

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3596

3700/RA/HP

Int. Cl. C07D

435799

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPLEJOS
METALICOS DE PIRAZOLONA(5)

=====

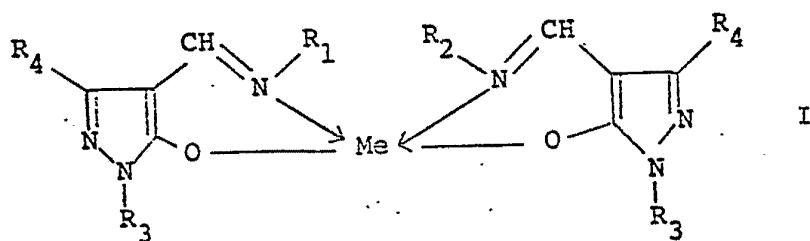
Solicitante: SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

=====

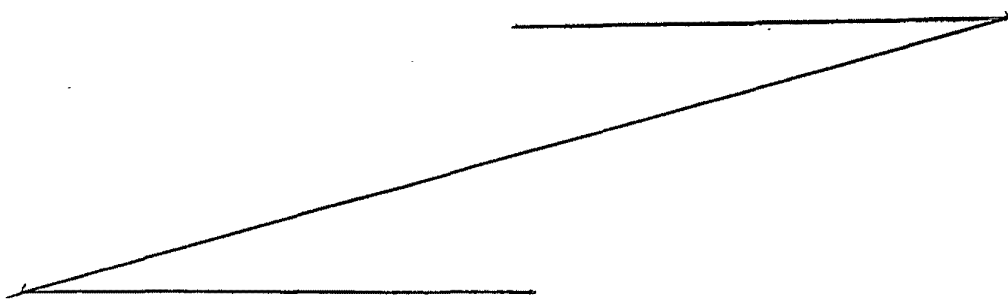
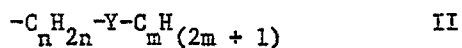
La presente invención se refiere
a un procedimiento para preparar complejos metálicos
de pirazolona(5) apropiados para la estabilización
de una materia orgánica susceptible contra el efecto
degradante de la luz ultravioleta.

5

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



en la que o bien R_1 y R_2 significan, cada una independientemente la una de la otra, uno de los grupos monovalentes alquilo (C_1-C_{22}), monocloroalquilo (C_1-C_{22}); alquilo (C_1-C_6) sustituido por un heterociclo de 5 o 6 miembros que contiene 1 o 2 heteroátomos; fenilalquilo (C_1 o C_2); fenilalquilo (C_1 o C_2) sustituido en el núcleo fenílico por uno o dos grupos alquilo (C_1-C_4) y/o por hidroxilo; fenilo; o fenilo sustituido por uno a tres grupos alquilo (C_1-C_{12}); por uno o dos grupos alcoxi (C_1-C_8), por orto o para hidroxilo; por 1 a 3 átomos de halógeno, por fenilo y/o por fenoxi, siendo el número de sustituyentes tres y conteniendo dichos sustituyentes un máximo de 12 átomos de carbono en total; o bien significan un grupo de fórmula II,



en la que Y significa $-O-$, $-S-$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \end{array}$ o $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C- \end{array}$,

y cada una de m y n es, independientemente la una de la otra, un número entero de 1 a 5,

5 o bien R_1 y R_2 juntas forman un puente 1,2-etileno o 1,3-propileno el que es sin sustituir o está sustituido por uno a tres grupos alquilo (C_1-C_{22}), conteniendo dichos sustituyentes un total de 22 átomos de carbono como máximo,

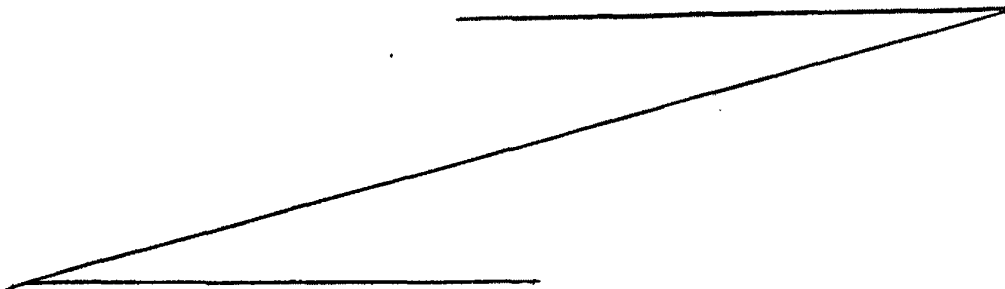
10 R_3 y R_4 son, cada una independientemente la una de la otra, un sustituyente y, en particular, cada una de R_3 significa, independientemente, alquilo (C_1-C_8), fenilo o fenilo sustituido por uno o dos grupos alquilo (C_1-C_4) o por 1 o 2 átomos de cloro,

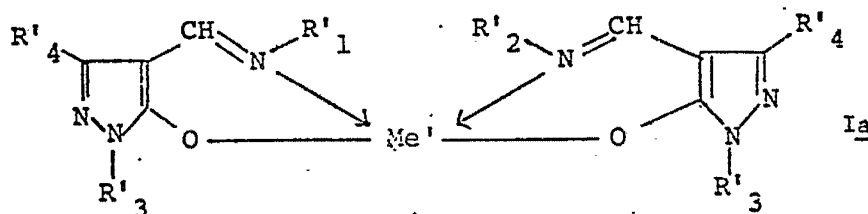
15 y cada una de R_4 significa, independientemente, alquilo (C_1-C_4) o fenilo, y

Me significa Ni, Cu, Cd, Co, Mn o Zn.

20 Los sustituyentes R_3 y R_4 se seleccionan de modo que no afecten inconvenientemente la estabilidad ni las propiedades de estabilización contra la luz ultravioleta de los citados compuestos.

Una clase preferida de los compuestos de fórmula I son los compuestos que corresponden a la fórmula Ia,





en la que cada una de R'_1 y R'_2 significa, independientemente la una de la otra, uno de los grupos monovalentes alquilo (C_1-C_{18}); alquilo (C_1-C_6) sustituido por piperidino o morfolino; bencilo; bencilo sustituido en el núcleo fenílico por uno o dos grupos alquilo (C_1-C_4) y/o por hidroxilo; fenilo; o fenilo sustituido por uno o dos grupos alquilo (C_1-C_{12}); por un grupo alcoxi (C_1-C_4), por un orto o para hidroxilo y/o por 1 átomo de cloro, siendo el número de sustituyentes de 1 a 3 y conteniendo dichos sustituyentes un máximo de 12 átomos de carbono en total,

o bien R'_1 y R'_2 juntas forman un puente 1,2-etileno o 1,3-propileno el que es sin sustituir o está sustituido por uno o dos grupos alquilo (C_1-C_4),

cada una de R'_3 significa, independientemente la una de la otra, alquilo (C_1-C_8); fenilo; o fenilo sustituido por

uno o por dos grupos alquilo (C_1-C_4) o por 1 o

2 átomos de cloro,

cada una de R'_4 significa, independientemente la una de la otra,

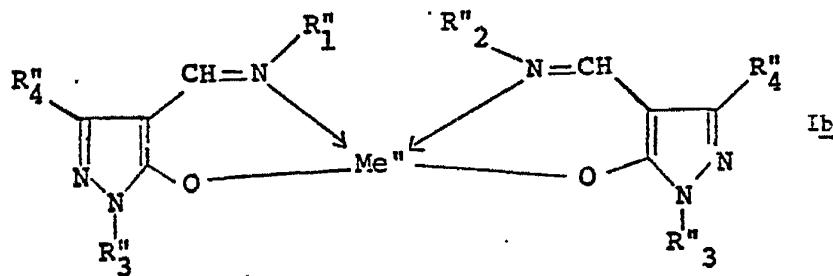
alquilo (C_1-C_4) o fenilo,

5

y Me' significa Ni, Cu, Mn o Zn.

Otra clase preferida de los compuestos de fórmula I son

los compuestos que corresponden a la fórmula Ib,



en la que o bien R''_1 y R''_2 significan, cada una independientemente

la una de la otra, uno de los grupos monovalentes alquilo (C_1-C_{18}); alquilo (C_1-C_4) susti-

10

tuido por piperidino o por morfolino; bencilo;

bencilo sustituido en el núcleo fenílico por un

sustituyente alquilo (C_1-C_4); fenilo o fenilo

sustituido por uno o dos grupos alquilo (C_1-C_{12}),

15

conteniendo los citados sustituyentes de 1 a 12

átomos de carbono en total,

o bien R''_1 y R''_2 juntas forman un puente 1,2-etileno o 1,3-propileno,

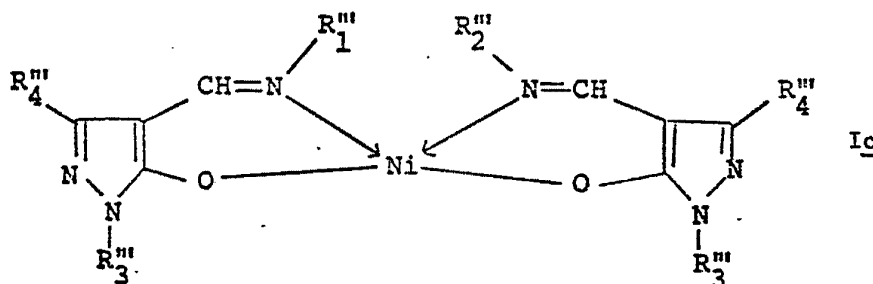
o bien R''_1 y R''_2 juntas forman un puente 1,2-etileno o 1,3-propileno,

cada una de R_3'' significa, independientemente la una de la otra, metilo, fenilo o fenilo sustituido por un grupo alquilo (C_1-C_4),

cada una de R_4'' significa, independientemente la una de la otra, alquilo (C_1-C_3) o fenilo, y

Me'' significa Ni, Cu o Mn.

Otra clase preferida de los compuestos de fórmula I son los compuestos que corresponden a la fórmula Ic,

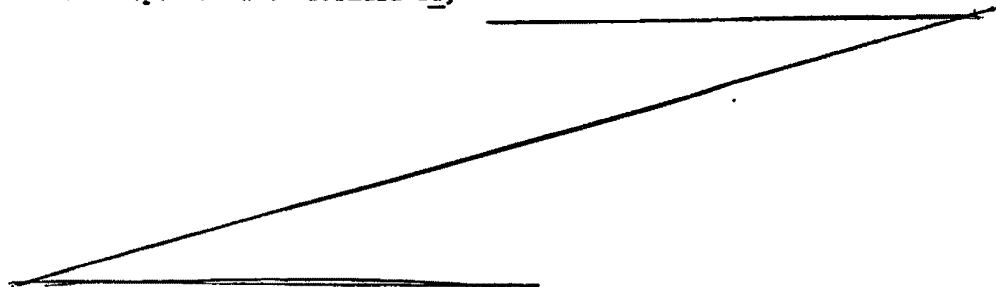


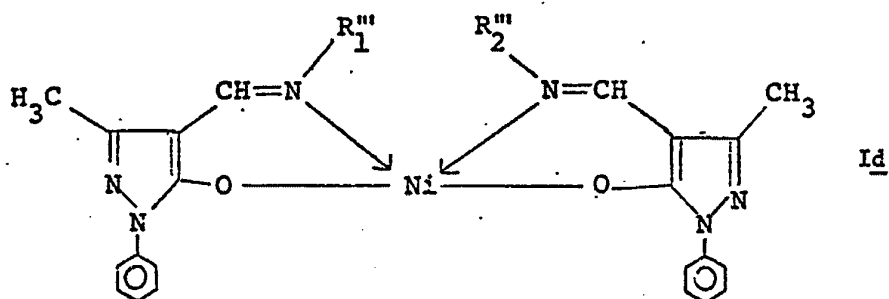
en la que R_1''' y R_2''' significan, cada una independientemente la una de la otra, alquilo (C_4-C_{18}), morfolino-etilo o para-butil-fenilo,

cada una de R_3''' significa, independientemente la una de la otra, fenilo o fenilo sustituido por metilo,

y cada una de R_4''' significa, independientemente la una de la otra, alquilo (C_1-C_3).

Compuestos de interés particular son los compuestos que corresponden a la fórmula Id,





en la que R_1''' y R_2''' son tales como definidas anteriormente.

Por el término "halógeno", tal como se usa aquí, se entiende cloro o bromo.

5 Cuando cualquiera de R_1 y R_2 significa un grupo alquilo sustituido por un heterociclo, dicho heterociclo es preferiblemente o aromático o saturado y contiene, de mayor preferencia, un heteroátomo que se selecciona entre oxígeno, azufre o nitrógeno o bien un nitrógeno y un oxígeno como heteroátomos. El heterociclo se selecciona particularmente entre 2-furanilo, 2-tienilo, piperidino y morfolino,
 10 lino, en especial piperidino y morfolino.

Cuando cualquiera de R_1 y R_2 significa un grupo alquilo, éste es preferiblemente alquilo (C_1-C_{18}), de mayor preferencia alquilo (C_4-C_{18}).

15 Cuando cualquiera de R_1 y R_2 significa alquilo sustituido, la mitad alquilo es preferiblemente alquilo (C_1-C_4), en especial C_1-C_3 , por ejemplo etilo. Los sustituyentes son preferiblemente el

piperidino o el morfolino.

Cuando cualquiera de R_1 y R_2 significa bencilo sustituido, los sustituyentes son seleccionados preferiblemente entre uno o dos grupos alquilo (C_1-C_4) y/o hidroxí, prefiriéndose aún más que el bencilo sea mono-sustituido por alquilo (C_1-C_4).

5

Cuando cualquiera de R_1 y R_2 significa fenilo sustituido, los sustituyentes se seleccionan preferiblemente entre uno o dos grupos alquilo (C_1-C_{12}), alcoxi (C_1-C_4), orto o para hidroxí y/o cloro, siendo el número de sustituyentes de 1 a 3 y conteniendo dichos sustituyentes un máximo de 12 átomos de carbono en total; se prefiere que dicho fenilo esté sustituido por uno o dos grupos alquilo (C_1-C_{12}) conteniendo dichos sustituyentes hasta 12 átomos de carbono en total; se prefiere particularmente que el fenilo sustituido sea para-butil-fenilo, por ejemplo para-n-butilfenilo o butil-terc.-fenilo, especialmente el primero de los citados.

10

15

Cuando R_1 y R_2 juntas forman un miembro de puente sustituido, éste es preferiblemente sustituido por uno o dos grupos alquilo (C_1-C_4), siendo el miembro de puente preferiblemente 1,2-etileno.

Cuando R_3 significa alquilo, éste es preferiblemente alquilo (C_1-C_8), de mayor preferencia alquilo (C_1-C_6), en particular alquilo (C_1-C_3), especialmente metilo.

20

Cuando R_3 significa fenilo sustituido, éste está preferiblemente sustituido por uno o dos grupos alquilo (C_1-C_4)^o por 1 o 2 átomos de cloro, preferiblemente por un grupo alquilo (C_1-C_4).

Cuando R_4 significa alquilo, éste es preferiblemente alquilo (C_1-C_4), de mayor preferencia alquilo (C_1-C_3), en especial metilo.

5 R_1 y R_2 tienen, de preferencia e independientemente la una de la otra, uno de los significados de R_1' y R_2' , respectivamente; de mayor preferencia tienen uno de los significados de R_1'' y R_2'' , respectivamente, y en especial uno de los significados de R_1''' y R_2''' , respectivamente.

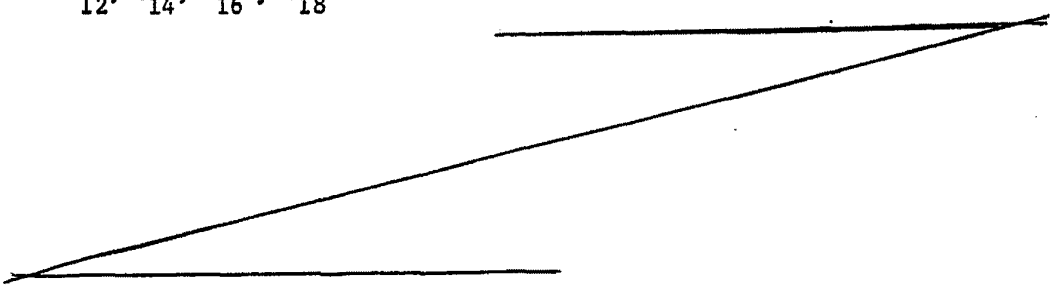
10 R_1 y R_2 significan preferiblemente radicales monovalentes. R_3 tiene preferiblemente uno de los significados de R_3' , de mayor preferencia tiene uno de los significados de R_3'' , especialmente uno de R_3''' , y significa, en particular, fenilo.

15 R_4 tiene preferiblemente uno de los significados de R_4' , de mayor preferencia un significado de R_4'' , especialmente de R_4''' , y significa, en particular, metilo.

Me tiene preferiblemente uno de los significados de Me' , de mayor preferencia un significado de Me'' y significa, en particular, Ni.

20 El término alquilo, tal como empleado aquí, abarca los grupos alquilo primarios, secundarios o terciarios, lineales o ramificados.

Como ejemplos de grupos alquilo (C_1-C_{22}) primarios pueden mencionarse los grupos alquilo primarios $n-C_4$, C_5 , C_6 , C_8 , C_9 , C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} y C_{18} .



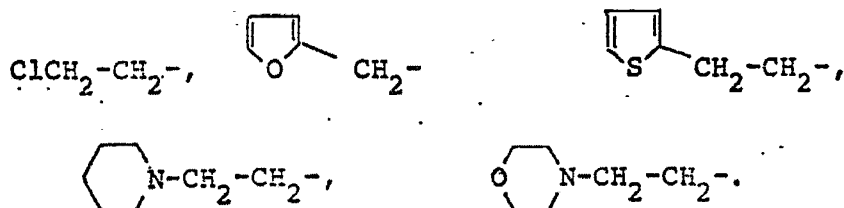
Como ejemplos de radicales alquilo secundarios pueden darse: isopropilo, 2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-3-octilo, 2-heptadecilo, 2-hexadecilo y 2-nonadecilo.

5 Como ejemplos de radicales alquilo terciarios pueden darse el butilo terciario, el 3-metil-3-hexilo y el octilo terciario.

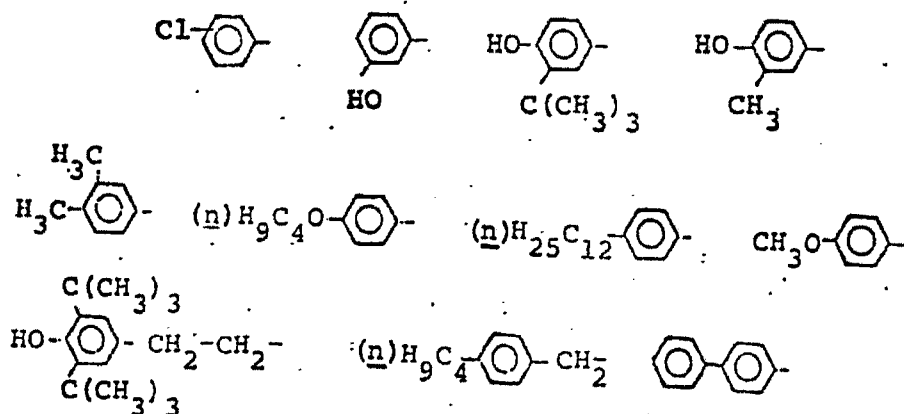
Como ejemplos de radicales alquilo ramificados pueden darse: 2-metil-1-propilo, 2,2-dimetil-1-propilo y 2-metil-1-butilo.

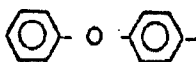
10 Como ejemplos de radicales de fórmula (II) pueden citarse: 2-metoxi-etilo, 3-metoxipropilo, 2-metiltioetilo, metiltiometo, $C_2H_5COOC_3H_6^-$, y $C_2H_5OOC_3H_6^-$.

Ejemplos de radicales alquilo sustituidos son:



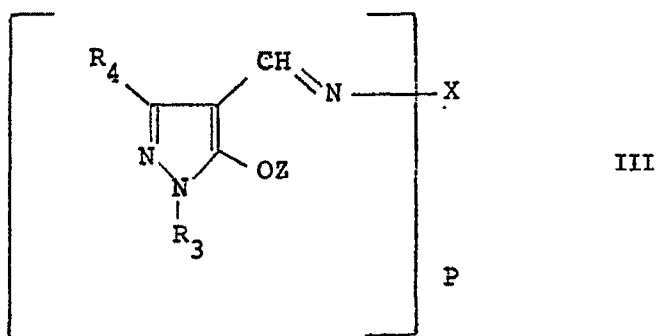
Ejemplos de radicales fenilo y fenilalquilo son:





Los compuestos de fórmula I son preferiblemente simétricos, es decir R_1 es igual que R_2 y las dos parejas de R_3 y R_4 son iguales, o R_3 y R_4 son iguales y R_1 y R_2 forman un miembro de puente simétrico.

5 De acuerdo con un ulterior aspecto de la presente invención, se producen los compuestos de fórmula I por formación de complejos de uno o más compuestos de fórmula III,



en la que X tiene uno de los significados de R_1 y/o de R_2 ,
Z significa hidrógeno o un ion de metal alcalino,
10 R_3 y R_4 son tales como definidas más arriba, y
p significa 1 o 2,
con la condición de que si p es 1, la X sea un grupo monovalente, y si p es 2, la X forme un miembro de puente bivalente,
15 con una sal Me capaz de formar complejos.

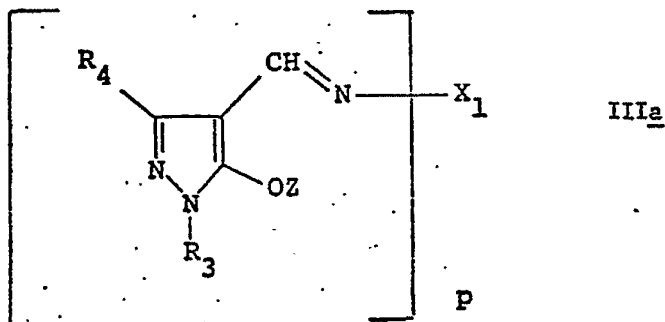
El procedimiento puede efectuarse, por ejemplo, en un disolvente, tal como un alcohol, por ejemplo metanol, etanol o n-propanol. La temperatura puede variar entre temperatura ambiente y la temperatura de reflujo del disolvente. La precipitación del producto deseado puede iniciarse o acelerarse por adición de agua. Entre las sales Me apropiadas para la formación de complejos pueden citarse: cloruro, acetato, sulfato y tartrato, por ejemplo cloruro de níquel, acetato de níquel, sulfato cuproamónico y tartrato de cobre(I) sódico.

5

Las formas de sal alcalina de los compuestos de fórmula III pueden producirse a partir de la forma hidroxilada por reacción con un álcali, por ejemplo hidróxido sódico o hidróxido potásico, de manera en sí conocida.

10

Los compuestos de fórmula IIIa,



15

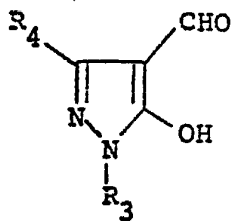
en la que R_3 , R_4 , p y Z son tales como definidas anteriormente, y X_1 tiene uno de los significados de X , definida más arriba, pero no puede significar metilo, fenilo sin sustituir o fenilo mono-sustituido

por alcoxi (C_1 o C_2),

son nuevos y también forman parte de la presente invención.

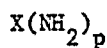
Los compuestos de fórmula III pueden producirse generalmente de acuerdo con procedimientos conocidos para la producción de bases de Schiffs, por ejemplo mediante condensación de un compuesto

5 de fórmula IV,



IV

en la que R_3 y R_4 son tales como definidas más arriba, con un compuesto de fórmula V,



V

en la que X y p son tales como definidas más arriba,

10 y, cuando en la fórmula III el símbolo Z significa un ion de metal alcalino, se convierte el compuesto resultante en la sal correspondiente.

La reacción puede efectuarse en un disolvente, tal como tolueno, xileno o benceno, a temperaturas comprendidas entre 80° y

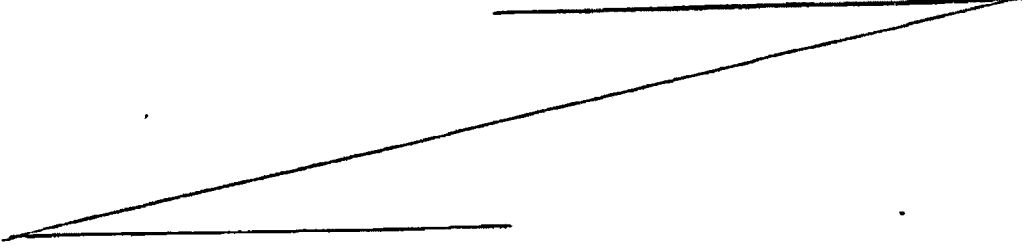
15 150°C, preferiblemente entre 90° y 120°C, en especial a la temperatura de reflujo.

Los compuestos de fórmula I son apropiados para la estabilización de una materia orgánica susceptible contra el efecto degradante de la luz ultravioleta.

5 Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para la estabilización de una materia orgánica susceptible contra el efecto degradante de la luz ultravioleta, caracterizándose dicho procedimiento porque se "trata" la citada materia con una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula I.

10 Por el término "tratar", tal como usado aquí, se entiende la incorporación del compuesto a la materia orgánica o el revestimiento de ésta en forma de capa protectora, respectivamente. Se prefiere, sin embargo, la incorporación del compuesto a la materia orgánica, preferiblemente en forma uniformemente distribuida.

15 Entre las materias orgánicas susceptibles, apropiadas para el tratamiento de acuerdo con la invención, se incluyen materias de polímeros naturales y sintéticos, tales como los polialquilenos naturales, por ejemplo el caucho natural, los poliésteres naturales, tales como celulosa natural, por ejemplo algodón y las poliamidas naturales, por ejemplo la lana y la seda; las materias poliméricas
20 sintéticas, tales como los polialquilenos sintéticos, especialmente polietileno, polipropileno, poliésteres, especialmente politereftalatos de etileno, acetobutirato de celulosa, cloruro de polivinilo, polimetacrilatos de metilo, óxidos de polifenileno, poliestireno, poliuretanos, policarbonatos, poliamidas, tales como nylon
25 y óxido de polipropileno, así como los copolímeros y terpolímeros



sintéticos, tales como los copolímeros de estireno/acrilonitrilo y de estireno/butadieno y los terpolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS) y de ésteres acrílicos/estireno/acrilonitrilo.

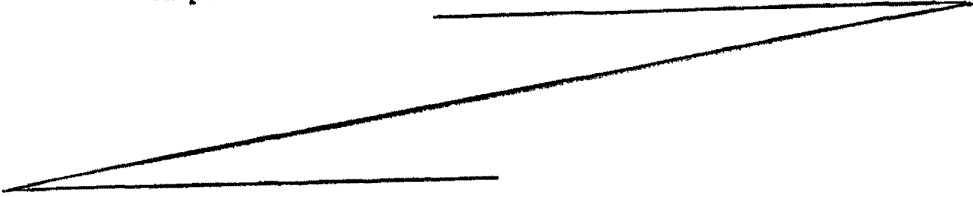
5 La materia tratada comprende preferiblemente una materia polimérica sintética, particularmente polietilenos, polipropilenos, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, poliacrilonitrilos, copolímeros de estireno/acrilonitrilo o de estireno/butadieno, terpolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno y terpolímeros de ésteres acrílicos/estireno/acrilonitrilo.

10 Las materias estabilizadas pueden estar presentes en forma sólida, por ejemplo tableros, barras, recubrimientos, láminas, películas, cintas, fibras, granulados o polvos, o bien en forma de líquidos o de pastas, por ejemplo soluciones o emulsiones.

15 La materia a estabilizar puede tratarse de manera convencional.

20 De acuerdo con un importante aspecto del procedimiento de la presente invención para el tratamiento de materias sólidas aptas al amasado, se mezclan íntimamente los compuestos con la materia, en una forma particular, por ejemplo polipropileno en forma granulada, en un amasador. La materia puede transformarse luego en la forma requerida, por ejemplo mediante extrusión o moldeo por inyección.

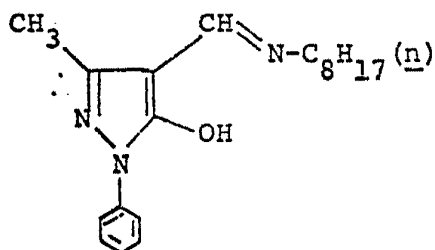
25 De acuerdo con otro aspecto importante del procedimiento de la invención para el tratamiento de materias poliméricas sintéticas, se mezclan los compuestos con el monómero o el prepolímero antes de la polimerización.



E J E M P L O 1

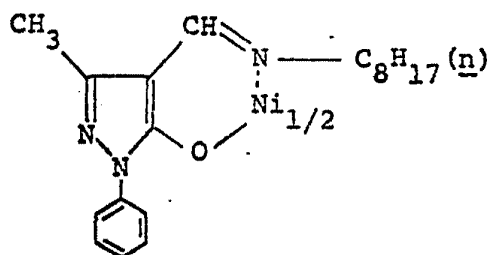
Se hierven al reflujo 6,06 g de 1-fenil-3-metil-4-formilpirazolona(5) y 4 g de n-octilamina en 80 cc de tolueno durante 1 hora. Luego se destila el disolvente y el producto amarillo permanente, que corresponde a la fórmula

5



se disuelve en 50 cc de metanol. A la solución metanólica se añaden, a 50°C, 3,72 g de acetato de níquel hexahidratado, se agita la solución durante 30 minutos y luego se la enfría a temperatura ambiente. El precipitado verde obtenido se filtra con succión, se lava con agua y se seca. Se obtiene un compuesto que corresponde a la fórmula

10

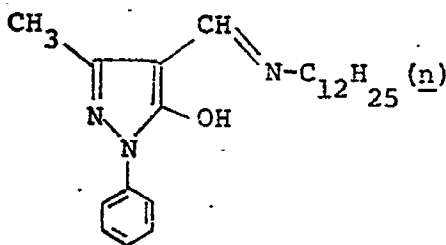


Análisis elemental:

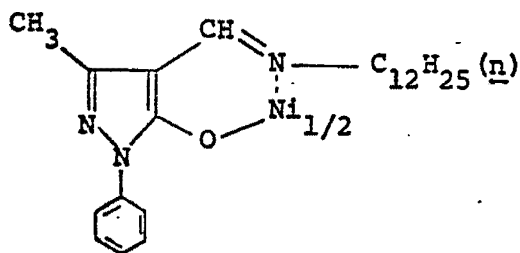
Calculado:	C	66,7 %	H	7,6 %	N	12,3 %	Ni	8,5 %
Hallado		66,3 %		7,3 %		12,5 %		9,1 %

E J E M P L O 2

En un matraz de reacción equipado con un separador de agua, se hierven al reflujo 6,06 g de 1-fenil-3-metil-4-formil-pirazolona(5) y 6,18 g de n-dodecilamina en 80 cc de tolueno, hasta que la cantidad teórica de agua haya destilado. A continuación se elimina el disolvente en vacío con chorro de agua, y el producto aceitoso, oscuro, permanente, que corresponde a la fórmula



se disuelve en 50 cc de metanol. A esta solución metanólica parda, límpida, se añaden, a 40°C, 3,72 g de acetato de níquel hexahidratado. Se obtiene inmediatamente un precipitado verde. Después de un período de tiempo de 30 minutos, se filtra el precipitado verde con succión, se lo lava, primero con metanol y luego con agua y se lo seca. El compuesto corresponde a la fórmula

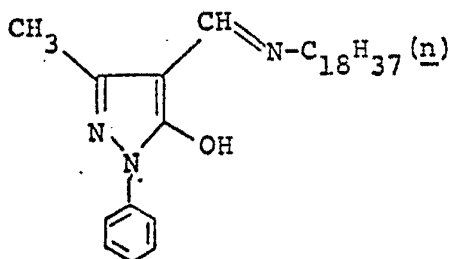


Análisis elemental:

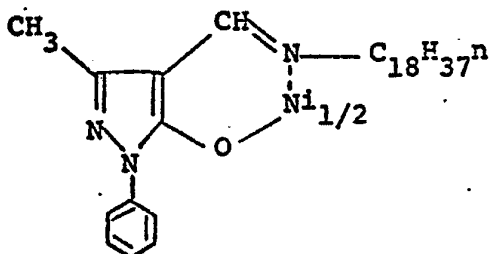
Calculado:	C 69,5 %	H 8,6 %	N 10,5 %	Ni 7,4 %
Hallado:	69,8 %	8,5 %	10,4 %	7,5 %

E J E M P L O 3

5 Se hierven al reflujo 10,1 g de 1-fenil-3-metil-4-formilpirazolona(5) y 13,5 g de amina estearílica en 200 cc de benceno durante 1 hora. A continuación se destila el benceno y el producto resultante, que corresponde a la fórmula



10 se disuelve en 50 cc de metanol. A esta solución metanólica parda, límpida, se añaden, a 40°C, 3,72 g de acetato de níquel hexahidratado. Se obtiene inmediatamente un precipitado verde. Al cabo de 30 minutos, el precipitado verde se filtra con succión se lava, primero con metanol y luego con agua y se seca. Se obtiene un compuesto que corresponde a la fórmula

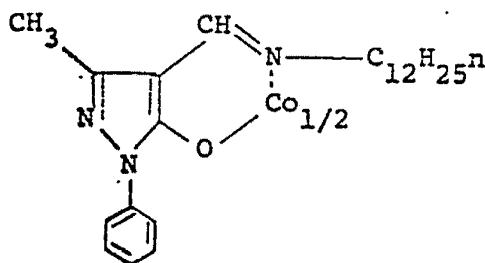


Análisis elemental:

Calculado:	C 72,4 %	H 9,5 %	N 8,7 %	Ni 6,0 %
Hallado:	71,9 %	9,4 %	8,9 %	6,3 %

E J E M P L O 4

5 Se hierven al reflujo 6,06 g de 1-fenil-3-metil-4-formil-
pirazolona(5) y 6,16 g de dodecilamina en 100 cc de tolueno durante
1 hora. A continuación se destila el tolueno y el residuo resultan-
te se suspende en 40 cc de metanol. A la suspensión se añaden 3,7 g
de acetato de cobalto y la mezcla se agita durante 30 minutos. El
10 precipitado obtenido se filtra con succión, se lava con agua y se
seca. Se obtiene un compuesto que corresponde a la fórmula

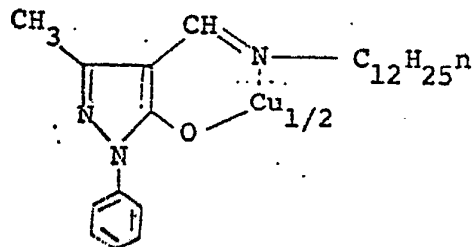


Análisis elemental:

Calculado:	Co 7,4 %
Hallado:	Co 7,2 %

E J E M P L O 5

Se hierven al reflujo 6,06 g de 1-fenil-3-metil-4-formil-
pirazolona(5) y 6,16 g de dodecilamina en 30 cc de tolueno durante
1 hora. A continuación se enfría la mezcla a 50°C, se le añaden 80 cc
5 de metanol y 3,0 g de acetato de cobre y luego se agita la mezcla
durante 30 minutos. El precipitado verde resultante se filtra con
succión a temperatura ambiente, luego se lava con agua y se seca.
Se obtiene un compuesto que corresponde a la fórmula

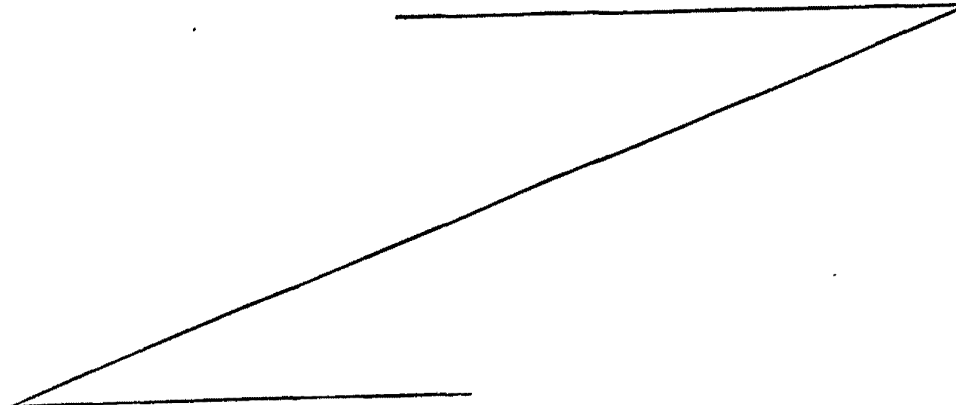


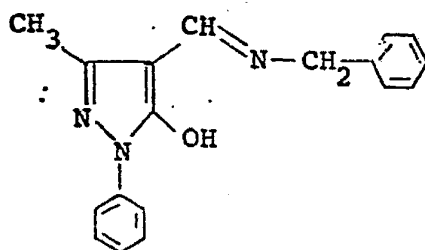
Análisis elemental:

10	Calculado:	Cu 7,9 %
	Hallado:	Cu 7,6 %

E J E M P L O 6

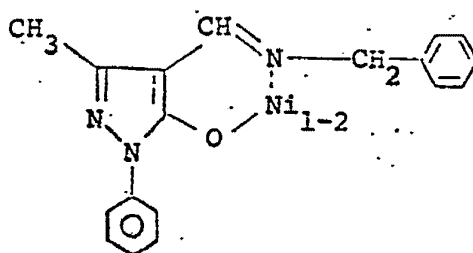
Se hierven al reflujo 10,1 g de 1-fenil-3-metil-4-formil-
pirazolona(5) y 5,3 g de bencilamina en 75 cc de tolueno durante 2
15 horas. Luego se destila el disolvente y el producto pardo resultante,
que corresponde a la fórmula





se disuelve en 50 cc de metanol. A la solución metanólica se añaden, a 50°C, 6,2 g de acetato de níquel tetrahidratado, se agita la solución durante 30 minutos y luego se la enfría a temperatura ambiente. El precipitado verde obtenido se filtra con succión, se lava con agua y se seca. Se obtiene un compuesto que corresponde a la fórmula

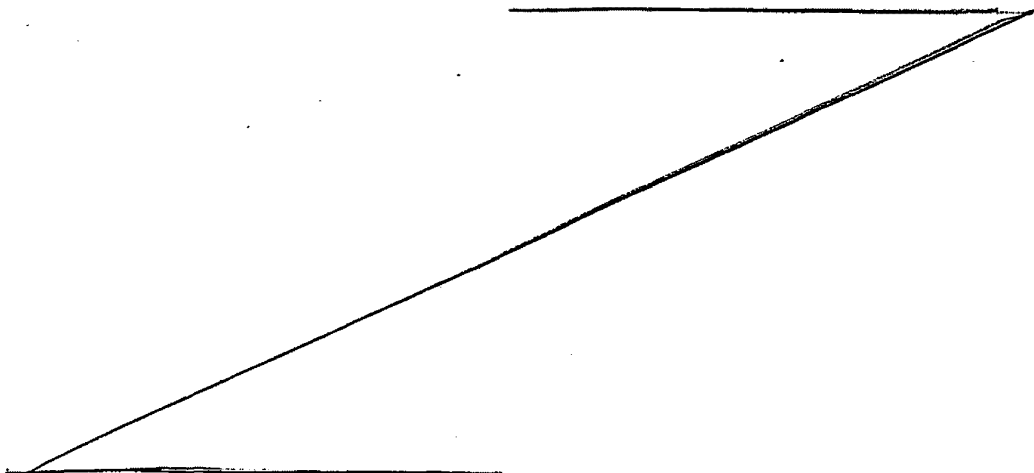
5



Análisis elemental:

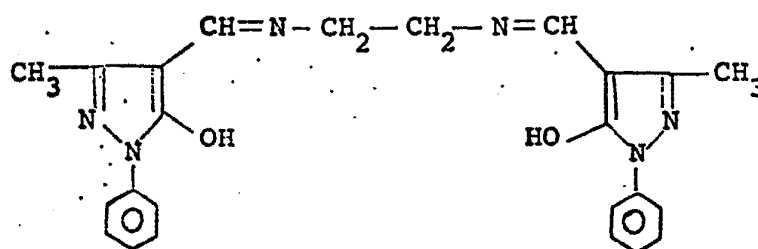
Calculado: Ni 9,18 %

Hallado: Ni 8,9 %



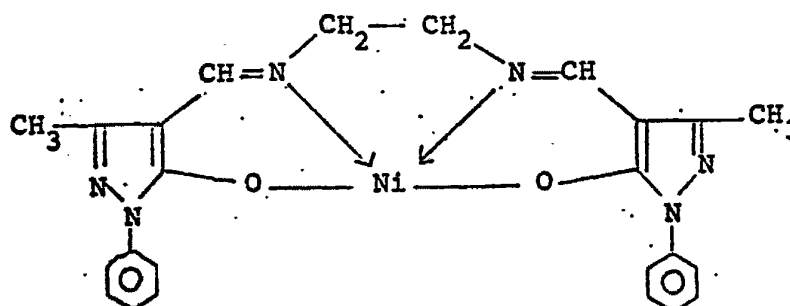
E J E M P L O 7

8,5 g del compuesto de fórmula

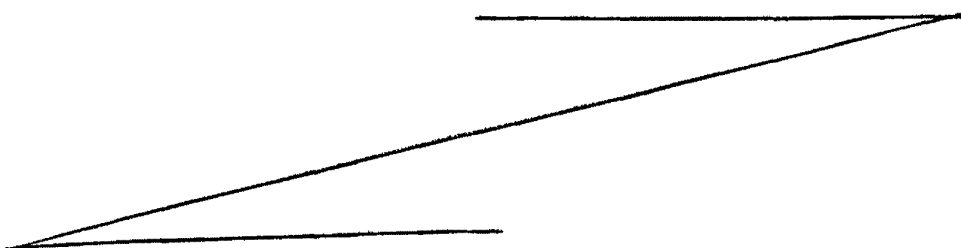


P.F.: 235° - 236°C

(producido en analogía con el procedimiento para la producción del
 compuesto intermedio descrito en el Ejemplo 1 y empleando etileno-
 5 diamina como materia de partida) se disuelven, a 60°C, en 100 g de
 metanol. A la solución obtenida se añaden 2,4 g de acetato de níquel
 tetrahidratado, después de lo cual el producto de la reacción preci-
 pita inmediatamente. Luego se agita la mezcla durante 30 minutos, y
 el precipitado verde obtenido se filtra en caliente con succión, se
 10 lava con metanol y se seca. Se obtiene un compuesto que corresponde
 a la fórmula








P.F.: > 250°C



T A B L A (parte 1)

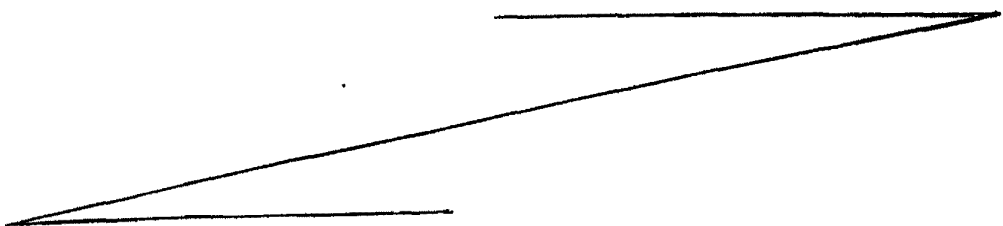
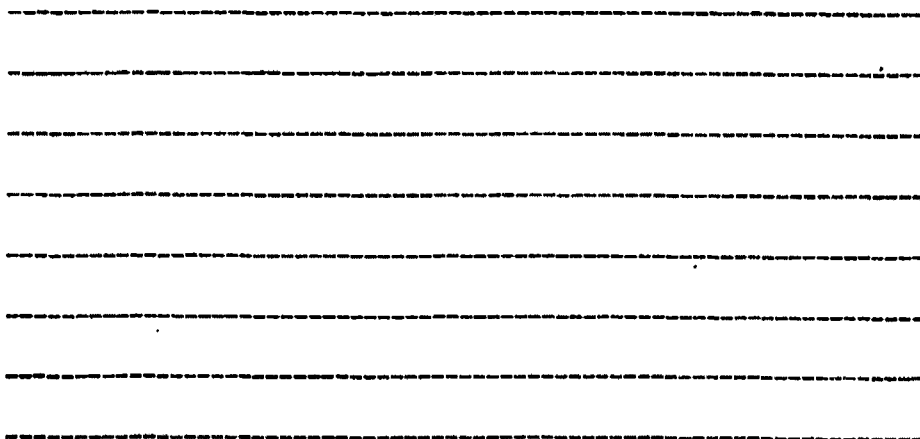
Nr.	R ₁	R ₄	R ₅	Me
8	-CH ₂ -CH ₂ -N		-CH ₃	Ni
9	-C ₈ H ₁₇ ⁿ	"	"	Co
10	"	"	"	Zn
11	"	"	"	Cu
12	-C ₈ H ₁₇ ⁿ	H ₃ C-	-CH ₃	Ni
13	"	"	"	Co
14	"	"	"	Mn
15	-C ₁₂ H ₂₅	"	"	Ni
16	"	"	"	Mn
17	"	"	"	Cu
18	"	"	"	Zn
19	"	"	"	Co

T A B L A (parte 2)

Nr.	P ₁	R ₄	R ₅	Me
20	-C ₁₈ H ₃₇	H ₃ C- 	-CH ₃	Ni
21	"	"	"	Cu
22	"	"	-C ₃ H ₇ ⁿ	Ni
23	"	"	"	Co
24	"	"	"	Cu
25	"		-C ₃ H ₇ ⁿ	Ni
26	-C ₁₂ H ₂₅	"	"	Ni
27	-C ₄ H ₉ ⁿ	"	-CH ₃	Ni
28	-C ₅ H ₁₁ ⁿ	"	"	Ni
29	-C ₆ H ₁₃ ⁿ	"	"	Ni
30	"	"	"	Cu
31	-C ₆ H ₁₃		-C ₃ H ₇ ⁿ	Ni
32	 -C ₄ H ₉ (n)	"	-CH ₃	Ni
33	 -C ₁₂ H ₂₅	"	"	Ni

EJEMPLO DE APLICACION

En un molino de rodillos se amasa homogéneamente de manera en sí conocida, a 180°C, polipropileno sin estabilizar junto con 0,5% de cada uno de los compuestos que figuran en los Ejemplos 1, 2, 3, 4, 5 8 y 26, y la mezcla se transforma en láminas de un 0,3 mm de espesor. Las láminas fueron ensayadas respecto a su estabilidad a la luz ultravioleta en un aparato climático, mediante el ensayo climático de De La Rue a 40°C y a una humedad relativa del 75%; con fuerte ventilación e irradiación con 16 lámparas solares y 16 lámparas negras de 10 la firma Philips. En el mismo aparato climático se ensayó cloruro de polivinilo sin estabilizar, conteniendo un 0,5% del compuesto que figura en el Ejemplo 8; se obtuvo un resultado similar. Resultados análogos se obtuvieron con polietileno, el terpolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), politereftalato de etileno, acetobutirato de celulosa, poliamida 6, poliesterino, policarbonato y 15 poliuretano, que tenían incorporados cada uno de los compuestos que figuran en los Ejemplos 1, 2, 3, 4, 8 y 26.



N O T A .-

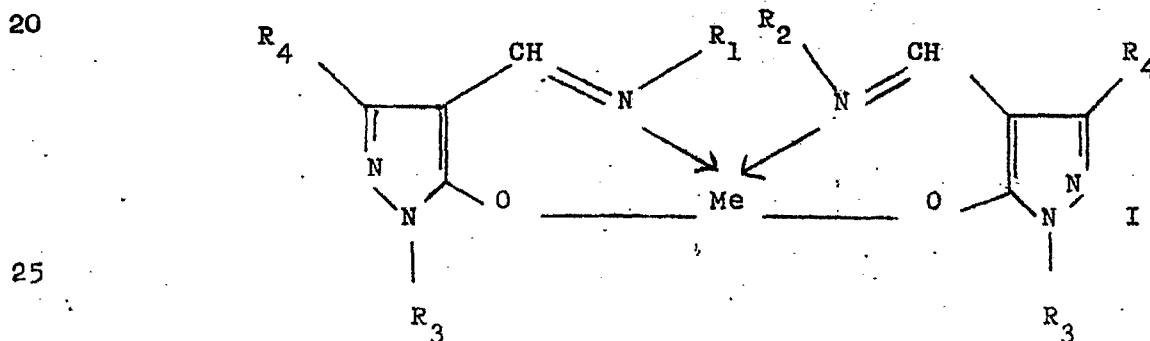
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposicio-

10 nes anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una s'olicitud de patente, presentada en Suiza, bajo el número 3931/74, de fecha 21

15 de marzo de 1.974, 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 In-

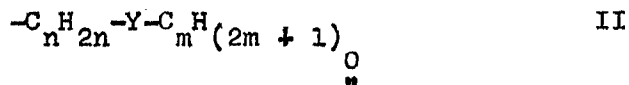
20 vención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPLEJOS METALICOS DE PIRAZOLONA(5); caracterizándose por lo siguiente:

1a.- Procedimiento para la producción de complejos metálicos de pirazolona(5), de fórmula I,

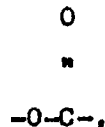


en la que o bien R_1 y R_2 significan, cada una independientemente la una de la otra, uno de los grupos monovalentes alquilo (C_1-C_{22}), monocloroalquilo (C_1-C_{22}),

alquilo (C₁-C₆) sustituido por un heterociclo de 5 ó 6 miembros que contiene 1 ó 2 heteroátomos, fenilalquilo (C₁ o C₂), fenilalquilo (C₁ ó C₂) sustituidos en el núcleo fenílico por uno o dos grupos alquilo (C₁-C₄) y/o por hidroxil; fenilo o fenilo sustituido por uno a tres grupos alquilo (C₁-C₁₂), por uno o dos grupos alcoxi (C₁-C₈), por otro o para hidroxil, por 1 a 3 átomos de halógeno, por fenilo y/o por fenoxil, siendo el número de sustituyentes tres y conteniendo dichos sustituyentes un máximo de 12 átomos de carbono en total; o significan un grupo de fórmula II,



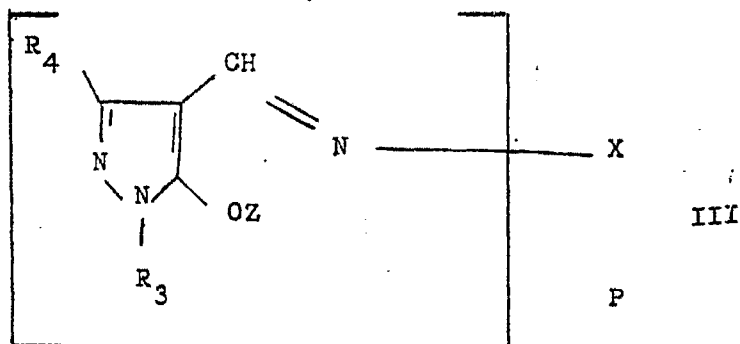
en la que Y significa -O-, -S-, -C-O- o



y cada una de m y n es, independientemente la una de la otra un número entero de 1 a 5, o bien R₁ y R₂ juntas forman un puente 1,2-etileno o 1,3-propileno el que es sin sustituir o está sustituido por uno a tres grupos alquilo (C₁-C₂₂), teniendo los citados sustituyentes un máximo de 22 átomos de carbono en total, R₃ y R₄ significan, cada una independientemente la una de la otra, un sustituyente, y Me significa Ni, Cu, Cd, Mn o Zn, caracterizándose dicho procedimiento porque se efectúa la formación de complejos entre uno o más compuestos de fórmula III,



5



10

en la que X tiene uno de los significados de R_1 y/o de R_2 , Z significa hidrógeno o un ion de metal alcalino, R_3 y R_4 son tales como definidas más arriba, y p significa 1 o 2, con la condición de que si p es 2, la X forme un miembro de puente divalente, con una sal Me capaz de formar complejos.

15

2a.- Procedimiento para la producción de complejos metálicos de pirazolona(5), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado.

20

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 OCT. 1976

SANJOZ, A.G.

GOMEZ ACEBS Y MÓDET

Por el Firmante L. García Fernández