



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	453.955	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	3-12-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
52557 A/75	4-12-75	ITALIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

64 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE NUEVOS DERIVADOS DE POLITRIAZINA.

71 SOLICITANTE (S)
CHIMOSA CHIMICA S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6/3º. Via Pila, 40044 Fontecchio Marconi, Italia.

72 INVENTOR (ES)
PAOLO CASSANDRINI y ANTONIO TOZZI. Ambos italianos, los cuales han cedido sus derechos a la Cia. solicitante.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

CONCEDIDA

- 3 DIC. 1977

1

Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de nuevos compuestos de politriazina que son útiles para aumentar la estabilidad a la luz, al calor y a la oxidación de las sustancias poliméricas.

5

Es sabido que los polímeros sintéticos están expuestos a sufrir un grave deterioro de sus propiedades físicas y químicas cuando se exponen a la luz solar o a otra fuente de radiación ultravioleta.

10

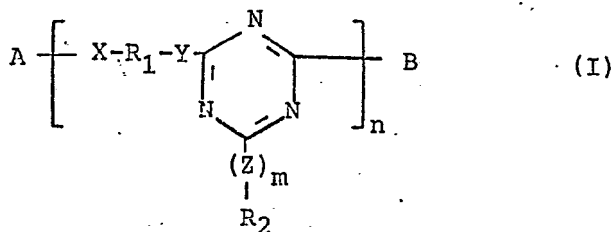
Para aumentar la estabilidad a la luz de dichos polímeros sintéticos, se han propuesto diversos estabilizantes algunos de los cuales han encontrado una amplia aceptación comercial en este campo, tales como algunas benzofenonas, benzotriazoles, salicilatos aromáticos, ésteres de ácido α -cianoacrílico, compuestos de organoestaño y similares que, aunque presentan un cierto grado de eficacia, no han conseguido resolver el problema completamente de manera que todavía se siente mucho la necesidad de estabilizantes más eficientes en este campo.

15

20

Un objeto de esta invención es un procedimiento para la producción de compuestos constituidos por polímeros de triazina de la siguiente fórmula general:

25

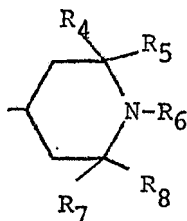


donde

30

X, Y y Z, iguales o diferentes, representan -O-, -S-,
-N- donde R_3 es hidrógeno, alquilo de cadena lineal
|
 R_3

o ramificada de 1 a 18 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 18 átomos de carbono, arilo sustituido o no sustituido de 6 a 18 átomos de carbono, aralquilo de 7 a 18 átomos de carbono o bien R_3 representa un radical de piperidina de fórmula:



(II)

donde cada grupo R_3 , R_5 , R_7 y R_8 , iguales o diferentes, representa alquilo C_1-C_6 y R_6 es hidrógeno, oxígeno, alquilo lineal o ramificado C_1 a C_{18} , alqueno o alquino C_2 a C_{18} o aralquilo C_7 a C_{18} ;

R_1 es alquilo lineal o ramificado C_2-C_{18} , cicloalquilo C_5-C_{18} , arilo C_6-C_{18} o aralquilo C_7-C_{18} ; además $-X-R_1-Y-$ puede ser un radical bivalente de un compuesto heterocíclico de 6 a 8 miembros con 2 átomos de nitrógeno; en este caso, X e Y son respectivamente un átomo de nitrógeno disustituido;

$-X-R_1-Y-$ también puede ser sustituido por el radical

$$\begin{array}{c} -N - N- \\ | \quad | \\ R_9 \quad R_{10} \end{array}$$

tan hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_{12} , arilo C_6-C_{12} o aralquilo C_7-C_{12} ;

m es 0 o 1;

R_2 representa $-H$, $-Cl$, $-Br$, $-OH$, alquilo lineal o ramificado C_1-C_{18} , cicloalquilo C_5-C_{18} , arilo C_6-C_{18} sustituido o no sustituido, aralquilo C_7-C_{18} , un radical piperidilo de fórmula (II) o bien R_2 representa el radical $-N-R_{12}$,

R_{11}

1 donde R_{11} y R_{12} son hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , cicloal-
 quilo C_5-C_{12} , arilo C_6-C_{12} o aralquilo C_7-C_{12} ;
 cuando m es 1, el radical R_2-Z puede ser igual a $-X-R_1-YH$,
 donde X , Y y R_1 tienen el significado dado anteriormente;
5 n es un número entero de 2 a 200;
 A y B representan los grupos terminales.

 Por el término "grupos terminales" se entienden los
 grupos terminales de una molécula de fórmula (I) resultantes
 de la reacción de polimerización, que generalmente son un res-
10 to de grupos funcionales. La naturaleza de dicho resto depen-
 de de las condiciones de reacción, de la naturaleza y canti-
 dad de las sustancias reaccionantes utilizadas en la reacción.
 por ejemplo, como es sabido por los expertos en este campo. Es
 te residuo es preferiblemente H para A y $-X-R_1-YH$ para B , ya
15 que se prefiere utilizar un exceso de compuesto bifuncional
 en la reacción para controlar el peso molecular, como se in-
 dicará con más detalle más adelante.

 En la fórmula (I) rige la condición de que el radi-
 cal $-X-R_1-Y-$ o $-(Z)_m-R_2$ o ambos contengan por lo menos un ra-
20 dical piperidilo de fórmula (II).

 Otro objeto de esta invención es proporcionar nuevos
 estabilizantes para polímeros sintéticos con objeto de aumen-
 tar su estabilidad a la luz, al calor y a la oxidación.

25 Otro objeto de la invención es proporcionar una com-
 posición de materia que comprende un polímero sintético y una
 cantidad de un estabilizante de fórmula (I) eficaz para aumen-
 tar su resistencia a la intemperie, así como aditivos opciona-
 les adicionales.

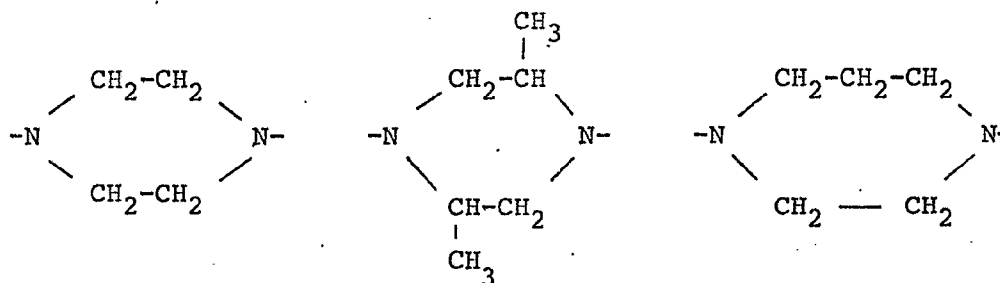
30 De acuerdo con esta invención, en un polímero de tri-
 azina de fórmula (I) se pretenden las siguientes realizacio-

1 nes preferidas para los diversos grupos sustituyentes: R_3 re-
 presenta hidrógeno, metilo, etilo, n-butilo, isobutilo, n-oc-
 5 tilo, 2-etilhexilo, n-dodecilo, n-octadecilo, ciclohexilo,
 3,3,5-trimetilciclohexilo, fenilo, o-, m- o p-toluilo, α - o
 β -naftilo, bencilo, p-metilbencilo, 2,2,6,6-tetrametil-4-pi-
 peridilo, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo, 1-etil-2,2,6,6-
 tetrametil-4-piperidilo o 1-propil-2,2,6,6-tetrametil-4-pi-
 peridilo.

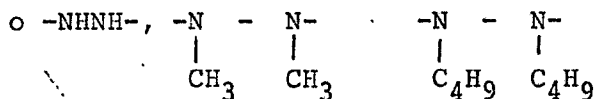
10 Son representativos del radical R_1 los grupos etile-
 no, 1,2-propileno, trimetileno, hexametileno, 2,2,4-trimetil-
 hexametileno, 2,4,4-trimetilhexametileno, decametileno, 1,4-
 ciclohexileno, 4,4'-metilendiciclohexileno, o-, m- o p-feni-
 leno y o-, m- o p-xilileno.

El radical $-X-R_1-Y-$ puede ser:

15



20



25

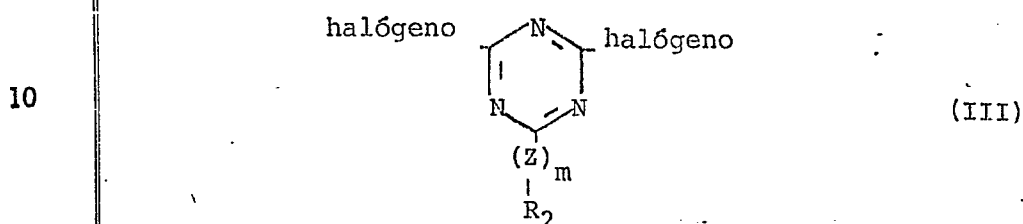
30

Además de hidrógeno, cloro, bromo y $-OH$, son grupos
 representativos de R_2 los radicales $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, metilo,
 etilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-octilo, 1,1,3,3-te-
 trametilbutilo, n-dodecilo, n-octadecilo, ciclohexilo, 3,3,5-
 trimetilciclohexilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, o-, m- y p-to-
 luilo, α - o β -naftilo, bencilo, p-metilbencilo, 2,2,6,6-tetra-
 metil-4-piperidilo, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo, 1-etil-
 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo, 6-(2,2,6,6-tetrametil-4-pipe-

1 ridilamino)hexilo y 2-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)-
etilo.

Preparación

5 Las politriazinas de esta invención pueden ser pre-
paradas por diversos procedimientos. Un primer procedimiento
consiste en hacer reaccionar una 2,4-dihalógeno-1,3,5-triazi-
na de fórmula (III):



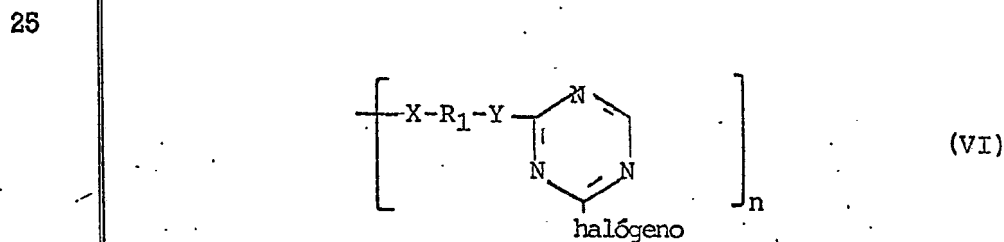
donde el halógeno es preferiblemente cloro, con un compuesto
bifuncional (IV)



Cuando en la fórmula (I) m es 1, las dihalogenotri-
azinas de fórmula (III) pueden ser preparadas por reacción
de un haluro cianúrico, preferiblemente el cloruro, con un
mol de un compuesto de fórmula (V):

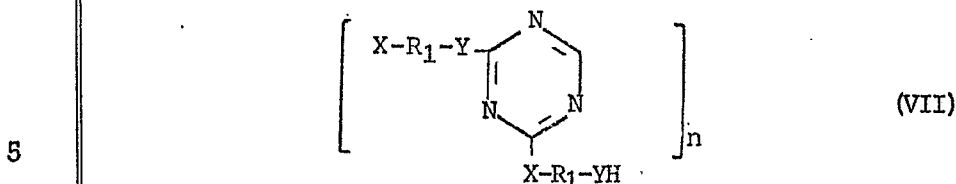


Otro procedimiento consiste en hacer reaccionar un
haluro cianúrico con un compuesto bifuncional de fórmula (IV)
de acuerdo con las relaciones molares utilizadas, es posible
obtener compuestos de fórmulas (VI):



30

1 o de fórmula (VII):



Las politriazinas de fórmula (VI) pueden reaccionar consecutivamente con un compuesto de fórmula (V).

10 La reacción de las halogenotriazinas con los compuestos de fórmula (IV) o con los compuestos de fórmula (V) se lleva a cabo en presencia de un disolvente inerte como acetona, dioxano, tolueno o xileno, a una temperatura comprendida entre -10°C y la temperatura de ebullición del disolvente. La reacción se lleva a cabo en presencia de bases orgánicas

15 o inorgánicas para fijar el haluro de hidrógeno. Son ejemplos preferidos de bases útiles para dicho fin la trietilamina o tributilamina, hidróxido, carbonato o bicarbonato sódico, hidróxido o carbonato potásico, alcoholatos de sodio en el caso de que los compuestos de fórmula (IV) o (V) sean alcoholes

20 o glicoles, mercapturos de sodio en el caso de que los reactivos de fórmula (IV) o (V) sean monomercaptanos o dimercaptanos; además es posible utilizar un exceso de amina cuando se hace reaccionar un compuesto de fórmula (VI) con un compuesto de fórmula (V) donde Z es -N-

25



La relación molar de compuestos (III) a compuestos (IV) puede oscilar entre 1:1,5 y 1,5: 1, preferiblemente entre 1:1 y 1:1,2.

30

Cuando se hace reaccionar un haluro cianúrico con un compuesto (IV) para obtener productos de fórmula (VI), la re-

1 lación molar entre dichos compuestos está comprendida preferiblemente entre 1:1 y 1:1,2.

5 Cuando se hace reaccionar un haluro cianúrico con un compuesto (IV) para obtener productos de fórmula (VII), la relación molar entre dichos compuestos está comprendida entre 1:2,5 y 1:2 y preferiblemente entre 1:2,4 y 1:2,1.

Son ejemplos particulares de las dihalogenotriazinas (III) que pueden ser empleadas para obtener los productos de fórmula (I) los siguientes:

- 10 2,4-dicloro-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-metil-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-etil-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-fenil-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-n-butoxi-1,3,5-triazina
15 2,4-dicloro-6-n-octiloxi-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-ciclohexiloxi-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-fenoxi-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-(2,6-dimetilfenoxi)-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-benciloxi-1,3,5-triazina
20 2,4-dicloro-6-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiloxi)-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-n-octiltio-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-amino-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-n-butlamino-1,3,5-triazina
25 2,4-dicloro-6-n-octilamino-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-ciclohexilamino-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-dietilamino-1,3,5-triazina
30 2,4-dicloro-6-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)-1,3,5-triazina

- 1 2,4-dicloro-6-[N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-butilami-
no]-1,3,5-triazina
2,4-dicloro-6-[N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-octilami-
no]-1,3,5-triazina.

5 Son representativos de los compuestos de fórmula
(IV) los siguientes:

- hidrazina,
1,2-dimetilhidrazina,
etilenglicol,
10 1,3-dihidroxiopropano,
1,6-dihidroxihexano,
resorcinol,
2,2-bis(4-hidroxifenil)propano,
bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)metano,
15 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano,
1,2-dimercaptoetano,
2-hidroxietilamina,
2-mercaptoetilamina,
1,2-diaminoetano,
20 1,3-diaminopropano,
1,6-diaminohexano,
1,4-diaminociclohexano,
1,4-bis(aminometil)ciclohexano,
p-fenilendiamina,
25 4,4'-diaminodifenilmetano,
p-xililendiamina,
m-xililendiamina,
1,2-bis(n-butilamino)etano,
1,6-bis(etilamino)hexano,
30 piperazina,

1 2,5-dimetilpiperazina,
homopiperazina,
1,2-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)etano,
1,3-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)propano,
5 1,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)hexano.

Son representativos de los compuestos de fórmula
(V) los siguientes:

alcohol metílico, etílico, n-butílico, n-octílico, 2-etilhe-
xílico, n-dodecílico, ciclohexílico, bencílico; 2,2,6,6-tetra-
10 metil-4-piperidinol, fenol, 2,6-dimetilfenol, n-butilmercap-
tano, n-octilmercaptano, etilamina, n-butilamina, n-octilami-
na, 1,1,3,3-tetrametilbutilamina, ciclohexilamina, 3,3,5-tri-
metilciclohexilamina, anilina, p-toluidina, bencilamina, die-
tilamina, di-n-butilamina, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilami-
15 na, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilamina, 2,2,6,6-tetrametil-
4-n-butilaminopiperidina, 2,2,6,6-tetrametil-4-n-octilamino-
piperidina, hidrazina, 1,1-dimetilhidrazina e hidroxilamina.

Para ilustrar mejor esta invención, se incluyen algu-
nos ejemplos de preparación con fines ilustrativos y no limi-
20 tativos.

EJEMPLO 1

Se calientan a reflujo durante 16 horas, 22,1 g (0,1
moles) de 2,4-dicloro-6-n-butilamino-1,3,5-triazina, 43,34 g
(0,11 moles) de 1,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)-
25 hexano, 8 g (0,2 moles) de hidróxido sódico y 300 ml de to-
lueno.

Después de filtrar para separar el cloruro sódico y
evaporar el disolvente, se obtiene una sustancia resinosa de
color claro de poca viscosidad (al 1 % en cloroformo a 25°C)
30 = 0,10.

1

EJEMPLO 2

5

a) En primer lugar se prepara 2,4-dicloro-6-{N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-butilamino}-1,3,5-triazina como compuesto de partida para la producción de una politriazina de acuerdo con la invención.

10

A una solución de 18,4 g (0,1 moles) de cloruro cianúrico en 180 ml de acetona se añaden a 0°C 21,2 g (0,1 moles) de 2,2,6,6-tetrametil-4-n-butilaminopiperidina disueltos en 100 ml de acetna y 4 g de hidróxido sódico disueltos en 40 ml de agua.

15

El precipitado así obtenido se filtra al cabo de 6 horas a 0°C. Después de secar, se obtiene un producto sólido que se purifica por destilación, p.e. 151-2°/0,1 mm, p.f. 56-58°C. Cl: 19,65 % (calculado para $C_{16}H_{27}Cl_2N_5$: 19,72 %).

20

b) Se calientan a reflujo durante 16 horas 36 g (0,1 moles) de 2,4-dicloro-6-{N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-butilamino}-1,3,5-triazina (preparada en el Ejemplo 2a), 12,7 g (0,11 moles) de hexametilendiamina, 8 g de hidróxido sódico y 200 ml de tolueno.

25

Después de filtrar para separar el cloruro sódico y evaporar el disolvente de la reacción, se obtiene una sustancia resinosa de color claro de baja viscosidad, 0,12 en solución al.1 % en cloroformo a 25°C.

EJEMPLO 3

30

Se calientan durante 8 horas a 40°C 18,4 g (0,1 moles) de cloruro cianúrico, 39,4 g (0,1 molés) de 1,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)hexano, 8 g de hidróxido sódico y 250 ml de tolueno.

A la mezcla se añaden 26,8 g (0,1 moles) de 2,2,6,6-tetrametil-4-n-octilaminopiperidina y 4 g de hidróxido sódico

1

y se calienta a reflujo durante 16 horas.

Después de filtrar para separar el cloruro sódico y evaporar el disolvente, se obtiene una sustancia resinosa de viscosidad 0,13 en solución al 1 % en cloroformo a 25°C.

5

EJEMPLO 4

a) En primer lugar se prepara 2,4-dicloro-6-(2,6-dimetilfenoxi)-1,3,5-triazina como compuesto de partida para la producción de una politriazina de acuerdo con esta invención.

10

A una solución de 18,4 g (0,1 moles) de cloruro cianúrico en 200 ml de acetona a 0°C se añade otra solución de 12,2 g (0,1 moles) de 2,6-dimetilfenol y 4 g (0,1 moles) de hidróxido sódico en 100 ml de agua. El precipitado así obtenido se filtra a 0°C seis horas después.

15

Después de secar y cristalizar en hexano, se obtiene un polvo blanco que funde a 114-115°C. Cl, 26,18 % (calculado para $C_{11}H_9Cl_2N_3O$: 26,29 %).

20

b) Se calientan a reflujo durante 16 horas 27 g (0,1 moles) de la 2,4-dicloro-6-(2,6-dimetilfenoxi)-1,3,5-triazina preparada en el Ejemplo 4a), 33,8 g (0,1 moles) de 1,2-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)etano, 8 g de hidróxido sódico y 250 ml de tolueno.

25

Después de filtrar para separar el cloruro sódico y evaporar el disolvente, se obtiene una sustancia resinosa con una viscosidad de 0,14 en solución al 1 % en cloroformo a 25°C.

EJEMPLO 5

30

Se calientan a reflujo durante 16 horas 29,4 g (0,1 moles) de 2,4-dicloro-6-n-octiltio-1,3,5-triazina, 33,8 g (0,1 moles) de 1,2-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)-

1 etano, 8 g de hidróxido sódico y 250 ml de tolueno.

Después de filtrar para separar el cloruro sódico
y evaporar el disolvente, se obtiene una sustancia resinosa
con una viscosidad de 0,17 en solución al 1 % en cloroformo
5 a 25°C.

EJEMPLO 6

Se calientan a reflujo durante 16 horas 35,4 g
(0,09 moles) de 1,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilami-
no)hexano, 7,36 g (0,04 moles) de cloruro cianúrico, 4,8 g
10 de hidróxido sódico y 250 ml de tolueno.

Después de filtrar para separar el hidróxido sódico
y evaporar el disolvente, se obtiene una sustancia sólida de
viscosidad 0,10 en solución al 1 % en cloroformo a 25°C.

EJEMPLO 7

15 A una solución de 36 g (0,1 moles) de 2,4-dicloro-
6-{N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-butilamino}-1,3,5-
triazina preparada en el Ejemplo 2a) en 200 ml de acetona
se añaden 100 ml de agua conteniendo en solución 12,1 g (0,1
moles) de resorcinol y 8 g de hidróxido sódico y se calien-
20 ta a reflujo durante 16 horas.

Se separa la acetona, se filtra el precipitado, se
lava con agua y se seca.

Se obtiene un producto sólido de viscosidad 0,10 en
solución al 1 % en cloroformo a 25°C.

EJEMPLO 8

A una solución de 18,4 g (0,1 moles) de cloruro cia-
núrico en 200 ml de tolueno se añade a 10°C una solución de
39,4 g (0,1 moles) de 1,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil-
amino)hexano en 100 ml de tolueno y 8 g de hidróxido sódico.

30 La mezcla se calienta a 40°C con agitación durante

1 12 horas.

Después de filtrar para separar el cloruro sódico y evaporar el disolvente, se obtiene una sustancia sólida de viscosidad 0,16 en solución al 1 % en cloroformo a 25°C.

5 Los productos obtenidos en los ejemplos de preparación están compendiados en la siguiente Tabla I, donde se da una lista de los respectivos grupos sustituyentes de acuerdo con la definición de la fórmula (I) anteriormente descrita.

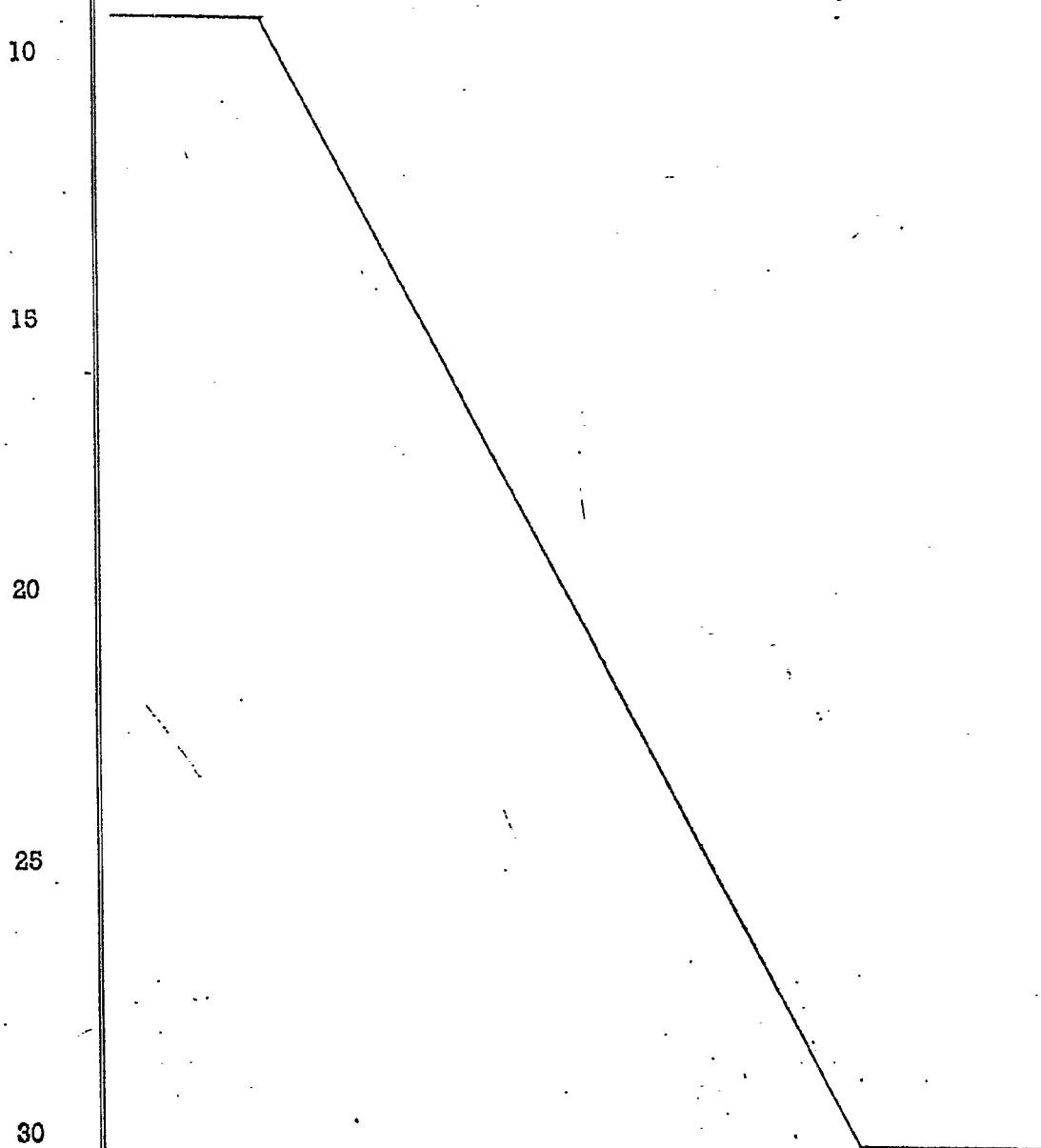


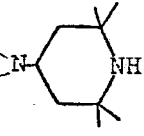
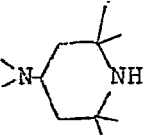
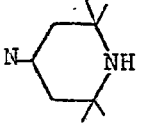
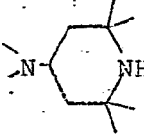
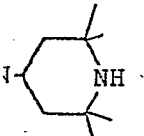
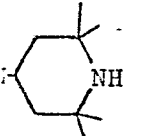
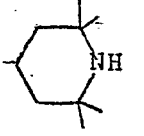
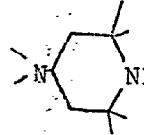
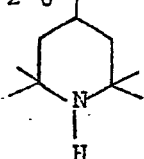
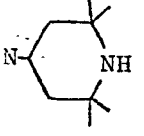
TABLA I

Ej. n°	X	R ₁	Y	Z	R ₂	m
1		-(CH ₂) ₆ -		NH	n-butilo	1
5	2 NH	-(CH ₂) ₆ -	NH		n-butilo	1
10	3	-(CH ₂) ₆ -			n-octilo	1
15	4	-(CH ₂) ₂ -		-O-	2,6-dimetilfenilo	1
20	5	-(CH ₂) ₂ -		-S-	n-octilo	1
25	6	-(CH ₂) ₆ -			-(CH ₂) ₆ -NH 	1
30	7	m-fenileno	0		n-butilo	1
30	8	-(CH ₂) ₆ -			Cl	0

TABLA I

Ej. n°	X	R ₁	Y
1			
5	1	-(CH ₂) ₆ -	
	2 NH	-(CH ₂) ₆ -	
10	3	-(CH ₂) ₆ -	
15	4	-(CH ₂) ₂ -	-O-
20	5	-(CH ₂) ₂ -	-S-
25	6	-(CH ₂) ₆ -	
30	7 0	m-fenileno	0
	8	-(CH ₂) ₆ -	

TABLA I

Y	Z	R ₂	m
	NH	n-butilo	1
NH		n-butilo	1
		n-octilo	1
	-O-	2,6-dimetilfenilo	1
	-S-	n-octilo	1
		$-(CH_2)_6-NH$ 	1
O		n-butilo	1
		Cl	0

1 Ensayos de estabilización a la luz

5 Los compuestos de politriazina de fórmula (I) son útiles y valiosos agentes para aumentar la estabilidad a la luz, al calor y a la oxidación de los polímeros sintéticos como, por ejemplo, polietileno de alta y baja densidad, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, polibutadieno, poliisopreno, poliestireno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo y de vinilideno, polioximetileno, polietilen-tereftalato, nylon 66, nylon 6, nylon 12, poliuretanos y poliésteres insaturados.

15 Los compuestos de fórmula (I) son especialmente útiles como estabilizantes a la luz para las poliolefinas y más especialmente para las manufacturas de poliolefinas de espesor reducido, como fibras y filmes. Sorprendentemente, estos compuestos son difícilmente extraíbles de dichos artículos delgados cuando se ponen en contacto con agua o con una solución acuosa de un agente tensoactivo.

20 Los compuestos de fórmula (I) pueden ser empleados en mezcla con los polímeros sintéticos en diversas proporciones, de acuerdo con la naturaleza del polímero, con la aplicación final y con la presencia de aditivos adicionales.

25 En general, se prefiere emplear de 0,01 a 5 % en peso de compuestos de fórmula (I) con respecto al peso del polímero y todavía mejor de 0,1 a 1 %.

30 Los compuestos de fórmula (I) pueden incluirse en una composición de material polimérico por diversos procedimientos tales como mezclado en seco en forma de polvo o mediante un proceso húmedo en forma de solución o suspensión. En dicha

1 operación, el polímero sintético puede emplearse en forma de polvo, granulado, solución, suspensión o emulsión.

5 Los polímeros estabilizados por los productos de fórmula (I) pueden utilizarse para la manufactura de artículos moldeados, filmes, cintas, fibras, monofilamentos y similares.

10 Opcionalmente a la mezcla de compuestos de fórmula (I) y polímeros sintéticos pueden agregarse otros aditivos como antioxidantes, absorbentes de ultravioleta, estabilizantes de níquel, pigmentos, cargas, agentes plastificantes, agentes antiestáticos, retardantes de la combustión, agentes lubricantes, agentes anticorrosivos, inhibidores de los metales y similares.

15 Como ejemplos particulares de aditivos que pueden emplearse en una mezcla con los compuestos de politriazina de fórmula (I) citaremos los siguientes:

20 antioxidantes fenólicos, como 2,6-di-t-butil-p-cresol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 1,1,3-tri(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil)butano, 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, tetra(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioanto de pentaeritritol, isocianurato de tri(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilo);

25 ésteres del ácido tiodipropiónico, tales como tiodipropionato de di-n-dodecilo, tiodipropionato de di-n-octadecilo;

sulfuros y disulfuros alifáticos, como sulfuro de di-n-dodecilo, sulfuro de di-n-octadecilo, disulfuro de di-n-octadecilo;

30 fosfitos y tiofosfitos alifáticos, aromáticos o alifático-aromáticos, como fosfito de tri-n-dodecilo, fosfito de tri(n-nonilfenilo), tritiofosfito de tri-n-dodecilo, di-n-de-

1 cilfosfito de fenilo, difosfito de di-n-octadecilpentaeritritol;

5 absorbentes de ultravioleta como 2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona, 2-hidroxi-4-n-dodeciloxibenzofenona, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-amilfenil)benzotriazol, 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-t-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de p-t-butilfenilo, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-t-butiloxanilida, 2-etoxi-5-t-butil-2'-etiloxanilida;

10 estabilizantes de níquel, como monoetil-3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfonato de níquel, complejo de butilamina-2,2'-tio-bis(4-t-octilfenolato)de níquel, 2,2'-tio-bis(4-t-octilfenolfenolato) de níquel, dibutilditiocarbamato de níquel, 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoato de níquel, complejo de níquel de 2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona;

15 compuestos de organoestaño, como maleato de dibutilestaño, laurato de dibutilestaño, maleato de di-n-octilestaño; ésteres acrílicos como α -ciano- β , β -difenilacrilato de etilo, α -ciano- β -metil-4-metoxicinamato de metilo;

20 sales metálicas de ácidos grasos superiores como estearatos de calcio, bario, cinc, cadmio, plomo y níquel y lauratos de calcio, cadmio, bario y cinc.

25 A continuación se describen varios ejemplos de forma ilustrativa y no limitativa, para ilustrar la utilidad de los compuestos de fórmula (I) obtenidos en los Ejemplos 1-8 para la estabilización de los polímeros sintéticos.

30 Los resultados de los ensayos están indicados en las Tablas II, III y IV, comparados con los ensayos realizados sin utilizar ningún estabilizante y utilizando un estabilizante conocido comercial.

1

EJEMPLO 9

5

Se mezclan 2,5 g de cada uno de los compuestos indicados en la Tabla II, disueltos en 100 ml de cloroformo, con 1000 g de polipropileno (Moplen C, fabricado por Societă Montedison, Italia,), 1 g de 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo y 1 g de estearato cálcico.

10

Se separa el disolvente en una estufa de vacío a una temperatura de 50°C durante 4 horas.

Después la mezcla seca así obtenida se extruye a una temperatura de 200°C y se transforma en gránulos, a partir de los que se producen placas de 0,2 mm de espesor por colada en molde a 200°C.

15

Estas placas se exponen en un aparato Xenotest 150 a una temperatura del panel negro de 60°C y se determina periódicamente el aumento del contenido de grupos carbonilo utilizando las muestras no expuestas para equilibrar la absorción original del polímero. Entonces se calcula el tiempo (T 0,1) requerido para un $\Delta CO = 0,1\%$ a 5,85 μm .

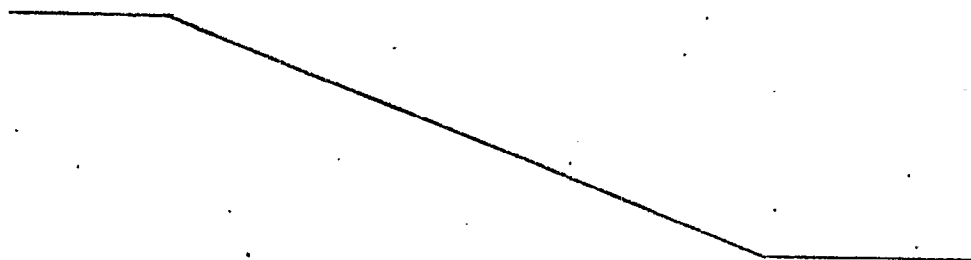
20

Con fines comparativos se obtiene una placa de polímero en las mismas condiciones pero sin adición de ningún estabilizante contra la luz y otra con adición de 2,5 g de 2-hidroxí-4-n-octiloxibenzofenona, estabilizante comercial habitual.

25

Los resultados se encuentran en la Tabla II.

30



1

TABLA II

<u>Estabilizante</u>	<u>T 0,1 (horas)</u>
Ninguno	280
2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona	900
5 Compuesto del Ejemplo 1	1320
Compuesto del Ejemplo 2	1030
Compuesto del Ejemplo 3	1170
Compuesto del Ejemplo 4	1240
Compuesto del Ejemplo 5	980
10 Compuesto del Ejemplo 6	1510
Compuesto del Ejemplo 7	1050
Compuesto del Ejemplo 8	1180

EJEMPLO 10

15

Se mezclan 2 g de cada uno de los compuestos indicados en la Tabla III, disueltos en 100 ml de cloroformo, con 1000 g de polietileno de alta densidad (Moplen RO, manufacturado por Società Montedison, Italia), 0,5 g de 3-(3,5-dit-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo y 1 g de ésterato cálcico.

20

El disolvente se separa en una estufa a vacío a una temperatura de 50°C, durante 4 horas.

25

La mezcla seca así obtenida se extruye después a una temperatura de 190°C y se transforma en gránulos con los cuales se obtienen placas de 0,2 mm de espesor por colada en moldes que se exponen a un aparato Xenotest 150 como en el Ejemplo 9.

30

Se determina el tiempo T 0,05 necesario para un CO = 0,05 a 5,85 m.

Con fines comparativos, se obtiene una placa de polímero en las mismas condiciones pero sin adición de ningún estabilizante frente a la luz y se produce otra placa con adición

de 2 g de 2-hidroxí-4-n-octíloxíbenzofenona.

Los resultados se encuentran en la Tabla III.

TABLA III

<u>Estabilizante</u>	<u>T 0,05 (horas)</u>
Ninguno	320
2-hidroxí-4-n-octíloxíbenzofenona	1100
Compuesto del Ejemplo 1	2030
Compuesto del Ejemplo 2	1460
Compuesto del Ejemplo 3	2180
Compuesto del Ejemplo 4	2070
Compuesto del Ejemplo 5	1520
Compuesto del Ejemplo 6	2200
Compuesto del Ejemplo 7	1710
Compuesto del Ejemplo 8	1890.

EJEMPLO 11

Los gránulos de polipropileno producidos en el Ejemplo 9 se transforman en fibras bajo las siguientes condiciones:

Temperatura de la extruidora	250-260°C
Temperatura del troquel	250°C
Relación de estiraje	1:4
Número del multifilamento	1020/200 deniers

Las fibras se montan sobre un cartón blanco y se exponen hasta que se vuelven frágiles en el aparato Xenotest 150, a una temperatura del panel negro de 60°C.

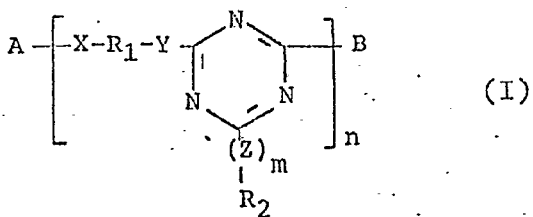
Otro lote de las mismas fibras se somete a ensayos de solidez a la extracción bajo las siguientes condiciones: las fibras se fijan a un bastidor de acero inoxidable y se empan en una solución acuosa que contiene 0,5 % en peso de un agente tensoactivo comercial "Dixan", agitando a una temperatura de 80°C.

1 de la invención conservan una proporción muy elevada de su
 actividad cuando las fibras estabilizadas han sido tratadas
 para provocar la extracción de los compuestos del polímero,
 incluso cuando el polímero se encuentra en forma muy delga-
 5 da, tal como una fibra o un filme.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
 deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de nuevos
 10 derivados de politriazina, útiles como estabilizantes para
 aumentar la estabilidad a la luz de un polímero sintético,
 de fórmula general:

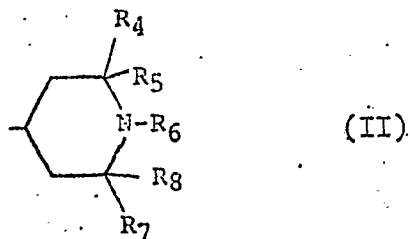


donde

20 X, Y y Z, iguales o diferentes, son un miembro se-
 leccionado entre -O-, -S-, -N-, donde R_3 es un

$$\begin{array}{c} | \\ R_3 \end{array}$$

miembro seleccionado entre el grupo formado por
 hidrógeno, alquilo C_1 a C_{18} de cadena lineal o
 ramificada, cicloalquil C_5 a C_{18} , arilo C_6 a C_{18}
 25 sustituido o no sustituido, aralquilo C_7 a C_{18} ,
 un radical piperidilo de fórmula (II):



1

donde R_4 , R_5 , R_7 y R_8 , iguales o diferentes, son grupos seleccionados entre alquilo C_1 a C_6 y R_6 está seleccionado entre H, O, alquilo C_1 a C_{18} lineal o ramificado, alqueno o alquinilo C_2 a C_{18} o aralquilo C_7 a C_{18} ;

5

R_1 está seleccionado entre alqueno C_2 a C_{18} lineal o ramificado, cicloalqueno C_5 a C_{18} , arileno C_6 a C_{18} o aralqueno C_7 a C_{18} ;

10

R_2 está seleccionado entre hidrógeno, cloro, bromo, -OH, alquilo C_1 a C_{18} lineal o ramificado, cicloalquilo C_5 a C_{18} , arilo C_6 a C_{18} sustituido o no sustituido, aralquilo C_7 a C_{18} , un radical piperidilo de fórmula (II), un grupo $-N-R_{12}$, donde

15

R_{11}

R_{11} y R_{12} están seleccionados entre hidrógeno o alquilo C_1 a C_{12} , cicloalquilo C_5 a C_{12} , arilo C_6 a C_{12} o aralquilo C_7 a C_{12} ;

m es un número entero de 0 a 1;

n es un número entero de 2 a 200;

20

A y B son los grupos terminales;

rigiendo en la fórmula (I) la condición de que por lo menos uno de los radicales $-X-R_1-Y-$ o $-(Z)_m-R_2$ contiene un radical piperidilo de fórmula (II),

25

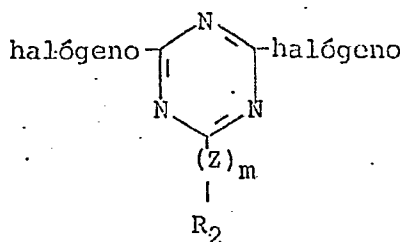
cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un compuesto de fórmula (IV):



donde X, Y y R_1 tienen el significado antes definido, con una 2,4-dihalógenotriazina de fórmula III:

30

1



(III)

5

en solución en un disolvente inerte, a una temperatura comprendida entre -10°C y la temperatura de ebullición del disolvente, en presencia de bases orgánicas o inorgánicas.

10

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que consiste en hacer reaccionar una 2,4-dihalónotriazina de fórmula (III) con un compuesto de fórmula (IV), en una relación molar de 1:1,5 a 1,5:1.

15

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho halógeno es cloro.

20

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde -X-R₁-Y- representa un radical divalente de un compuesto heterocíclico de 6 a 8 miembros, conteniendo 2 átomos de nitrógeno y X e Y representan cada uno de ellos un átomo de nitrógeno disustituído.

25

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el grupo -X-R₁-Y representa un resto $\begin{matrix} -N & - & N- \\ | & & | \\ R_9 & & R_{10} \end{matrix}$, donde R₉

y R₁₀, iguales o diferentes, son miembros seleccionados entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo C₁ a C₁₂, cicloalquilo C₅ a C₁₂, arilo C₆ a C₁₂ y aralquilo C₇ a C₁₂.

30

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde m es 1 y el radical R₂-Z- es igual al radical -X-R₁-YH.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde R₂ está seleccionado entre hidrógeno, alquilo C₁ a C₁₂.

1 lineal o ramificado y un radical piperidilo de fórmula (II).

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde R_1 está seleccionado entre alquileno C_2 a C_{10} lineal o ramificado y arileno C_6 a C_{10} .

5 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde R_2 está seleccionado entre hidrógeno, alquilo C_1 a C_{12} lineal o ramificado y un radical piperidilo de fórmula (II).

10 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el radical R_2-Z- es $-N-(CH_2)_{2-6}-NH$, siendo Pip el radical de fórmula (II).

11. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde A es hidrógeno y B es $-X-R_1-YH$.

15 12. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde A es hidrógeno y B es $-N-(CH_2)_{2-6}-NH$.

13. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde R_4 , R_5 , R_7 y R_8 son cada uno de ellos metilo y R_6 es hidrógeno o metilo.

20 14. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde R_1 es alquileno C_2 a C_{10} o arileno C_6 a C_8 ; R_2 es H, alquilo C_4 a C_{12} o piperidilo de fórmula (II); R_3 es H, alquilo C_4 a C_{12} o piperidilo de fórmula (II); R_4 , R_5 , R_7 y R_8 son metilo; R_6 es hidrógeno o metilo; R_9 , R_{10} , R_{11} y R_{12} son hidrógeno; X, Y y Z representan $-O-$, $-NH-$ o $-N-$, siendo Pip un grupo

25 piperidilo de fórmula (II);

30 A es H;

1 B es $-N-(CH_2)_r-NH-$, donde r es un número entero de 2 a 6
| |
Pip Pip
m es 0 o 1 y
n es un número entero de 2 a 100.

5 15. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS
DE POLITRIAZINA.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de ventisiete pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid 3 de diciembre de 1976
BERNARDO UNGRIA
P.P.

15

20

25

30