



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 K  
A 61 K

15/22  
7/40

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



**PATENTSCHRIFT** A5

11

**633 038**

②① Gesuchsnummer: 14120/77

②② Anmeldungsdatum: 18.11.1977

③③ Priorität(en): 24.11.1976 US 744856

②④ Patent erteilt: 15.11.1982

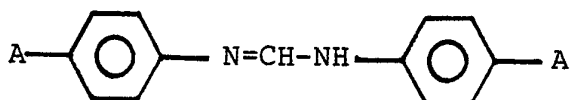
④⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.11.1982

⑦③ Inhaber:  
L. Givaudan & Cie Société Anonyme,  
Vernier-Genève, Patentedienst, Basel

⑦② Erfinder:  
Milton Manowitz, Fair Lawn/NJ (US)  
Joseph A. Virgilio, Wayne/NJ (US)

⑤④ **Lichtschutzmittel.**

⑤⑦ Die Verbindungen der Formel

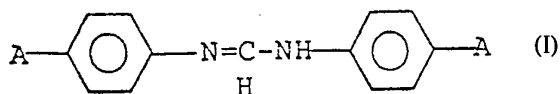


(I)

worin A einen Säure-, Ester-, Amid-, Nitril- oder den  
Phenylrest darstellt,  
absorbieren im ultravioletten Bereich des Lichtes. Sie  
eignen sich als Lichtschutzmittel.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Komposition mit im ultravioletten Bereich des Lichtes absorbierenden Eigenschaften, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel



worin A einen Säure-, Ester-, Amid-, Nitril- oder den Phenylrest darstellt, als aktiver Komponente.

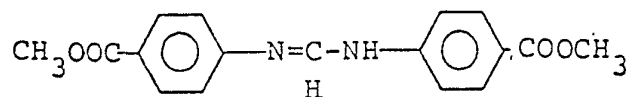
2. Komposition gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wirksame Menge zwischen 0,01 und 4 Gewichtsprozent der Verbindung I beträgt.

3. Komposition gemäss Anspruch 2, gekennzeichnet durch eine Menge von 0,05–2 Gewichtsprozent der Verbindung I.

4. Komposition nach einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass A einen Esterrest darstellt.

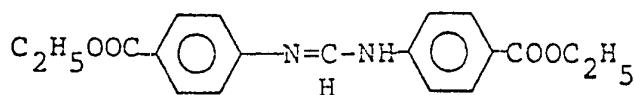
5. Komposition nach einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass A den Rest  $-\text{COOR}$  und R einen  $\text{C}_1$ – $\text{C}_8$ -Alkylrest darstellt.

6. Komposition nach Anspruch 5, worin I die Verbindung



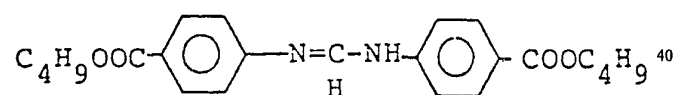
darstellt.

7. Komposition nach Anspruch 5, worin I die Verbindung



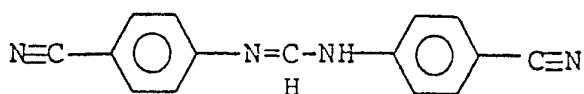
darstellt.

8. Komposition nach Anspruch 5, worin I die Verbindung



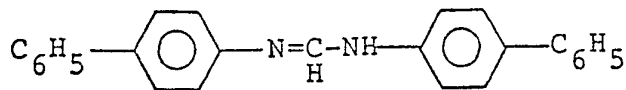
darstellt.

9. Komposition nach einem der Ansprüche 1–3, worin I die Verbindung



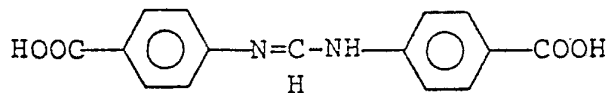
darstellt.

10. Komposition nach einem der Ansprüche 1–3, worin I die Verbindung



darstellt.

11. Komposition nach einem der Ansprüche 1–3, worin I die Verbindung

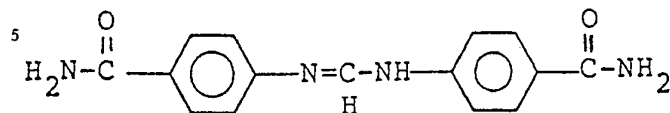


darstellt.

12. Komposition nach einem der Ansprüche 1–3, worin A einen Amidrest darstellt.

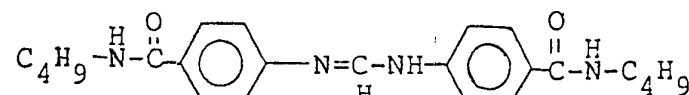
13. Komposition nach Anspruch 12, worin A den Rest  $-\text{CONR}'\text{R}''$  und R und R' H oder  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkyl darstellen.

14. Komposition nach Anspruch 12, worin die Verbindung I



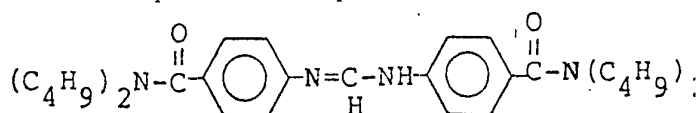
darstellt.

15. Komposition nach Anspruch 12, worin die Verbindung I



darstellt.

16. Komposition nach Anspruch 12, worin die Verbindung I

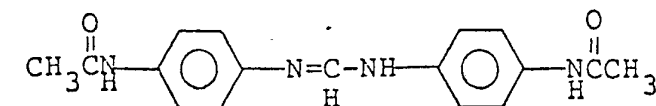


darstellt.

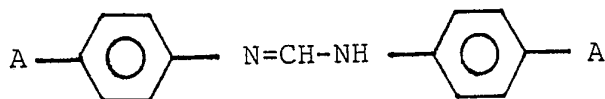
17. Komposition nach einem der Ansprüche 1–3, dadurch

gekennzeichnet, dass A  $-\text{NR}'\text{R}''$  und R und R' H oder  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkyl darstellen.

18. Komposition nach Anspruch 17, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel



19. Verwendung der Verbindungen der Formel



worin A einen Säure-, Ester-, Amid-, Nitril- oder den Phenylrest darstellt, als Lichtschutzmittel für den ultravioletten Teil des Lichtes.

Die Erfindung bezieht sich auf den Schutz von Materialien vor der zerstörerischen Wirkung des ultravioletten Lichtes.

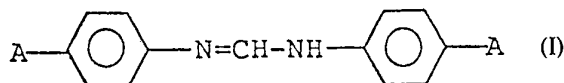
Es ist bekannt, dass organische Materialien, welche im ultravioletten Bereich des Lichtes absorbieren, zu andern organischen Materialien mit dem Ziel zugegeben werden können, letztere vor den zerstörerischen Eigenschaften des ultravioletten Lichtes zu schützen. So sind beispielsweise verschiedene Polymere, Plastiks, Harze, Kosmetika, Farbstoffe, Pigmente, Lacke, Anstrichmittel, Textilien usw. der Photodegradation infolge Bestrahlung durch Sonnenlicht bzw. der ultravioletten Bestrahlung unterworfen. Diese Stoffe können durch Behandlung mit Chemikalien, welche die nachteiligen Strahlen absorbieren, behandelt werden, wobei diese Strahlen in relativ harmlose Energie umgewandelt werden.

Damit ein Lichtschutzmittel als wirksam bezeichnet werden kann, muss es einen grossen Teil des Lichtes des ultravioletten Bereiches der Sonneneinstrahlung, die die Erde erreicht, absorbieren. Es handelt sich hier um Strahlen im Bereiche von 290–400 Nanometer. Zusätzlich dazu sollte es gegenüber dieser

Strahlung stabil sein, mit dem Medium, in das es inkorporiert wird, verträglich sein, farblos oder wenigstens kaum gefärbt sein, nicht-toxisch, thermostabil und schwerflüchtig.

Dem Stande der Technik kann nicht entnommen werden, dass N,N'-bis-aromatische Formamidine dermassen überragende lichtabsorbierende Eigenschaften aufweisen und zugleich ausserordentlich photo- und thermostabil sind.

Die Erfindung betrifft nun lichtabsorbierende Kompositionen mit einem Gehalt an solchen substituierten N,N'-bis-aromatischen Formamidinen. Diese Kompositionen sind durch einen Gehalt an einem N,N'-bis-aromatischen Formamiden der allgemeinen Formel



worin A einen Säure-, Ester-, Amid-, Nitril- oder den Phenylrest darstellt, als aktiver Komponente gekennzeichnet.

A bedeutet, spezifischer ausgedrückt, -COOR, -C≡N, -CONRR', -NRCOR' oder Phenyl.

Die Erfindung betrifft aber auch die Verwendung der Verbindungen I als Lichtschutzmittel für den ultravioletten Bereich.

Die Natur von R und R' ist nicht entscheidend, in den meisten Fällen wird aber H oder nieder-Alkyl gewählt werden. Die besonderen Verwendungsmöglichkeiten der Agenzien der vorliegenden Erfindung sind, wie vorne schon gesagt, insbesondere durch die Photo- und die thermische Stabilität gegeben.

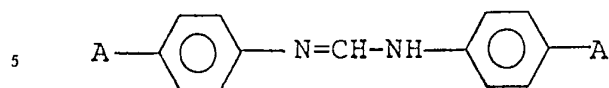
Des weiteren muss auf das breite Spektrum im U.V.-Bereich (280-370 Nanometer) hingewiesen werden, in welchem die Verbindungen I aktiv sind, wobei das Maximum der Absorption meist zwischen 310 und 340 Nanometer liegt.

Wie gesagt, sind die in Frage stehenden Formamidine farblos, aufgrund welcher Eigenschaften sie insbesondere in Materialien wie Plastiks, wo Farbe eine Rolle spielen könnte, von Vorteil sind. Noch überraschender und bedeutungsvoller ist die ausgezeichnete Resistenz dieser Formamidine der Formel I gegenüber Photodegradation und thermischer Zersetzung. So sind diese Formamidine beispielsweise ungefähr 7-25mal resistenter gegenüber Photodegradation, als die für denselben Zweck sich bereits im Handel befindlichen 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone. Die thermische Stabilität wird auch durch die Tatsache illustriert, dass die meisten der Formamidine bei Temperaturen von über 200° ohne Zersetzung schmelzen.

Herstellungsmethoden für substituierte N,N'-bis-aromatische Formamidine sind aus der Literatur bekannt. Die substituierten N,N'-bis-aromatischen Formamidine I werden vorzugsweise durch Reaktion einer im wesentlichen zweimolaren Menge des entsprechenden substituierten Anilins mit der molaren Menge des entsprechenden Orthoformats hergestellt. Die Kondensation kann durch Hitze allein, üblicherweise unter gleichzeitiger Entfernung des gebildeten Alkohols, oder via säurekatalysierter Kondensation, die dann bei tieferer Temperatur abläuft, bewerkstelligt werden. Alternativ kann 1 Mol des entsprechenden Anilins mit Ameisensäure umgesetzt werden, worauf das Formylderivat ArNCHO resultiert; dieses Derivat kann hierauf mit einem zweiten Mol des entsprechenden Anilins in Anwesenheit von PCl<sub>5</sub>, SOCl<sub>2</sub> usw. kondensiert werden.

Die N,N'-bis-aromatischen Formamidine I stellen weisse kristalline Festkörper dar; sie können durch Kristallisation aus dem entsprechenden Lösungsmittel, wie beispielsweise Tuol, Hexan, Benzol, Cyclohexan usw. oder auch aus Gemischen solcher Stoffe kristallisiert werden. Falls bereits bei der Herstellung des Formamidins ein Lösungsmittel benützt wird, kann das Reaktionsprodukt oft schon aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert werden. Die Art und Weise der Herstellung ist nicht kritisch und wird weiter unten durch Beispiele illustriert.

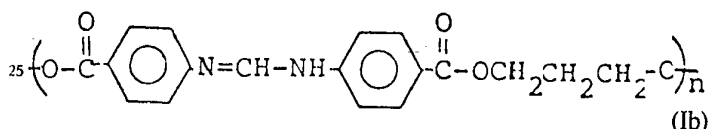
Die bevorzugten Verbindungen I sind solche der allgemeinen Formel



worin A eine Säure, einen Ester, ein Amid, in welchem der aromatische Rest mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, ein

Amid, worin der aromatische Ring an den Stickstoff gebunden ist, ein Nitril oder den Phenylrest bedeuten soll.

Wenn es sich bei A um eine Estergruppierung (COOR) oder ein Amid (-CONRR' oder -NRCOR') handelt, ist die Natur von R und R' nicht kritisch - sie wird im allgemeinen durch die Kosten und Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien diktiert sein. In den meisten Fällen wird man als R und R' Wasserstoff oder eine einfache aliphatische Gruppe wählen. R und R' können im übrigen gleich oder verschieden sein. Sie können ferner Teil eines zyklischen Systems darstellen. Man kann des weiteren U.V.-adsorbierende Polymere herstellen, in denen R oder R' eine verbindende Gruppe, beispielsweise einen Polyester der Formel



darstellen. Solche Gruppierungen könnten in polymere Ketten eingebaut werden oder auch als Crosslinking-Gruppen bei Polymerisationen dienen.

Aufgrund praktischer Überlegungen wird es sich bei R und R' normalerweise um Reste, wie sie in der weiter unten stehenden Tabelle I illustriert sind, handeln, d.h. R wird eine Estergruppierung mit 1-8 Kohlenstoffatomen und R und/oder R' der Amidgruppierung wird üblicherweise Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Rest darstellen.

Die ausgeprägte Absorption des ultravioletten Lichtes, durch die sich die Formamidine I auszeichnen, kann illustriert werden, indem man die Verbindungen in Isopropanol auflöst und das Spektrum der Lösung mittels eines registrierenden Ultraviolett-Spektrophotometers aufnimmt. In der Tabelle I sind die Wellenlängen der maximalen Adsorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) und die Intensität dieser Adsorption als molarer Extinktionskoeffizient ( $\epsilon$ ) zusammengefasst.

Tabelle I

| Nr. | A                  | Name                                         | $\lambda_{\text{max}}$ | $\epsilon$ |
|-----|--------------------|----------------------------------------------|------------------------|------------|
| 1   | -COOH              | N,N'-bis(p-Carboxyphenyl)-formamidin         | 323                    | 31,700     |
| 2   | -COOMe             | N,N'-bis(p-Methoxycarbonylphenyl)formamidin  | 326                    | 42,100     |
| 3   | -COOÄt             | N,N'-bis(p-Äthoxycarbonylphenyl)formamidin   | 330                    | 38,900     |
| 4   | -COO-n-Bu          | N,N'-bis(p-n-Butoxycarbonylphenyl)formamidin | 327                    | 39,500     |
| 5   | -COO-n-octyl       | N,N'-bis(p-n-Octoxycarbonylphenyl)formamidin | 328                    | 40,200     |
| 6   | -C≡N               | N,N'-bis(p-Cyanophenyl)-formamidin           | 322                    | 35,400     |
| 7   | Phenyl             | N,N'-bis(p-Phenylphenyl)-formamidin          | 323                    | 38,200     |
| 8   | -NHCOMe            | N,N'-bis(p-Acetamidophenyl)formamidin        | 315                    | 20,800     |
| 9   | -CONH <sub>2</sub> | N,N'-bis(p-Carbamylphenyl)formamidin         | 320                    | 36,000     |

| Nr. | A                          | Name                                             | $\lambda_{\max}$ | $\epsilon$ |
|-----|----------------------------|--------------------------------------------------|------------------|------------|
| 10  | -COHN-t-butyl              | N,N'-bis(p-b-t-Butylcarbamyl-phenyl)formamidin   | 316              | 32,000     |
| 11  | -COONa                     | N,N'-bis(p-Carboxyphenyl)-formamidin-Natriumsalz | 324              | 32,000     |
| 12  | -CON(n-butyl) <sub>2</sub> | N,N'-bis(p-N-Di-n-Butylcarbamylphenyl)formamidin | 311              | 23,000     |

Bei den Verbindungen der Tabelle I handelt es sich im wesentlichen um weisse kristalline Festkörper, die demgemäss den zu stabilisierenden Materialien keine Farbe verleihen. Von grosser Bedeutung ist die grosse Absorptionsfähigkeit und der breite Bereich des Spektrums, in welchem diese Absorption auftritt.

Aus der Tabelle I kann des weiteren geschlossen werden, dass die Natur von R und R' wenig mit den U.V.-absorbierenden Eigenschaften zu tun haben. Die Methyl-, Äthyl-, Butyl- und Octylester zeigen demgemäss kaum Unterschiede in ihren U.V.-absorbierenden Eigenschaften. Dasselbe gilt auch für die Amide. Der Tabelle I kann weiter entnommen werden, dass die U.V.-absorbierenden Eigenschaften wenig variieren, wenn es sich um Amide handelt, und der Amidstickstoff unsubstituiert, monosubstituiert oder disubstituiert ist.

Die N,N'-bis-aromatischen Formamide können benutzt werden, um sensitive Materialien vor den zerstörerischen Effekten des ultravioletten Lichtes zu schützen. Man kann diese Verbindungen in alle diese sensitiven Materialien einarbeiten, man kann sie aber auch zu solchen Materialien zugeben, die als Coatings für solche U.V.-sensitiven Materialien benutzt werden. So können beispielsweise die Formamide I mit dem sensitiven Material gemischt werden, bevor sich die zerstörerische Eigenschaft überhaupt bemerkbar macht. Die Formamide I können aber auch mit Farbstoffen oder Kosmetika vermischt werden, und wie oben gesagt, sind sie besonders geeignet, um Plastics vor dem Verderben zu schützen. Die U.V.-sensitiven Materialien können in der Folge von den gefährlichen Strahlen geschützt werden, indem das zu schützende Material mit einer entsprechenden Schutzschicht - enthaltend I - versehen wird. Die Kompositionen der vorliegenden Erfindungen können aber auch in Lotions eingearbeitet werden, die die Haut vor U.V.-Bestrahlung schützen. Sie können ferner in Plastikcontainern oder Coatings für solche Container eingearbeitet werden.

Was die benötigte Menge des Formamids I betrifft, so richtet sich diese nach der im Vordergrund des Interesses stehenden Anwendung. Sie ist für den Fachmann leicht feststellbar. Generell kann gesagt werden, dass der bevorzugte Bereich, zwischen 0,01 Gewichtsprozenten und 4 Gewichtsprozenten liegend, in den meisten Fällen genügen wird. Ein besonders bevorzugter Bereich ist derjenige zwischen 0,05 Gewichtsprozenten und 2 Gewichtsprozenten. Für spezielle Anwendungszwecke können aber auch Konzentrationen von bis zu 8% zum Einsatz gelangen. Hierbei werden insbesondere Kosmetika anvisiert.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung illustrieren. Bei den Beispielen handelt es sich um Synthese-, Stabilitäts- und Verwendungsbeispiele. Sie sollen in keiner Weise limitierend verstanden werden.

#### Beispiel 1

Synthese des N,N'-bis-(p-Cyanophenyl)-formamids.

A. 0,085 Mol (10,0 g) p-Aminobenzonitril und 0,042 Mol (6,2 g) Triäthylorthoformiat werden auf 150° erhitzt, bis kein Äthanol mehr in eine Dean-Stark-Falle destilliert. Das Reaktionsgemisch wird gekühlt und mit 100 ml Äther geschlämmt. Eine Filtration ergibt 6 g (57%) des gewünschten N,N'-bis-(p-

Cyanophenyl)-formamids vom Schmelzpunkt 220-221,5°.

B. 0,2 Mol (23,6 g) p-Aminobenzonitril und 0,1 Mol (14,8 g, 16,6 mm) Triäthylorthoformiat werden in 200 ml trockenem Benzol gelöst. Man gibt eine Spur p-Toluolsulfonsäure (etwa 0,01 g) zu. Man lässt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen (16 Stunden), nach welcher Zeit das gewünschte N,N'-bis-(p-Cyanophenyl)-formamidin auskristallisiert ist. Durch Filtration erhält man 22,7 g (92%) eines Festkörpers mit einem Schmelzpunkt von 214-217 °C. Der Schmelzpunkt nach Rekristallisation beträgt 220-221,5°.

Alle die in der Tabelle I aufgeführten Verbindungen I wurden nach Methode A oder B hergestellt. Auf dieselbe Art kann jedes geeignete p-substituierte Anilin mit dem entsprechenden Äthylformiat oder einem anderen Orthoformiat umgesetzt werden, um zu den gewünschten N,N'-bis-p-substituierten Phenylformamiden zu gelangen.

#### Beispiel 2

Die Photostabilität der vorliegenden Verbindungen wurde anhand eines akzelerierten Strahlungsversuchs nachgewiesen, bei welchem Lösungen der Formamide in Isopropanol in Pyrex-Glasflaschen der Strahlung einer Hanovoid-Lampe [679A, 450 W] ausgesetzt wurden. Die Konzentration im Isopropanol betrug etwa 10 mg/l. Periodisch wurden diesen Flaschen Aliquots entnommen und photospektrometrisch untersucht, mit dem Ziel, die Geschwindigkeit der Photodegradation zu bestimmen.

In der Tabelle II sind die erhaltenen Resultate aufgezeigt, und es geht auch aus dieser Tabelle II hervor, dass das bekannte Handelsprodukt 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon 6-25mal schneller als die N,N'-bis-aromatischen Formamide photodegradiert wird.

Tabelle II

| Verbindung <sup>a</sup>           | A                              | % Degradation |     |      |      |      |
|-----------------------------------|--------------------------------|---------------|-----|------|------|------|
|                                   |                                | 0 h           | 8 h | 16 h | 24 h | 32 h |
| 2                                 | -COOMe                         | 0             | 2   | 4    | 6    | 10   |
| 3                                 | -COOÄt                         | 0             | 0   | 4    | 4    | 8    |
| 4                                 | -COO-nBu                       | 0             | 3   | 6    | 7    | 9    |
| 6                                 | -C≡N                           | 0             | 3   | 3    | 4    | 4    |
| 7                                 | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 0             | 6   | 6    | 13   | 15   |
| 8                                 | -NHCOMe                        | 0             | 2   | 2    | 2    | 5    |
| 45 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon |                                | 0             | 2   | 55   | 80   | 100  |

<sup>a</sup> a = entspricht der Zahl der Tabelle I

#### Beispiel 3

UV-Aussetzen eines Plastikfilms mit einem Gehalt an U.V.-Absorber.

Plastikfilme mit einem Gehalt an Verbindungen der Formel I wurden ausgehend von Vinylchlorid (87%)-acetat (13%)-Harzgemisch (VYHH) aus Bakelit (Union Carbide) wie folgt dargestellt: 100 g Harz wurden in einen Behälter gegeben und mit Aceton auf 400 ml aufgefüllt. Nach Auflösen des Harzes wurden 10 ml Aliquots dieser Harzlösung entnommen und 0,01 g des N,N'-bis-aromatischen Formamids der Tabelle I, gelöst in kleinen Portionen Aceton, zugegeben. Das Gemisch wurde gerührt, bis es sich als uniform erwies und hierauf in eine Petrischale gegeben. Man liess das Aceton bei Zimmertemperatur verdampfen. Über Nacht liess man den Film bei 55° backen und entfernte ihn von der Petrischale. Die so gegossene Masse enthielt 0,4% U.V.-Absorber, wobei dieser Prozentgehalt auf den behandelten Film bezogen ist.

Währenddem die unbehandelten Plastikfilme das U.V.-Licht durchliessen, zeigte sich, dass die behandelten Filme die U.V.-Strahlung im Wellenlängenbereich von 280–340 mμ vollkommen absorbierten.

Für die Behandlung der Plastikfilme kann jedes der N,N'-bis-aromatischen Formamidine der Tabelle I benützt werden.

#### Beispiel 4

Das Beispiel illustriert die Wirksamkeit der Verbindungen I für den Schutz von Farbstoffen vor U.V.-Degradation.

Zu einer Isopropanol-Lösung von F.D. und C. red 3-Farbstoff (H. Kohnstamm & Co.) wurden 0,1% N,N'-bis(p-Äthoxycarbonyl)-formamidin gegeben. Die erhaltene Lösung wurde der U.V.-Strahlung einer G.E.-Fluoreszenz-Lampe F 40 BL aus-

gesetzt und hierauf mit einer Kontrollprobe verglichen. Bei der Kontrollprobe handelte es sich um eine Lösung des Farbstoffes in Isopropanol ohne Gehalt an Formamidin, die aber auf die gleiche Weise bestrahlt worden war. Es konnte festgestellt werden, dass nach 14 Tagen die rote Farbe der Kontrollprobe vollständig ausgebleichen war, währenddem die behandelte Probe immer noch rot war. Es konnte spektrophotometrisch nachgewiesen werden, dass weniger als 50% des Farbstoffes degradiert worden waren. Weiter wurde festgestellt, dass sogar nach 10 19 Tagen das mit dem Formamidin behandelte Muster immer noch rot war; spektrophotometrisch wurde festgestellt, dass 75% des Farbstoffes degradiert waren.

Auf dieselbe Art kann jedes der Formamidine der Tabelle I verwendet werden.