero o el copolímero. La elaboración del polímero o copolímero en su forma final puede luego efectuarse sea por extrusión, moldeo u otro proceso.

Ejemplos de materiales orgánicos susceptibles a la degradación ultravioleta y abarcados por el método de la presente invención son los siguientes: derivados de celulosa, por ejemplo acetato de celulosa, acetobutirato de celulosa, celulosa etílica, nitrato de celulosa y propionato de celulosa, polialquilenos, por ejemplo polietileno y polipropileno, derivados de polivinilo, por ejemplo cloruro de polivinilo, acetato de cloruro de polivinilo y alcohol polivinílico, poliamidas, poliésteres, poliacrilonitrilo, poliestireno, caucho de silicona, resinas de melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, resinas alifáticas a moldear, polimetilmetacrilato, copolímeros, tales como los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, así como los productos naturales, tales como el caucho, la celulosa, la lana y la seda.



De acuerdo con la invención, los materiales orgánicos es-  
tabilizados pueden existir en forma sólida, por ejemplo paneles, va-  
rillas, barras, recubrimientos, láminas, películas, cintas, fibras,  
granulados o polvos, o bien en forma líquida, por ejemplo soluciones,  
5 emulsiones o dispersiones.

El material orgánico también puede tratarse con otros adi-  
tivos, por ejemplo con estabilizadores contra el calor y la oxidación.  
Otros aditivos que entran también en consideración son los 1, 2, 3-  
triazoles, los compuestos orgánicos de azufre, los compuestos de es-  
10 taño y de fósforo trivalente, así como las sales de níquel de ácidos  
carboxílicos.

La cantidad de estabilizador ultravioleta, necesaria para  
tratar el material orgánico de acuerdo con el procedimiento de la in-  
vención, variará, naturalmente, dependiendo del modo de aplicación,  
15 el compuesto empleado y la naturaleza del material orgánico a tratar.  
Sin embargo, generalmente se obtienen resultados satisfactorios em-  
pleando el estabilizador ultravioleta en una cantidad entre un 0,01 %  
y un 5 %, preferiblemente entre un 0,05 % y un 1 % en peso con respec-  
to al material orgánico a tratar.

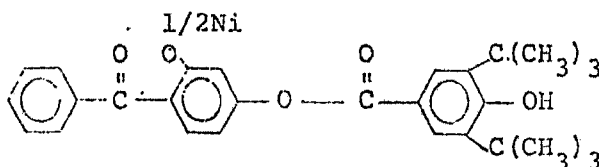
20 Los compuestos de la fórmula I pueden emplearse en formula-  
ciones adecuadas para la estabilización de materiales orgánicos jun-  
to con vehículos o diluyentes inertes. Tales formulaciones, que tam-  
bién están incluidas en el alcance de la presente invención, compren-  
den los barnices, cremas y lociones destinadas, por ejemplo, para a-  
25 plicación en la superficie del material orgánico.





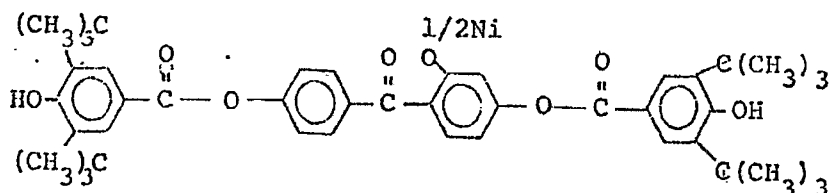
EJEMPLO DEL METODO DE APLICACION

Prolipropileno en forma granulada se mezcla homogéneamente con un 0,5 % en peso de un compuesto de la fórmula I, por ejemplo el compuesto que corresponde a la fórmula:



- 5 la mezcla se amasa en un molino de rodillos a 180°C y luego se extrusiona en forma de hoja de 0,3 mm de espesor.

Se opera como arriba indicado, pero en lugar de polipropileno se emplea cloruro de polivinilo y un 0,5 % de un compuesto que corresponde a la fórmula



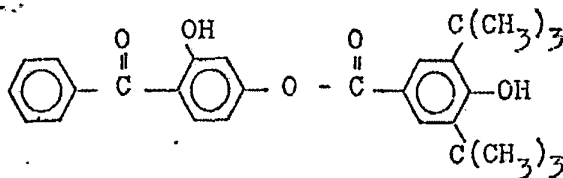
- 10 El incremento de la estabilidad relativa contra la irradiación ultravioleta de los materiales orgánicos así tratados queda demostrado en el ensayo De La Rue, efectuado a 40°C y a una humedad relativa de un 75 %.





E J E M P L O 1

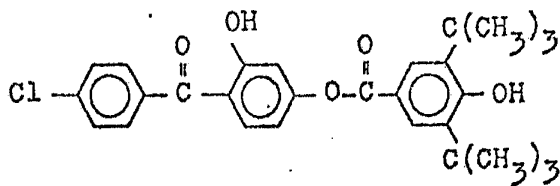
Producción de un compuesto que corresponde a la fórmula



Se introducen 21,4 partes de 2,4-dihidroxibenzofenona y 10,1 partes de trietilamina en 200 partes de tolueno. A la solución se añaden, en porciones, agitando a 5°C, 26,8 partes de cloruro del ácido 3,5-dibutil terc.-4-hidroxibenzoico y se deja reaccionar hasta que no pueda observarse más 2,4-dihidroxibenzofenona. A continuación se lava la mezcla con agua, se separa la fase orgánica, se seca y el disolvente se elimina por destilación. El residuo se cristaliza de etanol con adición de carbón decolorante.

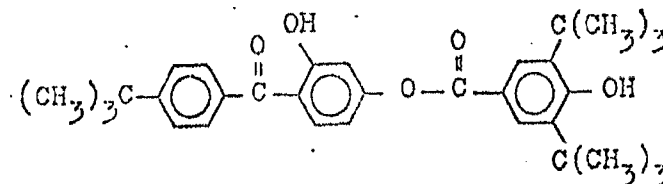
<u>Análisis</u>	<u>C</u> %	<u>H</u> %	<u>O</u> %
Calculado	75,3	6,8	17,9
Hallado	75,1	6,8	18,0

De manera análoga se producen los compuestos que corresponden a la fórmula





y a la fórmula

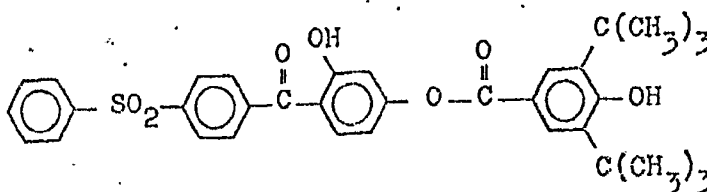


partiendo de 2,4-dihidroxi-4'-clorobenzofenona o, a partir de 2,4-dihidroxi-4'-dibutil terc.-benzofenona, respectivamente.

E J E M P L O 2

5

Producción del compuesto que corresponde a la fórmula



10

Se introducen 17,7 partes de 2,4-dihidroxi-4'-fenilsulfonilbenzofenona y 4,45 partes de piridina en 150 partes de tolueno. A la solución se le añaden luego, agitando a temperatura ambiente, 13,4 partes de cloruro del ácido 3,5-dibutil terc.-4-hidroxibenzoico y se deja reaccionar la mezcla de la reacción al reflujo hasta que no pueda observarse más cloruro de ácido. A continuación se lava la mezcla con agua, se separa la fase orgánica, se la seca, y el disolvente se elimina por destilación. El residuo se cristaliza de una mezcla de etanol/dioxano.

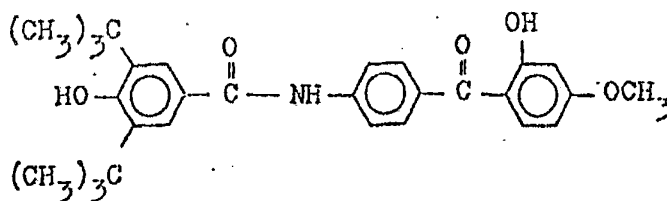


<u>Análisis</u>	<u>C</u> %	<u>H</u> %	<u>S</u> %	<u>O</u> %
Calculado	69,6	5,8	5,5	19,1
Hallado	69,9	5,8	5,4	19,1

E J E M P L O 3

5

Producción del compuesto que corresponde a la fórmula



10

Se introducen 7,29 partes de 2-hidroxi-4-metoxi-4'-aminobenzofenona y 3,03 partes de trietilamina en 250 partes de tolueno. Agitando a temperatura ambiente, a la mezcla se le agregan, en porciones, 8,06 partes de cloruro del ácido 3,5-dibutil terc.-4-hidroxibenzoico y se deja hervir la mezcla al reflujo hasta que no pueda observarse más cloruro de ácido. A continuación se enfría la mezcla, se la lava con agua, la fase orgánica se separa y se seca y el disolvente se elimina por destilación. El residuo se cristaliza de una mezcla de etanol/dioxano.

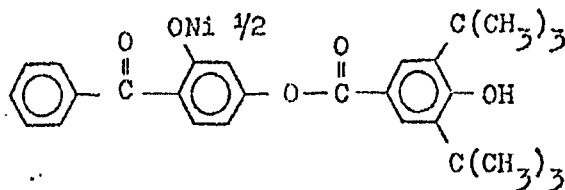
15

<u>Análisis</u>	<u>C</u> %	<u>H</u> %	<u>N</u> %	<u>O</u> %
Calculado	73,3	7,0	3,0	16,8
Hallado	73,5	7,4	2,7	17,1



E J E M P L O 4

Producción del compuesto que corresponde a la fórmula



Se disuelven, a 45°C, 8,9 partes del compuesto producido en el Ejem-  
 plo 1 en 100 partes de etanol. A esta solución se le añade, por gotas  
 5 y a la misma temperatura, una solución de 1,12 parte de hidróxido de  
 potasio en 10 partes de agua. Seguidamente se añade una solución de  
 2,36 partes de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en 20 partes de etanol y se deja reaccio-  
 nar la mezcla durante otros 30 minutos. La mezcla de color verde se  
 concentra por evaporación, luego se añade agua y el precipitado de  
 10 color amarillo tirando a verde se filtra con succión, se lava con a-  
 gua y se seca.

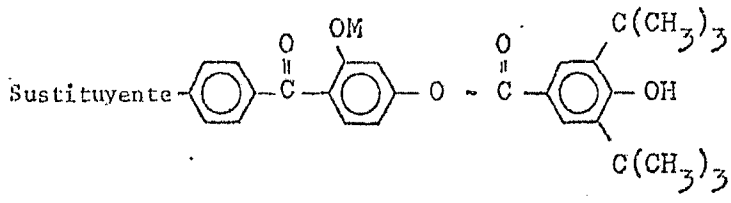

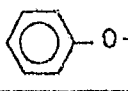
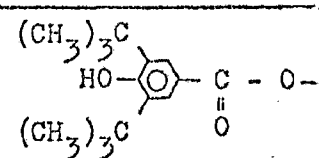
<u>Análisis</u>	<u>Ni</u> %
Calculado	6,2
Hallado	6,5

15 De manera análoga fueron preparados los complejos de níquel  
 de los compuestos producidos en los Ejemplos 1 a 3.

Los compuestos indicados en la Tabla siguiente fueron pro-  
 ducidos en analogía con los procedimientos descritos en los Ejemplos  
 precedentes.



T A B L A

		
Ej. Nr.	M	Sustituyente
5	H	$\text{CH}_3\text{-SO}_2^-$
6	Ni	
7	H	
8	Ni	
9	H	
10	Ni	
11	H	$\text{CH}_3^-$
12	Ni	
13	H	
14	Ni	

416840

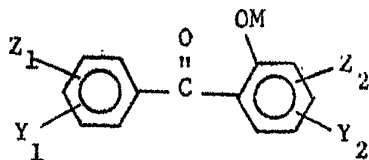
- 27 -



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas -
5. son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza, bajo en número 10608/72, de 14 de julio de 1972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AROMATICOS, ESTABILIZADORES DE MATERIALES ORGANICOS CONTRA LA DEGRADACION POR IRRADIACION ULTRAVIOLETA; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.


1ª.- Procedimiento para la producción de compuestos aromáticos, estabilizadores de materiales orgánicos contra la degradación por irradiación ultravioleta, de fórmula I



20. en la que  $Z_1$  y  $Z_2$  significan, cada una independientemente, hidrógeno, halógeno, hidroxilo, -CN, -COOH, alquilo ( $C_1-C_{12}$ ), fenilo, fenilo mono- o di-sustituído por alquilo ( $C_1-C_8$ ), un grupo -X-R p un grupo -COOR, en donde X significa oxígeno,

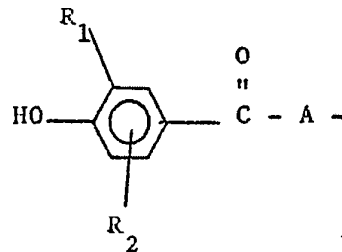
*M*



azufre,  $-SO_2$ ,  $-\overset{\cdot}{N}H$ ,  $-\overset{\cdot}{N}$ -alquilo( $C_1-C_4$ ) o  $-\overset{\cdot}{N}$ - y R significa alquilo( $C_1-C_{12}$ ), cicloalquilo( $C_5-C_{12}$ ), cicloalquil( $C_5-C_{11}$ )-alquilo( $C_1-C_7$ ), cicloalquilo( $C_5-C_{12}$ ) o cicloalquil( $C_5-C_{11}$ )-alquilo( $C_1-C_7$ ) mono-, di- o tri-sustituído en el ciclo por un grupo

5. alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; aralquilo( $C_7-C_{12}$ ), fenilo, o aralquilo( $C_7-C_{12}$ ) o fenilo sustituido en el núcleo arilo por uno o por dos grupos alquilo( $C_1-C_6$ ),  $Y_1$  e  $Y_2$  tienen, cada una independientemente, los significados de  $Z_1$  y de  $Z_2$ , en donde por lo menos una de  $Y_1$  e  $Y_2$  significa un grupo

10.



en el que  $R_1$  significa alquilo terciario( $C_4-C_9$ ),  $R_2$  significa hidrógeno, alquilo( $C_1-C_{18}$ ); cicloalquilo( $C_5-C_{12}$ ); cicloalquil( $C_5-C_{11}$ )-alquilo( $C_1-C_7$ ); cicloalquilo( $C_5-C_{12}$ ) o cicloalquil( $C_5-C_{11}$ )-alquilo( $C_1-C_7$ ) mono-, di- o tri-sustituídos en el

15.

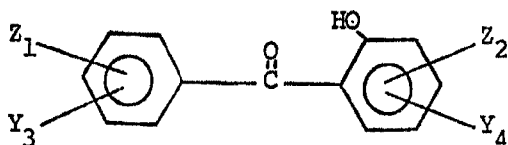
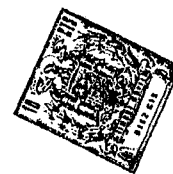
ciclo por un grupo alquilo( $C_1-C_4$ ); aralquilo( $C_7-C_{12}$ ) o aralquilo( $C_7-C_{12}$ ) mono- o di-sustituído en el núcleo arílico por un grupo alquilo( $C_1-C_6$ ), y A significa oxígeno, azufre o

$-\overset{\cdot}{N}H$ , y M significa hidrógeno o un equivalente de un catión de metal bivalente, procedimiento que se caracteriza por el hecho de que a)

20.

se condensa un compuesto de la fórmula III

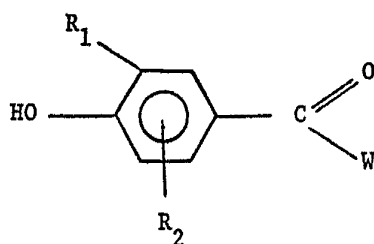




III'

en la que  $Z_1$  y  $Z_2$  son tales como definidas más arriba, e  $Y_3$  e  $Y_4$  tienen, cada una independientemente, los significados de  $Z_1$  y  $Z_2$ , y en adición  $Y_3$  y  $Y_4$  significan, independientemente, la una de la otra, un grupo  $-AH$ , en donde por lo menos una de  $Y_3$  e  $Y_4$  significa un grupo  $-AH$ , en el cual A es tal como arriba definida, con un compuesto de la fórmula IV',

5



IV'

en la que  $R_1$  y  $R_2$  son tales como definidas más arriba, y W significa cloro, bromo o hidroxilo, con la condición que W significa hidroxilo sólo cuando A en el grupo  $-AH$  significa oxígeno o azufre, y, en los casos en que se requiera, se convierte el compuesto resultante en el complejo de un metal bivalente.

10

2<sup>a</sup>.- Procedimiento para la producción de compuestos aromáticos, estabilizadores de materiales orgánicos contra la degradación por irradiación ultravioleta, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15

