



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI 0713466-5 A2**

(22) Data de Depósito: 18/06/2007
(43) Data da Publicação: 24/01/2012
(RPI 2142)



(51) *Int.Cl.:*
C07D 487/04
C07D 498/04
C07D 513/04
C07D 471/04
C09D 7/12

(54) **Título:** ABSORVEDORES DE UV BENZOTRIAZOL DESLOCADOS POR CUMPRIMENTO DE ONDA LONGO E SEU USO

(30) **Prioridade Unionista:** 27/06/2006 EP 06116114.7

(73) **Titular(es):** Ciba Holding Inc.

(72) **Inventor(es):** Adalbert Braing, Gérard Daniel Georges Vilain, Ilona Marion Kienzle, Katharina Fritzsche, Markus Grob

(74) **Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007056004 de 18/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/000646de 03/01/2008

(57) **Resumo:** ABSORVEDORES DE UV DE BENZOTRIAZOL DESLOCADOS POR COMPRIMENTO DE ONDA LONGO E SEU USO. A presente invenção refere-se a novos absorvedores de UV de benzotriazol tendo um espectro de absorção deslocado por comprimento de onda com absorvência significativa até 410-420 nm. Outros aspectos da invenção são um processo para sua preparação, uma composição estabilizada de UV contendo absorvedores de UV e o uso dos novos compostos como estabilizantes de luz UV para materiais orgânicos.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**ABSORVEDORES DE UV DE BENZOTRIAZOL DESLOCADOS POR COMPRIMENTO DE ONDA LONGO E SEU USO**".

5 A presente invenção refere-se a novos absorvedores de UV de benzotriazol tendo um espectro de absorção deslocado por comprimento de onda longo com absorvência significativa até 410-430 nm. Outros aspectos da invenção são um processo para sua preparação, uma composição estabilizada por UV contendo os novos absorvedores de UV e o uso dos novos compostos como estabilizadores de luz UV para materiais orgânicos.

10 Substratos poliméricos contendo porções aromáticas, tais como por exemplo resinas de revestimento ou adesivos com base em epóxidos aromáticos, poliésteres aromáticos ou (poli)- isocianatos aromáticos são altamente sensíveis a radiação UV/VIS até comprimentos de onda de aproximadamente 410 a 420 nm.

15 A proteção de tais camadas de revestimento ou adesivo com uma camada de absorção de UV no auge é extremamente difícil, visto que quantidades muito pequenas de radiação - ainda na faixa em torno de 410 nm - penetrando o revestimento topo de absorção de UV são suficientes para causar a deslaminação e descascamento do revestimento protetor.

20 Aplicações típicas, em que absorvedores de UV deslocados por comprimento de onda longo são extremamente úteis, tipicamente dois revestimentos automotivos metálicos de revestimento.

Os revestimentos automotivos de hoje aplicaram um revestimento eletro catódico anticorrosivo diretamente na placa de aço. Devido à sensibilidade à luz deslocada significativamente vermelho das resinas catódicas (até aproximadamente 400 - 420nm) não é possível proteger o revestimento eletro catódico com absorvedores de UV da técnica anterior convencional nos revestimentos de topo adequadamente.

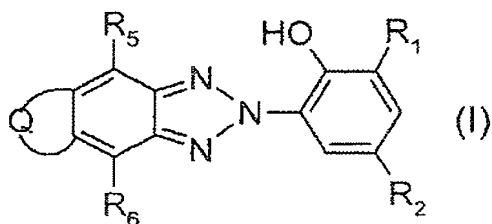
30 Para proteger melhor tais camadas sensíveis, tentativas foram feitas para deslocar a absorção de UV de benzotriazóis para comprimentos de onda mais longos. Por exemplo, US 5 436 349 descreve absorvedores de UV de benzotriazol, que são substituídos na 5 posição do anel de benzo por

grupos alquilsulfonila. Entretanto, o deslocamento de absorção não é grande o bastante para proteger tais materiais altamente sensíveis.

Por exemplo, US 6.166.218 descreve absorvedores de UV de benzotriazol, que são substituídos na posição 5 do anel de benzo com um grupo CF_3 , levando da mesma forma a uma absorvência deslocada por comprimento de onda ligeiramente longo e para uma estabilidade fotoquímica aumentada. Este deslocamento de absorção, entretanto não é sem dúvida grande o bastante para proteger materiais com uma sensibilidade fotoquímica até 410 nm.

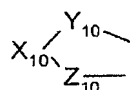
Surpreendentemente foi constatado agora, que quando o anel de benzo de absorvedores de UV de benzotriazol é parte de um sistema heterocíclico de um deslocamento grande da absorção máxima de aproximadamente 20 - 40 nm é observada, estendendo até 430 nm com um declive íngreme para a região visível. Os compostos mostram coeficientes de extinção muito altos e permanecem inesperadamente fotoquimicamente estáveis e não mostra virtualmente nenhuma migração em aplicações de revestimento típicas.

Um aspecto da presente invenção é um composto da fórmula (I)



em que

Q é um radical heterocíclico formando um anel de 5 ou 6 membros juntamente com o anel de fenila anelado, cujo radical é selecionado a partir do grupo consistindo em

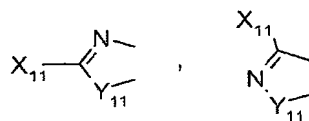


em que

X₁₀ é $\text{O}=\text{C}$, $\text{S}=\text{C}$, R_{101}N , $\text{S}(\text{O})_n$ onde n é 0, 1 ou 2;

Y₁₀ é NR_{101} , O , $\text{S}(\text{O})_n$ onde n é 0, 1 ou 2;

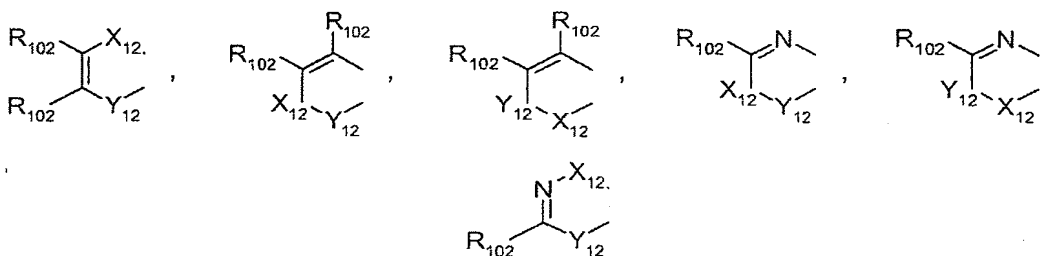
Z_{10} é O=C, S=C, $R_{101}N$, O, S(O) n onde n é 0, 1 ou 2;



em que

X_{11} é R_{101} , $N(R_{101})_2$, OR_{101} , S(O) nR_{101} onde n é 0, 1 ou 2;

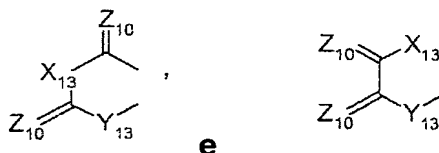
Y_{11} é C=O, NR_{101} , O, ou S(O) n onde n é 0, 1 ou 2;



5 em que

X_{12} é C=O ou C=S;

Y_{12} é NR_{101} , O ou S;



em que

X_{13} e Y_{13} são independentemente NR_{101} , O ou S;

10 o Z_{10} são independentemente um do outro O ou S;

R_{101} é hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{18} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_6 alquinila, C_5 - C_{12} cicloalquila, fenila, naftila ou C_7 - C_{15} fenilalquila; ou a referida C_1 - C_{24} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{24} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_5 - C_{12} cicloalquila, C_2 - C_6 alquinila podem ser substituídas por um ou mais -halogênio, -OH, - OR_{22} , - NH_2 , - NHR_{22} , - $N(R_{22})_2$, - $NHCO R_{23}$, - $NR_{22}CO R_{23}$, - $OCOR_{24}$, - COR_{25} , - SO_2R_{26} , - $SO_3^-M^+$, - $PO(R_{27})_n(R_{28})_{2-n}$, - $Si(R_{29})_n(R_{30})_{3-n}$, - $Si(R_{22})_3$, - $N^+(R_{22})_3 A^-$, - $S^+(R_{22})$, A^- ou combinações destes; a referida C_1 - C_{24} alquila não substituída ou substituída de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{24} alquenila não substituída ou substituída de cadeia linear ou ramificada, C_5 -

15

20

C_{12} cicloalquila ou C_2 - C_6 alquinila podem da mesma forma ser interrompidas por um ou mais grupos -O-, -S-, -NH- ou -NR₂₂- ou combinações destes;

a referida fenila, naftila ou C_7 - C_{15} fenilalquila podem da mesma forma ser substituídas por um mais -halogênio, -CN, -CF₃, -NO₂, -NHR₂₂, -N(R₂₂)₂,

5 -SO₂R₂₆, -PO(R₂₇)_n(R₂₈)_{2-n}, -OH, -OR₂₂, -COR₂₅, -R₂₅; em que

n é 0, 1 ou 2;

R₂₂ é C_1 - C_{18} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{18} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_5 - C_{10} cicloalquila, fenila ou naftila,

10 C_7 - C_{15} fenilalquila, ou dois R₂₂ quando ligado a um átomo de N ou Si podem formar juntamente com o átomo ao qual eles são ligados um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R₂₃ é hidrogênio, OR₂₂, NHR₂₂, N(R₂₂)₂ ou tem o mesmo significado como R₂₂,

15 **R₂₄** é OR₂₂, NHR₂₂, N(R₂₂)₂ ou tem o mesmo significado como R₂₂,

R₂₅ é hidrogênio, OH, OR₂₂, NHR₂₂ ou N(R₂₂)₂, ou tem o mesmo significado como R₂₂,

R₂₆ é OH, OR₂₂, NHR₂₂ ou N(R₂₂)₂,

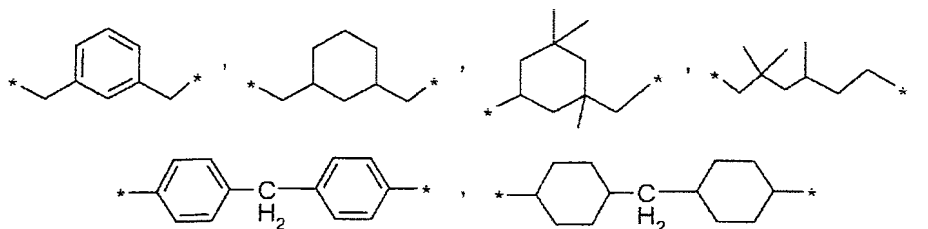
R₂₇ é NH₂, NHR₂₂ ou N(R₂₂)₂,

20 **R₂₈** é OH ou OR₂₂,

R₂₉ é Cl ou OR₂₂,

R₃₀ é C_1 - C_{18} alquila de cadeia linear ou ramificada; ou

R₁₀₁ pode ser um grupo ponte de C_1 - C_{18} alquileno linear ou ramificado, C_5 - C_{10} cicloalquileno, para-fenileno ou um grupo



25 em que * denota uma ligação

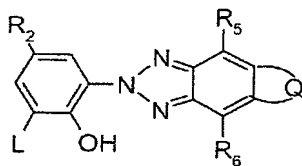
onde a ponte conecta dois compostos da fórmula I, os referidos C_1 - C_{12} alquileno, C_5 - C_{10} cicloalquileno podem da mesma forma ser interrompido

por um ou mais grupos -O-, -S-, -NH- ou -NR₂₂- ou combinações destes;
ou quando Y for uma ligação direta, Z pode adicionalmente da mesma forma
ser uma ligação direta;

R₁₀₂ é hidrogênio, -CN, -COR₂₄ C₁-C₂₄alquila de cadeia linear ou
5 ramificada, C₂-C₁₈alquenila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₆alquinila,
C₅-C₁₂cicloalquila, fenila, naftila ou C₇-C₁₅fenilalquila; ou
se dois substituintes R₁₀₁/R₁₀₁, R₁₀₁/R₁₀₂ ou R₁₀₂/R₁₀₂ estão na posição vici-
nal, eles podem formar junto com os átomos aos quais eles são ligados um
anel de 5 a 8 membros alifático;

10 **R₁** é hidrogênio, alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24
átomos de carbono, alquenila de cadeia linear ou ramificada de 2 a 18 áto-
mos de carbono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a
15 átomos de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila
substituída no anel de fenila por 1 a 4 alquila de 1 a 4 átomos de carbono; ou

15 **R₁** é um grupo



em que

L é alquilenos de 1 a 12 átomos de carbono, alquilideno de 2 a 12
átomos de carbono, benzilideno, p-xilileno ou cicloalquileno de 5 a 7 átomos
de carbono;

20 **R₂** é alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24 átomos de
carbono, alquenila de cadeia linear ou ramificada de 2 a 18 átomos de car-
bono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a 15 átomos
de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila substituída no
anel de fenila por 1 a 3 alquila de 1 a 4 átomos de carbono; ou a referida
25 alquila substituída por um ou mais grupos -OH, -OCO-R₁₁, -OR₁₄, -NCO ou
-NH₂ ou misturas destes, ou a referida alquila ou a referida alquenila inter-
rompida por um ou mais grupos -O-, -NH- ou -NR₁₄- ou misturas destes e
que podem ser não substituídas ou substituídas por um ou mais grupos -OH,
-OR₁₄ ou -NH₂ ou misturas destes; onde

R_{11} é hidrogênio, C_1 - C_{18} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_5 - C_{12} cicloalquila, C_3 - C_8 alquenila de cadeia linear ou ramificada, fenila, naftila ou C_7 - C_{15} fenilalquila; e

5 R_{14} é hidrogênio, alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24 átomos de carbono; ou

R_2 é $-OR_{14}$, um grupo $-C(O)-O-R_{14}$, $-C(O)-NHR_{14}$ ou $-C(O)-NR_{14}R'_{14}$ em que R'_{14} tem o mesmo significado como R_{14} ; ou

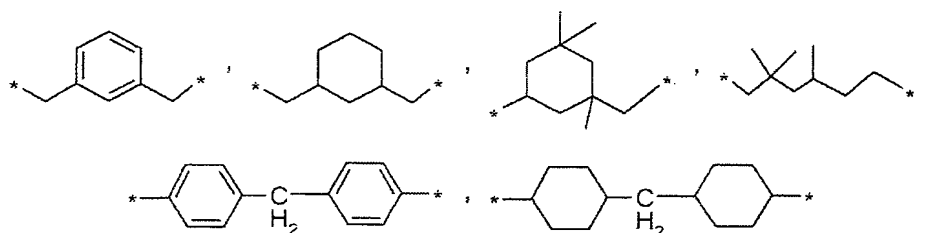
R_2 é $-SR_{13}$, $-NHR_{13}$ ou $-N(R_{13})_2$; ou

R_2 é $-(CH_2)_m-CO-X_1(Z)_p-Y-R_{15}$ em que

10 X_1 é $-O-$ ou $-N(R_{16})-$,

Y é $-O-$ ou $-N(R_{17})-$ ou uma ligação direta,

15 Z é C_2 - C_{12} -alquileno, C_4 - C_{12} alquileno interrompido por um a três átomos de nitrogênio, átomos de oxigênio ou uma mistura destes, ou é C_3 - C_{12} alquileno, butenileno, butinileno, cicloexileno ou fenileno cada dos quais podem ser adicionalmente substituídos por um grupo hidroxila; ou um grupo

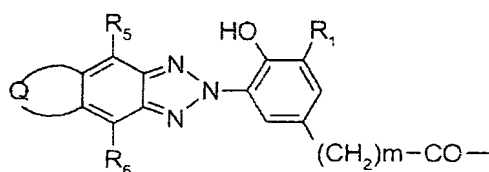


em que * denota uma ligação ou quando Y for uma ligação direta, Z pode adicionalmente da mesma forma ser uma ligação direta;

m é zero, 1 ou 2,

20 p é 1, ou p é da mesma forma zero quando X e Y forem $-N(R_{16})-$ e $-N(R_{17})-$, respectivamente,

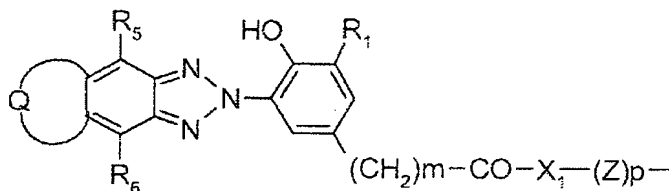
R_{15} é hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila, um grupo



ou um grupo $-CO-C(R_{18})=C(H)R_{19}$ ou, quando Y for $-N(R_{17})-$, forma juntamente com R_{17} um grupo $-CO-CH=CH-CO-$ em que

R_{18} é hidrogênio ou metila, e R_{19} é hidrogênio, metila ou $-\text{CO}-X_1-$
 R_{20} , em que

R_{20} é hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila ou um grupo das fórmulas

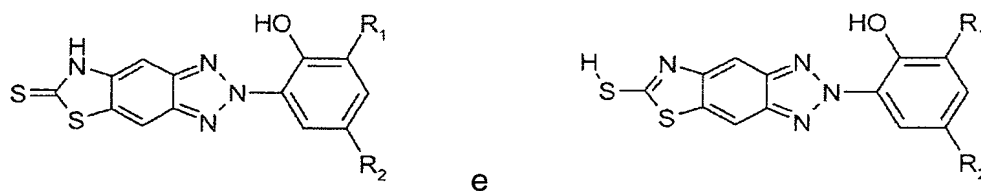


R_5 e R_6 são independentemente hidrogênio ou C_1 - C_{18} alquileno;

5 R_{13} é alquila de 1 a 20 átomos de carbono, hidroxialquila de 2 a 20 átomos de carbono, alquenila de 3 a 18 átomos de carbono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, fenila ou naftila, que ambas podem ser substituídas por uma ou duas alquila de 1 a 4 átomos de carbono;

10 R_{16} e R_{17} independentemente um do outro são hidrogênio, C_1 - C_{12} -alquila, C_3 - C_{12} -alquila interrompida por 1 a 3 átomos de oxigênio, ou é cicloexila ou C_7 - C_{15} fenilalquila, e R_{16} juntamente com R_{17} no caso onde Z é etileno, também forma etileno.

15 Em alguns casos formas tautoméricas podem existir. Pretende-se na invenção presente revestir ambas as formas tautoméricas, embora apenas uma é esboçada explicitamente. Um exemplo é:



Quando qualquer dos substituintes for alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24 átomos de carbono, tais grupos são, por exemplo, metila, etila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, terc-amila, 2-etilexila, terc-octila, laurila, terc-dodecila, tridecila, n-hexadecila, n-octadecila ou eicosila.

Quando qualquer dentre os referidos substituintes for alquenila de cadeia linear ou ramificada de 2 a 18 átomos de carbono, tais grupos são, por exemplo, alila, pentenila, hexenila, doceneíla ou oleíla. Preferência é da-

da a alquênica tendo de 3 a 16, especialmente de 3 a 12, por exemplo de 2 a 6, átomos de carbono.

Quando qualquer dentre os referidos substituintes for cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, tais grupos são, por exemplo, ciclopentila, cicloexila, cicloheptila, ciclooctila e ciclododecila. C₅-C₈cicloalquila substituída por C₁-C₄alquila é, por exemplo, metilciclopentila, dimetilciclopentila, metilcicloexila, dimetilcicloexila, trimetilcicloexila ou terc-butilcicloexila.

Quando qualquer dentre os referidos radicais for fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, tais grupos são, por exemplo, benzila, fenetila, α -metilbenzila ou α,α -dimetilbenzila.

Quando fenila for substituída por alquila, isto é, por exemplo, tolila e xilila.

Alquila substituída por um ou mais grupos -O- e/ou substituída por um ou mais -OH pode, por exemplo, ser -(OCH₂CH₂)_wOH ou -(OCH₂CH₂)_wO(C₁-C₂₄alquila) onde w é 1 a 12.

Alquila interrompida por um ou mais -O- pode ser derivada de unidades de etilenoóxido ou de unidades de propilenoóxido ou de misturas de ambos.

Quando alquila é interrompida por -NH- ou -NR₁₄- os radicais são derivados em analogia aos radicais interrompidos de -O- acima. Preferidas são unidades de repetição de etilendiamina.

Exemplos são CH₃-O-CH₂CH₂-, CH₃-NH-CH₂CH₂-, CH₃-N(CH₃)-CH₂-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂-)₂O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂-)₃O-CH₂CH₂- ou CH₃-(O-CH₂CH₂-)₄O-CH₂CH₂-.

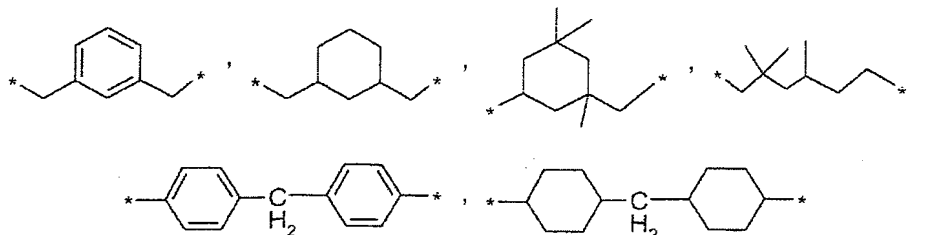
Alquilenos são, por exemplo, etileno, tetrametileno, hexametileno, 2-metil-1,4-tetrametileno, hexametileno, octametileno, decametileno e dodecametileno.

Cicloalquilenos são, por exemplo, ciclopentileno, cicloexileno, cicloheptileno, ciclooctileno e ciclododecileno. Preferência é dada a cicloexileno.

Alquilenos interrompidos por oxigênio, NH ou -NR₁₄- é, por exemplo, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂CH₂-,

-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂-)₂O-CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂-)₃O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂-)₄O-CH₂CH₂- ou
 -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-.

- O radical Q é C₁-C₁₂alquileno linear ou ramificado, C₅-
 5 C₁₀cicloalquileno, para-fenileno ou um grupo

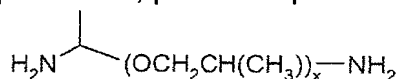


em que * denota uma ligação.

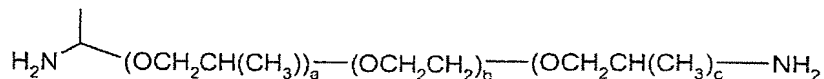
- O radical pode ser derivado a partir de diaminas facilmente disponíveis, por exemplo, desse modo chamado Jeffaminas. Exemplos para
 10 diaminas são etilenodiamina, propilenodiamina, 2-metil-1,5-pentametilendiamina, isoforondiamina ou 1,2-diaminocicloexano.

Em analogia o radical Z pode da mesma forma ser derivado a partir das mesmas diaminas disponíveis ou a partir do dióis correspondentes.

Jeffaminas típicas são, por exemplo D-2000

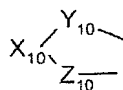


- 15 em que x é 33,1 ou ED-2003



em que um + c é 5 e b é 39,5.

Por exemplo no composto da fórmula (I) Q é



Y_{10} é NR_{101}

X_{10} é $\text{O}=\text{C}$, $\text{S}=\text{C}$; NR_{101}N ;

- 20 Z_{10} é $\text{O}-\text{C}$, $\text{S}=\text{C}$, R_{101}N , O , $\text{S}(\text{O})_n$ onde n é 0
 ou Y_{10} é O

X_{10} é $\text{O}=\text{C}$, $\text{S}=\text{C}$;

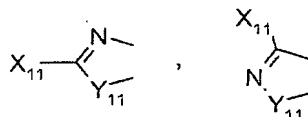
Z₁₀ é R₁₀₁N

ou **Y₁₀** é S

X₁₀ é O=C, S=C

Z₁₀ é R₁₀₁N

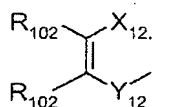
5 ou **Q** é



X₁₁ é R₁₀₁, N(R₁₀₁)₂, OR₁₀₁, S(O)_nR₁₀₁ onde n é 0;

Y₁₁ é C=O, NR₁₀₁, O, ou S(O)_n onde n é 0;

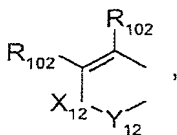
ou **Q** é



X₁₂ é C=O;

10 **Y₁₂** é NR₁₀₁, O ou S;

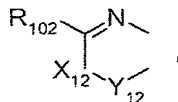
ou **Q** é



X₁₂ é C=O;

Y₁₂ é NR₁₀₁, O ou S;

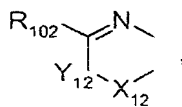
ou **Q** é



15 **X₁₂** é C=O;

Y₁₂ é NR₁₀₁, ou O

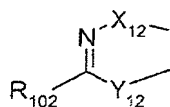
ou **Q** é



X₁₂ é C=O;

Y₁₂ é NR₁₀₁ ou O;

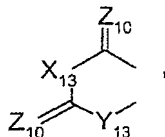
20 ou **Q** é



X_{12} é C=O;

Y_{12} é NR_{101} ou O;

ou Q é

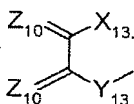


X_{13} é NR_{101} , O ou S;

5 Y_{13} é NR_{101} ;

Z_{10} é O;

ou Q é



X_{13} é NR_{101} ;

Y_{13} é NR_{101} ;

10 Z_{10} é O;

- R_{101} é hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{18} alque-
nila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_6 alquinila, C_5 - C_{12} cicloalquila, fenila,
naftila ou C_7 - C_{15} fenilalquila; ou a referida C_1 - C_{24} alquila de cadeia linear ou
ramificada, C_2 - C_{24} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_5 - C_{12} cicloalqui-
15 la, C_2 - C_6 alquinila podem ser substituídas por um ou mais -halogênio, -OH,
-OR₂₂, -NH₂, -NHR₂₂, -N(R₂₂)₂, -NHCOR₂₃, -NR₂₂COR₂₃, -OCOR₂₄, -COR₂₅,
-SO₂R₂₆, -SO₃⁻M⁺, -PO(R₂₇)_n(R₂₈)_{2-n}, -Si(R₂₉)_n(R₃₀)_{3-n}, -Si(R₂₂)₃, -N⁺(R₂₂)₃ A⁻,
-S⁺(R₂₂), A⁻ ou combinações destes; a referida C_1 - C_{24} alquila substituída ou
não substituída de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{24} alquenila não substitu-
20 ída ou substituída de cadeia linear ou ramificada, C_5 - C_{12} cicloalquila ou
 C_2 - C_6 alquinila podem da mesma forma ser interrompidas por um ou mais
grupos -O-, -S-, -NH- ou -NR₂₂- grupos ou combinações destes; a referida
fenila, naftila ou C_7 - C_{15} fenilalquila podem da mesma forma ser substituídas
por um mais -halogênio, -CN, -CF₃, -NO₂, -NHR₂₂, -N(R₂₂)₂, -SO₂R₂₆,
25 -PO(R₂₇)_n(R₂₈)_{2-n}, -OH, -OR₂₂, -COR₂₅, -R₂₅; em que

n é 0, 1 ou 2;

R_{22} é C_1 - C_{18} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{18} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_5 - C_{10} cicloalquila, fenila ou naftila, C_7 - C_{15} fenilalquila, ou dois R_{22} quando ligados a um átomo de N ou Si podem formar juntamente com o átomo ao qual eles são ligados um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R_{23} é hidrogênio, OR_{22} , NHR_{22} , $N(R_{22})_2$ ou tem o mesmo significado como R_{22} ,

R_{24} é OR_{22} , NHR_{22} , $N(R_{22})_2$ ou tem o mesmo significado como R_{22} ,

10 R_{25} é hidrogênio, OH, OR_{22} , NHR_{22} ou $N(R_{22})_2$, ou tem o mesmo significado como R_{22} ,

R_{26} é OH, OR_{22} , NHR_{22} ou $N(R_{22})_2$,

R_{27} é NH_2 , NHR_{22} ou $N(R_{22})_2$,

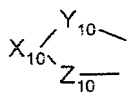
R_{28} é OH ou OR_{22} ,

15 R_{29} é Cl ou OR_{22} ,

R_{30} é C_1 - C_{18} alquila de cadeia linear ou ramificada; e

R_{102} é hidrogênio, -CN, -COR₂₄ C_1 - C_{24} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{18} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_6 alquinila, C_5 - C_{12} cicloalquila, fenila, naftila ou C_7 - C_{15} fenilalquila.

20 Preferido é um composto da fórmula (I) em que Q é



Y_{10} é NR_{101}

X_{10} é O=C, S=C

Z_{10} é O=C, $R_{101}N$, O, $S(O)_n$ onde n é 0;

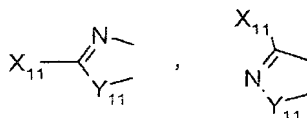
ou

25 Y_{10} é NR_{101}

X_{10} é NR_{101}

Z_{10} é O=C;

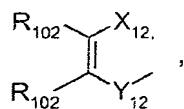
ou Q é



X_{11} é NR_{101}

Y_{11} é $C=O$, NR_{101} , O , ou $S(O)_n$ onde n é 0;

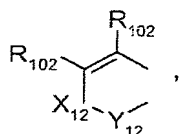
ou Q é



X_{12} é $C=O$

5 Y_{12} é NR_{101} ou O ;

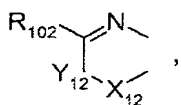
ou Q é



X_{12} é $C=O$

Y_{12} é NR_{101} ou O ;

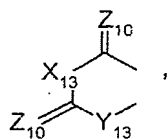
ou Q é



10 X_{12} é $C=O$

Y_{12} é NR_{101} ou O ;

ou Q é

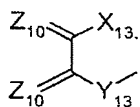


X_{13} é NR_{101} ;

Y_{13} é NR_{101} ;

15 Z_{10} é O ;

ou Q é



X_{13} é NR_{101} ;

Y_{13} é NR_{101} ;

Z_{10} é O ;

20 R_{101} é hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{18} alque-

- nila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₆alquinila, C₅-C₁₂cicloalquila, fenila, naftila ou C₇-C₁₅fenilalquila; a referida C₁-C₂₄ alquila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₂₄ alquenila de cadeia linear ou ramificada, C₅-C₁₂ cicloalquila, C₂-C₆ alquinila podem ser substituídas por um ou mais -OH; ou podem da
- 5 mesma forma ser interrompidas por um ou mais grupos -O-, -S-, -NH- ou -NR₂₂- ou combinações destes;

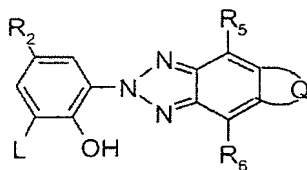
R₂₂ é C₁-C₁₈ alquila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₁₈ alquenila de cadeia linear ou ramificada, C₅-C₁₀ cicloalquila, fenila ou naftila ou C₇-C₁₅ fenilalquila;

- 10 **R₁₀₂** é hidrogênio, -CN, -COR₂₄ C₁-C₂₄alquila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₁₈alquenila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₆alquinila, C₅-C₁₂cicloalquila, fenila, naftila ou C₇-C₁₅fenilalquila; e

R₂₄ é OR₂₂, NHR₂₂, N(R₂₂)₂ ou tem o mesmo significado como R₂₂.

Particularmente preferido é um composto da fórmula (I) em que

- 15 **R₁** é hidrogênio, alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24 átomos de carbono, alquenila de cadeia linear ou ramificada de 2 a 18 átomos de carbono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila substituída no anel de fenila por 1 a 4 alquila de 1 a 4 átomos de carbono; ou
- 20 **R₁** é um grupo



em que L é alquilenos de 1 a 12 átomos de carbono, alquilideno de 2 a 12 átomos de carbono, benzilideno, p-xilileno ou cicloalquileno de 5 a 7 átomos de carbono;

- R₂** é alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24 átomos de carbono, alquenila de cadeia linear ou ramificada de 2 a 18 átomos de carbono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila substituída no anel de fenila por 1 a 3 alquila de 1 a 4 átomos de carbono; ou
- 25 **R₂** é -(CH₂)_m-CO-X₁-(Z)_p-Y-R₁₅ em que

X_1 é -O-,

Y é -O- ou uma ligação direta,

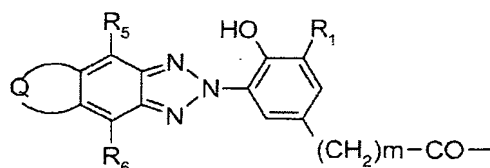
Z é C₂-C₁₂-alquilenos, C₄-C₁₂alquilenos interrompidos por um a três átomos de nitrogênio, átomos de oxigênio ou uma mistura destes, ou quando Y for uma

5 ligação direta, Z pode adicionalmente da mesma forma ser uma ligação direta;

m é 2,

p é 1,

R₁₅ é hidrogênio, C₁-C₁₂alquila ou um grupo



10 R₅ e R₆ são independentemente hidrogênio ou C₁-C₄alquila.

Por exemplo, no composto da fórmula (I)

R₁ é hidrogênio, alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 12 átomos de carbono ou fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono;

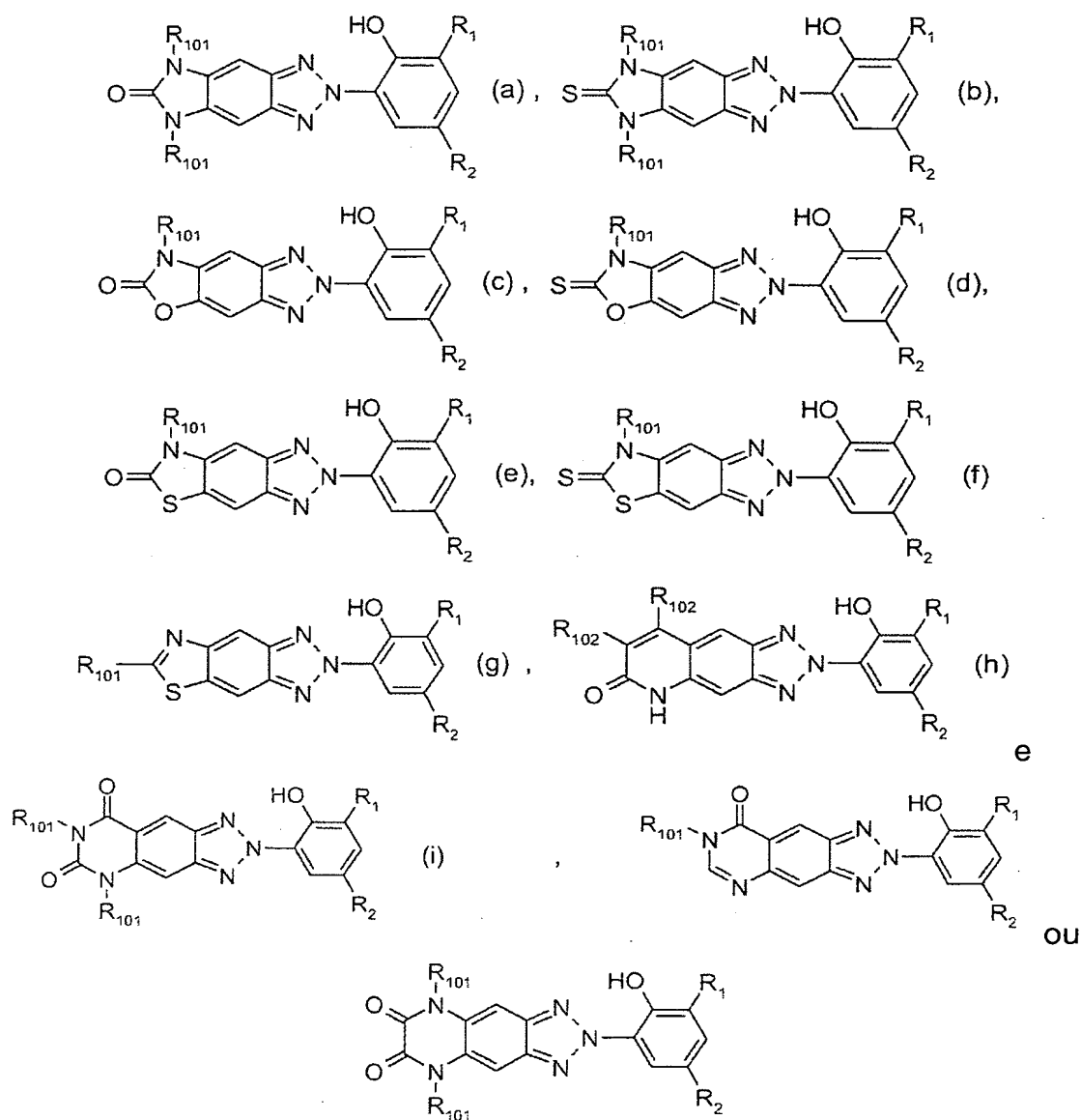
R₂ é alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 12 átomos de carbono ou

15 fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila substituída no anel de fenila por 1 a 3 alquila de 1 a 4 átomos de carbono;

R₅ e R₆ são hidrogênio ou C₁-C₄alquila.

Mais preferido é um composto da fórmula (I) que é um composto

20 de acordo com as fórmulas (a) a (i)



em que

R₁ é hidrogênio, alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24 átomos de carbono, alquenila de cadeia linear ou ramificada de 2 a 18 átomos de carbono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila substituída no anel de fenila por 1 a 4 alquila de 1 a 4 átomos de carbono;

R₂ é alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24 átomos de carbono, alquenila de cadeia linear ou ramificada de 2 a 18 átomos de carbono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila substituída no anel de

fenila por 1 a 3 alquila de 1 a 4 átomos de carbono; ou

R₂ é $-(CH_2)_m-CO-X_1-(Z)_p-Y-R_{15}$ em que

X₁ é -O-,

Y é -O- ou uma ligação direta,

5 **Z** é C₂-C₁₂-alquilenos, C₄-C₁₂alquilenos interrompidos por um a três átomos de nitrogênio, átomos de oxigênio ou uma mistura destes, ou quando **Y** for uma ligação direta, **Z** pode adicionalmente da mesma forma ser uma ligação direta;

m é 2,

10 **p** é 1,

R₁₅ é hidrogênio, C₁-C₁₂alquila;

R₅ e **R₆** são hidrogênio;

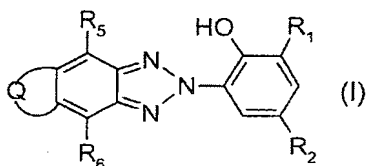
R₁₀₁ é hidrogênio, C₁-C₂₄alquila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₁₈ alquênica de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₆alquinila, C₅-C₁₂cicloalquila, fenila, 15 naftila ou C₇-C₁₅fenilalquila; a referida C₁-C₂₄ alquila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₂₄ alquênica de cadeia linear ou ramificada, C₅-C₁₂ cicloalquila, C₂-C₆ alquinila podem ser substituídas por um ou mais -OH; ou a referida C₁-C₂₄ alquila substituída ou não substituída de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₂₄ alquênica de cadeia linear ou ramificada, C₅-C₁₂ cicloalquila ou C₂-C₆ 20 alquinila podem da mesma forma ser interrompidas por um ou mais grupos -O-, -S-, -NH- ou -NR₂₂- ou combinações destes;

R₂₂ é C₁-C₁₈ alquila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₁₈ alquênica de cadeia linear ou ramificada, C₅-C₁₀ cicloalquila, fenila ou naftila ou C₇-C₁₅ fenilalquila;

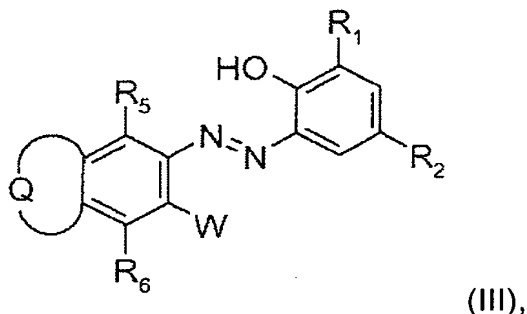
25 **R₁₀₂** é hidrogênio, -CN, -COR₂₄ C₁-C₂₄alquila de cadeia linear ou ramificada, diretamente ou se ramificou cadeia C₂-C₁₈alquênica, C₂-C₆alquinila, C₅-C₁₂ cicloalquila, fenila, naftila ou C₇-C₁₅fenilalquila; e

R₂₄ é OR₂₂, NHR₂₂, N(R₂₂)₂ ou tem o mesmo significado como R₂₂.

30 Outro aspecto da invenção é um processo para a preparação de um composto da fórmula (I)



em que os substituintes R_1 a R_6 e Q são como definido acima, cujo processo compreende reagir um composto da fórmula (III),



em que W é halogênio ou nitro
com um composto de azida da fórmula (X)



em que

M é um cátion de metal de n -valent,



R_{201} , R_{202} , R_{203} e R_{204} são cada qual independentemente dos outros hidrogênios ou C_1 - C_{18} alquila,

10 R_{205} é C_1 - C_{18} alquila, e

r é 1, 2 ou 3.

Condições de reação preferidas do processo de acordo com a invenção são como segue:

A reação pode ser realizada na fusão ou em um solvente. De
15 interesse especial é um processo para a preparação de compostos da fórmula I ou II em que a reação é realizada em um solvente.

Solventes adequados são, por exemplo solventes apróticos dipolares, solventes próticos, ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos ou aromáticos, éteres, hidrocarbonetos halogenados, solventes aromáticos, aminas e
20 alcoxibenzenos.

Exemplos de solventes apróticos dipolares são dialquil sulfóxidos, por exemplo dimetil sulfóxido; carboxamidas, por exemplo formamida, dimetilformamida ou N,N-dimetilacetamida; lactams, por exemplo N-metilpirrolidona; amidas fosfóricas, por exemplo triamida hexametilfosfórica; uréias alquiladas, por exemplo N,N'-dimetiletilenouréia, N,N'-dimetilpropileneuréia ou N,N,N',N'-tetrametiluréia; e nitrilos, por exemplo acetonitrilo ou benzonitrilo.

Exemplos de solventes próticos são polialquilenos glicóis, por exemplo polietileno glicol; monoéteres de polialquilenos glicol, por exemplo monometil éter de dietileno glicol, e água, o último em sua própria ou em uma única-fase ou mistura bifásica com um ou mais dos solventes mencionados, sendo possível da mesma forma para catalisadores de transferência de fase a ser adicionada, por exemplo sais de tetra-alquilamônio, sais de tetraalquilfosfônio ou éteres coroas. Os mesmos catalisadores de transferência de fase podem da mesma forma ser de uso na forma sólida/líquida no sistema bifásico.

Ésteres preferidos de ácidos carboxílicos alifáticos ou aromáticos são, por exemplo, acetato de butila, acetato de cicloexila e benzoato de metil.

Éteres preferidos são, por exemplo dialquil éteres, especialmente dibutil éter, tetraidrofurano, dioxano e éteres de dialquil de (poli-)alquilenos glicol.

Hidrocarbonetos halogenados são, por exemplo cloreto de metileno e clorofórmio.

Solventes aromáticos são, por exemplo tolueno, clorobenzeno e nitrobenzeno.

Solventes de amina adequados são, por exemplo trietilamina, tributilamina e benzil-dimetil-amina.

Alcoxibenzenos preferidos são, por exemplo, anisol e fenetol.

O processo para a preparação de compostos da fórmula I pode da mesma forma ser realizado em fluidos iônicos ou supercríticos, por exemplo fluido de dióxido de carbono.

De interesse especial é um processo para a preparação de compostos da fórmula I em que a reação é realizada em um solvente aprótico dipolar.

5 As temperaturas de reação podem ser variadas dentro de amplos limites porém são desse modo selecionadas que conversão satisfatória ocorre, tais temperaturas preferivelmente sendo de 10°C a 200°C, especialmente de 20°C a 150°C. Um processo análogo para outros compostos de benzotriazol já foi descrito em WO 02/24668.

10 Preferência é dada a um processo para a preparação de compostos da fórmula I em que a relação molar da quantidade de um composto da fórmula III para a quantidade do composto de azida da fórmula X é de 1: 1 a 1: 3, especialmente de 1: 1 a 1: 2, por exemplo de 1 : 1 a 1 : 1,3. Quando grupos laterais funcionais que são da mesma forma capazes de reagir com azida estão presentes, o excesso do composto de azida da fórmula X é au-
15 mentado desta maneira.

Em uma modalidade específica a reação é realizada na presença de um catalisador.

Tais catalisadores incluem, por exemplo sais de cobre(I) ou cobre(II) ou outro sal de metal de transição, com base, por exemplo, em ferro, cobalto, níquel, paládio, platina, ouro ou zinco. No lugar de metal de transi-
20 ção, os ânions dos quais podem ser variados dentro de amplos limites, é da mesma forma possível usar complexos de metal e sais de complexo de metal dos mesmos metais como catalisadores. Preferência é dada ao uso de cloreto de cobre(I) e cobre(II), brometos e iodetos, e preferência especial ao
25 uso de brometo de cobre(I).

O catalisador é vantajosamente utilizado em uma quantidade dentre 0,01 a 10% em peso, especialmente de 0,1 a 5% em peso, por exemplo de 0,1 a 5 % em peso, com base no peso do composto da fórmula III, IV ou V empregado.

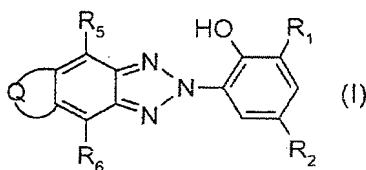
30 A reação pode da mesma forma ser realizada na presença de uma base adicional ou na presença de um sistema de tampão de pH alcalino. Sistemas de tampão de pH adequado incluem, por exemplo, hidróxidos

de metal de álcali ou de metal alcalino terroso; alcoolatos de metal de álcali ou de metal alcalino terroso; carboxilatos de metal de álcali ou de metal alcalino terroso, por exemplo acetatos ou carbonatos; fosfatos de metal de álcali ou de metal alcalino terroso; aminas terciárias, por exemplo, trietilamina ou tributil-amina; e piridinas não substituídas ou substituídas.

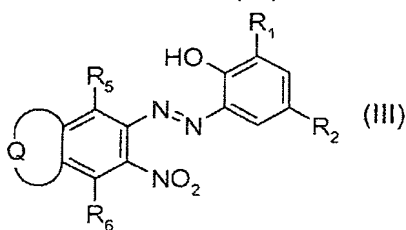
Alguns dos compostos de partida da fórmula III são conhecidos da literatura ou podem ser preparados analogamente aos procedimentos descritos nos exemplos.

Entretanto, é da mesma forma possível preparar os presentes benzotriazóis por métodos convencionais para preparar tais compostos.

Conseqüentemente outro aspecto da invenção é um processo alternativo para a preparação de um composto da fórmula (I)



em que os substituintes R_1 a R_6 e Q são como acima, cujo processo compreende reagir um composto da fórmula (III)



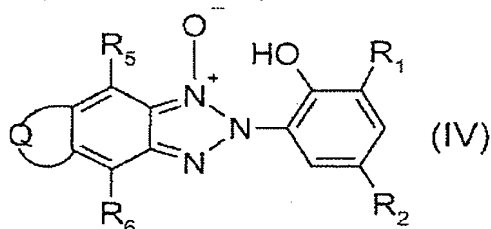
sob condições redutivas para um composto da fórmula (I).

O procedimento habitual envolve a diazotização de uma o-nitroanilina substituída seguido por acoplamento do sal de diazônio resultante com um fenol substituído e redução do intermediário de azobenzeno ao benzotriazol desejado correspondente. Tais processos são descritos, por exemplo em U.S. 5 276 161 e U.S. 5 977 219. Os materiais de partida para estes benzotriazóis são em parte artigos de comércio ou podem ser preparados por métodos normais de síntese orgânica.

Outros métodos para a preparação de benzotriazóis são por exemplo determinados em Science of Synthesis 13.13, 575-576.

O processo de redução não apenas pode ser realizado por hidratação porém da mesma forma por outros métodos, tal como por exemplo descritos em EP 0 751 134. Quando uma H-transferência é feita, reagentes, tais como ácido fórmico ou seus sais, ácido fosfínico ou seus sais ou um me-
 5 tal de álcali ou sal de amônio de ácido hipofosfórico juntamente com um catalisador pode ser útil. O catalisador é, por exemplo um metal precioso.

Um outro aspecto da invenção é um composto da fórmula (IV)



em que os substituintes R_1 a R_6 e Q são como definido acima.

Estes compostos são, quando isolado, intermediários dos com-
 10 postos de acordo com fórmula (I).

Os benzotriazóis da presente invenção são geralmente úteis como absorvedores de UV em vários substratos. Conseqüentemente, um outro aspecto da invenção é uma composição estabilizada contra degradação induzida por luz que compreende,

15 (a) um material orgânico submetido à degradação induzida por luz, e

(b) um composto da fórmula I como descrito acima.

Em geral o composto da fórmula I está presente em uma quantidade de 0,1% a 30%, preferivelmente de 0,5% a 15% e mais preferivelmente
 20 de 1% a 10% em peso, com base no peso do material orgânico.

Em um aspecto o material orgânico é um material de registro.

Os materiais de registro de acordo com a invenção são adequados para sistemas de cópia sensíveis a pressão, sistemas de fotocópia utilizando microcápsulas, sistemas de cópia sensíveis a calor, materiais fotográ-
 25 ficos e impressão de jato de tinta.

Os materiais de registro de acordo com a invenção são distintos por uma melhoria inesperada na qualidade, especialmente com respeito à firmeza à luz.

Os materiais de registro de acordo com a invenção têm a construção conhecida pelo uso particular. Eles consistem em um veículo habitual, por exemplo papel ou película plástica, que foram revestidas com uma ou mais camadas. Dependendo do tipo do material, estas camadas contêm os

5 componentes necessários apropriados, no caso de materiais fotográficos, por exemplo, emulsões de haleto de prata, acopladores de tintura, tinturas e similares. Material particularmente adequado para impressão à jato de tinta tem uma camada particularmente absorvente para tinta em um veículo habitual. Papel não revestido pode da mesma forma ser empregado para im-

10 pressão a jato de tinta. Neste caso, o papel age ao mesmo tempo que o material de veículo e como a camada absorvente de tinta. Material adequado para impressão a jato de tinta é, por exemplo, descrito em Pat U.S No. 5.073.448 (incorporado aqui por referência).

O material de registro pode da mesma forma ser transparente,

15 como, por exemplo, no caso de películas de projeção.

Os compostos da fórmula I podem ser incorporados no material cardado já na produção do último, na produção de papel, por exemplo, sendo adicionado à polpa de papel. Um segundo método de aplicação é vaporizar o material cardado com uma solução aquosa de compostos da fórmula I

20 ou adicionar os compostos à composição de revestimento.

Composições de revestimento pretendidas para materiais de registro transparentes adequados para projeção não podem conter qualquer partícula que dispersa luz, tal como pigmentos e cargas.

A composição de revestimento de ligação de tintura pode conter

25 vários outros aditivos, por exemplo antioxidantes, estabilizadores de luz (incluindo da mesma forma absorvedores de UV que não pertencem aos absorvedores de UV de acordo com a invenção), melhoradores de viscosidade, clareadores fluorescentes, biocidas e/ou agentes antiestáticos.

A composição de revestimento é normalmente preparada como

30 segue: os componentes solúveis em água, por exemplo o aglutinante, são dissolvidos em água e agitados juntos. Os componentes sólidos, por exemplo cargas e outros aditivos já descritos, são dispersos neste meio aquoso.

Dispersão é vantajosamente cardada por meios de dispositivos, por exemplo amostras ultra-sônicas, agitadores de turbina, homogenizadores, moinhos colóides, moinhos de conta, moinhos de areia, agitadores de alta velocidade e similares. Os compostos da fórmula I podem ser incorporados facilmente na composição de revestimento.

O material de registro de acordo com esta invenção preferivelmente contém 1 a 5000 mg/m², em particular 50-1200 mg/m², de um composto da fórmula I.

Como já mencionado, os materiais de registro de acordo com a invenção abrangem um amplo campo. Os compostos da fórmula I podem, por exemplo, ser empregados em sistemas de copia sensíveis à pressão. Eles podem ser introduzidos no papel para proteger os precursores de tintura microencapsulados de luz, ou no aglutinante da camada fomentadora para proteger as tinturas formadas.

Sistemas de fotocópia utilizando microcápsulas sensíveis à luz que são desenvolvidos por meios de pressão são descritos em Patente U.S. N^{os} 4.416.966; 4.483.912; 4.352.200; 4.535.050; 4.5365.463; 4.551 .407; 4.562.137 e 4.608.330, da mesma forma em EP-A 139,479; EP-A 162,664; EP-A 164,931; EP-A 237.024; EP-A 237.025 ou EP-A 260.129. Em todos estes sistemas os compostos podem ser postos na camada receptora de tintura. Os compostos podem, entretanto da mesma forma ser postos na camada doadora para proteger os formadores de cor de luz.

Materiais fotográficos que podem ser estabilizados são tinturas fotográficas e camadas contendo tais tinturas ou precursores destes, por exemplo papel fotográfico e películas. Materiais adequados são, por exemplo descritos em Patente U.S N^o 5.364.749 (incorporada aqui por referência). Os compostos da fórmula I agem aqui como um filtro de UV contra *flashes* eletrostáticos. Em acopladores de materiais fotográficos e tinturas são da mesma forma protegidos contra decomposição fotoquímica.

Os presentes compostos podem ser utilizados para todos os tipos de materiais fotográficos coloridos. Por exemplo, eles podem ser empregados para papel colorido, papel de reversão de cor, material de cor posi-

tivo direto, película negativa colorida, película positiva colorida, película de reversão colorida, etc. Eles são preferivelmente utilizados, entre outros, para material colorido fotográfico que contém um substrato de reversão ou formas positivas.

5 Materiais de registro fotográficos coloridos normalmente contêm, em um suporte, uma camada de emulsão de haleto de prata sensível ao azul e/ou uma sensível ao verde e/ou uma sensível ao vermelho e, se desejado, uma camada protetora, os compostos sendo, preferivelmente, na camada sensível a verde ou na sensível a vermelho ou em uma camada entre a ca-
10 mada sensível a verde e a camada sensível a vermelho ou em uma camada em topo das camadas de emulsão de haleto de prata.

Os compostos da fórmula I podem da mesma forma ser empregado em materiais de registro com base nos princípios de fotopolimerização, fotoplasticização ou na ruptura de microcápsulas, ou em casos onde sais de
15 diazônio sensíveis ao calor e sensíveis à luz, *leuko* tinturas tendo um agente de oxidação ou lactonas de tintura tendo os ácidos de Lewis são utilizados.

Além disso, eles podem ser empregados em materiais de registro para impressão de transferência de difusão de tintura, impressão de transferência de cera térmica e impressão de não matriz e para uso com im-
20 pressoras eletrostáticas, eletrográficas, eletroforéticas, magnetográficas e laser-eletrofotográficas e plotadora de penas. Dos anteriores, materiais de registro para impressão de transferência de difusão de tintura são preferidos como, por exemplo descritos em EP-A 507,734.

Eles podem da mesma forma ser empregados em tintas, preferi-
25 velmente por impressão a jato de tinta, como, por exemplo, outros descritos em Patente U.S Nº 5.098.477 (incorporada aqui por referência).

Em outra modalidade específica da invenção o material orgânico é um polímero natural, semi-sintético ou sintético.

Exemplos de tais polímeros são determinados abaixo.

30 1. Polímeros de monoolefinas e diolefinas, por exemplo polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, poliisopreno ou polibutadieno, bem como polímeros de cicloolefinas, por

exemplo de ciclopenteno ou norborneno, polietileno (que opcionalmente podem ser reticulados), por exemplo polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de peso molecular alto e densidade alta (HDPE-HMW), polietileno de peso molecular ultra-alto e densidade alta (HDPE-UHMW), polietileno de densidade média (MDPE), polietileno de densidade baixa (LDPE), polietileno de densidade linear baixa (LLDPE), (VLDPE) e (ULDPE).

Poliiolefinas, isto é os polímeros de monoolefinas exemplificados no parágrafo anterior, preferivelmente polietileno e polipropileno, podem ser preparadas por diferentes, e especialmente pelos seguintes, métodos:

10 a) polimerização radical (normalmente sob pressão alta e em temperatura elevada).

b) polimerização catalítica utilizando um catalisador que normalmente contém um ou mais do que um metal de grupos IVb, Vb, VIb ou VIII da Tabela Periódica. Estes metais normalmente têm um ou mais do que um ligando, tipicamente óxidos, haletos, alcoolatos, ésteres, éteres, aminas, alquilas, alquenilas e/ou arilas que podem ser π ou σ coordenados. Estes complexos de metal podem estar na forma livre ou fixos em substratos, tipicamente em cloreto de magnésio ativado, cloreto de titânio(III), alumina ou óxido de silicone. Estes catalisadores podem ser solúveis ou insolúveis no meio de polimerização. Os catalisadores podem ser utilizados sozinhos na polimerização ou outros ativadores podem ser utilizados, tipicamente alquilas de metal, hidretos de metal, haletos de alquila de metal, óxidos de alquila de metal ou alquinoxanos de metal, os referidos metais sendo elementos de grupos Ia, IIa e/ou IIIa da Tabela Periódica. Os ativadores podem ser modificados convenientemente com outros grupos éster, éter, amina ou silil éter. Estes sistemas de catalisador são normalmente denominados Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metalloceno ou únicos catalisadores de sítio (SSC).

2. Misturas dos polímeros mencionados sob 1), por exemplo misturas de polipropileno com poliisobutileno, polipropileno com polietileno (por exemplo PP/HDPE, PP/LDPE) e misturas de tipos diferentes de polietileno (por exemplo LDPE/HDPE).

3. Copolímeros de monoolefinas e diolefinas entre si ou com outros monômeros de vinila, por exemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno de densidade linear baixa (LLDPE) e misturas destes com polietileno de densidade baixa (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilcicloexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por exemplo etileno/norborneno tipo COC), copolímeros de etileno/1-olefinas, onde a 1-olefina é gerada *in-situ*; copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilcicloexeno, copolímeros de etileno/acrilato de alquila, copolímeros de etileno/metacrilato de alquila, copolímeros de etileno/acetato de vinila ou copolímeros de etileno/ácido acrílico e seus sais (ionômeros) bem como terpolímeros de etileno com propileno e um dieno tal como hexadieno, dicitopentadieno ou etilideno-norborneno; e misturas de tais copolímeros com um outro e com polímeros mencionados em 1) acima, por exemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinila (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA e alternando ou aleatorizando copolímeros de monóxido de polialquilenos/monóxido de carbono e misturas destes com outros polímeros, por exemplo poliamidas.

4. Resinas de hidrocarboneto (por exemplo C₅-C₉) incluindo modificações hidrogenadas destas (por exemplo aderentes) e misturas de polialquilenos e amido.

Homopolímeros e copolímeros de 1.) - 4.) podem ter qualquer estereoestrutura incluindo sindiotáticos, isotáticos, hemi-isotáticos ou atáticos; onde polímeros atáticos são preferidos. Polímeros de etereobloco estão da mesma forma incluídos.

5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(α -metilestireno).

6. Homopolímeros aromáticos e copolímeros derivados a partir de monômeros vinil aromáticos incluindo estireno, α -metilestireno, todos os isômeros de vinil tolueno, especialmente p-viniltolueno, todos os isômeros de

etil estireno, propil estireno, vinil bifenila, vinil naftaleno, e vinil antraceno, e misturas destes. Homopolímeros e copolímeros podem ter qualquer estere-
oestrutura incluindo sindiotáticas, isotáticas, hemi-isotáticas ou atáticas; on-
de polímeros atáticos são preferidos. Polímeros de reobloco estão da mes-
5 ma forma incluídos.

6a. Copolímeros incluindo monômeros vinil aromáticos anterior-
mente mencionados e co-monômeros selecionados a partir de etileno, propi-
leno, dienos, nitrilos, ácidos, anidridos maléicos, maleimidas, acetato de vini-
la e cloreto de vinila ou derivados acrílicos e misturas destes, por exemplo
10 estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros),
metacrilato de estireno/alquila, acrilato de estireno/butadieno/alquila, meta-
crilato de estireno/butadieno/alquila, anidrido de estireno/maléico, acrilato de
estireno/acrilonitrilo/metila; misturas de resistência de impacto alto de copo-
límeros de estireno e outro polímero, por exemplo um poliacrilato, um polí-
15 mero de dieno ou um terpolímero de etileno/propileno/dieno; e copolímeros
de bloco de estireno tais como estireno/butadieno/estireno, estire-
no/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno ou estire-
no/etileno/propileno/estireno.

6b. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados a partir de
20 hidrogenação de polímeros mencionada sob 6.), especialmente incluindo
policicloexilaetilenos (PCHE) preparado hidrogenando-se poliestireno atático,
freqüentemente referido como polivinilcicloexano (PVCH).

6c. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados a partir de hidrogenação
de polímeros mencionados sob 6a.).

25 Homopolímeros e copolímeros podem ter qualquer estereoestruc-
tura incluindo sindiotática, isotática, hemi-isotática ou atática; onde polímeros
atáticos são preferidos. Polímeros de etereobloco estão da mesma forma
incluídos.

7. Copolímeros de enxerto de monômeros vinil aromáticos tal
30 como estireno ou α -metilestireno, por exemplo estireno em polibutadieno,
estireno em polibutadieno-estireno ou copolímeros de polibutadieno-
acrilonitrilo; estireno e acrilonitrilo (ou metacrilonitrilo) em polibutadieno; esti-

reno, acrilonitrilo e metacrilato de metila em polibutadieno; estireno e anidrido maléico em polibutadieno; estireno, acrilonitrilo e anidrido maléico ou maleimida em polibutadieno; estireno e maleimida em polibutadieno; estireno e acrilatos de alquila ou metacrilatos em polibutadieno; estireno e acrilonitrilo em terpolímeros de etileno/propileno/dieno; estireno e acrilonitrilo em acrilatos de polialquila ou metacrilatos de polialquila, estireno e acrilonitrilo em copolímeros de acrilato/butadieno, bem como misturas destes com os copolímeros listados sob 6), por exemplo as misturas de copolímero conhecidas como polímeros de ABS, MBS, ASA ou AES.

8. Polímeros contendo halogênio tal como policloropreno, borrachas cloradas, copolímero clorado e bromado de isobutileno-isopreno (borracha de halobutila), polietileno clorado ou sulfoclorado, copolímeros de etileno e etileno clorado, homo e copolímeros de de epicloroidrina, especialmente polímeros de compostos de vinila contendo halogênio, por exemplo cloreto de polivinila, cloreto de polivinilideno, fluoreto de polivinila, fluoreto de polivinilideno, bem como copolímeros destes tal como cloreto de vinila/cloreto de vinilideno, cloreto de vinila/acetato de vinila ou copolímeros cloreto de vinilideno/acetato de vinila.

9. Polímeros derivados a partir de ácidos α,β insaturados e derivados destes tal como poliacrilatos e polimetacrilatos; metacrilatos de polimetila, poliacrilamidas e poliacrilonitrilos, impacto-modificado com acrilato de butila.

10. Copolímeros dos monômeros mencionados sob 9) entre si ou com outros monômeros insaturados, por exemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/ acrilato de alquila, acrilato de acrilonitrilo/alcoxialquila ou copolímeros de haleto de acrilonitrilo/vinila ou terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquila/butadieno.

11. Polímeros derivados a partir de álcoois insaturados e aminas ou os derivados de acila ou acetáis destes, por exemplo álcool polivinílico, acetato de polivinila, estearato de polivinila, benzoato de polivinila, maleato de polivinila, butiral de polivinila, ftalato de polialila ou polialil melamina; bem como seus copolímeros com olefinas mencionadas em 1) acima.

12. Homopolímeros e copolímeros de éteres cíclicos tal como polialquileno glicóis, óxido de polietileno, óxido de polipropileno ou copolímeros destes com éteres de bisglicidila.

13. Poliacetáis tal como polioximetileno e aqueles polioximetilenos que contêm óxido de etileno como um comonômero; poliacetáis modificados com poliuretanos termoplásticos, acrilatos ou MBS.

14. Óxidos de polifenileno e sulfetos, e misturas de óxidos de polifenileno com polímeros de estireno ou poliamidas.

15. Poliuretanos derivados a partir de poliéteres terminados por hidroxila, poliésteres ou polibutadienos por um lado e alifáticos ou poliisocianatos aromáticos por outro, bem como precursores destes.

16. Poliamidas e copoliamidas derivadas de diaminas e ácidos dicarboxílicos e/ou de ácidos de aminocarboxílicos ou os lactans correspondentes, por exemplo poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas a partir de diamina de m-xileno e ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametenodiamina e ácido isoftálico ou/e tereftálico e com ou sem um elastômero como modificador, por exemplo tereftalamida poli-2,4,4,-trimetilexametileno ou isoftalamida de poli-m-fenileno; e da mesma forma copolímeros de bloco das poliamidas anteriormente mencionadas com poliolefinas, copolímeros de olefina, ionômeros ou elastômeros quimicamente ligados ou enxertados; ou com poliéteres, por exemplo com polietileno glicol, polipropileno glicol ou politetrametileno glicol; bem como poliamidas ou copoliamidas modificadas com EPDM ou ABS; w poliamidas condensadas durante processamento (sistemas de poliamida RIM).

17. Poliuréias, poliimidas, poliamida-imidas, polieterimida, poliesterimidas, poliidantoinas e polibenzimidazóis.

18. Poliésteres derivados a partir de ácidos dicarboxílicos e dióis e/ou a partir de ácidos hidroxicarboxílicos ou as lactonas correspondentes, por exemplo tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato poli-1,4-dimetilolcicloexano, naftalato de polialquileno (PAN) e poliidroxi benzoatos, bem como ésteres de copoliéter de bloco derivados a partir de polié-

teres terminados por hidroxila; e da mesma forma poliésteres modificados com policarbonatos ou MBS.

19. Policarbonatos e carbonatos de poliéster.

20. Policetonas.

5 21. Polissulfonas, sulfonas de poliéter e cetonas de poliéter.

22. Polímeros reticulados derivados a partir de aldeídos por um lado e fenóis, uréias e melaminas por outro lado, tal como resinas de fenol/formaldeído, resinas de uréia/formaldeído e resinas de melamina/formaldeído.

10 23. Secar e não secar resinas alquídicas.

24. Resinas de poliéster não saturadas derivadas a partir de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados com álcoois poliídricos e compostos de vinila como agentes de reticulação, e da mesma forma modificações contendo halogênio destes de baixa inflamabilidade.

15 25. Resinas acrílicas reticuláveis derivadas a partir de acrilatos substituídos, por exemplo epóxi acrilatos, acrilatos de uretano ou acrilatos de poliéster.

26. Resina de alquida, resinas de poliéster e resinas de acrilato reticuladas com resinas de melamina, resinas de uréia, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos ou resinas de epóxi.

20 27. Resinas de epóxi reticuladas derivadas a partir de compostos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos ou de glicidils, por exemplo produtos de éteres de diglicidila de bisfenol A e bisfenol F, que são reticulados com endurecedores habituais tais como anidridos ou aminas, com ou sem
25 aceleradores.

28. Polímeros naturais tais como celulose, borracha, gelatina e derivados homólogos quimicamente modificados destes, por exemplo acetatos de celulose, propionatos de celulose e butiratos de celulose, ou os éteres de celulose tais como metil celulose; bem como rosinas e seus derivados.

30 29. Misturas dos polímeros anteriormente mencionados (polimisturas), por exemplo PP/EPDM, Poli-amida/EPDM ou ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE,

PVC/acrilatos, POM/termoplástico PUR, PC/ termoplástico PUR, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 e copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS ou PBT/PET/PC.

Por exemplo o polímero é um polímero termoplástico.

5 Em outra modalidade o material orgânico é um revestimento, em particular um revestimento automotivo.

Resinas utilizadas em revestimentos são tipicamente polímeros reticulados, por exemplo, derivados de aldeídos por um lado e fenóis, uréias e melaminas por outro lado, tal como resinas de fenol/formaldeído, resinas
10 de uréia/formaldeído e resinas de melamina/formaldeído.

Da mesma forma úteis são resinas de poliéster insaturadas derivadas a partir de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados com álcoois poliídricos e compostos de vinila como agentes de reticulação, e da mesma forma modificações contendo halogênio destas de baixa
15 inflamabilidade.

Preferivelmente utilizados são resinas acrílicas reticuláveis derivadas a partir de acrilatos substituídos, por exemplo acrilatos de epóxi, acrilatos de uretano ou acrilatos de poliéster.

Da mesma forma possível são resinas alquídicas, resinas de
20 poliéster e resinas de acrilato reticuladas com resinas de melamina, resinas de uréia, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos ou resinas de epóxi.

Resinas de epóxi reticuladas derivadas a partir de compostos aromáticos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos ou de glicidilas, por exemplo produtos de éteres de diglicidila de bisfenol A e bisfenol F, que são
25 reticulados com endurecedores habituais tais como anidridos ou aminas, com ou sem aceleradores.

O material de revestimento pode da mesma forma ser uma composição curável por radiação contendo monômeros etilenicamente insaturados ou oligômeros e um oligômero alifático poli-insaturado.

30 Os vernizes de resina alquídica que podem ser estabilizados contra a ação da luz de acordo com a presente invenção são os vernizes de secagem em estufa convencionais que são utilizados em particular para re-

vestir automóveis (vernizes de acabamento de automóvel), por exemplo vernizes com base em resinas alquídicas/melamina e resinas alquídicas/acrílicas/melamina (veja H. Wagner e H. F. Sarx, "Lackkunststarze" (1977), páginas 99-123). Outros agentes de reticulação incluem resinas de glicourila, isocianatos bloqueados ou resinas de epóxi.

Da mesma forma será notado que os compostos da presente invenção são aplicáveis para uso em resinas de termocura catalizadas não ácidas tais como resinas de epóxi, epóxi-poliéster, vinila, alquida, acrílicas e poliéster, opcionalmente modificadas com silicone, isocianatos ou isocianuratos. As resinas de epóxi e epóxi-poliéster são reticuladas com reticuladores convencionais tais como ácidos, anidridos ácidos, aminas e similares. Correspondentemente, o epóxido pode ser utilizado como o agente de reticulação para vários sistemas de resina acrílicos ou de poliéster que foram modificados pela presença de grupos reativos na estrutura de cadeia principal.

Quando solúveis em água, revestimentos miscíveis em água ou dispersíveis em água são desejados sais de amônio de grupos ácidos presentes na resina são formados. Composição de revestimento em pó pode ser preparada reagindo-se metacrilato de glicidila com componentes de álcool selecionados.

Em uma modalidade específica o revestimento anteriormente mencionado é aplicado sobre um substrato, que é sensível à radiação eletromagnética de comprimentos de onda maiores do que 380 nm.

Um substrato sensível típico é, por exemplo, um revestimento catodicamente depositado aderindo a um substrato de metal. Tais revestimentos são tipicamente utilizados na indústria automotiva.

Sob radiação sensível a eletromagnética de comprimentos de onda maior do que 380 nm há luz visível ou UV compreendido, por exemplo, na faixa de comprimento de onda até 440 nm, preferivelmente até 420 nm e em particular até 410 nm.

Por exemplo, a composição do revestimento automotivo compreende

a) um revestimento de iniciador que é eletrodepositado em um substrato de metal;

b) pelo menos um revestimento de base pigmentado que entra em contato direto com o revestimento de iniciador, contendo um composto da fórmula (I) de acordo com a reivindicação 1;

c) um revestimento claro que entra em contato direto com o revestimento básico pigmentado, contendo um absorvente de UV selecionado a partir do grupo consistindo nas s-triazinas, as oxanilidas, as hidroxibenzenonas, benzoatos, os α -cianoacrilatos e os benzotriazóis diferentes daqueles das fórmulas (I) e

d) opcionalmente o revestimento claro contém da mesma forma um composto da fórmula (I).

Em uma modalidade específica a composição acima contém da mesma forma no revestimento de iniciador um composto da fórmula (I).

Em vários materiais orgânicos, em que os compostos da fórmula (I) são úteis como estabilizadores contra a influência danosa de UV e/ou luz visível outros estabilizadores e aditivos podem estar da mesma forma presentes.

Exemplos são subsequentelemente determinados.

1. Antioxidantes

1.1. Monofenóis alquilados, por exemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-di-metilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metil-cicloexil)-4,6-dimetil-fenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-tricicloexilafenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenóis que são lineares ou ramificados nas cadeias laterais, por exemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metileptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol e misturas destes.

1.2. Alquiltiometilfenóis, por exemplo 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctil-tiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol.

1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por exemplo 2,6-di-terc-butil-4-metóxi-fenol, 2,5-di-terc-butilidroquinona, 2,5-di-terc-amilidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-terc-butilidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, estearato de
5 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenila, adipato de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil).

1.4. Tocoferóis, por exemplo α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol e misturas destes (vitamina E).

1.5. Tiodifenil éteres hidroxilados, por exemplo 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol),
10 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)-dissulfeto.

1.6. Alquilidenobisfenóis, por exemplo 2,2'-metilenobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenobis[4-metil-6-(α -metilcicloexil)-fenol], 2,2'-metilenobis(4-metil-6-cicloexilafenol),
15 2,2'-metilenobis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(4,6-di-terc-butil-fenol), 2,2'-etilidenobis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenobis[6-(α -metilbenzil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenobis[6-(α,α -dimetilbenzil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibenzil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato] de etileno glicol, bis(3-terc-butil-4-hidróxi-5-metilfenil)diciclopenta-dieno, bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-metilbenzil)-6-terc-butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-terc-butil-4-hidroximetilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil)pentano.
20

1.7. Compostos de O-, N - e S-benzila, por exemplo 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-diidroxidibenzil éter, octadecil-4-hidróxi-3,5-dimetilbenzilmercaptoacetato, tridecil-4-hidróxi-3,5-di-terc-butilbenzilmercaptoacetato, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)amina, bis(4-
30

terc-butil-3-hidróxi-2,6-dimetilbenzil)ditiotereftalato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidróxi-benzil)sulfeto, isooctil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilmercaptoacetato.

5 1.8. Malonatos hidroxibenzilados, por exemplo dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzil)malonato, di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidróxi-5-metilbenzil)malonato, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)malonato.

10 1.9. Compostos de hidroxibenzil aromáticos, por exemplo 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidróxi-benzil)-2,4,6-trimetilbenzeno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)-2,3,5,6-tetrametilbenzeno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)fenol.

15 1.10. Compostos de triazina, por exemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidróxi-anilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenóxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenóxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidróxi-2,6-dimetilbenzil)isocianurato, 2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidróxi-fenilpropionil)-hexaidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-dicicloexil-4-hidroxibenzil)isocianurato.

25 1.11. Benzilfosfonatos, por exemplo dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfonato, dietil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfonato, dioctadecil-5-terc-butil-4-hidróxi-3-metilbenzilfosfonato, o sal de cálcio do monoetil éster de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfônico.

1.12. Acilaminofenóis, por exemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxistearanilida, N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)carbamato de octila.

30 1.13. Ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico com álcoois mono- ou poliídricos, por exemplo com metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno gli-

col, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxietyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicclo[2.2.2]octano.

5 1.14. Ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidróxi-3-metilfenil)propiónico com álcoois mono ou poliídricos, por exemplo com metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis-(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxietyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3-terc-butil-4-hidróxi-5-metilfenil)propionilóxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]- undecano.

15 1.15. Ésteres de ácido β -(3,5-dicicloexil-4-hidroxiifenil)propiónico com álcoois mono ou poliídricos, por exemplo com metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxietyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicclo[2.2.2]octano.

20 1.16. Ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxiifenil acético com álcoois mono ou poliídricos, por exemplo com metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxietyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicclo[2.2.2]octano.

30 1.17. Amidas de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxiifenil)propiónico por exemplo N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxiifenilpropionil)hexametilenodiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxiifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxiifenilpropionil)etil]oxamida (Naugard® XL-1 , fornecido por Uniroial).

1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

1.19. Antioxidantes amínicos, por exemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilenodiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1-metileptil)-p-fenilenodiamina, N,N'-dicicloexil-p-fenilenodiamina, N,N'-difenil-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilenodiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1-metileptil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-cicloexil-N-fenil-p-fenilenodiamina, 4-(p-toluenesulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenil-amina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por exemplo p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilamino-metilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenil-amino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, uma mistura de aminas mono e terc-butil/terc-octildifenil dialquiladas, uma mistura de nonildifenilaminas mono e dialquiladas, uma mistura de dodecildifenilaminas mono e dialquiladas, uma mistura de isopropil/isoexildifenilaminas mono e dialquiladas, uma mistura de terc-butildifenilaminas mono e dialquiladas, 2,3-diidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, uma mistura de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono e dialquiladas, uma mistura de terc-octil-fenotiazinas mono e dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

2. Absorventes de UV e estabilizadores de luz

2.1. 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazóis, por exemplo 2-(2'-hidróxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidróxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-

sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidróxi-4'-
 octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-
 (3',5'-bis-(α,α -dimetilbenzil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-
 hidróxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-
 5 [2-(2-etilexil-óxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-
 butil-2'-hidróxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-
 butil-2'-hidróxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-
 hidróxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-
 etilexilóxi)carboniletil]-2'-hidróxi-fenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidróxi-5'-
 10 metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-(2-
 isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metileno-bis[4-(1,1,3,3-
 tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol]; o produto de trans-esterificação de 2-
 [3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol com poli-
 etileno glicol 300; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]$ onde $R = 3'$ -terc-butil-4'-
 15 hidróxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenila, 2-[2'-hidróxi-3'-(α,α -dimetilbenzil)-5'-
 (1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidróxi-3'-(1,1,3,3-
 tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbenzil)-fenil]benzotriazol.

2.2. 2-Hidroxibenzofenonas, por exemplo os derivados de 4-
 hidróxi, 4-metóxi, 4-octilóxi, 4-decilóxi, 4-dodecilóxi, 4-benzilóxi, 4,2',4'-
 20 triidróxi e 2'-hidróxi-4,4'-dimetóxi.

2.3. Ésteres de ácidos benzóicos substituídos e não substituí-
dos, por exemplo salicilato de 4-terc-butil-fenila, salicilato de fenila, salicilato
 de octilfenila, dibenzoil resorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil)resorcinol, benzoil
 resorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenila, 3,5-di-
 25 terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecila, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato
 de octadecila, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-
 butilfenila.

2.4. Acrilatos, por exemplo α -ciano- β,β -difenilacrilato de etila, α -
 ciano- β,β -difenilacrilato de isooctila, α -carbometoxicinamato de metila, α -
 30 ciano- β -metil-p-metoxicinamato de metila, α -ciano- β -metil-p-metóxi-cinamato
 de butila, α -carbometóxi-p-metoxicinamato de metila, N-(β -carbometóxi- β -
 cianovinil)-2-metilindolina, tetra(α -ciano- β,β -difenilacrilato) de neopentila.

2.5. Compostos de níquel, por exemplo complexos de níquel de 2,2'-tio-bis[4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)fenol], tal como o complexo de 1:1 ou 1:2, com ou sem ligandos adicionais tais como n-butilamina, trietanolamina ou N-cicloexiladietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sais de níquel dos ésteres de monoalquila, por exemplo o metil ou etil éster, de ácido 4-hidróxi-3,5-di-terc-butilbenzilfosfônico, complexos de níquel de cetoximas, por exemplo, de 2-hidróxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complexos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, com ou sem ligandos adicionais.

2.6. Aminas estericamente impedidas, por exemplo bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sucinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-octilóxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilmalonato, o condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina e ácido succínico, condensados lineares ou cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina e 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrilotriacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodiil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-estearilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidróxi-3,5-di-terc-butilbenzil)malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, bis(1-octilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato, bis(1-octilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sucinato, condensados lineares ou cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina e 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, o condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina e 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, o condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, uma mistura de 4-hexadecilóxi-e 4-estearilóxi-

2,2,6,6-tetrametilpiperidina, um condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina e 4-cicloexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, um condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano e 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina bem como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]); um condensado de 1,6-hexanodiamina e 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina bem como N,N-dibutilamina e 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsucinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsucinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro[4,5]decano, um produto de reação de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro-[4,5]decano e epicloroidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina, um diéster de ácido 4-metoximetilenomalônico com 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-óxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, um produto de reação de copolímero de anidrido- α -olefina de ácido maléico com 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina ou 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 2,4-bis[N-(1-cicloexilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidróxi-2-metilpropóxi)-4-octadecanoilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilexanoil)-oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; CAS Reg. No. 106917-31-1), 5-(2-etilexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, o produto de reação de 2,4-bis-[(1-cicloexilóxi-2,2,6,6-piperidina-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina com N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina, 1,3,5-tris(N-cicloexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazina-3-ona-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-cicloexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazina-3-ona-4-il)-amino)-s-triazina.

2.7. Oxamidas, por exemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctilóxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodecilóxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etóxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etóxi-5-terc-butil-2'-etoxanilida e sua mistura com 2-etóxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, misturas de oxanilidas o- e p-metóxi-dissubstituídas e misturas de oxanilidas o- e p-etóxi-dissubstituídas.

2.8. 2-(2-Hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por exemplo 2,4,6-tris(2-hidróxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-diidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidróxi-4-propil-oxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidróxi-4-(2-hidróxi-3-butiloxipropóxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidróxi-4-(2-hidróxi-3-octiloxipropilóxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodecilóxi/tridecilóxi-2-hidroxipropóxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidróxi-4-(2-hidróxi-3-dodeciloxipropóxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-hexilóxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidróxi-4-(3-butóxi-2-hidroxipropóxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-{2-hidróxi-4-[3-(2-etilexil-1-óxi)-2-hidroxipropilóxi]fenil}-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(4-[2-etilexilóxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

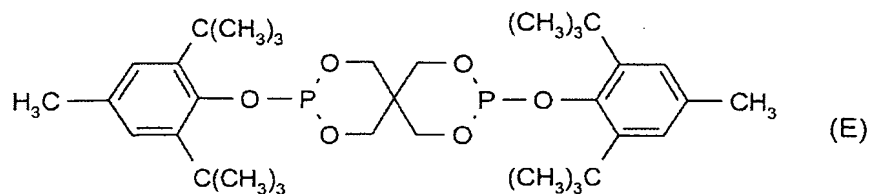
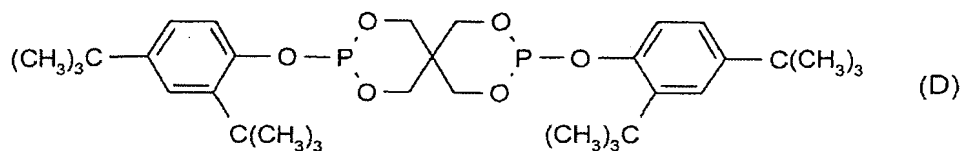
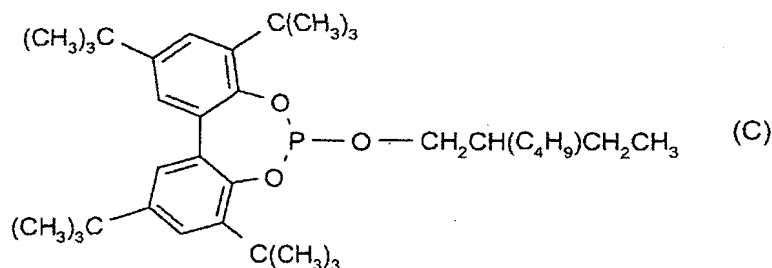
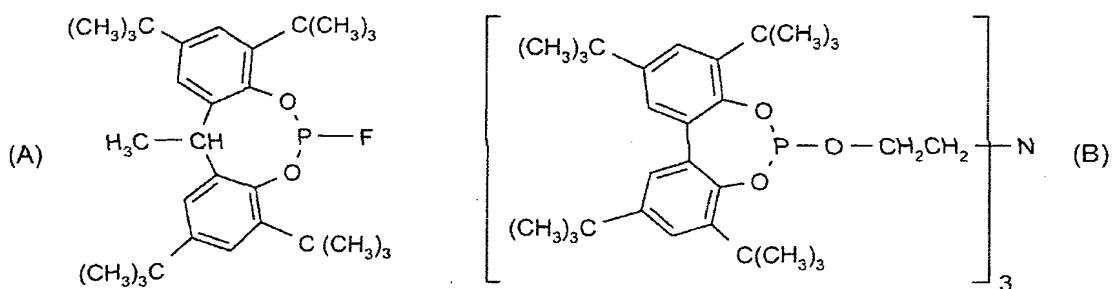
3. Desativadores de metal, por exemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil hidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(benzilideno)oxalil diidrazida, oxanilida, isoftaloil diidrazida, sebacoil bisfenilidrazida, N,N'-diacetiladipoil diidrazida, N,N'-bis(salicil-oil)oxalil diidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil diidrazida.

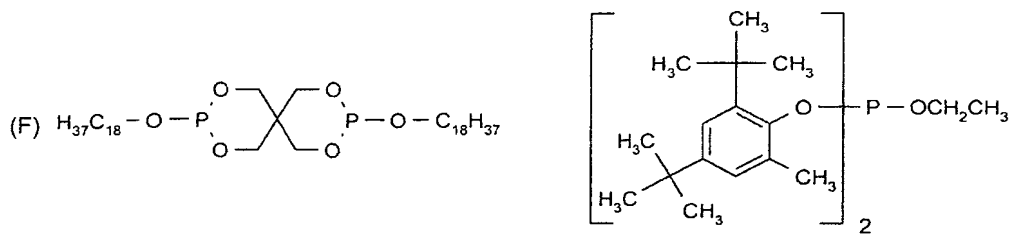
4. Fosfitos e fosfonitos, por exemplo trifenil fosfito, difenilalquil fosfitos, fenildialquil fosfitos, tris(nonilfenil) fosfito, trilauril fosfito, trioctadecil fosfito, diestearilpentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, pentaeritritol diisodecil difosfito, bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-cumilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito, diisodeciloxipentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-pentaeritritol difosfito, bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito, tristearil sorbitol trifosfito, tetracis(2,4-di-terc-butilfenil) 4,4'-bifenileno difosfonito, 6-isooctilóxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-

dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metil fosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etil fosfito, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2''-nitrilo-[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-etilexil(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito, 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenóxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

Os seguintes fosfitos especialmente são preferidos:

Tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito (Irgafos® 168, Ciba Specialty Chemicals Inc.), tris(nonilfenil) fosfito,





5. Hidroxilaminas, por exemplo derivados de N,N-dibenzilidroxilamina, N,N-dietilidroxilamina, N,N-dioctilidroxilamina, N,N-dilaurilidroxilamina, N,N-ditetradecilidroxilamina, N,N-diexadecilidroxilamina, N,N-dioctadecilidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilidroxilamina, N,N-dialquilidroxilamina de amina de sebo hidrogenada.

6. Nitronas, por exemplo, N-benzil-alfa-fenilnitrona, N-etil-alfa-metilnitrona, N-octil-alfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecilnitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, derivados de nitrona de N,N-dialquilidroxilamina de amina de sebo hidrogenada.

7. Tiossinergistas, por exemplo tiodipropionato de dilaurila, tiodipropionato de dimistrila, tiodipropionato de diestearila ou dissulfeto de diestearila.

8. Recuperadores de peróxido, por exemplo ésteres de ácido β -tiodipropiônico, por exemplo os lauril, estearil, miristil ou tridecil ésteres, mercaptobenzimidazol ou o sal de zinco de 2-mercaptop-benzimidazol, dibutilditiocarbamato de zinco, dissulfeto de dioctadecila, tetracis(β -dodecilmercapto)propionato de pentaeritritol.

9. Estabilizadores de poliamida, por exemplo sais de cobre em combinação com iodetos e/ou composto de fósforo e sais de manganês divalente.

10. Co-estabilizadores básicos, por exemplo melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato de trialila, derivados de uréia, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretano, sais de metal de álcali e sais

de metal alcalino terroso de ácidos graxos superiores, por exemplo estearato de cálcio, estearato de zinco, beenato de magnésio, estearato de magnésio, ricinoleato de sódio e palmitato de potássio, pirocatecolato de antimônio ou pirocatecolato de zinco.

5 11. Agentes de nucleação, por exemplo substâncias inorgânicas, tais como talco, óxidos de metal, tais como dióxido de titânio ou óxido de magnésio, fosfato, carbonatos ou sulfatos de, preferivelmente, metais alcalinos terrosos; compostos orgânicos, tais como ácidos mono- ou policarboxílicos e os sais destes, por exemplo ácido 4-terc-butilbenzóico, ácido adípico, 10 ácido difenilacético, succinato de sódio ou benzoato de sódio; compostos poliméricos, tais como copolímeros iônicos (ionômeros). Especialmente preferidos são 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbenzilideno)sorbitol, 1,3:2,4-di(parametil-dibenzilideno)sorbitol, e 1,3:2,4-di(benzilideno)sorbitol.

12. Cargas e agentes de reforço, por exemplo carbonato de cálcio, 15 silicatos, fibras de vidro, contas de vidro, amiantos, talco, caulim, mica, sulfato de bário, óxidos de metal e hidróxidos, negro de fumo, grafita, farinha de madeira e farinhas ou fibras de outros produtos naturais, fibras sintéticas.

13. Outros aditivos, por exemplo plasticisadores, lubrificantes, emulsificadores, pigmentos, aditivos de reologia, catalisadores, agentes de 20 controle de fluxo, clareadores ópticos, agentes à prova de chama, agentes antiestáticos e agentes de sopro.

14. Benzofuranonas e indolinonas, por exemplo, aqueles descritos em U.S. 4.325.863; U.S. 4.338.244; U.S. 5.175.312; U.S. 5.216.052; U.S. 5.252.643; DE-A-431661 1; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839, 25 EP-A-0591102; EP-A-1291384 ou 3-[4-(2-acetoxietóxi)fenil]-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-estearoilóxi-etóxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-terc-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetóxi-3,5-di-metilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 30 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2-acetil-5-

isooctilfenil)-5-isooctil-benzofuran-2-ona.

Preferivelmente, as composições acima contêm adicionalmente um estabilizador de amina estericamente impedida e/ou um absorvente de UV selecionado a partir do grupo consistindo em s-triazinas, as oxanilidas, as hidroxibenzofenonas, benzoatos, os α -cianoacrilatos e os benzotriazóis diferente daqueles da fórmula (I) iiiii como descrito acima.

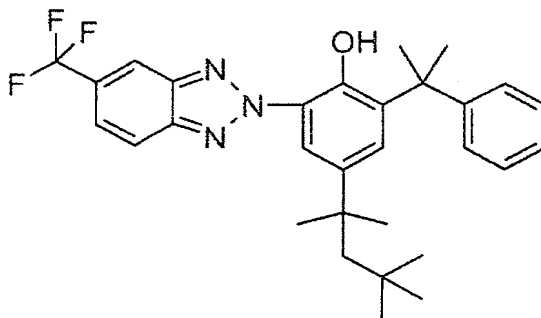
Quando absorvedores de UV adicionais são adicionados eles são preferivelmente adicionados em uma quantidade de 0,1% a 30%, mais preferivelmente de 0,5% a 15% e preferivelmente de 1% a 10% em peso, com base no peso do material orgânico.

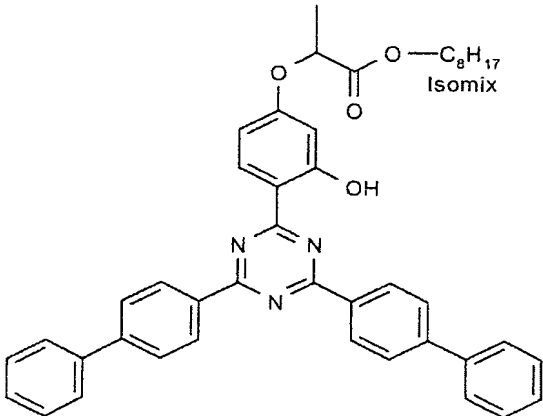
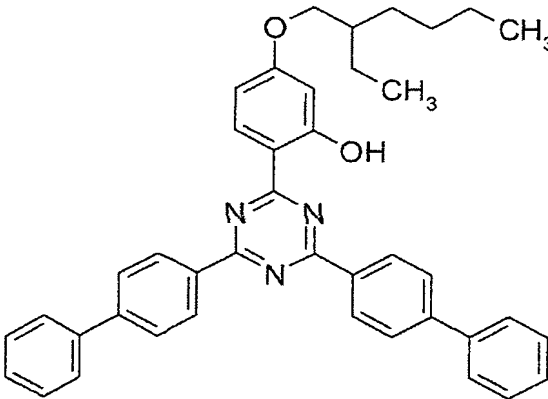
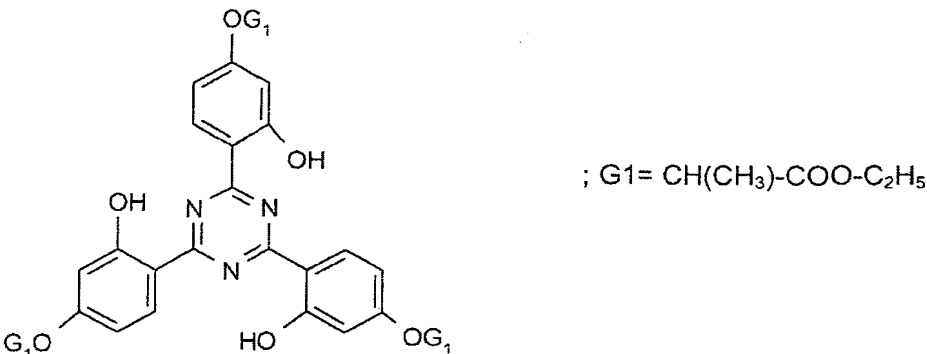
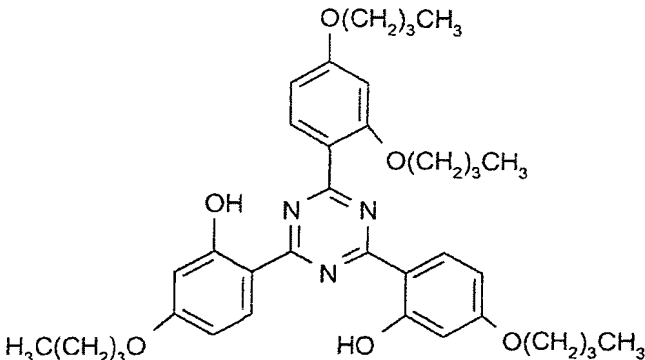
Quando um estabilizador de luz de amina impedida é adicionalmente adicionado é preferivelmente adicionado em uma quantidade de 0,1% a 10%, mais preferivelmente de 0,5% a 5% e preferivelmente de 1% a 3% em peso, cm base no peso do material orgânico.

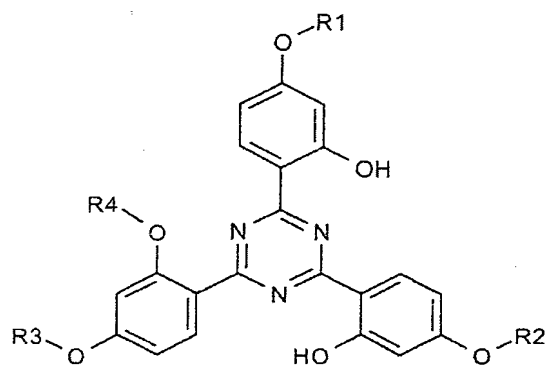
A quantidade total de absorvente de UV da fórmula e outros absorvedores de UV e/ou estabilizador de amina impedida é por exemplo de 0,5% a 15% em peso, com base no peso do material orgânico.

Exemplos para os estabilizadores de luz de amina impedida e absorvedores de UV das classes diferentes são determinados acima.

Absorvedores de UV particularmente preferidos são os seguintes s-triazinas e benzotriazóis:





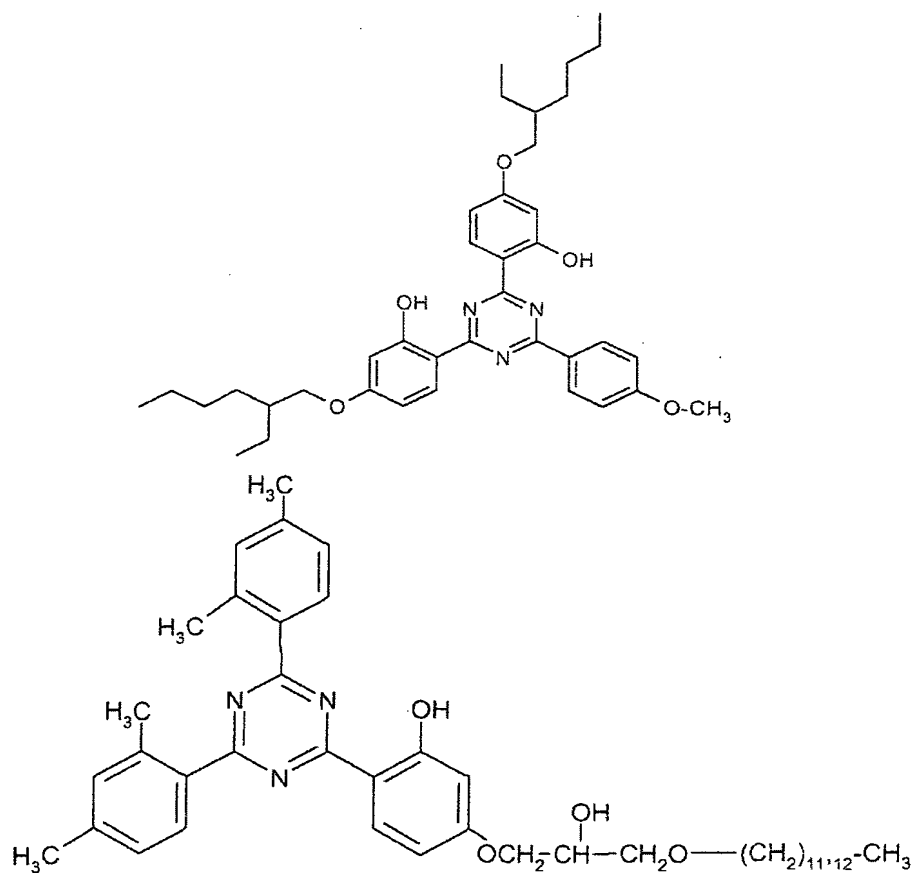


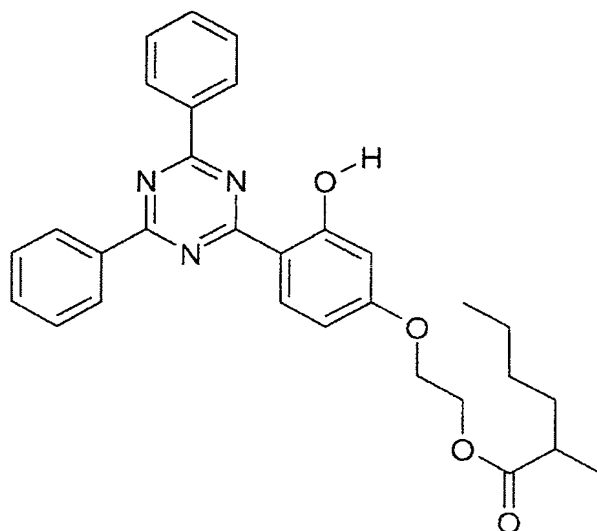
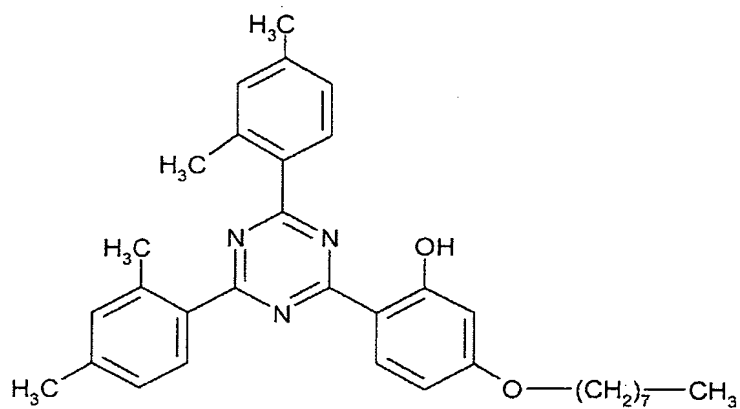
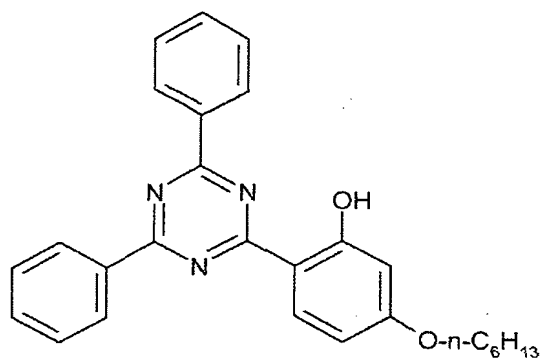
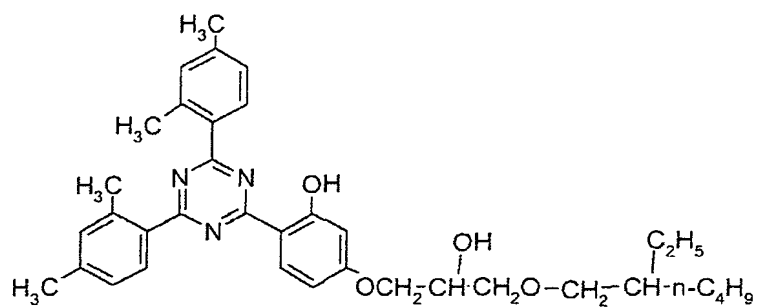
= uma mistura de

a) $R_1 = R_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COO-C}_8\text{H}_{17}$, $R_3 = R_4 = \text{H}$;

b) $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COO-C}_8\text{H}_{17}$, $R_4 = \text{H}$;

c) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COO-C}_8\text{H}_{17}$





Os absorvedores de UV de hidroxifenil triazina são conhecidos e

são parcialmente artigos de comércio.

Os absorvedores de UV de benzotriazol mais adequados estão comercialmente disponíveis sob os Nomes Comerciais TINUVIN 384 (RTM), TINUVIN 928 (RTM), TINUVIN 900 (RTM), TINUVIN 328 (RTM) e TINUVIN 1
5 130 (RTM).

Os compostos de amina estericamente impedidos do componente (c) são preferivelmente selecionado a partir do grupo que consiste nos seguintes produtos comerciais: DASTIB 845 (RTM), TINUVIN 770 (RTM), TINUVIN 765 (RTM), TINUVIN 144 (RTM), TINUVIN 123 (RTM), TINUVIN
10 111 (RTM), TINUVIN 783 (RTM), TINUVIN 791 (RTM), TINUVIN 123 (RTM), TINUVIN 292 (RTM), TINUVIN 152 (RTM), TINUVIN 144 (RTM), MARK LA 52 (RTM), MARK LA 57 (RTM), MARK LA 62 (RTM), MARK LA 67 (RTM), HOSTAVIN N 20 (RTM), HOSTAVIN N 24 (RTM), SANDUVOR 3050 (RTM), SANDUVOR 3058 (RTM), DIACETAM 5 (RTM), SAISORB TM 61 (RTM),
15 UVINUL 4049 (RTM), SANDUVOR PR 31 (RTM), GOODRITE UV 3034 (RTM), GOODRITE UV 3150 (RTM), GOODRITE UV 3159 (RTM), GOODRITE 311 O x 128 (RTM), UVINUL 4050 H (RTM), CHIMASSORB 944 (RTM), CHIMASSORB 2020 (RTM), CYASORB UV 3346 (RTM), CYASORB UV 3529 (RTM), DASTIB 1082 (RTM), CHIMASSORB 1 19 (RTM), UVASIL
20 299 (RTM), UVASIL 125 (RTM), UVASIL 2000 (RTM), UVINUL 5050 H (RTM), LICHTSCHUTZSTOFF UV 31 (RTM), LUCHEM HA B 18 (RTM), MARK LA 63 (RTM), MARK LA 68 (RTM), UVASORB HA 88 (RTM), TINUVIN 622 (RTM), HOSTAVIN N 30 (RTM) e FERRO AM 806 (RTM).

Particularmente preferidos são TINUVIN 770 (RTM), TINUVIN
25 292 (RTM), TINUVIN 123 (RTM), TINUVIN 144 (RTM) e TINUVIN 152 (RTM).

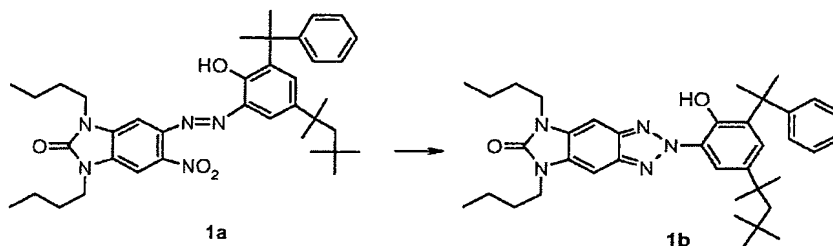
Ainda outro aspecto da invenção é o uso de um composto da fórmula I como ultravioleta (UV) e absorvente de luz visível (VIS) em materiais orgânicos.

30 As definições e preferências produzidas para os compostos aplicam-se da mesma forma a os outros aspectos da invenção.

Os seguintes exemplos ilustram a invenção.

A) Exemplo de preparação

Exemplo A1. Preparação do composto **1b**



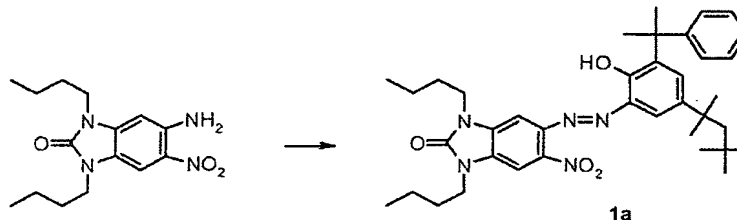
Uma mistura agitada do composto **1a** (40,0g, 62mmols), azida de sódio (99%; 6,1g, 93mmols) e 1-metil-2-pirrolidinona (150ml) é aquecida a 160°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (6,5 horas). A solução escura é resfriada durante a noite em temperatura ambiente seguido pela adição de água (1000 ml) e acetato de etila (1500 ml). A fase aquosa é dividida e lavada com acetato de etila (1 x 250 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com água (3 x 100 ml), secas (Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo é dissolvido em metanol quente. Depois de resfriar o precipitado ligeiramente rosa é filtrado e re-

rendimento 32,8g (54 mmols, 57%)

Ponto de fusão: 148°C.

UV-vis (CHCl₃), $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 364 (33520)

O intermediário anteriormente mencionado **1a** é preparado como segue:



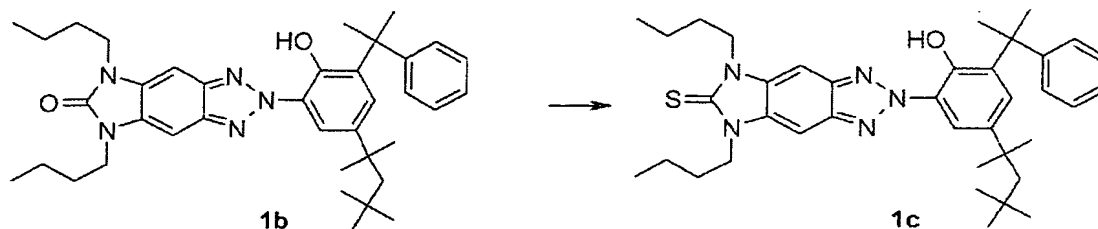
Nitrito de sódio (4 molar em água; 32,5 ml, 130 mmol) é lentamente adicionado entre 0°C e 5°C em uma solução agitada de 5-amino-1,3-dibutil-6-nitro-benzimidazol-2-ona (99,5%, 40,0 g, 130 mmols) em ácido acético (300 ml) contendo ácido clorídrico (32% em água; 35 g). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meios de um banho de gelo. Depois que a adição foi concluída (uma hora),

agitação é continuada durante 1,5 hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -15°C em uma solução agitada de 2-cumil-4-t-octilfenol (95%; 46,2 g, 135,0 mmols) em metanol (250 ml) contendo *micropills* de hidróxido de sódio (5,5 g, 137,5 mmol). Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -20°C e -6°C por meio de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meios de um eletrodo e sustentado acima de 7 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água; total de 350 ml). Depois que a adição for concluída (duas horas), o banho de resfriamento é removido e a suspensão vermelha agitada durante a noite. Depois de adicionar água (50 ml) e tolueno (200 ml) o pH é trazido para menos do que sete utilizando ácido clorídrico (30% em água). A fase aquosa é dividida e lavada com tolueno (2 x 100 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com água, secas (Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado. Metanol (200 ml) é adicionado e a solução resultante resfriada por meio de um banho de gelo. Composto **1a** cristaliza-se como sólido vermelho, que é filtrado, lavado com metanol frio e seco.

Rendimento 63,9 g (99 mmols, 77%).

Ponto de fusão: 156°C

20 Exemplo A2. Preparação do composto **1c**



Uma mistura agitada do composto **1b** (10,0 g, 16,4 mmols), Reagente de Lawesson (98%; 16,2 g, 39,3 mmols) e xileno (500 ml) é aquecido a 130°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (se necessário Reagente de Lawesson adicional é adicionado). A mistura reacional é resfriada em temperatura ambiente seguido pela adição de água e acetato de etila. A fase aquosa é dividida e lavada com acetato de etila. As fases orgânicas combinadas são lavadas com água (3 x), secas

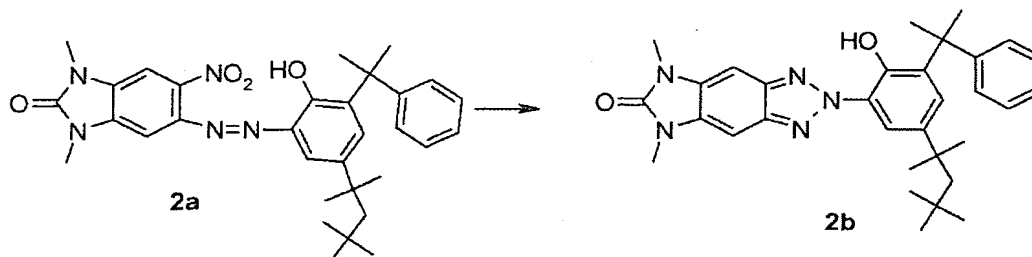
(Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo é cromatografado em uma coluna de sílica gel (hexano/acetato de etila 2:1) e o produto obtido é re-cristalizado a partir de isopropanol.

Rendimento 7,6 g (12,1 mmols, 74%)

5 Ponto de fusão: 137°C.

UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm (ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 388 (56795)

Exemplo 3. Preparação do composto 2b



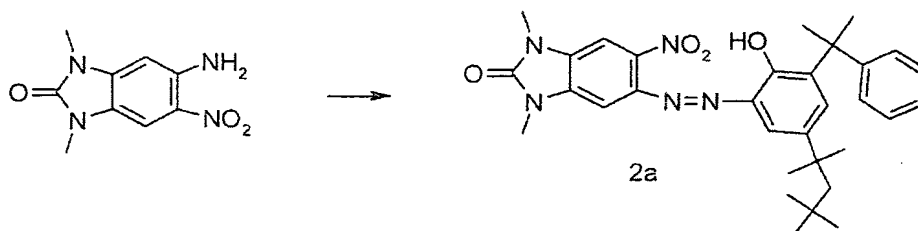
Uma mistura agitada do composto **2a** (8,9 g; 15,8 mmols), azida de sódio (99%; 1,5 g; 23,1 mmols) e 1-metil-2-pirrolidinona (160 ml) é aquecida a 160°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (16 horas). A solução escura é adicionada em uma mistura agitada de gelo e água. O precipitado é filtrado e seco.

Rendimento 5,7g (10,8 mmols, 69%)

Ponto de fusão: 187°C

15 UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm (ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 362 (35288)

O intermediário anteriormente mencionado **2a** é preparado como segue:



Nitrito de sódio (4 molar em água; 10 ml, 40 mmols) é lentamente adicionado entre 0°C e 5°C a uma solução agitada de 5-amino-1,3-dimetil-6-nitro-benzimidazol-2-ona (8 g, 36 mmols) em ácido acético (80 ml) contendo ácido clorídrico (32% em água; 10 ml). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meios de um banho de

gelo. Depois que a adição for concluída (15 minutos), agitação é continuada durante uma hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -30°C a uma solução agitada de 2-cumil-4-t-octilfenol (95%; 11,6 g, 35,7 mmols) em metanol (50 ml) con-

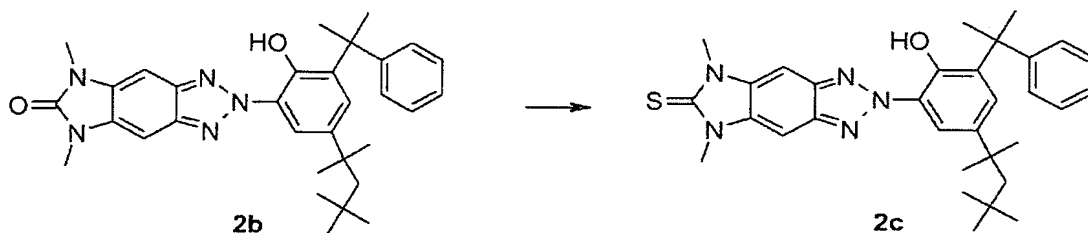
5 tendo *microprills* de hidróxido de sódio (1,4 g, 36 mmols). Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -20°C e -5°C por meios de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meios de um eletrodo e sustentado acima de 7 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água; total de 130 ml). Depois que a adição for concluída (1

10 hora), o banho de resfriamento é removido e a suspensão vermelha agitada durante a noite. Depois de adicionar salmoura (200 ml) e acetato de etila (300 ml), a fase aquosa é dividida e lavada com acetato de etila (1 x 50 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com água, secas (Na_2SO_4), filtradas e o solvente evaporado. Metanol (200 ml) é adicionado e a solução

15 resultante resfriada por meios de um banho de gelo. Composto **2a** cristaliza-se como um sólido vermelho castanho, que é filtrado, lavado com metanol frio e seco. Rendimento 8,3 g (14,9 mmols, 41%).

Ponto de fusão: 269°C

Exemplo 4. Preparação do composto **2c**



20 Uma mistura agitada do composto **2b** (2,7 g, 5,1 mmols), Reagente de Lawesson (98%; 5,2 g, 12,5 mmols) e xileno (100 ml) é aquecida a 135°C . A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (se necessário Reagente de Lawesson adicional é adicionado). A mistura reacional é concentrada à metade, resfriada e filtrada. O filtrado é concen-

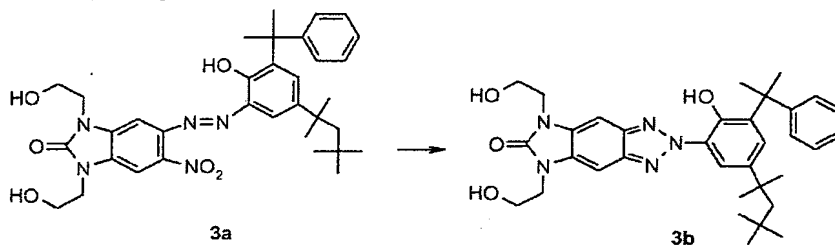
25 trado até a secura e o resíduo é cromatografado em uma coluna de sílica gel (hexano/acetato de etila 1 :1) e o produto obtido é re-cristalizado a partir de isopropanol.

Rendimento 2,4 g (4,2 mmols, 83%)

Ponto de fusão: 196°C.

UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 386 (49570)

Exemplo 5. Preparação do composto 3b



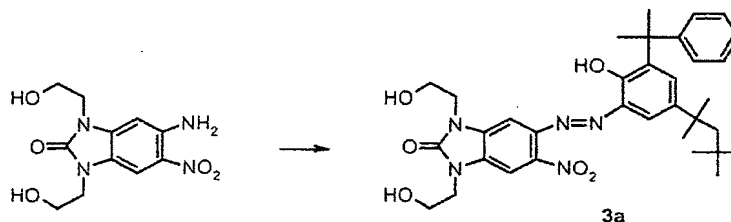
5 Uma mistura agitada do composto **3a** (5,8 g; 9,4 mmols), azida de sódio (99%; 0,91g; 14,1 mmols) e 1-metil-2-pirrolidinona (150 ml) é aquecida a 160°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (16 horas). A solução escura é adicionada a uma mistura agitada de gelo e água. O precipitado é filtrado e cromatografado em uma coluna de sílica gel (acetato de etila/metanol 98:2)

Rendimento 2,3g (39,3 mmols, 42%)

Ponto de fusão: 197°C.

UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 363 (33922)

O intermediário anteriormente mencionado **3a** é preparado como segue:



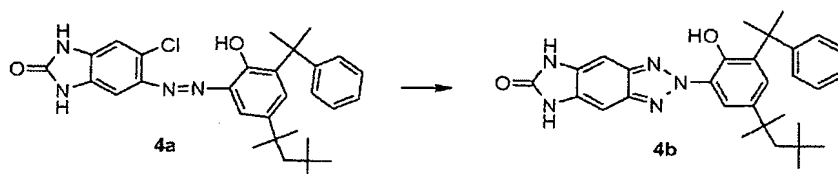
Nitrito de sódio (4 molar em água; 10 ml, 40 mmols) é adicionado lentamente entre 0°C e 5°C a uma solução agitada de 5-amino-1,3-diidroxietil-6-nitro-benzimidazol-2-ona (8,9 g, 3,5 mmols) em ácido acético (70 ml) contendo ácido clorídrico (32% em água; 10 ml). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meios de um banho de gelo. Depois que a adição for concluída (15 minutos), agitação é continuada durante uma hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -20°C durante

uma solução agitada de 2-cumil-4-t-octilfenol (95%; 10,7 g, 31,5 mmols) em metanol (50 ml) contendo *microprills* de hidróxido de sódio (1,3 g, 31,5 mmols). Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -20°C e -5°C por meios de um banho de gelo seco isopropanol; o pH é medido por meios de um eletrodo e sustentado acima de 7 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água; total de 100ml). Depois que a adição for concluída (1,5 hora), o banho de resfriamento é removido e a suspensão vermelha agitada durante a noite. Depois de adicionar salmoura (200 ml) o resíduo vermelho é filtrado e cromatografado em uma coluna de sílica gel (hexano/acetato de etila 1:9) e o produto obtido é re-cristalizado a partir de metanol.

Rendimento 7,1 g (11,5 mmols, 37%)

Ponto de fusão: 211°C

Exemplo 6: Preparação do composto 4b



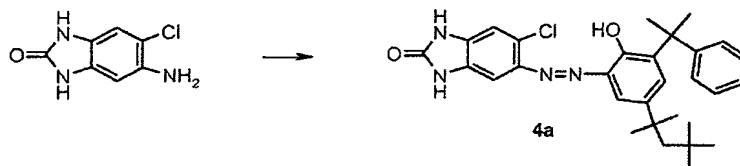
Uma mistura agitada do composto 4a (10,4 g; 20 mmols), azida de sódio (99%; 1,7 g; 26 mmols), brometo de cobre(I) (0,29 g; 2 mmols) e dimetil formamida (40 ml) é aquecida a 130°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (3,5 horas). A solução escura é adicionada a uma mistura agitada de gelo e água. O precipitado é filtrado e cromatografado em uma coluna de sílica gel (acetato de etila/metanol 12:1)

Rendimento 2,5 g (5 mmols, 25%)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃), δ (ppm): 11,23 (s amplo, 1H), 9,01 (s amplo, 2H), 8,26 (s, 1 H), 7,61 (s, 1 H), 7,33 (s, 2H), 7,31 - 7,29 (m, 4H), 7,20 - 7,17 (m, 1 H), 1,82 (s, 6H), 1,79 (s, 2H), 1,28 (s, 6H), 0,80 (s, 9H).

UV-vis (dioxano) λ_{max}/nm (ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 359 (35801)

O intermediário anteriormente mencionado 4a é preparado como segue:



Nitrito de sódio (4 molar em água; 25 ml, 100 mmol) é adicionado lentamente entre 0°C e 5°C a uma suspensão agitada de 5-amino-6-cloro-benzimidazol-2-ona (18,36 g, 100 mmols) em ácido acético (250 ml) contendo ácido clorídrico (32% em água; 40 ml) e água (80 ml). Durante a
 5 adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meios de um banho de gelo. Depois que a adição for concluída (0,5 hora), agitação é continuada durante uma hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -15°C a uma solução agitada de 2-cumil-4-t-octilfenol (95%; 34,15, 100 mmol) em
 10 metanol/xileno (85:15; 200 ml) contendo *microprills* de hidróxido de sódio (4g, 100 mmols). Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -15°C e -5°C por meios de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meio de um eletrodo e sustentado acima de 7 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água). Depois que
 15 a adição for concluída (1 hora), o banho de resfriamento é removido e a suspensão agitada durante a noite. A suspensão vermelha é filtrada e o resíduo dissolvido em isopropanol quente. Depois de resfriar, o líquido é filtrado e evaporado até a secura. O sólido é dissolvido em acetato de etila menos quente, precipitado com água.

20 Rendimento 33,1g (63,8 mmols, 64%)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃), δ (ppm): 13,02 (s amplo, 1H), 9,51 (s amplo, 1H), 9,48 (s amplo, 1H), 7,77 (d, 1 H), 7,64 (d semelhante, 1 H), 7,57 (d, 1 H), 7,31 - 7,25 (m, 4H), 7,18 - 7,14 (m, 1 H), 7,13 (d semelhante, 1 H), 1,86 (s, 2H), 1,83 (s, 6H), 1,51 (s, 6H), 0,84 (s, 9H).

25 **Exemplo 7: Preparação do composto 5b**



Uma mistura agitada do composto **5a** (96%; 20,0 g; 66 mmols), azida de sódio (99%; 5,65 g; 85,8 mmols), brometo de cobre(I) (495 mg; 0,7 mmol) e 1-metil-2-pirrolidinona (75 ml) é aquecida a 150°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (2 dias). A solução escura é adicionada a uma mistura agitada de gelo e água. O precipitado é filtrado e a massa filtrada é lavada em um mecanismo *soxhlet* com 600 ml de acetato de etila durante 3 dias. Em seguida o produto é extraído do dedal durante mais 3 dias de extração de *soxhlet* com 500 ml de dioxano. O extrato de dioxano é concentrado à metade, o produto é precipitado por adição de água e seco.

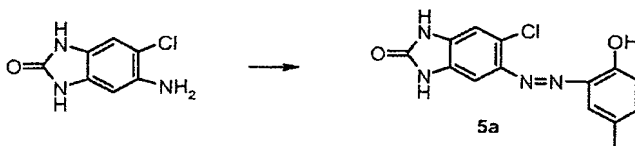
Rendimento: 2,5 g (8,9 mmols, 13%)

Ponto de fusão: Decomposição a 300°C

¹H-NMR (300MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 10,02 (s amplo, 2H), 10,63 (s amplo, 1H), 7,76 - 7,75 (d, 1 H), 7,28 (s, 2H) 7,17-7,15 (dd, 1 H), 7,04-7,02 (d, 1 H), 2,31 (s, 3H).

UV-vis (dioxano) λ_{max}/nm (ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 355 (37735)

O intermediário anteriormente mencionado **5a** é preparado como segue:



Nitrito de sódio (4 molar em água; 20 ml, 80 mmols) é adicionado lentamente entre 0°C e 5°C a uma suspensão agitada de 5-amino-6-cloro-benzimidazol-2-ona (13,77 g, 75 mmols) em ácido acético (200 ml) contendo ácido clorídrico (32% em água; 20 ml) e água (40 ml). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meios de um banho de gelo. Depois que a adição for concluída (0,5 hora), agitação é continuada durante uma hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -15°C a uma solução agitada de p-cresol (99%; 8,19 g, 75 mmols) em metanol/xileno (85:15; 125 ml) contendo *microprills* de hidróxido de sódio (3 g, 75 mmols). Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -15°C

e -5°C por meios de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meio de um eletrodo e sustentado acima de 7 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água). Depois que a adição for concluída (1 hora), o banho de resfriamento é removido e a suspensão espessa agitada durante a noite. A suspensão é filtrada e seca.

Rendimento 17,1g (56,5 mmols, 73,3%; HPLC-MS: MW 301,9/95,6% de Área UV)

Ponto de fusão: Decomposição a 290°C

Exemplo 8: Preparação do composto 6b



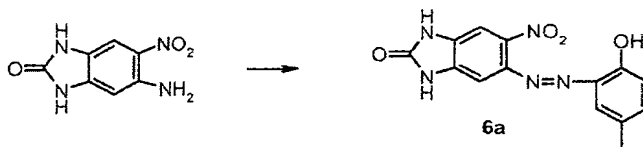
Uma mistura agitada do composto **6a** (3,4 g; 10 mmols), azida de sódio (99%; 0,85 g; 13 mmols) e 1-metil-2-pirrolidinona (25 ml) é aquecida a 160°C. A temperatura é mantida e o progresso de reação é monitorado por TLC (16 horas). A solução escura é adicionada a uma mistura agitada de gelo e água. O resíduo é filtrado e o produto é extraído do resíduo por extração de *Soxhlet* com 400 ml de acetato de etila. Depois da evaporação do acetato de etila o resíduo é suspenso em 30% de hidróxido de sódio aquoso (50 ml) e etanol (50 ml) e aquecido em refluxo enquanto agitando. Depois de resfriar em temperatura ambiente uma solução de cloreto de hidrogênio aquosa a 32% é adicionada (30 ml) e o precipitado é filtrado. O procedimento é repetido refluxando-se o resíduo obtido em 30% de hidróxido de sódio aquoso (30 ml), etanol (30 ml) e água (10 ml) e finalmente adicionando solução de cloreto de hidrogênio aquosa a 32% (30 ml). O precipitado é filtrado, lavado com água e seco.

Rendimento 0,82g (26,5 mmols, 27%).

Ponto de fusão: 280°C

UV-vis (dioxano) λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 357 (38187)

O intermediário anteriormente mencionado **6a** é preparado como segue:

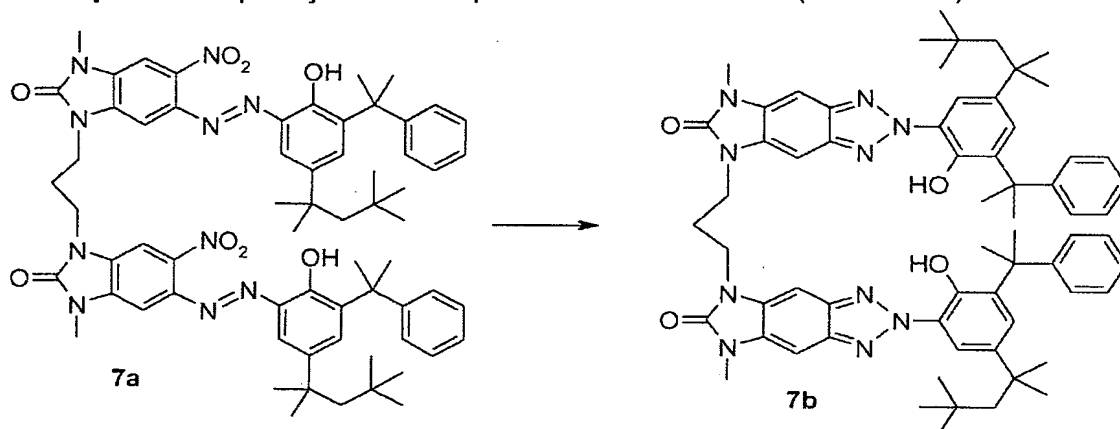


- Nitrito de sódio (4 molar em água; 27,5 ml, 110 mmols) é adicionado lentamente entre 0°C e 5°C a uma suspensão agitada de 5-amino-1,3-dimetil-6-nitro-benzimidazol-2-ona (22,2 g, 100 mmols) em ácido acético (250 ml) contendo ácido clorídrico (32% em água; 25 ml) e água (50 ml). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meio de um banho de gelo. Depois que a adição for concluída (45 minutos), agitação é continuada durante uma hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -15°C a uma solução agitada de p-cresol (99%; 10,95 g, 100 mmols) em metanol (170 ml) contendo *microprills* de hidróxido de sódio (4 g, 100 mmols). Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -15°C e -5°C por meio de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meio de um eletrodo e sustentado acima de 7 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água; 350 ml). Depois que a adição for concluída (1 hora; pH final 6,3), o banho de resfriamento é removido e a suspensão laranja agitada durante a noite. A suspensão é filtrada, lavada com água e seca.

Rendimento 31,4 g (95 mmols, 95%)

Ponto de fusão: 281°C

- Exemplo 9.** Preparação do composto **7b** CG45-0085 (FRK258/4)



Mistura de isômeros

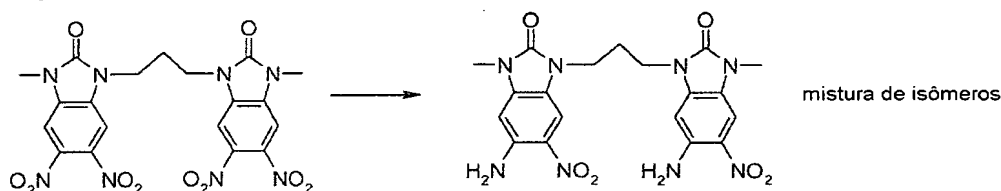
Uma mistura agitada do composto **7a** cru (20,0 g) preparada como descrito abaixo, azida de sódio (99%; 3,6 g, 55 mmols) e 1-metil-2-pirrolidinona (75 ml) são aquecidos a 180°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (6 horas). A solução escura é resfriada durante noite em temperatura ambiente seguido pela adição de água (100 ml) e tolueno (300 ml). A fase orgânica é lavada com água (1 x 50 ml), e o solvente evaporado. O resíduo é cromatografado em uma coluna de sílica gel (hexano/acetato de etila 1:1).

Rendimento 5,0 g (4,7 mmols, 26%)

Ponto de fusão: 263°C.

UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 363 (66017)

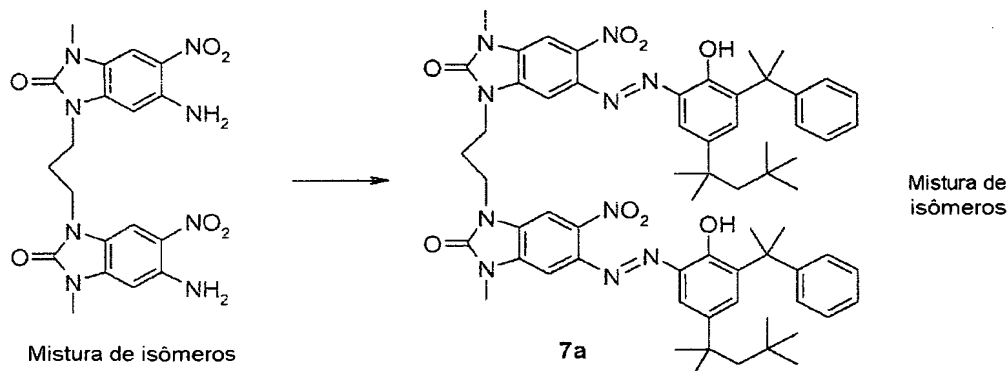
O intermediário anteriormente mencionado **7a** é preparado como segue:



Um reator de aço é carregado com 1,1'-(1,3-propanodiil)bis[3-metil-5,6dinitrobenzimidazol-2-ona]⁷⁾ (10,3 g; 20 mmols) e 100 ml de uma solução de amônia em água a 32%. Depois de agitar durante noite a 160°C (pressão se eleva em 20 bar) a mistura reacional é resfriada em temperatura ambiente. O derivado de diamino-dinitro, desse modo, formado é filtrado como um precipitado laranja e lavado com água.

Rendimento 7,9 g (1,1 mmol, 88%)

Ponto de fusão: Decomposição a 296°C

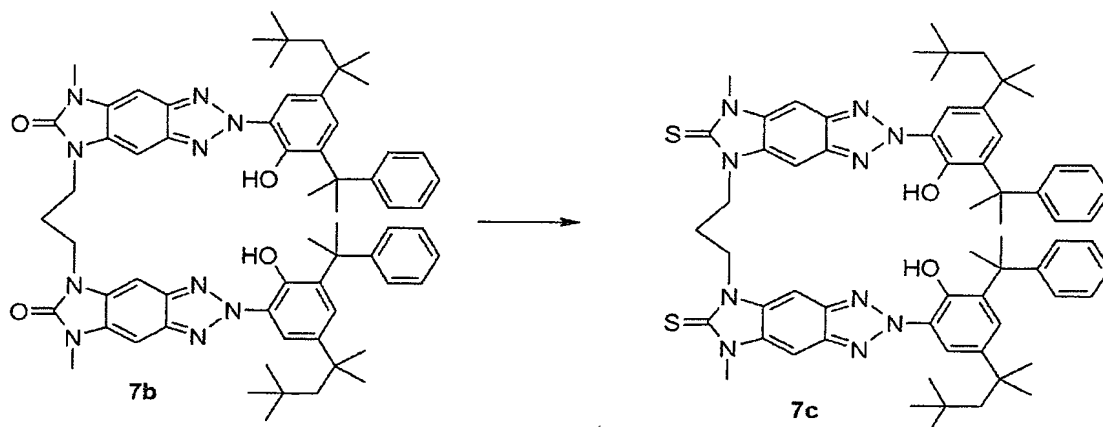


Nitrito de sódio (4 molar em água; 10 ml, 40 mmols) é adicionado lentamente entre 0°C e 5°C a uma solução agitada do derivado de diaminodinitro descrito acima (6,9 g, 15 mmols) em ácido acético (70 ml) e ácido clorídrico (32% em água; 10 ml). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meio de um banho de gelo. Depois que a adição for concluída (uma hora), agitação é continuada durante 1,5 hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -20°C a uma solução agitada de 2-cumil-4-t-octilfenol (95%; 10,2 g, 30 mmols) em metanol/tolueno (110ml; 6:5) contendo *microprills* de hidróxido de sódio (1,2 g, 30 mmols). Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -20°C e -5°C por meio de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meio de um eletrodo e sustentado acima de 7 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água). Depois que a adição for concluída (1 hora; pH inicial >11,0), o banho de resfriamento é removido e a suspensão vermelha agitada durante a noite. Depois de adicionar água (50 ml) e tolueno (100 ml) a fase aquosa é dividida e lavada com tolueno (2 x 100 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com água, secas (Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado.

Rendimento 19,3 g (114%) cru
 Ponto de fusão: 160-175°C (mistura de isômeros)

^{*)} 1,1'-(1,3-propanodiil)bis[3-metil-5,6dinitrobenzimidazol-2-ona] e o-nitro correspondente ou anilinas de o-cloro podem ser preparados de acordo com procedimentos conhecidos.

Exemplo 10. Preparação do composto 7c



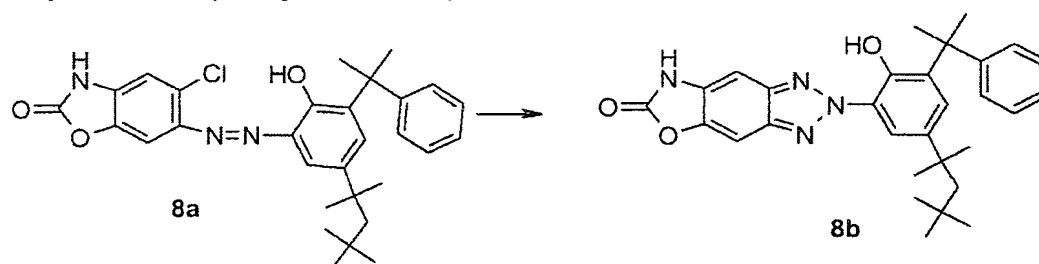
Uma mistura agitada do composto **7b** (2,4 g, 2,25 mmols), Reagente de Lawesson (98%; 5,46 g, 13,5 mmols) e xileno (20 ml) é aquecida a 130°C. A temperatura é mantida e o progresso de reação é monitorado por TLC (se necessário Reagente de Lawesson adicional é adicionado). A mistura reacional é resfriada em temperatura ambiente, filtrada e evaporada. Seguindo por cromatografia em uma coluna de sílica gel (hexano/acetato de etila 7:3) e o produto obtido é re-cristalizado a partir de acetona.

Rendimento 1,2 g (1,1 mmol, 50%)

Ponto de fusão: 183°C.

10 UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 384 (98165)

Exemplo 11. Preparação do composto **8b**



Uma mistura agitada do composto **8a** (17,8 g; 34,2 mmols), azida de sódio (99%; 2,9 g; 44,2 mmols), brometo de cobre(I) (0,5 g; 3,5 mmols) e 1-metil-2-pirrolidinona (150 ml) é aquecida a 120°C. A temperatura é mantida e o progresso de reação é monitorado por TLC (4 horas). A solução escura é adicionada em uma mistura agitada de gelo e água. O resíduo é dissolvido em acetato de etila (150 ml). A fase aquosa é dividida e lavada com acetato de etila (1 x 50 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura, secas (Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo é

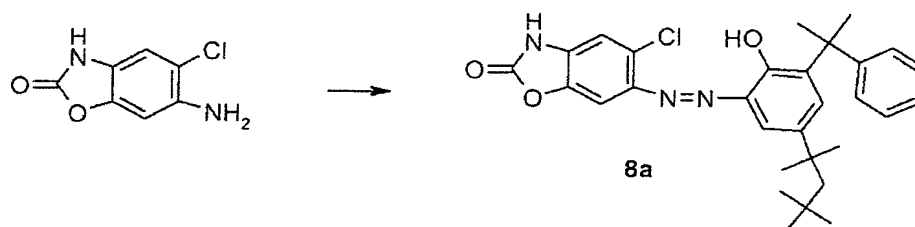
cromatografado em uma coluna de sílica gel (hexano/acetato de etila 9:1)

Rendimento 10,7 g (21,5 mmols, 63%)

Ponto de fusão: 203°C.

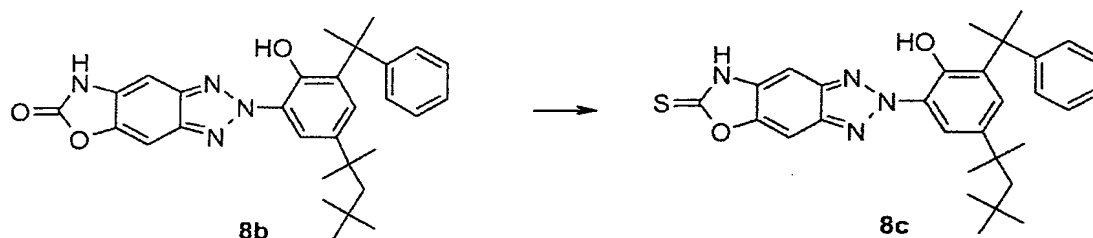
UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 355 (22973)

- 5 O intermediário anteriormente mencionado **8a** é preparado como segue:



- Nitrito de sódio (4 molar em água; 10 ml, 40 mmols) é adicionado lentamente entre 0°C e 5°C a uma solução agitada de 6-amino-5-clorobenzoxazol-2-ona (5 g, 27 mmols) em ácido acético (50 ml) contendo ácido clorídrico (32% em água; 15 ml) e água (10 ml). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meio de um banho de gelo. Depois que a adição for concluída (30 minutos), agitação é continuada durante uma hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -15°C a uma solução agitada de 2-cumil-4-*t*-octilfenol (95%; 8,8 g, 27 mmols) em metanol/xileno (120 ml 85:15) contendo acetato de sódio (2,2 g, 27 mmols). Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -20°C e -5°C por meio de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meio de um eletrodo e sustentado entre 8 e 9 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água). Depois que a adição for concluída (1 hora), o banho de resfriamento é removido e a suspensão agitada durante a noite. Depois de adicionar água (200 ml) e acetato de etila (300 ml), a fase aquosa é dividida e lavada com acetato de etila (3 x 50 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura, secas (Na_2SO_4), filtradas e o solvente evaporado.
- 25 O resíduo é suspenso com metanol quente. A suspensão fria é filtrada, lavada com metanol e seca.
- Rendimento 7,2 g (13,8 mmols, 51%).

Ponto de fusão: 200°C

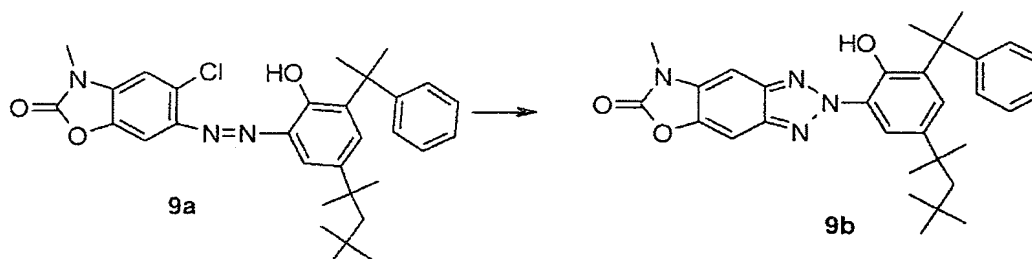
Exemplo 12. Preparação do composto 8c

Uma mistura agitada do composto **8b** (1,0 g, 2 mmols), Reagente de Lawesson (98%; 3,2 g, 7,9 mmols) e xileno (30 ml) é aquecida a 130°C. A temperatura é mantida e o progresso de reação é monitorado por TLC (se necessário Reagente de Lawesson adicional é adicionado). A mistura reacional é resfriada e filtrada. A camada líquida é concentrada até a secura e o resíduo é cromatografado em uma coluna de sílica gel (hexano/acetato de etila 7:3)

Rendimento 0,8 g (1,4 mmol, 81%)

10 Ponto de fusão: 109°C.

UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm (ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 375 (44920)

Exemplo 13. Preparação do composto 9b

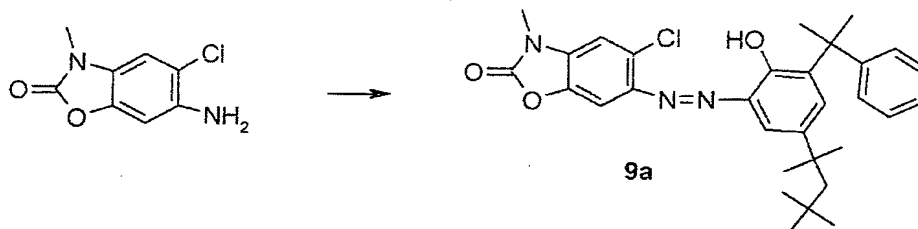
Uma mistura agitada do composto **9a** (4,0 g; 7,5 mmols), azida de sódio (99%; 2,9 g; 44,2 mmols), brometo de cobre(I) (0,11 g; 0,75 mmol) e 1-metil-2-pirrolidinona (50 ml) é aquecida a 120°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (2 horas). A solução escura é adicionada a uma mistura agitada de gelo e água. O resíduo é dissolvido em acetato de etila (150 ml). A fase aquosa é dividida e lavada com acetato de etila (1 x 50 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura, secas (Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo é cromatografado em uma coluna de sílica gel (hexano/acetato de etila 7:3)

Rendimento 2,2 g (4,3 mmols, 57%)

Ponto de fusão: 176°C.

UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 357 (25423)

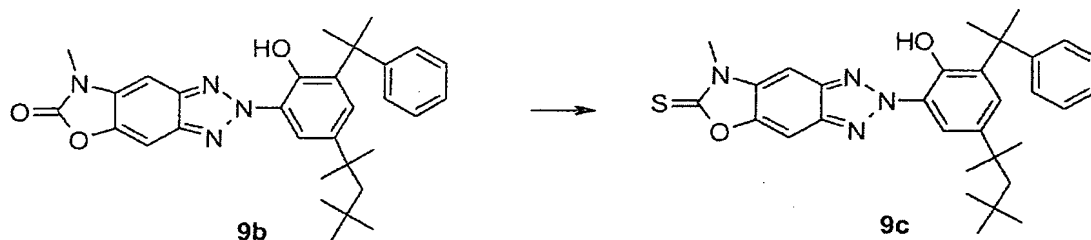
O intermediário anteriormente mencionado **9a** é preparado como segue:



Nitrito de sódio (4 molar em água; 8 ml, 32 mmols) é adicionado lentamente entre 0°C e 5°C a uma solução agitada de 6-amino-5-cloro-3-metil-benzoxazol-2-ona (5,8 g, 29 mmols) em ácido acético (60 ml), ácido clorídrico (32% em água; 15 ml) e água (10 ml). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meio de um banho de gelo. Depois que a adição for concluída (30 minutos), agitação é continuada durante uma hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -15°C a uma solução agitada de 2-cumil-4-*t*-octilfenol (95%; 9,4 g, 27,5 mmols) em metanol/xileno (100 ml 85:15) contendo acetato de sódio (2,4 g, 29 mmols). Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -15°C e -5°C por meio de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meio de um eletrodo e sustentado entre 6 e 8 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água). Depois que a adição for concluída (1 hora), o banho de resfriamento é removido e a suspensão agitada durante a noite. Depois de adicionar salmoura (200 ml) e acetato de etila (300ml), a fase aquosa é dividida e lavada com acetato de etila (3 x 50 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura, secas (Na_2SO_4), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo é cromatografado em uma coluna de sílica gel (hexano/acetato de etila 6:2)

Rendimento 10,9 g (20,4 mmols, 70,4%)

Ponto de fusão: 231°C

Exemplo 14. Preparação do composto 9c

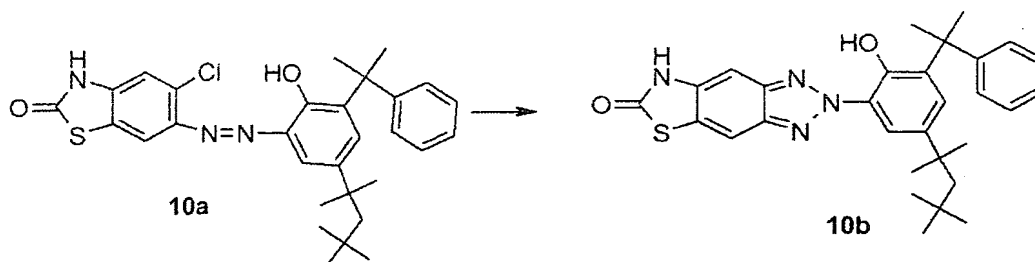
Uma mistura agitada do composto 9b (1,0 g, 2 mmols), Reagente de Lawesson (98%; 3,2 g, 7,9 mmols) e xileno (30 ml) é aquecida a 120°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por

5 TLC (se necessário Reagente de Lawesson adicional é adicionado). A mistura reacional é resfriada e filtrada. A camada líquida é concentrada até a secura e o resíduo é cristalizado com metanol.

Rendimento 0,8 g (1,5 mmol, 75%)

Ponto de fusão: 174°C.

10 UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 377 (43647)

Exemplo 15. Preparação do composto 10b

Uma mistura agitada do composto 10a (10,0 g; 18,7 mmols), azida de sódio (99%; 1,6 g; 24,2 mmols), brometo de cobre(I) (0,27 g; 1,9 mmol) e 1-metil-2-pirrolidinona (50 ml) é aquecida a 125°C. A temperatura é

15 mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (8 horas). A solução escura é adicionada em uma mistura agitada de gelo e água. O resíduo é dissolvido em acetato de etila (150 ml). A fase aquosa é dividida e lavada com acetato de etila (1 x 50 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura, secas (Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo

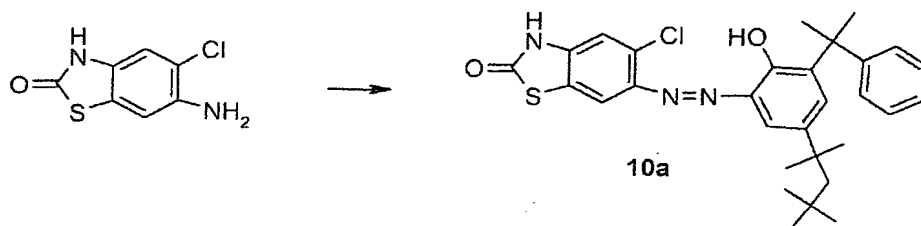
20 é cromatografado em uma coluna de sílica gel (cicloexano/acetato de etila 8:2)

Rendimento 3,3 g (6,4 mmols, 34%)

Ponto de fusão: 222°C.

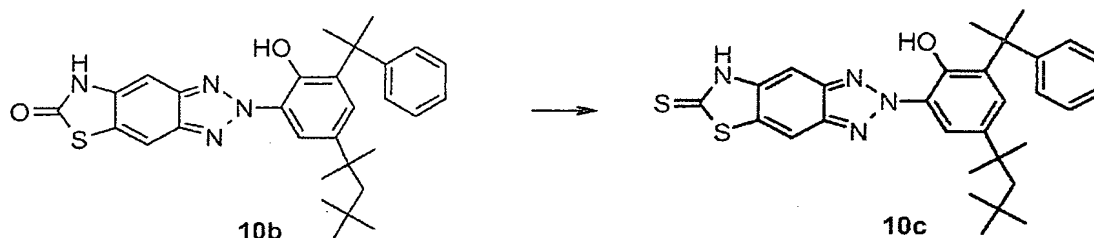
UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 366 (27881)

O intermediário anteriormente mencionado **10a** é preparado como segue:



- 5 Nitrito de sódio (4 molar em água; 15 ml, 60 mmols) é adicionado lentamente entre 0°C e 5°C a uma solução agitada de 6-amino-5-cloro-benzotiazol-2-ona (12,0 g, 60 mmols) em ácido acético (100 ml) contendo ácido clorídrico (32% em água; 50 ml) e água (20 ml). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meio de um
- 10 banho de gelo. Depois que a adição for concluída (60 minutos), agitação é continuada durante uma hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -15°C a uma solução agitada de 2-cumil-4-t-octilfenol (95%; 20,5 g, 60 mmols) em metanol/xileno (150 ml 85:15) contendo acetato de sódio (4,9 g, 60 mmols). Durante a adi-
- 15 ção, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -15°C e -5°C por meio de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meio de um eletrodo e sustentado entre 7 e 9 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água). Depois que a adição for concluída (uma hora), o banho de resfriamento é removido e a suspensão agitada durante a noite. De-
- 20 pois de adicionar água (200 ml) e acetato de etila (500 ml), a fase aquosa é dividida e lavada com acetato de etila (3 x 50 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura, secas (Na_2SO_4), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo é suspenso com metanol frio (0°C). A suspensão fria é filtrada, lavada com metanol frio e seca.
- 25 Rendimento 20,4 g (38,1 mmols, 64%).

Ponto de fusão: 253°C

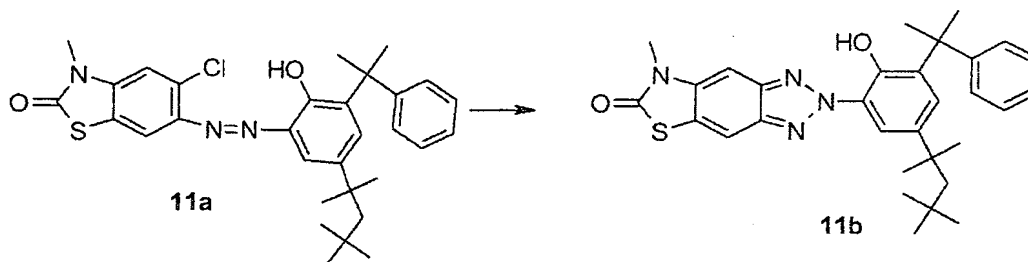
Exemplo 16. Preparação do composto **10c**.

Uma mistura agitada do composto **10b** (2,4 g, 4,7 mmols), Reagente de Lawesson (98%; 7,8 g, 18,8 mmol) e xileno (40 ml) é aquecida a 120°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (se necessário Reagente de Lawesson adicional é adicionado). A mistura reacional é resfriada e filtrada. A camada líquida é concentrada até a secura e o resíduo é cromatografado em uma coluna de sílica gel (hexano/acetato de etila 85:15)

Rendimento 1,3g (2,5 mmols, 53%)

10 Ponto de fusão: 254°C.

UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm (ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 390 (46882)

Exemplo 17. Preparação do composto **11b**

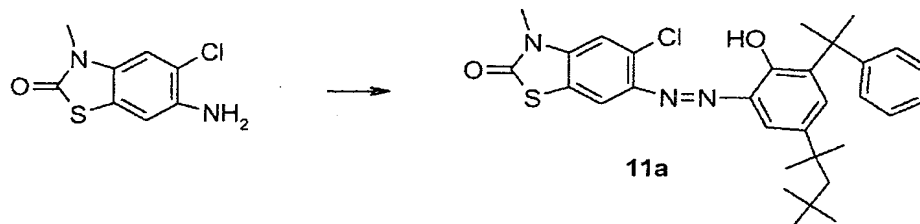
Uma mistura agitada do composto **11a** (20,0 g; 36,4 mmols), azida de sódio (99%; 3 g; 46,2 mmols), brometo de cobre(I) (0,27 g; 1,9 mmol) e 1-metil-2-pirrolidinona (250 ml) é aquecida a 125°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (4,5 horas). A solução escura é adicionada em uma mistura agitada de gelo e água (1000 ml). O resíduo é filtrado e cromatografado em uma coluna de sílica gel (ciclohexano/acetato de etila 9,5:0,5)

20 Rendimento 16,1 g (30,5 mmols, 84%)

Ponto de fusão: 140°C.

UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm (ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 367 (27752)

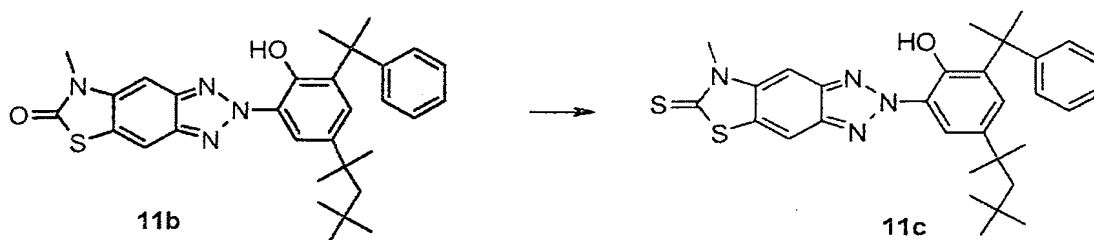
O intermediário anteriormente mencionado **11a** é preparado como segue:



Nitrito de sódio (4 molar em água; 10 ml, 40 mmols) é adicionado lentamente entre 0°C e 5°C a uma solução agitada de 6-amino-5-cloro-3-metil-benzotiazol-2-ona (6,7 g, 31,2 mmols) em ácido acético (60 ml) contendo ácido clorídrico (32% em água; 20ml) e água (10 ml). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meio de um banho de gelo. Depois que a adição for concluída (45 minutos), agitação é continuada durante uma hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -10°C a uma solução agitada de 2-cumil-4-t-octilfenol (11,5 g, 35 mmols) em metanol/xileno (120 ml; 85:15) contendo acetato de sódio (2,9 g, 35 mmols). Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -15°C e -5°C por meio de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meio de um eletrodo e sustentado entre 8 e 9 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água). Depois que a adição for concluída (1 hora), o banho de resfriamento é removido e a suspensão agitada durante a noite. Depois de adicionar salmoura (100 ml) e acetato de etila (300 ml), a fase aquosa é dividida e lavada com acetato de etila (3 x 50 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura, secas (Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo é suspenso com metanol frio (0°C). A suspensão fria é filtrada, lavada com metanol frio e seca.

Rendimento 10,9 g (19,8 mmols, 57%).

Ponto de fusão: 255°C

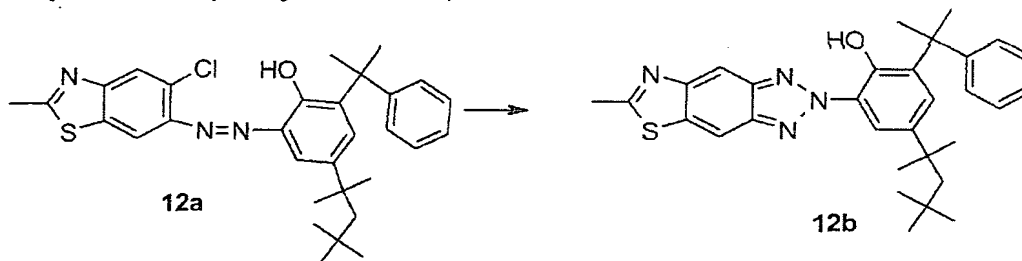
Exemplo 18. Preparação do composto 11c.

Uma mistura agitada do composto **11b** (1,31 g, 2,5 mmols), Reagente de Lawesson (98%; 4,04 g, 10 mmols) e xileno (15 ml) é aquecida a 120°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (2 horas) (se necessário Reagente de Lawesson adicional é adicionado). A mistura reacional é resfriada e filtrada. A camada líquida é concentrada até a secura e o resíduo é cromatografado em uma coluna de sílica gel (hexano/acetato de etila 95:5)

Rendimento 1,15 g (2,1 mmols, 84%)

10 Ponto de fusão: 120°C.

UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 392 (46042)

Exemplo 19. Preparação do composto 12b

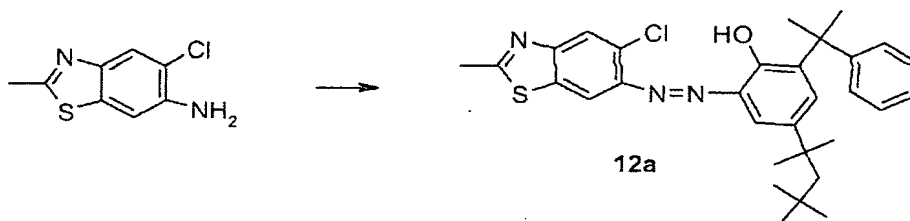
Uma mistura agitada do composto **12a** (5,35 g; 10 mmols), azida de sódio (99%; 0,85 g; 13 mmols), brometo de cobre(I) (0,19 g; 1,3 mmols) e 1-metil-2-pirrolidinona (100 ml) é aquecida a 60°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (1,5 hora). A solução escura é adicionada em água (100 ml) e acetato de etila (250 ml). A fase aquosa é dividida e lavada com acetato de etila (2 x 50 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura, secas (Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo é cromatografado em uma coluna de sílica gel (hexano/acetato de etila 4:1) e cristalizado com hexano.

Rendimento 2,65 g (5,2 mmols, 52%)

Ponto de fusão: 188°C.

UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 364 (22533)

O intermediário anteriormente mencionado **12a** é preparado como segue:



5 Nitrito de sódio (4 molar em água; 10 ml, 40 mmols) é adicionado lentamente entre 0°C e 5°C a uma solução agitada de 5-cloro-2-metilbenzotiazol-6-ilamina (7,2 g, 31,2 mmols) em ácido acético (50 ml) contendo ácido clorídrico (32% em água; 12 ml) e água (25 ml). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meio de um

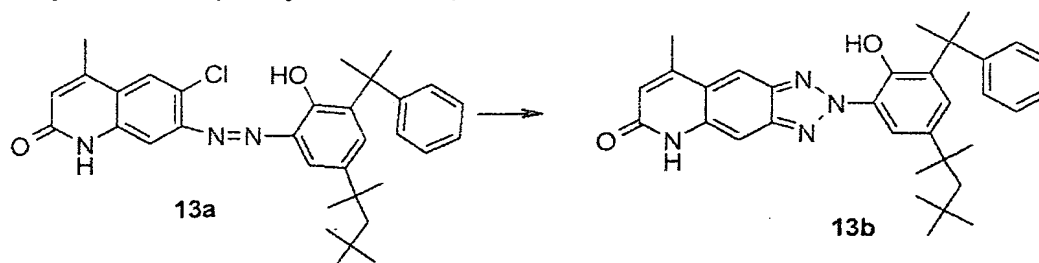
10 banho de gelo. Depois que a adição for concluída (45 minutos), agitação é continuada durante uma hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -10°C a uma solução agitada de 2-cumil-4-t-octilfenol (11,5 g, 35 mmols) em metanol/xileno (120 ml; 85:15) contendo acetato de sódio (4,7 g, 56 mmols) e *microprills* de hidróxido de sódio (1,4 g; 35 mmols). Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -15°C e -5°C por meio de um banho de gelo

15 seco-isopropanol; o pH é medido por meio de um eletrodo e sustentado entre 7 e 9 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água; 100 ml). Depois que a adição for concluída (uma hora), o banho de resfriamento

20 é removido e a suspensão agitada durante a noite. Depois de adicionar salmoura (100 ml) e diclorometano (300 ml), a fase aquosa é dividida e lavada com diclorometano (2 x 50 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura, secas (Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo é re-cristalizado a partir de metanol (500 ml).

25 Rendimento 12,4 g (23,2 mmols, 66%).

Ponto de fusão: 206°C

Exemplo 20. Preparação do composto 13b

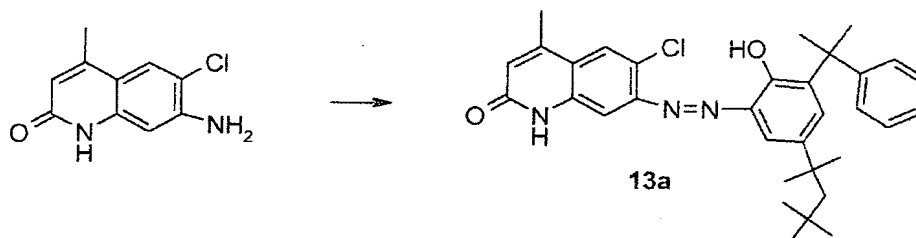
Uma mistura agitada do composto **13a** (5,45 g; 10 mmols), azida de sódio (99%; 0,85g; 13 mmols), brometo de cobre(I) (0,23 g; 1,6 mmol) e metil sulfóxido (20 ml) é aquecida a 70°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (0,5 hora). A solução escura é adicionada em água (200 ml) e filtrada. O resíduo é suspenso em isopropanol quente (25 ml; 0,5 hora). Depois que a suspensão é resfriada, o resíduo é filtrado e seco.

Rendimento 4,6 g (8,7 mmols, 87%)

Ponto de fusão: 300°C.

UV-vis (dioxano) λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 398 (40539), 419 (33575)

O intermediário anteriormente mencionado **13a** é preparado como segue:



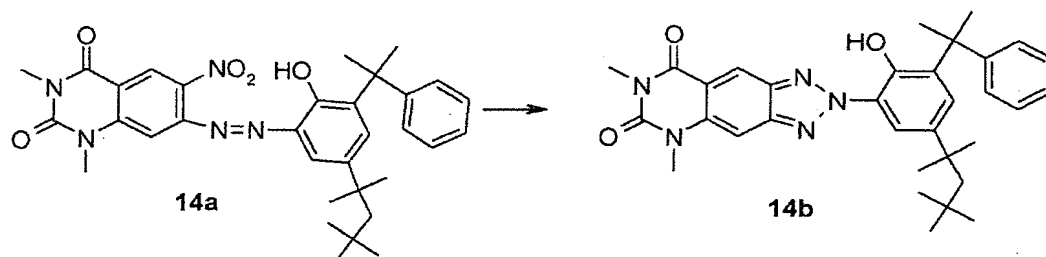
Nitrito de sódio (4 molar em água; 25 ml, 100 mmols) é adicionado lentamente entre 0°C e 5°C a uma solução agitada de 5-amino-6-cloro-4-metil-2-quinolona (20,9 g, 100 mmols) em ácido acético (150 ml) contendo ácido clorídrico (37% em água; 35 ml) e água (150 ml). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meio de um banho de gelo. Depois que a adição for concluída (30 minutos), agitação é continuada durante uma hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -15°C a uma solução agitada de 2-cumil-4-*t*-octilfenol (32,5 g, 100 mmols) em metanol/xileno (200

ml; 85:15) contendo acetato de sódio (13,2 g, 160 mmols) e *microprills* de hidróxido de sódio (2,0 g; 50 mmols). Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -15°C e -5°C por meio de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meio de um eletrodo e sustentado entre 7 e 12 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água; 150 ml). Depois que a adição for concluída (1 hora), o banho de resfriamento é removido e a suspensão agitada durante a noite. O resíduo é filtrado, lavado com água e seco.

Rendimento 44,3 g (84,5 mmols, 85%).

10 Ponto de fusão: 299°C

Exemplo 21. Preparação do composto 14b



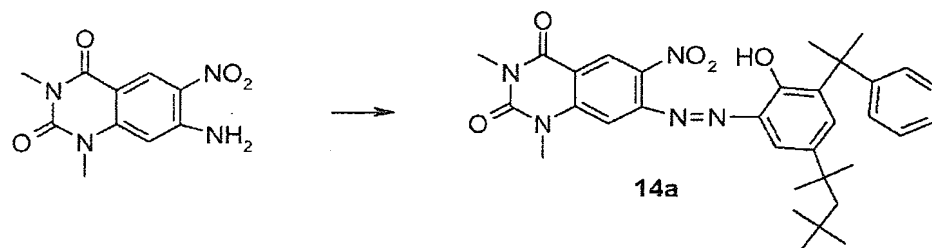
Uma mistura agitada do composto **14a** (16,6 g; 28 mmols), azida de sódio (99%; 2,4 g; 39 mmols) e 1-metil-2-pirrolidinona (100 ml) é aquecida a 130°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (16 horas). A solução escura é vertida em gelo (200 g), extraída com tolueno (2 x 100 ml) e acetato de etila (3 x 100 ml) e as fases orgânicas coletadas são evaporadas. Os 25 g resultantes de óleo vermelho são cromatografados em uma coluna de sílica gel (acetato de etila/hexano 2:8) para produzir 3,6 g de um sólido que é purificado novamente por LC semi-preparativa.

Rendimento 1,6 g (2,9 mmols, 10%)

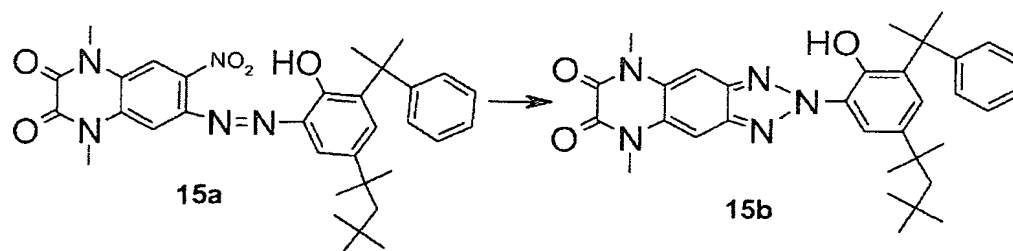
Ponto de fusão: 209°C.

UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 391 (20670)

O intermediário anteriormente mencionado **14a** é preparado como segue:



7-amino-1,3-dimetil-6-nitro-quinazolina-2,4-diona (7,0 g, 28 mmols) é dissolvido em ácido sulfúrico concentrado (40 ml) e adicionado gota a gota a ácido nitrosilsulfúrico (40% em ácido sulfúrico; 9,8 g, 31 mmols). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meio de um banho de gelo. Depois que a adição for concluída (30 minutos), agitação é continuada durante outra hora. A mistura reacional é, em seguida, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -10°C a -15°C a uma solução agitada de 2-cumil-4-*t*-octilfenol (9,1 g, 28 mmols) em metanol/*m*-xileno (50/50 em volume; 200 ml) contendo *microprills* de hidróxido de sódio (1,15 g, 28 mmols). Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -15°C e -5°C por meio de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meio de um eletrodo (pH inicial >11) e depois sustentado entre 5 e 8 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água). Depois que a adição for concluída o banho de resfriamento é removido e a suspensão agitada durante a noite. Água (100 ml), salmoura (100 ml) e acetato de etila (250 ml) são adicionados, a fase aquosa dividida e lavada com acetato de etila (2 x 250 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura (200 ml), secas (Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo é cromatografado em uma coluna de sílica gel (acetato de etila/hexano 2:8).
 Rendimento 24,0 g (6,8 mmols, 24%).
 Ponto de fusão: Decomposição a 194°C

Exemplo 22. Preparação da estrutura 15b

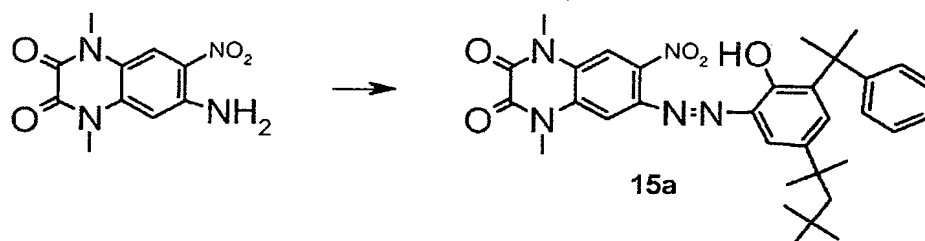
Uma mistura agitada do composto **15a** (6,0 g; 10 mmols), azida de sódio (99%; 0,98 g; 15 mmols) e 1-metil-2-pirrolidinona (60 ml) é aquecida a 130°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (3 horas). Depois de verter a mistura reacional em gelo (100 g), o produto cru é filtrado e re-cristalizado a partir de 1-metil-2-pirrolidinon.

Rendimento 1,6 g (2,9 mmols, 29%)

Ponto de fusão: 271°C.

UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 382 (36555)

O intermediário anteriormente mencionado 15a é preparado como segue:



Ácido nitrosilsulfúrico (40% em ácido sulfúrico; 5,6 g, 18 mmols) é adicionado gota a gota a uma solução de 6-amino-1,4-dimetil-7-nitro-1,4-diidro-quinoxalina-2,3-diona (4,0 g, 16 mmols) em ácido sulfúrico concentrado (20 ml). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meio de um banho de gelo. Depois que a adição for concluída (30 minutos), agitação é continuada durante noite em temperatura ambiente. A mistura reacional é resfriada novamente com um banho de gelo, diluída com 25 g de gelo e em seguida transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -10°C a -15°C a uma solução agitada de 2-cumil-4-t-octilfenol (5,5 g, 16 mmols) em metanol/m-xileno (50/50 em volume; 200 ml) contendo *microprills* de hidróxido de sódio (0,7 g, 16 mmols).

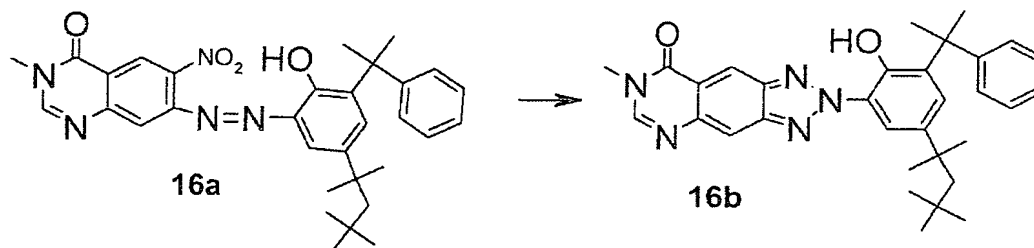
Durante a adição, a temperatura da mistura reacional é mantida entre -15°C e -10°C por meio de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meio de um eletrodo (pH inicial > 11) e depois sustentado entre 5 e 8 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água). Depois que a adição for concluída o banho de resfriamento é removido e a suspensão agitada durante a noite. Água (100 ml), salmoura (100 ml) e acetato de etila (250 ml) são adicionados, a fase aquosa dividida e lavada com acetato de etila (2 x 250 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura (200 ml), secas (Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo é cromatografado em uma coluna de sílica gel (acetato de etila/hexano 1:1).
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65
 70
 75
 80
 85
 90
 95
 100
 105
 110
 115
 120
 125
 130
 135
 140
 145
 150
 155
 160
 165
 170
 175
 180
 185
 190
 195
 200
 205
 210
 215
 220
 225
 230
 235
 240
 245
 250
 255
 260
 265
 270
 275
 280
 285
 290
 295
 300
 305
 310
 315
 320
 325
 330
 335
 340
 345
 350
 355
 360
 365
 370
 375
 380
 385
 390
 395
 400
 405
 410
 415
 420
 425
 430
 435
 440
 445
 450
 455
 460
 465
 470
 475
 480
 485
 490
 495
 500
 505
 510
 515
 520
 525
 530
 535
 540
 545
 550
 555
 560
 565
 570
 575
 580
 585
 590
 595
 600
 605
 610
 615
 620
 625
 630
 635
 640
 645
 650
 655
 660
 665
 670
 675
 680
 685
 690
 695
 700
 705
 710
 715
 720
 725
 730
 735
 740
 745
 750
 755
 760
 765
 770
 775
 780
 785
 790
 795
 800
 805
 810
 815
 820
 825
 830
 835
 840
 845
 850
 855
 860
 865
 870
 875
 880
 885
 890
 895
 900
 905
 910
 915
 920
 925
 930
 935
 940
 945
 950
 955
 960
 965
 970
 975
 980
 985
 990
 995

Rendimento 4,7 g (8,0 mmols, 50%).

Ponto de fusão: Decomposição a 190°C

O orto-nitroanilina mencionado pode ser preparado de acordo com procedimentos conhecidos.

Exemplo 23. Preparação de estrutura 16b



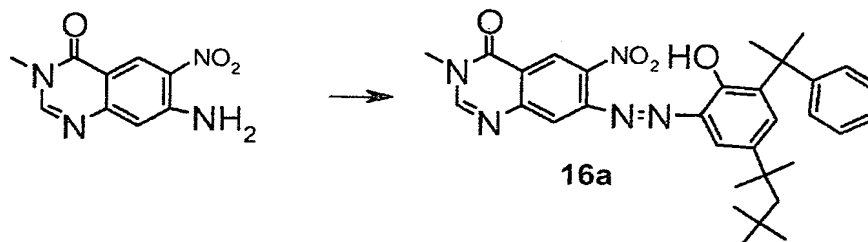
Uma mistura agitada do composto **16a** (0,8 g; 1,4 mmols), azida de sódio (99%; 0,13 g; 2,0 mmols) e 1-metil-2-pirrolidinona (20 ml) é aquecida a 130°C. A temperatura é mantida e o progresso da reação é monitorado por TLC (5 horas). A solução escura é vertida em gelo (50 g), extraída com acetato de etila (3 x 20 ml), as fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura (2 x 30 ml), secas (Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo é cromatografado em uma coluna de sílica gel (acetato de etila/hexano 7/3) para produzir 0,43 g de sólido que é purificado novamente por LC semi-preparativa.

Rendimento 0,06 g (01 mmol, 8%)

Ponto de fusão: 208°C.

UV-vis (CHCl₃) λ_{max} /nm (ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 388 (20880)

O intermediário anteriormente mencionado **16a** é preparado como segue:



Ácido nitrosilsulfúrico (40% em ácido sulfúrico; 3,5 g, 11 mmols) é adicionado gota a gota a uma solução de 7-amino-3-metil-6-nitro-3H-quinazolin-4-ona (2,0 g, 10 mmols) em ácido sulfúrico concentrado (30 ml). Durante a adição a temperatura da mistura reacional é mantida entre 0°C e 5°C por meio de um banho de gelo. Depois que a adição for concluída (30 minutos), agitação é continuada durante outras duas horas em temperatura ambiente. Em seguida a mistura reacional é resfriada novamente com um

10 banho de gelo, diluída com 25 g de gelo, transferida em um funil de gotejamento e lentamente adicionada a -10°C a -15°C a uma solução agitada de 2-cumil-4-*t*-octilfenol (3,4 g, 10 mmols) em metanol/*m*-xileno (50/50 em volume; 100 ml) contendo *micropills* de hidróxido de sódio (0,6 g, 15 mmols) e acetato de sódio (8 g, 100 mmols). Durante a adição, a temperatura da

15 mistura reacional é mantida entre -15°C e -10°C por meio de um banho de gelo seco-isopropanol; o pH é medido por meio de um eletrodo (pH inicial >11) e depois sustentado entre 5 e 8 por adição concomitante de hidróxido de sódio (30% em água). Depois que a adição for concluída o banho de resfriamento é removido e a suspensão agitada durante a noite. Água (100 ml), salmoura

20 (100 ml) e acetato de etila (200 ml) são adicionados, a fase aquosa dividida e lavada com acetato de etila (2 x 100 ml). As fases orgânicas combinadas são lavadas com salmoura (2 x 100 ml), secas (Na₂SO₄), filtradas e o solvente evaporado. O resíduo é cromatografado em uma coluna de sílica gel (acetato de etila/hexano 1:1).

25 Rendimento 0,32 g (0,6 mmol, 6%)

Ponto de fusão: Decomposição a 236°C

O orto-nitroanilina mencionado pode ser preparado de acordo

com procedimentos conhecidos.

B) Exemplos de Aplicação

Materiais utilizados

formulação de Acril/Melamina Clearcoat:

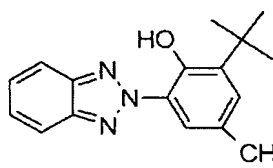
5	a) Viacril® SC 303 ¹ (65% de solução em xilene/butanol, 26:9 p/p)	27.51 g
	b) Viacril® SC 370 ² (75% em Solvesso 100 ³)	23,34 g
	c) Maprenal® MF 650 ⁴ (55% em isobutanol)	27,29 g
	d) Butilacetato/butanol (37:8 p/p)	4,33 g
	e) Isobutanol	4,87 g
10	f) Solvesso® 150 ⁵	2,72 g
	g) Óleo cristalino 30 ⁶	8,74 g
	h) Baisilone® MA ⁷ (1% em Solvesso® 150)	1.20 g
	Total	100,00 g

Matérias primas de Aglutinante:

- 15 ¹Viacril® SC 303: resina acrílica (Solutia, anteriormente Vianova Resins)
- ²Viacril® SC 370: resina acrílica (Solutia, anteriormente Vianova Resins)
- ³Solvesso® 100: hidrocarboneto aromático, bp. 163-180°C (Exxon Corp.)
- ⁴Maprenal® MF 650: resinas de melamina (Solutia, anteriormente Resins Vianova)
- 20 ⁵Solvesso® 150: hidrocarboneto aromático, bp. 180-203°C (Exxon Corp.)
- ⁶Óleo cristalino 30: hidrocarboneto alifático, bp. 145-200°C (Shell Corp.)
- ⁷Baisilone® MA: agente de nivelamento (Bayer AG)

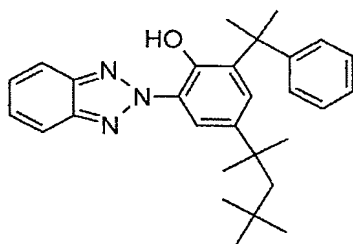
Absorvedores de UV e outros estabilizadores

Tinuvin 384®



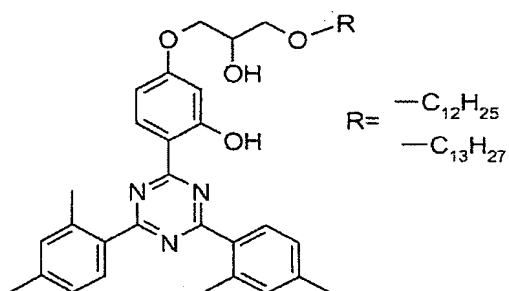
CH₂CH₂CO₂C₈H₁₇ (absorvente de UV comercial de Ciba Specialty Chemicals)

Tinuvin 928®



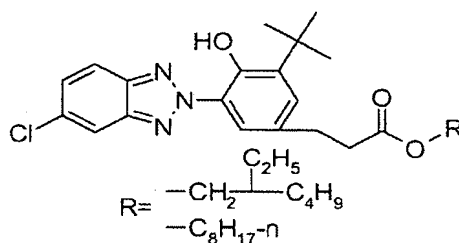
(absorvente de UV, comercial de Ciba Specialty Chemicals)

Tinuvin 400®



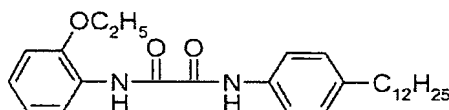
(absorvente de UV comercial de Ciba Specialty Chemicals)

Tinuvin 109®



5 (absorvente de UV comercial de Ciba Specialty Chemicals)

Oxanilida-1



Compostos **1b** e **3d** (I)-(V) do exemplo A1 e A3 são absorvedores de UV de acordo com a invenção.

Tinuvin 152® (estabilizador de amina impedida de Ciba Specialty Chemicals)

10 Exemplo B1: Desempenho de fotografia de absorvedores de UV

O desempenho de foto dos absorvedores de UV é avaliado como segue:

os absorvedores de UV da presente invenção estão incorpora-

dos em uma acríla termocurável/revestimento claro de melamina (com base em Viacril® SC 303/Viacril® SC 370/Maprenal® MF 650) em uma concentração de 3% com base no teor de sólidos da formulação (teor de sólidos: 50,4%). O revestimento claro é pulverizado em placas de vidro resultando em uma espessura de película seca do revestimento claro de 20 µm depois da cura (130°C/30').

Antes da exposição dos espécimes, os espectros de absorção de UV são registrados utilizando um espectrômetro de UV/VIS (Perkin Elmer, Lambda 40). Referência: acríla não estabilizada/revestimento claro de melamina. Subseqüentemente, os espécimes são expostos em um wetterometer Xenon - WOM (Atlas Corp.) de acordo com SAE J 1960. A porcentagem de absorvente de UV retida (determinado em λ max.) sob exposição é monitorada registrando-se os espectros de absorção de UV depois de intervalos de exposição regulares. Os resultados de teste são resumidos na Tabela 1:

Tabela 1: Desempenho de foto de absorvedores de UV reivindicados durante a exposição ao Xe-WOM em comparação a referências comerciais)

Amostra	% de absorvente de UV depois de horas de exposição a Xe-WOM				
	1000	1500	2000	3000	4000h
Composto 14b	94,6	92,4	83,2	73,3	63,1
hidróxi-fenil-benzotriazol ¹⁾	68,3	50,8	40,2	18,7	n.a.
hidróxi-fenil-benzotriazol ²⁾	83,0	n.a.	68,2	43,4	n.a.
hidróxi-fenil-benzotriazol ³⁾	89,9	82,1	76,0	59,4	n.a.
Oxanilida-1	8				

Exemplo B 2:

Em um segundo exemplo dois revestimentos claros subseqüentes são aplicados no topo um do outro. O primeiro revestimento claro (revestimento Claro I) é estabilizado e aplicado como descrito em maiores detalhes no exemplo 1. Um segundo acríla termocurável/revestimento claro de melamina (com base em Viacril® SC 303/Viacril® SC 370/Maprenal® MF 650) é pulverizado subseqüentemente sobre o primeiro revestimento claro resultan-

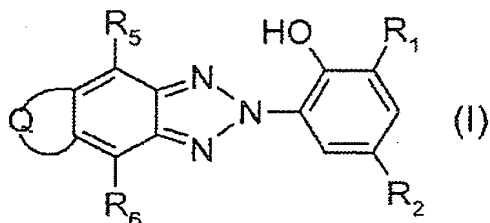
- do em uma espessura de película seca do segundo revestimento claro (revestimento claro II) de 40 µm depois da cura (130°C/30'). O segundo revestimento claro é estabilizado utilizando uma combinação de absorvente de UV de 3% de Tinuvin 109/1,5% Tinuvin 400 e 1% de Tinuvin 152 como co-
- 5 estabilizador (HALS). Referência: primeiro revestimento claro não estabilizado. Como descrito no exemplo 1, os espectros de transmissão de UV são registrados antes da exposição dos espécimes utilizando um espectrômetro de UV/VIS (Perkin Elmer, Lambda 40). Subseqüentemente os espécimes são
- 10 expostos em um wetherometer Xenon - WOM (Atlas Corp.) de acordo com SAE J 1960. Os valores de transmissão (determinados em 396 nm) como uma função do período de exposição são monitorados registrando-se os espectros de transmissão depois de intervalos de exposição regulares. Os resultados de teste são resumidos na Tabela 2:

- 15 Tabela 2: valores de transmissão (determinados a 396 nm) como uma função de intervalos de exposição durante a exposição a Xe-WOM

Amostra	% valores de transmissão depois de ... horas				
	Inicial	1000	2000	3000	4000
Revestidor claro I: Revestidor claro II: 3% de Tinuvin 109/1,5% Tinuvin 400	21,3	24,3	25,4	26,4	28,1
Revestidor claro I: 3% de composto 14b Revestidor claro II: 3% de Tinuvin 109/1,5% Tinuvin 400	0,35	0,38	0,46	0,62	0,74

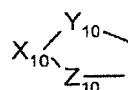
REIVINDICAÇÕES

1. Composto da fórmula (I)



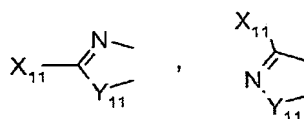
em que

5 **Q** é um radical heterocíclico formando um anel de 5 ou 6 membros juntamente com o anel de fenila anelado, cujo radical é selecionado a partir do grupo consistindo em



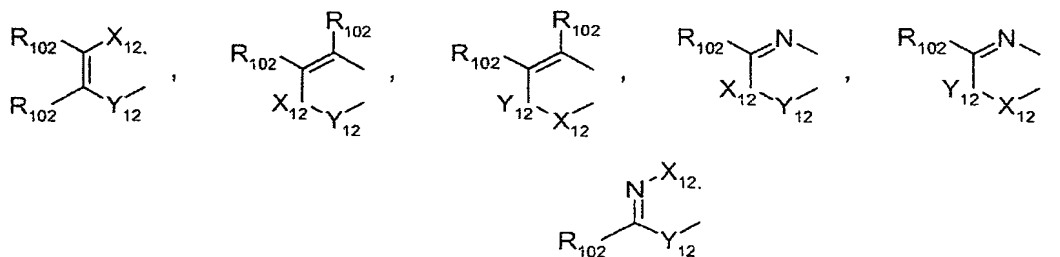
em que

X₁₀ é O=C, S=C, R₁₀₁N, S(O)_n onde n é 0, 1 ou 2;
Y₁₀ é NR₁₀₁, O, S(O)_n onde n é 0, 1 ou 2;
 10 **Z₁₀** é O=C, S=C, R₁₀₁N, O, S(O)_n onde n é 0, 1 ou 2;



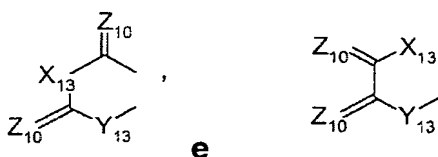
em que

X₁₁ é R₁₀₁, N(R₁₀₁)₂, OR₁₀₁, S(O)_nR₁₀₁ onde n é 0, 1 ou 2;
Y₁₁ é C=O, NR₁₀₁, O, ou S(O)_n onde n é 0, 1 ou 2;



em que

15 **X₁₂** é C=O ou C=S;
Y₁₂ é NR₁₀₁, O ou S;



em que

X_{13} e Y_{13} são independentemente NR_{101} , O ou S;

o Z_{10} são independentemente um do outro O ou S;

R_{101} é hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila de cadeia linear ou ramificada,

- 5 C_2 - C_{18} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_6 alquinila, C_5 - C_{12} cicloalquila, fenila, naftila ou C_7 - C_{15} fenilalquila; ou a referida C_1 - C_{24} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{24} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_5 - C_{12} cicloalquila, C_2 - C_6 alquinila podem ser substituídas por um ou mais -halogênio, -OH, - OR_{22} , - NH_2 , - NHR_{22} , - $N(R_{22})_2$, - $NHCO R_{23}$, - $NR_{22}CO R_{23}$,
 10 - $OCOR_{24}$, - COR_{25} , - SO_2R_{26} , - $SO_3^-M^+$, - $PO(R_{27})_n(R_{28})_{2-n}$, - $Si(R_{29})_n(R_{30})_{3-n}$, - $Si(R_{22})_3$, - $N^+(R_{22})_3 A^-$, - $S^+(R_{22}) A^-$ ou combinações destes; a referida C_1 - C_{24} alquila não substituída ou substituída de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{24} alquenila não substituída ou substituída de cadeia linear ou ramificada, C_5 - C_{12} cicloalquila ou C_2 - C_6 alquinila podem da mesma forma ser interrompidas
 15 por um ou mais grupos -O-, -S-, -NH- ou - NR_{22} - ou combinações destes;

a referida fenila, naftila ou C_7 - C_{15} fenilalquila podem da mesma forma ser substituídas por um mais -halogênio, -CN, - CF_3 , - NO_2 , - NHR_{22} , - $N(R_{22})_2$, - SO_2R_{26} , - $PO(R_{27})_n(R_{28})_{2-n}$, -OH, - OR_{22} , - COR_{25} , - R_{25} ; em que

n é 0, 1 ou 2;

- 20 R_{22} é C_1 - C_{18} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{18} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_5 - C_{10} cicloalquila, fenila ou naftila, C_7 - C_{15} fenilalquila, ou dois R_{22} quando ligado a um átomo de N ou Si podem formar juntamente com o átomo ao qual eles são ligados um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

- 25 R_{23} é hidrogênio, OR_{22} , NHR_{22} , $N(R_{22})_2$ ou tem o mesmo significado como R_{22} ,

R_{24} é OR_{22} , NHR_{22} , $N(R_{22})_2$ ou tem o mesmo significado como R_{22} ,

R_{25} é hidrogênio, OH, OR_{22} , NHR_{22} ou $N(R_{22})_2$, ou tem o mesmo

significado como R_{22} ,

R_{26} é OH, OR_{22} , NHR_{22} ou $N(R_{22})_2$,

R_{27} é NH_2 , NHR_{22} ou $N(R_{22})_2$,

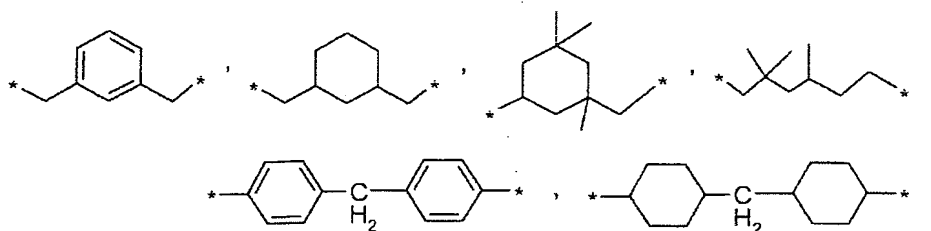
R_{28} é OH ou OR_{22} ,

5

R_{29} é Cl ou OR_{22} ,

R_{30} é C_1 - C_{18} alquila de cadeia linear ou ramificada; ou

R_{101} pode ser um grupo ponte de C_1 - C_{18} alquileno linear ou ramificado, C_5 - C_{10} cicloalquileno, para-fenileno ou um grupo



em que * denota uma ligação

10

onde a ponte conecta dois compostos da fórmula I, os referidos C_1 - C_{12} alquileno, C_5 - C_{10} cicloalquileno podem da mesma forma ser interrompido por um ou mais grupos -O-, -S-, -NH- ou - NR_{22} - ou combinações destes;

ou quando Y for uma ligação direta, Z pode adicionalmente da mesma forma ser uma ligação direta;

15

R_{102} é hidrogênio, -CN, - COR_{24} C_1 - C_{24} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{18} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_6 alquinila, C_5 - C_{12} cicloalquila, fenila, naftila ou C_7 - C_{15} fenilalquila; ou

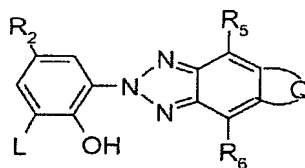
se dois substituintes R_{101}/R_{101} , R_{101}/R_{102} ou R_{102}/R_{102} estão na posição vicinal, eles podem formar junto com os átomos aos quais eles são ligados um anel de 5 a 8 membros alifático;

20

R_1 é hidrogênio, alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24 átomos de carbono, alquenila de cadeia linear ou ramificada de 2 a 18 átomos de carbono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila substituída no anel de fenila por 1 a 4 alquilas de 1 a 4 átomos de carbono; ou

25

R_1 é um grupo



em que

L é alquilenos de 1 a 12 átomos de carbono, alquilideno de 2 a 12 átomos de carbono, benzilideno, p-xilileno ou cicloalquileno de 5 a 7 átomos de carbono;

5 **R₂** é alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24 átomos de carbono, alquenila de cadeia linear ou ramificada de 2 a 18 átomos de carbono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila substituída no
10 alquila substituída por um ou mais grupos -OH, -OCO-R₁₁, -OR₁₄, -NCO ou -NH₂ ou misturas destes, ou a referida alquila ou a referida alquenila interrompida por um ou mais grupos -O-, -NH- ou -NR₁₄- ou misturas destes e que podem ser não substituídas ou substituídas por um ou mais grupos -OH, -OR₁₄ ou -NH₂ ou misturas destes; onde

15 **R₁₁** é hidrogênio, C₁-C₁₈alquila de cadeia linear ou ramificada, C₅-C₁₂cicloalquila, C₃-C₈alquenila de cadeia linear ou ramificada, fenila, naftila ou C₇-C₁₅fenilalquila; e

R₁₄ é hidrogênio, alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24 átomos de carbono; ou

20 **R₂** é -OR₁₄, um grupo -C(O)-O-R₁₄, -C(O)-NHR₁₄ ou -C(O)-NR₁₄R'₁₄ em que R'₁₄ tem o mesmo significado como R₁₄; ou

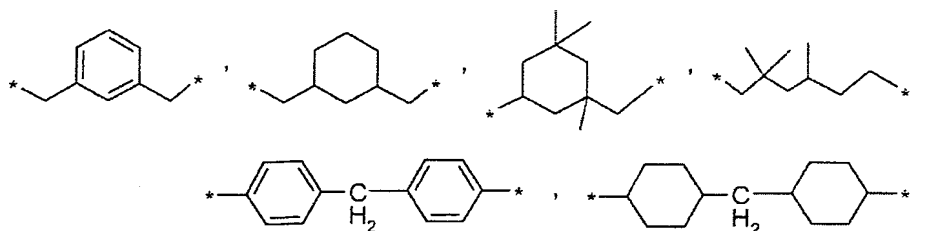
R₂ é -SR₁₃, -NHR₁₃ ou -N(R₁₃)₂; ou

R₂ é -(CH₂)_m-CO-X₁(Z)_p-Y-R₁₅ em que

X₁ é -O- ou -N(R₁₆)-,

25 **Y** é -O- ou -N(R₁₇)- ou uma ligação direta,

Z é C₂-C₁₂-alquileno, C₄-C₁₂alquileno interrompido por um a três átomos de nitrogênio, átomos de oxigênio ou uma mistura destes, ou é C₃-C₁₂alquileno, butenileno, butinileno, cicloexileno ou fenileno cada dos quais podem ser adicionalmente substituídos por um grupo hidroxila; ou um grupo

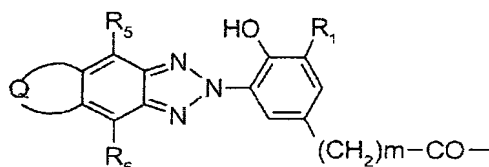


em que * denota uma ligação ou quando Y for uma ligação direta, Z pode adicionalmente da mesma forma ser uma ligação direta;

m é zero, 1 ou 2,

p é 1, ou **p** é da mesma forma zero quando X e Y forem -N(R₁₆)-
5 e -N(R₁₇)-, respectivamente,

R₁₅ é hidrogênio, C₁-C₁₂alquila, um grupo

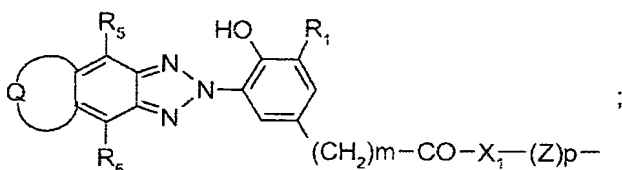


ou um grupo -CO-C(R₁₈)=C(H)R₁₉ ou, quando Y for -N(R₁₇)-, forma juntamente com R₁₇ um grupo -CO-CH=CH-CO- em que

R₁₈ é hidrogênio ou metila, e **R**₁₉ é hidrogênio, metila ou -CO-X₁-

10 **R**₂₀, em que

R₂₀ é hidrogênio, C₁-C₁₂alquila ou um grupo das fórmulas



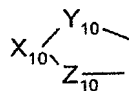
R₅ e **R**₆ são independentemente hidrogênio ou C₁-C₁₈alquilenos;

R₁₃ é alquila de 1 a 20 átomos de carbono, hidroxialquila de 2 a 20 átomos de carbono, alquenila de 3 a 18 átomos de carbono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, feni-
15 la ou naftila, que ambas podem ser substituídas por uma ou duas alquilas de 1 a 4 átomos de carbono;

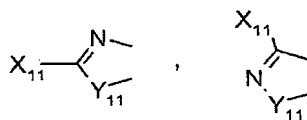
R₁₆ e **R**₁₇ independentemente um do outro são hidrogênio, C₁-C₁₂-alquila, C₃-C₁₂-alquila interrompida por 1 a 3 átomos de oxigênio, ou é
20 cicloexila ou C₇-C₁₅fenilalquila, e **R**₁₆ juntamente com **R**₁₇ no caso onde Z é

etileno, também forma etileno.

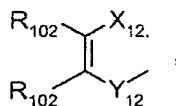
2. Composto da fórmula (I), de acordo com reivindicação 1, em que Q é



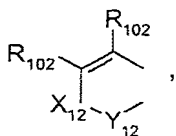
- 5 Y_{10} é NR_{101}
 X_{10} é $\text{O}=\text{C}$, $\text{S}=\text{C}$; NR_{101}N ;
 Z_{10} é $\text{O}-\text{C}$, $\text{S}=\text{C}$, R_{101}N , O , $\text{S}(\text{O})_n$ onde n é 0;
ou
 Y_{10} é O
 X_{10} é $\text{O}=\text{C}$, $\text{S}=\text{C}$;
10 Z_{10} é R_{101}N
ou Y_{10} é S
 X_{10} é $\text{O}=\text{C}$, $\text{S}=\text{C}$
 Z_{10} é R_{101}N
ou Q é



- 15 X_{11} é R_{101} , $\text{N}(\text{R}_{101})_2$, OR_{101} , $\text{S}(\text{O})_n\text{R}_{101}$ onde n é 0;
 Y_{11} é $\text{C}=\text{O}$, NR_{101} , O , ou $\text{S}(\text{O})_n$ onde n é 0;
ou Q é

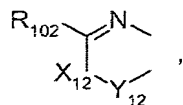


- X_{12} é $\text{C}=\text{O}$;
 Y_{12} é NR_{101} , O ou S ;
20 ou Q é



- X_{12} é $\text{C}=\text{O}$;
 Y_{12} é NR_{101} , O ou S ;

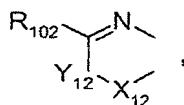
ou Q é



X_{12} é C=O;

Y_{12} é NR_{101} , ou O

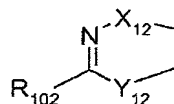
ou Q é



5 X_{12} é C=O;

Y_{12} é NR_{101} ou O;

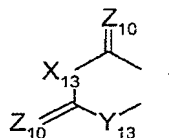
ou Q é



X_{12} é C=O;

Y_{12} é NR_{101} ou O;

10 ou Q é

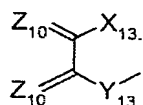


X_{13} é NR_{101} , O ou S;

Y_{13} é NR_{101} ;

Z_{10} é O;

ou Q é



15 X_{13} é NR_{101} ;

Y_{13} é NR_{101} ;

Z_{10} é O;

R_{101} é hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{18} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_6 alquinila, C_5 - C_{12} cicloalquila, fenila, naftila ou C_7 - C_{15} fenilalquila; ou a referida C_1 - C_{24} alquila de

cadeia linear ou ramificada, C₂-C₂₄ alquenila de cadeia linear ou ramificada, C₅-C₁₂ cicloalquila, C₂-C₆ alquinila podem ser substituídas por um ou mais -halogênio, -OH, -OR₂₂, -NH₂, -NHR₂₂, -N(R₂₂)₂, -NHCOR₂₃, -NR₂₂COR₂₃, -OCOR₂₄, -COR₂₅, -SO₂R₂₆, -SO₃⁻M⁺, -PO(R₂₇)_n(R₂₈)_{2-n}, -Si(R₂₉)_n(R₃₀)_{3-n},
 5 -Si(R₂₂)₃, -N⁺(R₂₂)₃ A⁻, -S⁺(R₂₂), A⁻ ou combinações destes; a referida C₁-C₂₄ alquila substituída ou não substituída de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₂₄ alquenila não substituída ou substituída de cadeia linear ou ramificada, C₅-C₁₂ cicloalquila ou C₂-C₆ alquinila pode da mesma forma ser interrompida por um ou mais grupos -O-, -S-, -NH- ou -NR₂₂- grupos ou combinações destes;
 10 a referida fenila, naftila ou C₇-C₁₅fenilalquila podem da mesma forma ser substituídas por um mais -halogênio, -CN, -CF₃, -NO₂, -NHR₂₂, -N(R₂₂)₂, -SO₂R₂₆, -PO(R₂₇)_n(R₂₈)_{2-n}, -OH, -OR₂₂, -COR₂₅, -R₂₅; em que

n é 0, 1 ou 2;

R₂₂ é C₁-C₁₈ alquila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₁₈ alquenila de cadeia linear ou ramificada, C₅-C₁₀ cicloalquila, fenila ou naftila,
 15 C₇-C₁₅ fenilalquila, ou dois R₂₂ quando ligados a um átomo de N ou Si podem formar juntamente com o átomo ao qual eles são ligados um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R₂₃ é hidrogênio, OR₂₂, NHR₂₂, N(R₂₂)₂ ou tem o mesmo significado como R₂₂,
 20

R₂₄ é OR₂₂, NHR₂₂, N(R₂₂)₂ ou tem o mesmo significado como R₂₂,

R₂₅ é hidrogênio, OH, OR₂₂, NHR₂₂ ou N(R₂₂)₂, ou tem o mesmo significado como R₂₂,

25 R₂₆ é OH, OR₂₂, NHR₂₂ ou N(R₂₂)₂,

R₂₇ é NH₂, NHR₂₂ ou N(R₂₂)₂,

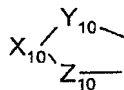
R₂₈ é OH ou OR₂₂,

R₂₉ é Cl ou OR₂₂,

R₃₀ é C₁-C₁₈ alquila de cadeia linear ou ramificada; e

30 R₁₀₂ é hidrogênio, -CN, -COR₂₄ C₁-C₂₄alquila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₁₈alquenila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₆alquinila, C₅-C₁₂cicloalquila, fenila, naftila ou C₇-C₁₅fenilalquila.

3. Composto da fórmula (I), de acordo com reivindicação 2, em que Q é



Y_{10} é NR_{101}

X_{10} é $O=C$, $S=C$

5 Z_{10} é $O=C$, $R_{101}N$, O , $S(O)_n$ onde n é 0;

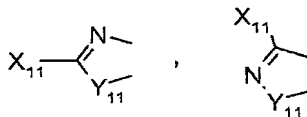
ou

Y_{10} é NR_{101}

X_{10} é NR_{101}

Z_{10} é $O=C$;

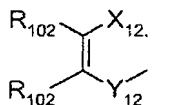
10 ou Q é



X_{11} é NR_{101}

Y_{11} é $C=O$, NR_{101} , O , ou $S(O)_n$ onde n é 0;

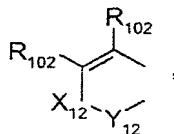
ou Q é



X_{12} é $C=O$

15 Y_{12} é NR_{101} ou O ;

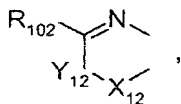
ou Q é



X_{12} é $C=O$

Y_{12} é NR_{101} ou O ;

ou Q é

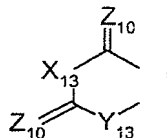


20

X_{12} é $C=O$

Y_{12} é NR_{101} ou O;

ou Q é



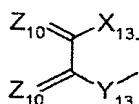
X_{13} é NR_{101} ;

Y_{13} é NR_{101} ;

5

Z_{10} é O;

ou Q é



X_{13} é NR_{101} ;

Y_{13} é NR_{101} ;

Z_{10} é O;

10

R_{101} é hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{18} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_6 alquinila, C_5 - C_{12} cicloalquila, fenila, naftila ou C_7 - C_{15} fenilalquila; a referida C_1 - C_{24} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{24} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_5 - C_{12} cicloalquila, C_2 - C_6 alquinila podem ser substituídas por um ou mais -OH; ou podem da mesma forma ser interrompidas por um ou mais grupos -O-, -S-, -NH- ou - NR_{22} - ou combinações destes;

15

R_{22} é C_1 - C_{18} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{18} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_5 - C_{10} cicloalquila, fenila ou naftila ou C_7 - C_{15} fenilalquila;

20

R_{102} é hidrogênio, -CN, - COR_{24} C_1 - C_{24} alquila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_{18} alquenila de cadeia linear ou ramificada, C_2 - C_6 alquinila, C_5 - C_{12} cicloalquila, fenila, naftila ou C_7 - C_{15} fenilalquila; e

R_{24} é OR_{22} , NHR_{22} , $N(R_{22})_2$ ou tem o mesmo significado como R_{22} .

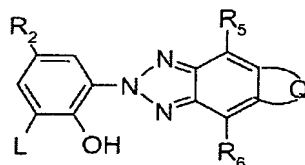
25

4. Composto da fórmula (I), de acordo com a reivindicação 1, em que

R_1 é hidrogênio, alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24

átomos de carbono, alquênica de cadeia linear ou ramificada de 2 a 18 átomos de carbono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila substituída no anel de fenila por 1 a 4 alquilas de 1 a 4 átomos de carbono; ou

5 **R₁** é um grupo



em que L é alquênico de 1 a 12 átomos de carbono, alquilideno de 2 a 12 átomos de carbono, benzilideno, p-xilileno ou cicloalquileno de 5 a 7 átomos de carbono;

10 **R₂** é alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24 átomos de carbono, alquênica de cadeia linear ou ramificada de 2 a 18 átomos de carbono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila substituída no anel de fenila por 1 a 3 alquilas de 1 a 4 átomos de carbono; ou

R₂ é $-(CH_2)_m-CO-X_1-(Z)_p-Y-R_{15}$ em que

15 **X₁** é -O-,

Y é -O- ou uma ligação direta,

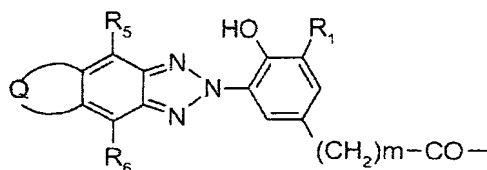
Z é C₂-C₁₂-alquênico, C₄-C₁₂alquênico interrompido por um a três átomos de nitrogênio, átomos de oxigênio ou uma mistura destes, ou quando **Y** for uma ligação direta, **Z** pode adicionalmente da mesma forma ser uma

20 ligação direta;

m é 2,

p é 1,

R₁₅ é hidrogênio, C₁-C₁₂alquila ou um grupo



R₅ e **R₆** são independentemente hidrogênio ou C₁-C₄alquila.

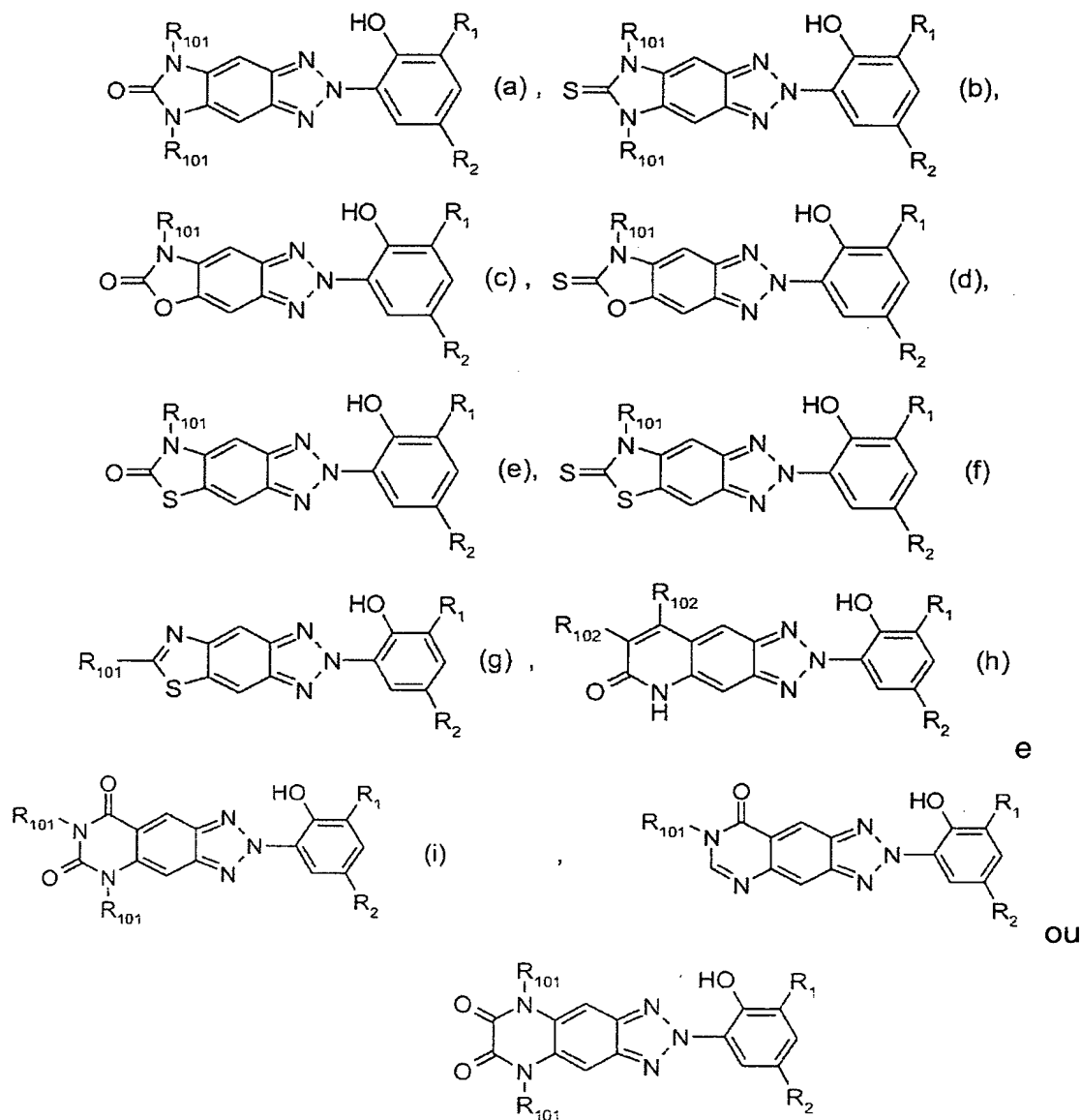
25 5. Composto da fórmula (I), de acordo com a reivindicação 1, em que

R_1 é hidrogênio, alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 12 átomos de carbono ou fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono;

R_2 é alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 12 átomos de carbono ou fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila substituída no anel de fenila por 1 a 3 alquilas de 1 a 4 átomos de carbono;

R_5 e R_6 são hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila.

6. Composto da fórmula (I) de acordo com a reivindicação 1 em que o composto da fórmula (I) é um composto de acordo com as fórmulas (a) a (i)



em que

R₁ é hidrogênio, alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24 átomos de carbono, alquenila de cadeia linear ou ramificada de 2 a 18 átomos de carbono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila substituída no anel de fenila por 1 a 4 alquilas de 1 a 4 átomos de carbono;

R₂ é alquila de cadeia linear ou ramificada de 1 a 24 átomos de carbono, alquenila de cadeia linear ou ramificada de 2 a 18 átomos de carbono, cicloalquila de 5 a 12 átomos de carbono, fenilalquila de 7 a 15 átomos de carbono, fenila, ou a referida fenila ou a referida fenilalquila substituída no anel de fenila por 1 a 3 alquilas de 1 a 4 átomos de carbono; ou

R₂ é $-(CH_2)_m-CO-X_1-(Z)_p-Y-R_{15}$ em que

X₁ é -O-,

Y é -O- ou uma ligação direta,

Z é C₂-C₁₂-alquilenos, C₄-C₁₂alquilenos interrompidos por um a três átomos de nitrogênio, átomos de oxigênio ou uma mistura destes, ou quando **Y** for uma ligação direta, **Z** pode adicionalmente da mesma forma ser uma ligação direta;

m é 2,

p é 1,

R₁₅ é hidrogênio, C₁-C₁₂alquila;

R₅ e **R₆** são hidrogênio;

R₁₀₁ é hidrogênio, C₁-C₂₄alquila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₁₈alquenila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₆alquinila, C₅-C₁₂cicloalquila, fenila, naftila ou C₇-C₁₅fenilalquila; a referida C₁-C₂₄ alquila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₂₄ alquenila de cadeia linear ou ramificada, C₅-C₁₂ cicloalquila, C₂-C₆ alquinila podem ser substituídas por um ou mais -OH; ou a referida C₁-C₂₄ alquila substituída ou não substituída de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₂₄ alquenila de cadeia linear ou ramificada, C₅-C₁₂ cicloalquila ou C₂-C₆ alquinila podem da mesma forma ser interrompidas por um ou mais grupos -O-, -S-, -NH- ou -NR₂₂- ou combinações destes;

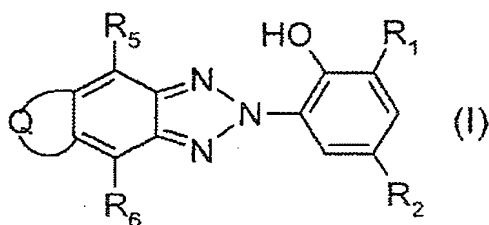
R₂₂ é C₁-C₁₈ alquila de cadeia linear ou ramificada, C₂-C₁₈ al-

quenila de cadeia linear ou ramificada, C₅-C₁₀ cicloalquila, fenila ou naftila ou C₇-C₁₅ fenilalquila;

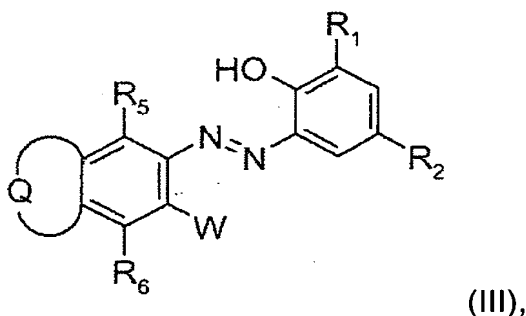
- R₁₀₂** é hidrogênio, -CN, -COR₂₄ C₁-C₂₄alquila de cadeia linear ou ramificada, diretamente ou se ramificou cadeia C₂-C₁₈alquenila, C₂-C₆alquinila, C₅-C₁₂cicloalquila, fenila, naftila ou C₇-C₁₅fenilalquila; e

R₂₄ é OR₂₂, NHR₂₂, N(R₂₂)₂ ou tem o mesmo significado como R₂₂.

7. Processo para a preparação de um composto da fórmula (I), de acordo com a reivindicação 1



- em que os substituintes R₁ a R₆ e Q são como definidos de acordo com a reivindicação 1, cujo processo compreende reagir um composto da fórmula (III),



em que W é halogênio ou nitro

com um composto de azida da fórmula (X)

- Mⁿ⁺(N₃⁻)_r** (X)

em que

M é um cátion de metal de n-valente,



R₂₀₁, **R₂₀₂**, **R₂₀₃** e **R₂₀₄** são cada qual independentemente dos outros hidrogênios ou C₁-C₁₈alquila,

R_{205} é C_1 - C_{18} alquila, e

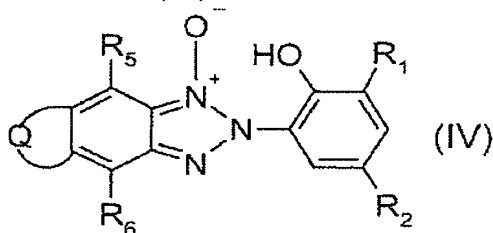
r é 1, 2 ou 3.

8. Processo para a preparação de um composto da fórmula (I), de acordo com a reivindicação 7, em que a reação é realizada em um solvente.

9. Processo para a preparação de um composto da fórmula (I), de acordo com a reivindicação 7, em que a relação molar da quantidade do composto da fórmula III para a quantidade de composto de azida da fórmula X é de 1:1 a 1:3.

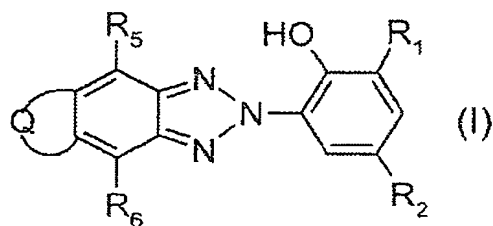
10. Processo, de acordo com a reivindicação 7, em que a reação é realizada na presença de um catalisador.

11. Composto da fórmula (IV)

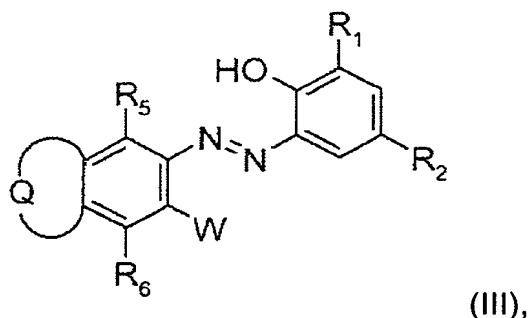


em que os substituintes R_1 a R_6 e Q são como definidos de acordo com a reivindicação 1.

12. Processo para a preparação de um composto da fórmula (I), de acordo com a reivindicação 1



em que os substituintes R_1 a R_6 e Q são como definidos de acordo com a reivindicação 1, cujo processo compreende reagir um composto das fórmulas (III)



sob condições redutivas para um composto da fórmula (I).

13. Composição estabilizada contra degradação induzida por luz que compreende,

5 (a) um material orgânico submetido à degradação induzida por luz, e

 (b) um composto da fórmula I de acordo com reivindicação 1.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 13, que contém adicionalmente um estabilizador de amina estericamente impedida e/ou um absorvente de UV selecionado a partir do grupo que consiste nas s-triazinas, nas oxanilidas, nas hidroxibenzofenonas, nos benzoatos, nos α -cianoacrilatos e nos benzotriazóis diferentes daqueles da fórmula (I) de acordo com a reivindicação 1.

15 15. Composição, de acordo com a reivindicação 13, em que o material orgânico é um material de registro.

16. Composição, de acordo com a reivindicação 13, em que o material orgânico é um polímero natural, semi-sintético ou sintético.

17. Composição, de acordo com a reivindicação 16, em que o polímero é um polímero termoplástico.

20 18. Composição, de acordo com a reivindicação 13, em que o material orgânico é um revestimento.

19. Composição, de acordo com a reivindicação 18 em que o revestimento é um revestimento automotivo.

25 20. Composição, de acordo com a reivindicação 18, em que o revestimento é aplicado em um substrato, que é sensível à radiação eletromagnética de comprimentos de onda maiores do que 380 nm.

21. Composição, de acordo com a reivindicação 19, em que o

revestimento automotivo compreende

a) um revestimento de iniciador que é eletrodepositado em um substrato de metal;

5 b) pelo menos um revestimento de base pigmentado que entra em contato direto com o revestimento de iniciador, contendo um composto da fórmula (I) de acordo com reivindicação 1;

10 c) um revestimento claro que entra em contato direto com o revestimento de base pigmentado, contendo um absorvente de UV selecionado a partir do grupo que consiste nas s-triazinas, nas oxanilidas, nas hidroxi-benzofenonas, nos benzoatos, nos α -cianoacrilatos e nos benzotriazóis diferente daqueles da fórmula (I) de acordo com a reivindicação 1 e

d) opcionalmente o revestimento de iniciador compreende um composto da fórmula (I) de acordo com a reivindicação 1.

15 22. Composição, de acordo com a reivindicação 21, que contém no revestimento de iniciador um composto da fórmula (I) de acordo com a reivindicação 1.

23. Composição, de acordo com a reivindicação 13, em que o composto da fórmula I está presente em uma quantidade dentre 0,1% a 30% em peso, com base no peso do material orgânico.

20 24. Uso de um composto da fórmula I de acordo com a reivindicação 1 como absorvente de luz ultravioleta (UV) e visível (VIS) em revestimentos.

RESUMO

Patente de Invenção: **"ABSORVEDORES DE UV DE BENZOTRIAZOL DESLOCADOS POR COMPRIMENTO DE ONDA LONGO E SEU USO".**

5 A presente invenção refere-se a novos absorvedores de UV de benzotriazol tendo um espectro de absorção deslocado por comprimento de onda com absorvência significativa até 410-420 nm. Outros aspectos da invenção são um processo para sua preparação, uma composição estabilizada de UV contendo absorvedores de UV e o uso dos novos compostos como estabilizantes de luz UV para materiais orgânicos.