

1978

ES

11	NUMERO
21	454.370
22	FECHA DE PRESENTACION
	17.12.1976

A1



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
52 769 A 75	18.12.1975	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D ; C08K	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE PIPERIDILTRIAZINA.

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

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6/32 Via Pila, 40044 Pontecchio Marconi. Italia.

72 INVENTOR (ES)
Paolo Cassandrini y Antonio Tozzi. Ambos italianos.

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

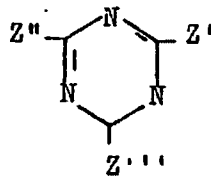
1        Esta invención se refiere a un procedimiento para la  
producción de nuevos derivados de piperidil triazina que son  
útiles para aumentar la estabilidad a la luz, al calor y a la  
oxidación de sustancias poliméricas.

5        Es sabido que los polímeros sintéticos son susceptibles  
de experimentar un intenso deterioro de sus propiedades físi-  
cas y químicas cuando se exponen a la luz solar o a otra fuer-  
te de luz ultravioleta.

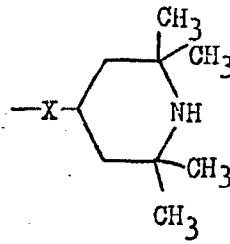
10       Con objeto de aumentar la estabilidad a la luz de di-  
chos polímeros sintéticos, se han propuesto diversos estabili-  
zantes de los que algunos han encontrado amplia aceptación  
comercial en este campo, tales como algunas benzofenonas, ben-  
zotriazoles, salicilatos aromáticos, ésteres de ácido  $\alpha$ -ciano-  
15       acrílico, compuestos de organo-estaño y similares, que aun-  
que presentan un cierto nivel de eficacia no consiguen resol-  
ver el problema completamente.

20       Además se sabe que algunos derivados de piperidina de  
la 1,3,5-triazina pueden ser utilizados para proteger los ma-  
teriales poliméricos de la degradación debida a la luz ultra-  
violeta.

      En particular, la patente francesa 2.181.059 describe  
compuestos de triazina de fórmula general:



30       donde Z', Z'' y Z''' pueden ser, entre otros, radicales de pi-  
peridina del tipo:



1  
5 donde X es -O- o -NH-.

10 Los productos anteriores aumentan considerablemente la estabilidad a la luz de las poliolefinas pero son poco útiles en la aplicación a un artículo de espesor reducido, como fibras y filmes, ya que son susceptibles de extracción por contacto con el agua o con soluciones acuosas de agentes tensoactivos, dejando de ser la cantidad estabilizante que queda en el polímero suficiente para conseguir la estabilización a la luz requerida.

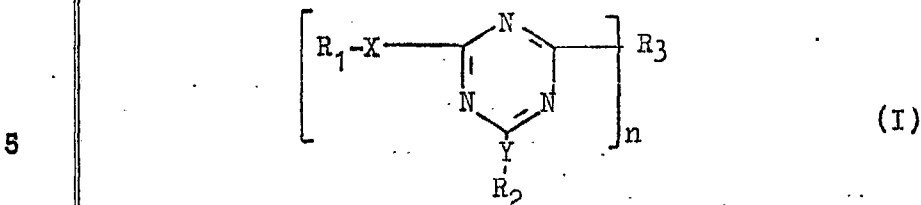
15 Por otra parte, los estabilizantes a la luz comerciales habituales, como los derivados de benzofenona ejercen un efecto reducido sobre la estabilización a la luz de las poliolefinas cuando se utilizan en artículos de pequeño espesor, como fibras y filmes.

20 Por lo tanto, existe la necesidad de estabilizantes a la luz más eficaces para la protección contra la degradación de los polímeros debida a la luz ultravioleta así como de estabilizantes resistentes a ser extraídos del polímero.

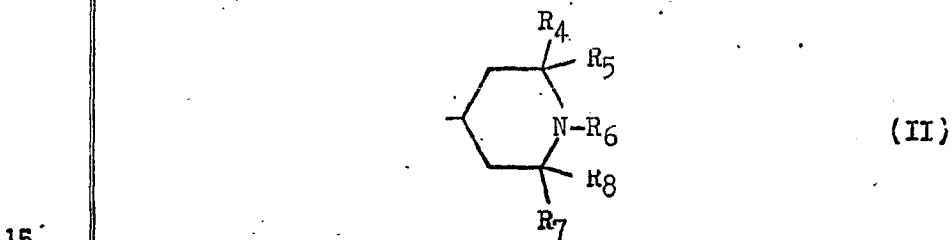
25 Un objeto de la invención es un procedimiento para la producción de una nueva clase de derivados de piperidina de 1,3,5-triazina, útiles como estabilizantes a la luz de los polímeros y caracterizado por una mayor solidez a su extracción del polímero en contacto con una solución acuosa de un agente tensoactivo.

30 Los compuestos de triazina de esta invención responden

1 a la siguiente fórmula general (I):



10 donde  $R_1$  y  $R_2$ , iguales o diferentes, representan hidrógeno, hidroxilo, alquilo  $C_1-C_{18}$  de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo  $C_5-C_{18}$ , arilo  $C_6-C_{18}$  sustituido o no sustituido, aralquilo  $C_7-C_{18}$  o un radical piperidilo de fórmula (II):



15 donde  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_7$  y  $R_8$ , iguales o diferentes, son cada uno de ellos alquilo  $C_1-C_6$  y  $R_6$  es H, O, alquilo  $C_1-C_{12}$ , alqueni-  
lo  $C_2-C_{12}$  o alquinilo;

20  $R_1$  y  $R_2$  también pueden representar un grupo  $\begin{matrix} -N-R_{10} \\ | \\ R_9 \end{matrix}$

25 donde  $R_9$  y  $R_{10}$ , iguales o diferentes, son cada uno de ellos hidrógeno, alquilo  $C_1-C_8$ , cicloalquilo  $C_5-C_8$  o arilo  $C_6-C_8$ ;

X e Y, iguales o diferentes, representan -O-, -S-,  $\begin{matrix} -N- \\ | \\ R_{11} \end{matrix}$ ,

25 siendo  $R_{11}$  H, un radical alquilo  $C_1-C_{18}$  de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo  $C_5-C_{18}$ , arilo  $C_6-C_{18}$ , aralquilo  $C_7-C_{18}$  o un radical piperidilo de fórmula (II).

30 Los radicales  $R_1-X-$ , y  $R_2-Y-$ , tomados como un solo grupo sustituyente, también pueden ser radicales de compuestos heterocíclicos nitrogenados de 5 a 8 miembros, unidos al ani-

1 llo de triazina por un átomo de nitrógeno bisustituído de dicho radical; también pueden representar Cl- o Br-;

n es un número entero de 2 a 6;

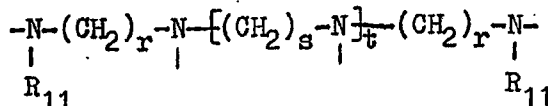
5 R<sub>3</sub> es un resto n-valente que deriva de un polialcohol, de un polimercaptano o de una poliamina por reacción de los átomos de hidrógeno activos de los mismos con un átomo de halógeno de una triazina monohalogenada;

10 R<sub>3</sub> puede ser un radical del tipo R<sub>12</sub>-(Z)<sub>n</sub><sup>-</sup>, donde R<sub>12</sub> es un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> o aromático C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, n-valente y Z es -O-, -S-, -N-, donde R<sub>11</sub> tiene el significado indicado anteriormente.

15 Cuando n es 2, el radical R<sub>3</sub> también puede ser el radical bivalente de un compuesto heterocíclico nitrogenado de 6 a 8 miembros, cuyos átomos de nitrógeno bisustituídos están unidos a un anillo de triazina; cuando n es 2, R<sub>3</sub> también puede ser un radical del tipo  $\begin{matrix} -N & - & N- \\ | & & | \\ R_{13} & & R_{14} \end{matrix}$ , donde R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub>,

20 R<sub>14</sub>, iguales o diferentes, son cada uno de ellos hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> o un radical piperidilo de fórmula (II).

25 Cuando n es 3, 4, 5 ó 6, R<sub>3</sub> también puede ser un radical del tipo



25 donde R<sub>11</sub> tiene el significado indicado anteriormente;

r y s, iguales o diferentes, son un número entero de 2 a 6 y t es un número entero de 0 a 3.

30 En la fórmula (I) rige la condición de que por lo menos en uno de los radicales R<sub>1</sub>-X-, R<sub>2</sub>-Y- y R<sub>3</sub> hay presente como mínimo un radical piperidilo de fórmula (II).

1 Otro objeto de esta invención es proporcionar un nuevo estabilizante para polímeros sintéticos con objeto de aumentar su estabilidad a la luz, al calor y a la oxidación.

5 Otro objeto de la invención es proporcionar una composición de materia que comprende un polímero sintético y una cantidad de estabilizante de fórmula (I) eficaz para aumentar la estabilidad a la luz de aquél, así como aditivos opcionales adicionales.

10 De acuerdo con esta invención, en una piperidiltriazina de fórmula (I) para los diversos grupos sustituyentes son preferidas las siguientes realizaciones:

15 Son representativos de  $R_1$  y  $R_2$  los radicales H, OH,  $NH_2$ ,  $N(CH_3)_2$ , metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, n-octadecilo, ciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, fenilo, o-, m-y p-toluido, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo,  $\alpha$ - o  $\beta$ -naftilo, bencilo, p-metilbencilo, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo y 1-alil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo.

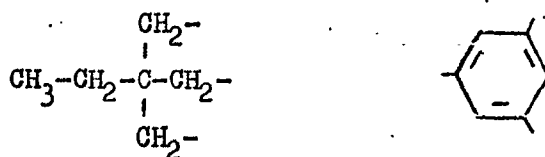
20 Son representativos de  $R_{11}$  los radicales hidrógeno, metilo, etilo, n-butilo, isobutilo, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, n-octadecilo, ciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, fenilo, p-toluido, bencilo, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo y 1-propil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo.

25 Son representativos de los radicales  $R_1-X$  y  $R_2-Y$  cuando representan radicales de compuestos heterocíclicos nitrogenados de 5 a 8 miembros, los grupos 1-pirrolidinilo, 1-piperidinilo, 4-morfolinilo, 4-metil-1-piperazinilo y 4-metil-1-homopiperazinilo.

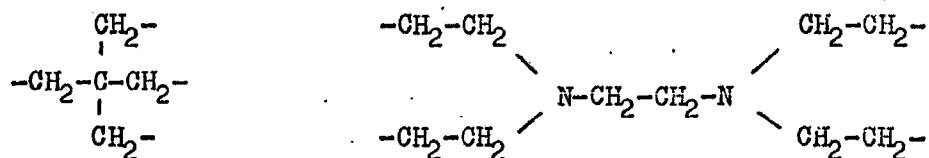
30

1 Son representativos de  $R_{12}$ , cuando n es 2: metileno, etileno, 1,2-propileno, trimetileno, hexametileno, 2,2,4-trimetilhexametileno, 2,4,4-trimetilhexametileno, decametileno, 1,4-ciclohexileno, 4,4'-metilendiciclohexileno, o-,  
5 m- y p-fenileno y o-, m- y p-xilileno.

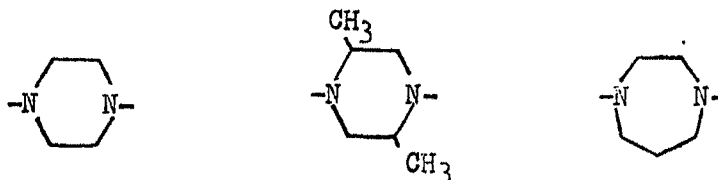
Cuando n es 3, son ejemplos de  $R_{12}$  los siguientes:



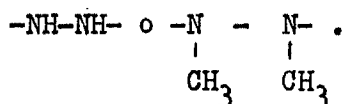
10 Cuando n es 4, son ejemplos de  $R_{12}$  los siguientes:



15 Cuando n es 2, el radical  $R_3$  también puede ser un radical de un compuesto heterocíclico de 6 a 8 miembros conteniendo 2 átomos de nitrógeno, tal como:



o puede estar sustituido con un radical hidrazina tal como



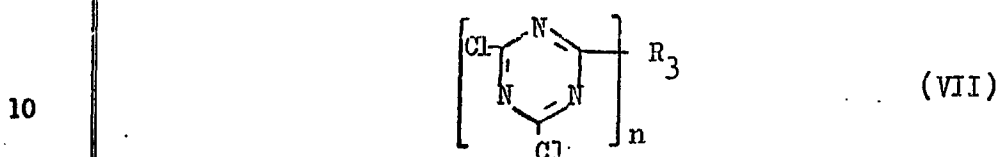
25 Cuando n es 3, el radical  $R_3$  puede ser un radical de una dialquilentriamina, tal como  $-\text{HN}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-$  o  $-\text{HN}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$ .

30 Cuando n es 4, el radical  $R_3$  puede ser un radical de una trialquilentetramina, tal como:



1 es preferiblemente de un mol de (III) por cada grupo amino; en cada caso, es posible emplear las sustancias reaccionantes de fórmula (III) en exceso para asegurar la reacción completa.

5 Otro procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I) consiste en hacer reaccionar una 2,4-dicloro-1,3,5-triazina 5-sustituída de fórmula



con compuestos de fórmula:



15 En este caso, la relación molar de sustancias reaccionantes (VIII) a diclorotriazina (VII) es 2n:1 pero es posible emplear un exceso de reactivos  $R_1-XH$  y  $R_2-YH$  para asegurar una reacción completa.

20 Las reacciones de las halogenotriazinas (III) o (VII) con los compuestos de fórmulas (IV), (V), (VI) y (VIII), respectivamente, se llevan a cabo preferiblemente en presencia de disolventes inertes como acetona, dioxano, tolueno, xileno, en general operando a la temperatura de ebullición de los disolventes.

25 Las reacciones se efectúan en presencia de bases orgánicas o inorgánicas para fijar el haluro de hidrógeno; por ejemplo pueden utilizarse 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 de fórmula (VIII) sean alcoholes; 30 mercapturos de sodio en el caso de que los reactivos de fór-

1 mula (IV) o de fórmula (VIII) sean mercaptanos; también es po-  
sible emplear un exceso de amina cuando se hace reaccionar un  
producto de fórmula (VII) con compuestos de fórmula (VIII)  
donde X, e Y representan -N-



Para ilustrar mejor esta invención, se dan algunos ejem-  
plos de preparación con fines ilustrativos pero no limitati-  
vos.

EJEMPLO 1

10 A) Se preparan 2-cloro-4,6-bis(2,6-dimetilfenoxi)-1,3,5-  
triazina de acuerdo con las enseñanzas de la solicitud de pa-  
tente alemana 2.307.777.

15 A 55,3 g (0,3 moles) de cloruro cianúrico disueltos en  
300 ml de acetona se añaden a lo largo de un periodo de 30 mi-  
nutos, a 20-25°C, una solución de 73,2 g (0,6 moles) de 2,6-  
dimetilfenol, 24 g (0,6 moles) de hidróxido sódico y 340 ml  
de agua.

20 La mezcla se agita durante tres horas a la misma tempe-  
ratura y el precipitado así obtenido se separa por filtra-  
ción, se lava, se seca y se cristaliza en éter de petróleo:  
se obtiene un polvo blanco que funde a a 159-160°C.

25 B) Preparación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperi-  
dil)-N,N'-bis(2,4-bis(2,6-dimetilfenoxi)-1,3,5-triazin-6-  
il)hexametildiamina.

30 Se hierven durante 16 horas, con agitación, 35,5 g  
(0,1 moles) de 2-cloro-4,6-bis(2,6-dimetilfenoxi)-1,3,5-  
triazina, 19,7 g (0,05 moles) de 1,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-  
4-piperidilamino)hexano, 4 g (0,1 moles) de hidróxido sódico  
y 250 ml de xilol. Se separa el disolvente de reacción y  
el residuo se lava con agua, se seca a 100°C/1 mm y se cris-

1 taliza en etanol anhidro.

Se obtiene un sólido blanco que funde a 224-229°C,  
N = 13,34 % (calculado para  $C_{62}H_{84}N_{10}O_4 = 13,55 \%$ ).

EJEMPLO 2

5 A) Se prepara la 2-cloro-4,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)-1,3,5-triazina por el procedimiento de la patente francesa 2.181.059:

10 A una suspensión de 18,45 g (0,1 moles) de cloruro cianúrico, en 600 ml de agua se añaden 31,2 g (0,2 moles) de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y una solución de 8 g (0,2 moles) de hidróxido sódico en 20 ml de agua. La mezcla se agita durante 30 minutos a la temperatura ambiente y después se calienta a 90°C durante 16 horas.

15 Después de enfriar, el precipitado se separa por filtración, se lava y se seca a vacío. Se obtiene un polvo blanco que funde a 277-278°C.

B) Preparación de N,N'-bis{2,4-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)-1,3,5-triazin-6-il}hexametildiamina:

20 Se hierven durante 16 horas, con agitación, 42,3 g (0,1 moles) de 2-cloro-4,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)-1,3,5-triazina, 5,8 g (0,05 moles) de hexametildiamina, 4 g (0,1 moles) de hidróxido sódico y 500 ml de xileno. Después de separar el disolvente de reacción, el residuo se lava con agua, se seca a 100°C/1 mm y se cristaliza el metiletilcetona.

25 Se obtiene un sólido blanco que funde a 153-156°C.  
N = 24,66 % (calculado para  $C_{48}H_{90}N_{16} = 25,16 \%$ ).

EJEMPLO 3

30 A) Preparación de 2-cloro-4,6-bis(n-butilamino)-1,3,5-triazina como compuesto de partida:

1 A una mezcla de 18,45 g (0,1 moles) de cloruro cianúrico,  
180 ml de acetona y 160 g de hielo se añaden 14,6 g (0,2 mo-  
les) de n-butilamina disueltos en 100 ml de acetona. La tem-  
peratura de la mezcla se eleva a 30°C y después se añaden  
5 8 g (0,2 moles) de hidróxido sódico disueltos en 100 ml de  
agua.

La mezcla se agita durante 6 horas a 30-35°C y después  
el precipitado así obtenido se filtra, se lava con agua y  
se seca sobre cloruro cálcico anhidro. Se obtiene un polvo  
10 blanco que funde a 209-212°C, cloro = 13,70 % (calculado  
para  $C_{11}H_{20}ClN_5 = 13,81 \%$ ).

B) Preparación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperi-  
dil)-N,N'-bis(2,4-bis(n-butilamino)-1,3,5-triazin-6-il)etil-  
lendiamina:

15 Se hierven durante 16 horas, con agitación 51,5 g  
(0,2 moles) de 2-cloro-4,6-bis-n-butilamino-1,3,5-triazina,  
33,8 g (0,1 moles) de 1,2-bis(2,2,6,6-tetrabutyl-4-piperidil-  
amino)etano, 8 g (0,2 moles) de hidróxido sódico y 500 ml de  
xileno. Después de separar el disolvente de reacción el re-  
20 siduo se lava con agua, se seca a 100°C/1 mm y se cristali-  
za en metil-etil-cetona.

Se obtiene un sólido blanco que funde a 143-45°C.  
N = 24,51 % (calculado para  $C_{42}H_{80}N_{14} = 25,12 \%$ ).

EJEMPLO 4

25 Preparación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-  
N,N'-bis(2,4-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)-1,3,5-  
triazin-6-il)etilendiamina.

Se hierven durante 16 horas, con agitación, 21,15 g  
(0,05 moles) de 2-cloro-4,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperi-  
30 dilamino)-1,3,5-triazina (preparado de acuerdo con el Ejem-

1 plo 2A), 8,45 g (0,025 moles) de 1,2-bis(2,2,6,6-tetrametil-  
4-piperidilamino)etano, 2 g (0,05 moles) de hidróxido sódi-  
co y 150 ml de xileno. Después de separar el disolvente de  
5 y se cristaliza en benceno.

Se obtiene un sólido blanco que funde a 325-328°C.  
N = 22,14 % (calculado para  $C_{62}H_{116}N_{18} = 22,66 \%$ ).

EJEMPLO 5

10 Preparación de N,N'-bis{2,4-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperi-  
dilamino)-1,3,5-triazin-6-il}etilendiamina:

Se hierven durante 16 horas, con agitación, 42,3 g  
(0,1 moles) de 2-cloro-4,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperi-  
dilamino)-1,3,5-triazina (preparado de acuerdo con el Ejem-  
plo 2A), 3 g (0,05 moles) de etilendiamina, 4 g de hidróxi-  
15 do sódico y 150 ml de xileno. Después de separar el disol-  
vente de reacción, el residuo se lava con agua, se seca a  
100°C/1 mm y se cristaliza en metanol. Se obtiene un sólido  
blanco que funde a 290-292°C. N = 26,09 % (calculado para  
20  $C_{44}H_{82}N_{16} = 26,83 \%$ ).

EJEMPLO 6

A) Preparación de N,N'-bis(2,4-dicloro-1,3,5-triazin-  
6-il)piperazina:

A 36,9 g (0,2 moles) de cloruro cianúrico disueltos en  
200 ml de acetona se añade una solución de 8,6 g (0,1 moles)  
25 de piperazina anhidra en 50 ml de acetona, a 0-5°C, a lo  
largo de 30 minutos. Se agita durante 30 minutos a 0-5°C y  
después se añade una solución de 8 g (0,2 moles) de NaOH en  
50 ml de agua, a lo largo de 30 minutos, a la misma tempera-  
30 tura. Se agita de nuevo durante 4 horas a 0-5°C y después se

1 diluye con 100 ml de agua de hielo. se filtra, se lava con  
agua y se seca sobre cloruro cálcico anhidro. Se obtiene un  
polvo blanco que funde a  $>300^{\circ}\text{C}$ . Cloro = 37,32 % (calculado  
para  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_8 = 37,17 \%$ ).

5 B) Preparación de N,N'-bis(2,4-bis[N(2,2,6,6-tetrametil-  
4-piperidil)-n-butilamino]-1,3,5-triazin-6-il)piperazina:

Se calientan a reflujo, durante 16 horas, 19,1 g  
(0,05 moles) de N,N'-bis(2,4-dicloro-1,3,5-triazin-6-il)pipe-  
razina, 46,6 g (0,22 moles) de 2,2,6,6-tetrametil-4-(n-butil-  
10 amino)piperidina, 80 ml de xileno y 8 g (0,2 moles) de NaOH.  
Después de separar el disolvente de reacción, el residuo se  
lava con agua, se seca a  $100^{\circ}\text{C}/1 \text{ mm}$  y se cristaliza en metil-  
etil-cetona.

Se obtiene un producto cristalino blanco que funde a  
15  $272-275^{\circ}\text{C}$ . N = 20,37 % (calculado para  $\text{C}_{62}\text{H}_{116}\text{N}_{16}\cdot\text{H}_2\text{O} =$   
20,32 %).

#### EJEMPLO 7

A) Preparación de 2-cloro-4,6-bis(N-(2,2,6,6-tetrametil-  
4-piperidil)etilamino)-1,3,5-triazina:

20 A una mezcla de 92,2 g (0,5 moles) de cloruro cianúrico,  
500 ml de acetona y 160 g de hielo se añaden 184 g (1 mol)  
de 2,2,6,6-tetrametil-4-etilaminopiperidina disueltos en  
100 ml de acetona.

25 La temperatura de la mezcla se eleva a  $35^{\circ}\text{C}$  y después  
se añaden 40 g (1 mol) de hidróxido sódico disueltos en  
100 ml de agua. La mezcla se agita durante 6 horas a  $35-40^{\circ}\text{C}$   
y después el precipitado así obtenido se filtra, se lava con  
agua y se seca sobre cloruro cálcico anhidro. Después de  
cristalizar en acetona, se obtiene un polvo cristalino blan-  
30 co que funde a  $127-129^{\circ}\text{C}$ . Cloro = 7,36 % (calculado para

1  $C_{25}H_{46}ClN_7 = 7,40 \%$

B) Preparación de N,N',N''-tri[2,4-bis{N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)etilamino}-1,3,5-triazin-6-il] dietilentríammina:

5 Se hierven durante 16 horas, con agitación, 143,8 g (0,3 moles) de 2-cloro-4,6-bis[1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)etilamino]1,3,5-triazina, 10,3 g (0,1 moles) de dietilentríammina, 12 g de hidróxido sódico y 450 ml de xileno.

10 Después de filtrar, la solución se agita a la temperatura ambiente con 50 ml de agua. Se obtiene un precipitado blanco que funde a 145-150°C. N = 22,78 % (calculado para  $C_{79}H_{148}N_{24} \cdot H_2O = 23,13 \%$ ).

Ensayos de estabilización a la luz

15 Los derivados de piperidiltriazina de fórmula (I) son útiles y valiosos agentes para aumentar la estabilidad a la luz, al calor y a la oxidación de 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, polietileno-tereftalato, nylon 66, nylon 6, nylon 12, poliuretanos y poliésteres insaturados.

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

30 En general se prefiere emplear de 0,01 a 5 % en peso de compuesto de fórmula (I), calculado sobre el peso del po-

1 límero y preferiblemente de 0,1 a 1 %.

Los compuestos de fórmula (I) pueden incorporarse a una  
composición de material polimérico por diversos procedimientos  
tales como mezclado en seco en forma de polvo por un procedi-  
5 miento en húmedo en forma de solución o suspensión. En dicha  
operación, el polímero sintético puede emplearse en forma  
de polvo, granulado, solución, suspensión o emulsión.

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

A la mezcla de compuestos de fórmula (I) y polímeros  
sintéticos pueden agregarse opcionalmente otros aditivos,  
tales como antioxidantes, absorbentes de ultravioleta, esta-  
15 bilizantes de níquel, pigmentos, cargas, agentes plastifican-  
tes, agentes antiestáticos, retardantes de la llama, agentes  
lubricantes, agentes anticorrosivos, inhibidores metálicos y  
similares.

Como ejemplos particulares de aditivos que pueden ser  
20 empleados en mezcla con los compuestos de fórmula (I) cita-  
remos los siguientes:

antioxidantes fenólicos, como 2,6-di-t-butyl-p-cresol,  
4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butylfenol), 1,1,3-tri(2-metil-4-  
25 hidroxil-5-t-butylfenil)butano, 3-(3,5-di-t-butyl-4-hidroxife-  
nil)propionato de octadecilo, tetra(3,5-di-t-butyl-4-hidroxil-  
fenil)propionato de pentaeritritol, isocianurato de tri(3,5-  
di-t-butyl-4-hidroxibencilo);

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

30

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

5 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-decilmfosfito de fenilo y difosfito de di-n-octadecilpentaeritritol;

10 absorbentes de ultravioleta como 2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona, 2-hidroxi-4-n-dodecilo-xibenzofenona, 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 y 2-etoxi-5-t-butil-2'-etiloxanilida;

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

20 compuestos de organoestaño, como maleato de dibutilestaño, laurato de dibutilestaño y maleato de di-n-heptilestaño;

25 ésteres acrílicos, como  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difenilacrilato de etilo y  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-4-metoxicinamato de metilo;

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

1 Los siguientes ejemplos se incluyen de forma ilustrativa pero no limitativa para ilustrar la utilidad de los compuestos de fórmula (I) obtenidos en los Ejemplos 1 a 7 y la estabilización de los polímeros sintéticos.

5 Los resultados de los ensayos se encuentran en las tablas, donde se comparan con ensayos realizados sin utilizar ningún estabilizante y utilizando un estabilizante comercial conocido.

EJEMPLO 8

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

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

La mezcla seca así obtenida se extruye después a una temperatura de 200°C y se configura en gránulos, a partir de los cuales se preparan placas de 0,2 mm de espesor producidas por colada en molde a 200°C.

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

25 Como comparación se produce una placa de polímero en las mismas condiciones pero sin la adición de ningún estabilizante a la luz y otra con adición de 2,5 g de 2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona, estabilizante comercial habitual.

30

1 Los resultados se encuentran en la Tabla I.

TABLA I

<u>Estabilizante</u>	<u>T<sub>0,1</sub> (horas)</u>
Ninguno	280
2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona	900
Compuesto del Ejemplo 1	1170
Compuesto del Ejemplo 2	1550
Compuesto del Ejemplo 3	1460
Compuesto del Ejemplo 4	1780
Compuesto del Ejemplo 5	1680
Compuesto del Ejemplo 6	1600
Compuesto del Ejemplo 7	1570

EJEMPLO 9

15 Se mezclan 2 g de cada uno de los compuestos citados en la Tabla II, disueltos en 100 ml de cloroformo, con 1000 g de polietileno de alta densidad (Moplen R0, manufacturado por Societ  Montedison, Italia), 0,5 g de 3-(3,5-dit-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo y 1 g de estearato 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, a partir de los que se preparan placas de 0,2 mm de espesor por colada en molde a 200 C y las placas se exponen en un aparato Xenotest 150 como en el Ejemplo 8.

Se determina el tiempo T<sub>0,05</sub> requerido para un ΔCO = 0,05 % a 5,85 μm.

30 Con fines comparativos se prepara en las mismas condi-

1 ciones una placa de polímeros sin adición de ningún estabi-  
lizante a la luz y otra placa con adición de 2 g de 2-hidroxi-  
4-n-octiloxibenzofenona.

Los resultados se encuentran en la Tabla II.

5

TABLA II

<u>Estabilizante</u>	<u>T<sub>0,05</sub> (horas)</u>
Ninguno	320
2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona	1100
Compuesto del Ejemplo 1	1750
10 Compuesto del Ejemplo 2	2300
Compuesto del Ejemplo 3	2080
Compuesto del Ejemplo 4	2360
Compuesto del Ejemplo 5	2210
15 Compuesto del Ejemplo 6	2190
Compuesto del Ejemplo 7	2270

EJEMPLO 10

Los gránulos de polipropileno producidos en el Ejem-  
plo 8 se transforman en fibras bajo las siguientes condicio-  
nes:

20

Temperatura de la extruidora	250-260°C
Temperatura del troquel	250°C
Relación de estiraje	1:4
Número del multifilamento	1080/200 deniers

25

Las fibras se montan en un cartón blanco y se exponen  
hasta que se vuelven frágiles en un Xenotest 150, a una tem-  
peratura del panel negro de 60°C.

30

Otro lote de las mismas fibras se somete a ensayos de  
solidez a la extracción bajo las siguientes condiciones:  
las fibras fijadas a un bastidor de acero inoxidable se empa-

1 pan en una solución acuosa que contiene 0,5 % en peso de un tensoactivo comercial, "DIXAN", con agitación a una temperatura de 80°C.

5 Al cabo de 10 horas de tratamiento, las fibras se enjuagan con agua destilada, se secan y se exponen hasta que se vuelven frágiles a un Xenotest 150, bajo las mismas condiciones que antes.

10 Para realizar una comparación en las mismas condiciones, se producen fibras de polipropileno que se tratan por adición de:

a) 0,25 % en peso de 2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona y

15 b) 0,25 % en peso de 2,4,6-tri(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)-1,3,5-triazina, como en un ejemplo de la patente francesa 2.181.059. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla III.

TABLA III

<u>Estabilizante</u>	<u>Tiempo hasta fragilidad (horas)</u>	
	<u>Fibras no tratadas</u>	<u>Fibras tratadas</u>
20 a)	670	360
b)	1080	380
Compuesto del Ejemplo 1	950	780
Compuesto del Ejemplo 2	1160	960
25 Compuesto del Ejemplo 3	1020	810
Compuesto del Ejemplo 4	1250	1040
Compuesto del Ejemplo 5	1090	870
Compuesto del Ejemplo 6	1170	920
30 Compuesto del Ejemplo 7	1190	870

Estos resultados indican que se obtiene un aumento considerable del tiempo requerido para inducir la degradación

1 en un polímero estabilizado mediante los compuestos de esta  
invención en relación con el mismo polímero no estabilizado.

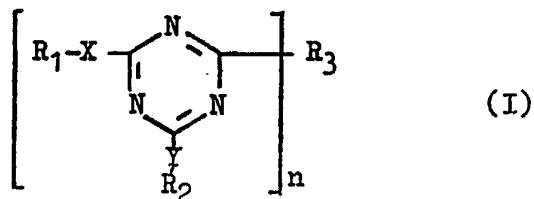
Además, pueden observarse efectos claramente mejorados  
inducidos por los compuestos de la invención en comparación  
5 con una proporción similar de un aditivo de la técnica anterior.

Además se observará en la Tabla III que los estabilizan-  
tes de la invención conservan una proporción muy alta de su  
actividad cuando las fibras estabilizadas han sido tratadas  
para provocar la extracción de los mismos del polímero, in-  
10 cluso cuando el polímero se encuentra en forma muy fina de  
fibra o filme.

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

REIVINDICACIONES

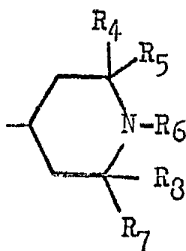
15 1. Un procedimiento para la preparación de nuevos deri-  
vados de piperidiltriazina útiles como estabilizantes para  
aumentar la estabilidad o la luz, al calor y a la oxidación  
de sustancias poliméricas sintéticas por adición de los mis-  
mos a una composición de materia de dicho polímero sintético  
20 de fórmula:



25 donde:

$R_1$  y  $R_2$ , iguales o diferentes, son miembros seleccionados  
entre el grupo formado por hidrógeno, hidroxilo, alquilo  
 $C_1-C_{18}$  lineal o ramificado, cicloalquilo  $C_5-C_{18}$ , arilo  
 $C_6-C_{18}$  sustituido o no sustituido, aralquilo  $C_7-C_{18}$ , un ra-  
30 dical piperidilo de fórmula (II):

1



(II)

5

donde  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_7$  y  $R_8$ , iguales o diferentes, están seleccionados entre alquilo  $C_1-C_6$  y  $R_6$  está seleccionado entre H, O, alquilo  $C_1-C_{12}$ , alquenoilo  $C_2-C_{12}$  o alquinilo;

10

un grupo  $-N-R_{10}$ , donde  $R_9$  y  $R_{10}$ , iguales o diferentes, están seleccionados entre hidrógeno, alquilo  $C_1-C_8$ , cicloalquilo  $C_5-C_8$  o arilo  $C_6-C_8$ ;

15

X e Y, iguales o diferentes, son miembros seleccionados entre el grupo formado por  $-O-$ ,  $-S-$ , o  $-N-$ , donde  $R_{11}$  está seleccionado entre hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{18}$  lineal o ramificado, cicloalquilo  $C_5-C_{18}$ , arilo  $C_6-C_{18}$ , aralquilo  $C_7-C_{18}$  o un radical piperidilo de fórmula (II);

20

los radicales  $R_1-X-$  y  $R_2-Y-$ , tomados como un solo grupo sustituyente, representan un radical de un compuesto heterocíclico nitrogenado de 5 a 8 miembros, unido al anillo de triazina a través de un átomo de nitrógeno disustituído de dicho radical; cloro y bromo;

25

$n$  es un número entero de 2 a 6;

$R_3$  es un resto  $n$ -valente que deriva de un polialcohol, de un polimercaptano o de una poliamina por reacción de los átomos de hidrógeno activos de los mismos con un átomo de halógeno de una triazina monohalogenada;

30

en la fórmula (I) rige la condición de que por lo menos en uno de los radicales  $R_1-X-$ ,  $R_2-Y-$ , o  $R_3$ , hay presente como

*R3*

1 mínimo un radical piperídilo de fórmula (II);

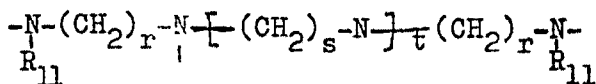
5 cuyo procedimiento se caracteriza porque consiste en hacer reaccionar una 2-halógeno-1,3,5-triazina 4,6-bisustituida con un compuesto seleccionado entre el grupo formado por polialcoholes, polimercaptanos y poliaminas, en un disolvente inerte, a la temperatura de ebullición del disolvente, en presencia de bases orgánicas o inorgánicas, para formar el correspondiente compuesto y recuperar este último de la mezcla.

10 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde R<sub>3</sub> es un radical del tipo R<sub>12</sub>-(Z)<sub>n</sub>-, donde R<sub>12</sub> es un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> o aromático C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, n-valente y Z es -O-, -S-, o -N-<sub>R<sub>11</sub></sub>, donde R<sub>11</sub> tiene el significado definido en la Reivindicación 1.

15 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde, cuando n es 2, el radical R<sub>3</sub> es un radical bivalente de un compuesto heterocíclico nitrogenado de 6 a 8 miembros cuyos átomos de nitrógeno bisustituídos están unidos a un anillo de triazina.

20 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde, cuando n es 2, el radical R<sub>3</sub> es del tipo -N<sub>R<sub>13</sub></sub> - N<sub>R<sub>14</sub></sub>, donde R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub>, iguales o diferentes, son cada uno de ellos hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> o un radical piperídilo de fórmula (II).

25 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde, cuando n es 3, 4, 5 ó 6, R<sub>3</sub> es un radical del tipo



30 donde R<sub>11</sub> tiene el significado definido en la Reivindicación 1

1

ción 1, r y s, iguales o diferentes, son un número entero de 2 a 6 y t es un número entero de 0 a 3.

5

6. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde el polialcohol, el polimercaptano y la poliamina responden a la fórmula  $R_{12}-(ZH)_n$ , donde  $R_{12}$  y Z tienen el significado definido en la Reivindicación 2; siendo la relación molar de 2-halógenotriazina 4,6-bisustituída a compuesto de fórmula  $R_{12}-(ZH)_n$  de n:1.

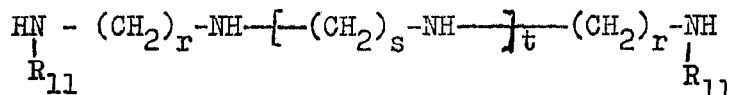
10

7. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde la poliamina es una hidrazina de fórmula  $\begin{matrix} \text{HN} & - & \text{NH} \\ | & & | \\ R_{13} & & R_{14} \end{matrix}$

donde  $R_{13}$  y  $R_{14}$  tienen el significado definido en la Reivindicación 3, siendo la relación molar de 2-halógenotriazina 4,6 bisustituída a hidrazina de 2:1.

15

8. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde la poliamina responde a la fórmula



20

donde r, s y t tienen los significados definidos en la Reivindicación 4, siendo la relación molar de 2-halógenotriazina 4,6-bisustituída a poliamina de 1 mol de la halógenotriazina por cada grupo amino de la poliamina, o superior a dicha relación.

25

9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el polímero sintético es una poliolefina.

10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el polímero sintético es polipropileno.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el polímero sintético es polietileno.

30

12. Un procedimiento según la Reivindicación 1,

1 donde el polímero sintético se encuentra en forma de fibras  
o filmes.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
donde la proporción de estabilizante es de 0,1 a 1 % en pe-  
5 so, calculado sobre la composición de polímero sintético.

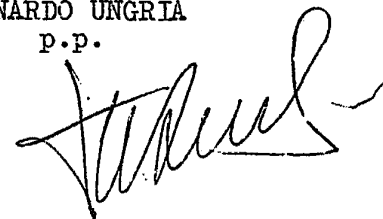
14. Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Inbención que se solici-  
ta: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVA-  
DOS DE PIPERIDILTRIAZINA.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de veintiseis  
páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 diciembre 1.976

BERNARDO UNGRIA

P.P.



15

20

25

30

