

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 283 411 A5



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 09 K 15/30

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

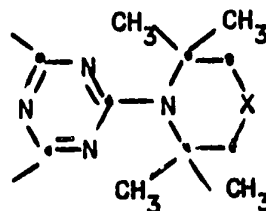
(21)	DDC 09 K / 325 550 4	(22)	06.02.89	(44)	10.10.90
(31)	440/88-1	(32)	08.02.88	(33)	CH

(71) siehe (73)
 (72) Rody, Jean, Dr.; Rytz, Gerhard, Dr.; Slongo, Mario, Dr., CH
 (73) Ciba-Geigy AG, Basel, CH
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Organisches Material

(55) organisches Material; Stabilisator; wirkungsvoll; gegen
Schädigungen; Licht; Sauerstoff; Hitze

(57) Die Erfindung betrifft ein organisches Material, das als
Stabilisator 0,01 bis 5 Gew.-%, berechnet auf das zu
stabilisierende Material von Verbindungen, die mindestens
eine Gruppe der Formel I enthalten, worin X eine Gruppe
ist, die den Ring zu einem Piperidinring ergänzt, wobei die
Stabilisatoren für organische Materialien gegen
Schädigungen durch Licht, Sauerstoff und Hitze
wirkungsvoll sind. Formel I



I

283411

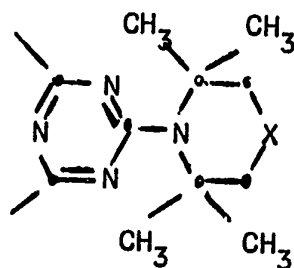
Berlin, den 27.4.1989

71 695/12

- 82 -

Patentansprüche

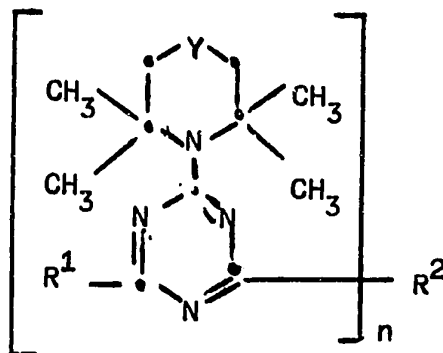
1. Organisches Material, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator 0,01 bis 5 Gew.-%, berechnet auf das zu stabilisierende Material, von mindestens einer Verbindung, die mindestens eine Gruppe der Formel I enthält,



I

wobei X eine Gruppe ist, die den Ring zu einem Piperidinring ergänzt, enthalten ist.

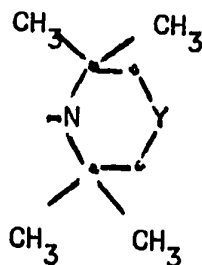
2. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung der Formel II



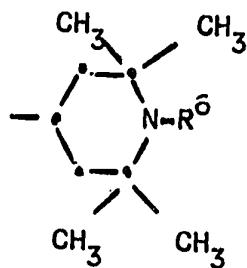
II

worin n eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,
R¹ einen Rest der Formel

283411 (1990030)



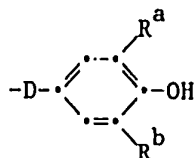
oder Cl, OH, $-OR^3$, $-SR^3$ oder $-NR^4R^5$ bedeutet, wobei R^3 C_1-C_{18} -Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel A bedeutet,



A

R^4 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, 2-Hydroxyethyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl oder eine Gruppe der Formel A bedeutet,

R⁵ C₁-C₁₂-Alkyl, 2-Hydroxyethyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, eine Gruppe der Formel A oder eine Gruppe der Formel C bedeutet,



C

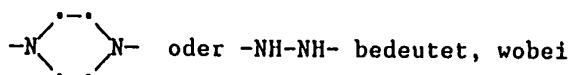
worin D durch $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---O---}$ unterbrochenes C₂-C₂₀-Alkylen bedeutet, R^a und R^b C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeuten und R^a auch Wasserstoff bedeutet, oder R⁴ und R⁵ zusammen C₄-C₈-Alkylen bedeuten, das durch -O- oder -N(R⁸)- unterbrochen sein kann und worin R⁸ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Acetyl bedeutet,

R⁶ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₂-C₄-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl, -O-, -OH oder -OR⁷ bedeutet und

R⁷ C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,

R², wenn n = 1 ist, Cl, OH, -OR³, -SR³ oder -NR⁴R⁵ bedeutet,

wenn n = 2 ist, eine Gruppe -O-R⁹-O-, -S-R⁹-S-, -N(R¹⁰)-R⁹-N(R¹⁰)-, -O-R⁹-N(R¹⁰)-,

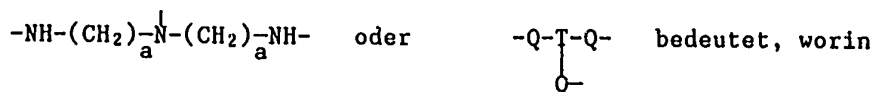


oder -NH-NH- bedeutet, wobei

R⁹ C₂-C₂₀-Alkylen, das durch ein oder mehrere -O-, -N(R⁸)- oder -OOC-R¹⁷-COO- unterbrochen sein kann, C₄-C₈-Alkenylen, C₅-C₈-Cycloalkylen, Xylylen, Phenylen oder Tolylen bedeutet,

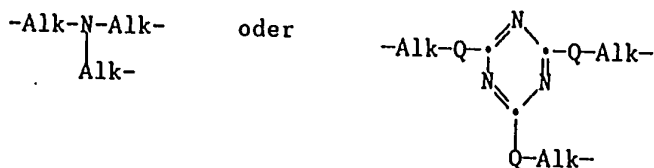
R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Allyl, 2-Hydroxyethyl, Benzyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel A bedeutet,

wenn n = 3 ist, eine Gruppe

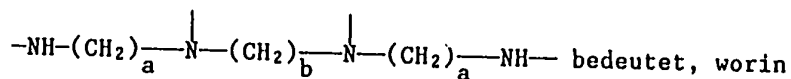


a 2 oder 3 ist, Q -O-, -S- oder -N(R¹⁰)- ist und T C₃-C₂₀-Alkantriyyl oder eine Gruppe

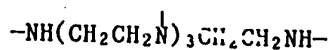
283477



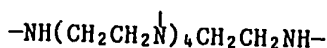
bedeutet, worin Alk eine C₂-C₁₂-Alkylengruppe ist, wenn n = 4 ist, eine Gruppe C(CH₂O-)₄ oder



a 2 oder 3 ist und b 2-12 ist, wenn n = 5 ist, eine Gruppe

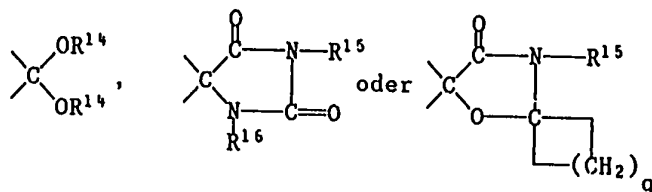
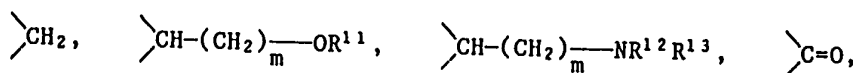


bedeutet, und wenn n = 6 ist, eine Gruppe



bedeutet,

Y eine Gruppe



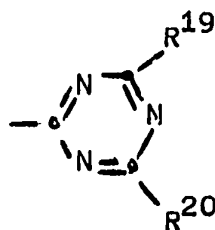
bedeutet,

worin m 0, 1 oder 2 ist, q eine ganze Zahl von 5 - 11 ist,

R¹¹ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₇-C₁₁-Aralkyl oder eine Gruppe -CO-R¹⁸ bedeutet,

R¹² Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₇-C₁₁-Aralkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl, C₃-C₈-Alkoxyalkyl, C₄-C₂₀-Dialkylaminoalkyl, C₃-C₁₄-Alkoxy-carbonylalkyl oder eine Gruppe der Formel A bedeutet,

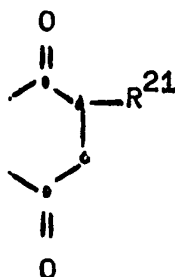
R¹³ C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, C₂-C₂₀-Alkanoyl, C₃-C₈-Alkenoyl, Benzoyl, Phenylacetyl oder einen Triazinylrest der Formel B



B

bedeutet, oder

R^{12} und R^{13} zusammen C_4-C_8 -Alkylen bedeuten, das durch -O- oder -N(R^8)- unterbrochen sein kann oder R^{12} und R^{13} zusammen einen Rest der Formel



bedeuten, worin R^{21} C_1-C_{18} -Alkyl bedeutet,

R^{14} C_1-C_{18} -Alkyl, C_5-C_8 -Cycloalkyl oder C_7-C_9 -Phenylalkyl bedeutet oder beide Gruppen R^{14} zusammen C_2-C_6 -Alkylen, o-Phylen oder o-Xylylen bedeuten,

R^{15} Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_5 -Alkenyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl, C_2-C_4 -Hydroxyalkyl, C_3-C_8 -Alkoxyalkyl oder C_3-C_{14} -Alkoxycarbonylalkyl bedeutet,

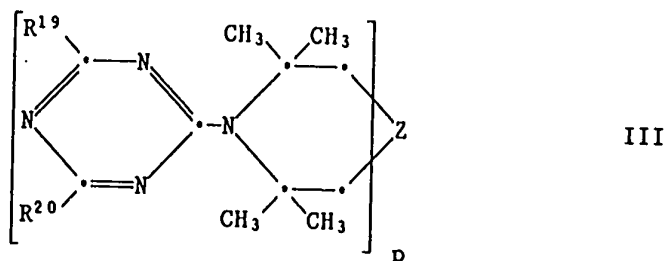
R^{16} Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, Allyl oder Benzyl bedeutet,

R^{17} C_1-C_{12} -Alkylen, Vinylen, Cyclohexylen, Xylylen oder C_6-C_{12} -Arylen bedeutet,

R^{18} C_1-C_{18} -Alkyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_5-C_8 -Cycloalkyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl, Phenyl oder durch Halogen, Nitro, C_1-C_4 -Alkyl, Hydroxy oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder durch Hydroxy und C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_7-C_9 -Phenylalkyl bedeutet,

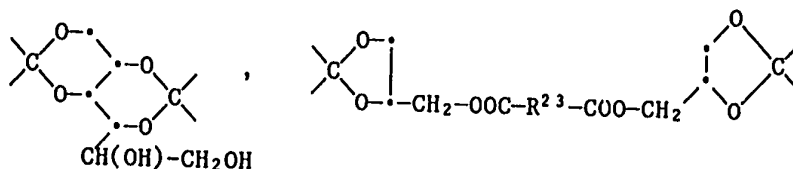
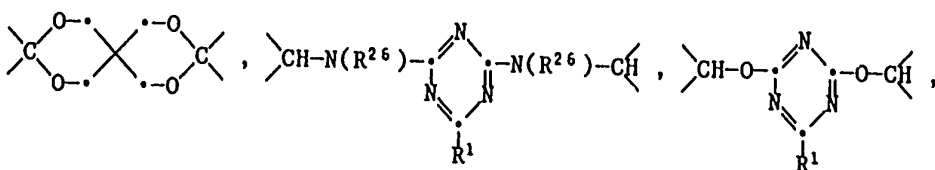
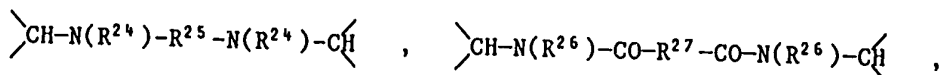
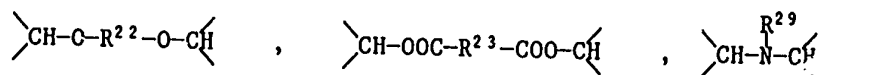
R^{19} eine der für R^1 gegebenen Bedeutungen hat, und
 R^{20} Cl, -OH, -OR³, -SR³ oder -NR⁴R⁵ bedeutet, enthalten
ist.

3. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung der Formel III,



worin p 2, 3 oder 4 ist,

R¹⁹ und R²⁰ die in Anspruch 2 gegebenen Bedeutungen haben und Z, wenn p = 2 ist, eine der Gruppen



bedeutet, worin

R²² C₂-C₁₂-Alkylen, C₄-C₈-Alkenylen, Xylylen oder -CO- bedeutet,

R²³ C₁-C₁₂-Alkylen, Vinylen, Cyclohexylen, Xylylen, C₆-C₁₂-Arylen oder durch Halogen, Nitro oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenylen oder eine direkte Bindung bedeutet,

R²⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, C₃-C₇-Alkenoyl, oder Benzoyl bedeutet,

R²⁵ C₂-C₁₂-Alkylen, durch NH oder O unterbrochenes C₄-C₁₆-Alkylen, C₄-C₈-Alkenylen, Xylylen oder Cyclohexylen bedeutet

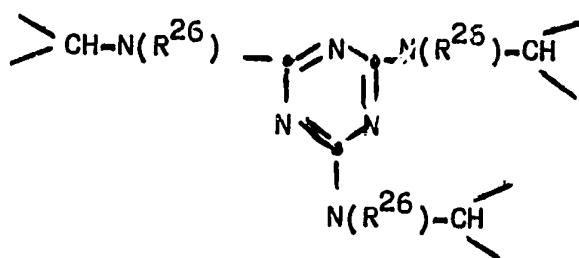
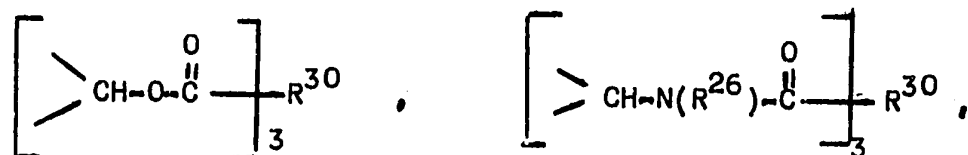
R²⁶ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder eine Gruppe der Formel A bedeutet,

R²⁷ eine der für R²³ gegebenen Bedeutungen hat oder eine Gruppe -NH-R²⁸-NH ist,

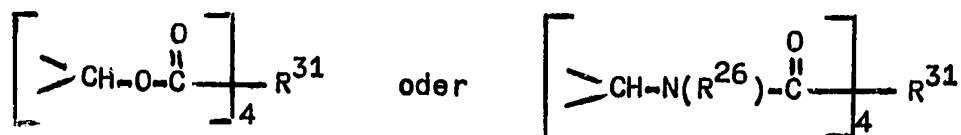
R^{28} C_2-C_{12} -Alkylen oder C_6-C_{12} -Arylen bedeutet, das durch C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann.

R^{29} Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, C_2-C_{18} -Alkanoyl oder einen Triazinylrest der Formel B bedeutet, und R^1 , A und B die in Anspruch 2 gegebenen Bedeutungen haben,

und wenn $p = 3$ ist, eine der Gruppen



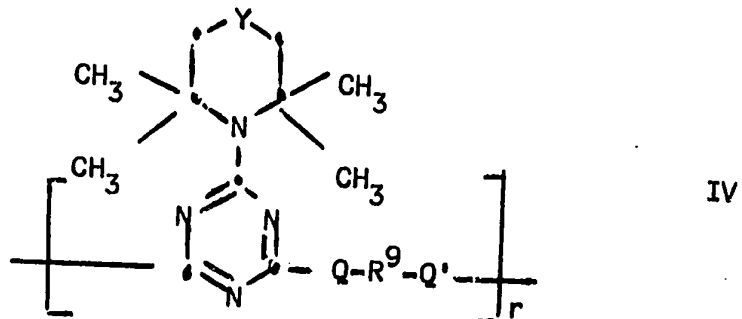
bedeutet, worin R^{30} C_3-C_{18} -Alkantriyyl oder C_6-C_{12} -Arentriyyl bedeutet, und wenn $p = 4$ ist, eine Gruppe



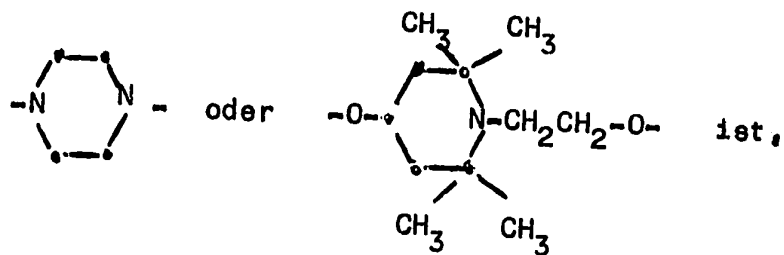
bedeutet, worin R^{31} C_4-C_{16} -Alkantetrayl oder C_6-C_{12} -Aren-tetrayl bedeutet, enthalten ist.

4. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung der Formel IV,

283477

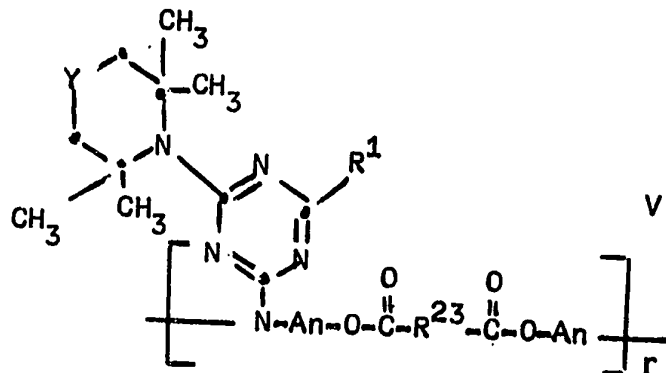


worin r ein Wert von 3 bis 50 ist,
 Q und Q' unabhängig voneinander $-O-$, $-S-$ oder $-N(R^{10})-$
 bedeuten und Y , R^9 und R^{10} die in Anspruch 2 gegebenen
 Bedeutungen haben, oder worin $-Q-R^9-Q'$ eine Gruppe $-NHNH-$,



enthalten ist.

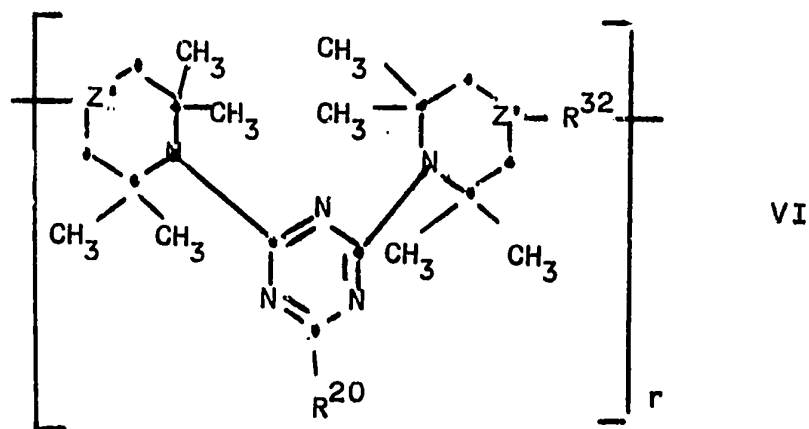
5. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1
 der Formel V,



worin r ein Wert von 3 bis 50 ist, Y und R^1 die in Anspruch 2 gegebenen Bedeutungen haben,

An eine C_2-C_4 -Alkylengruppe ist und R^{23} die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat, enthalten ist.

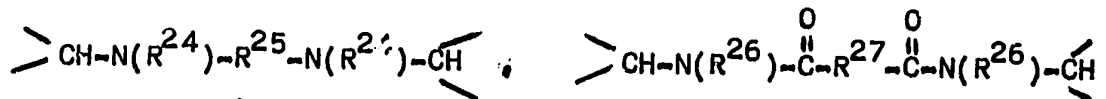
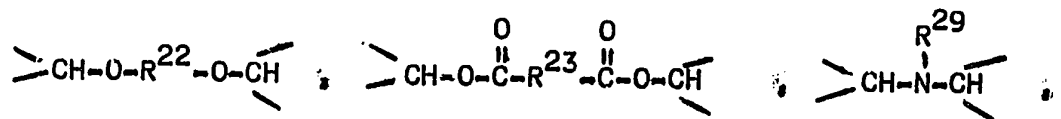
6. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung der Formel VI,

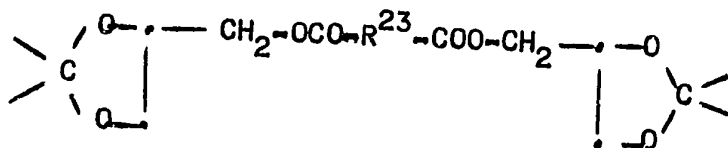
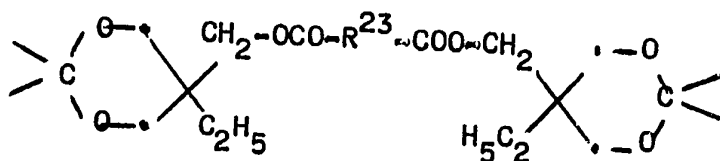
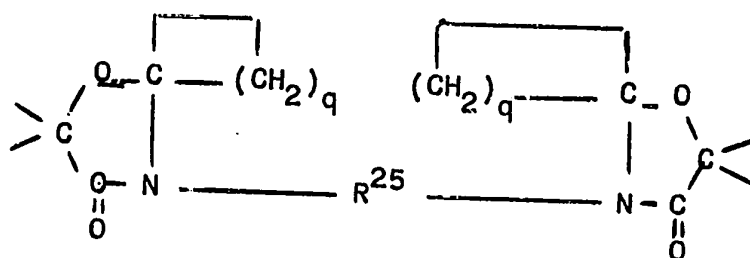
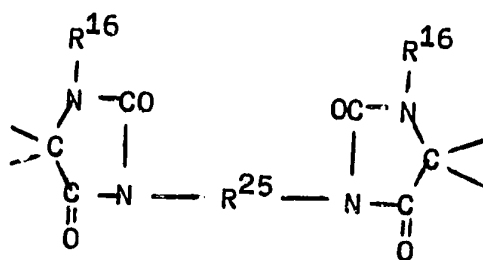


worin r ein Wert von 3 bis 50 ist,

R^{20} die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat und

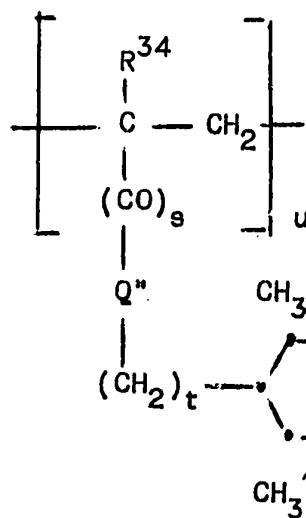
$\text{>Z'-R}^{32}\text{-Z'<}$ eine der folgenden Gruppen bedeutet





worin R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} und R^{29} die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung haben und q und R^{16} die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat, enthalten ist.

7. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung der Formel VII,



VII

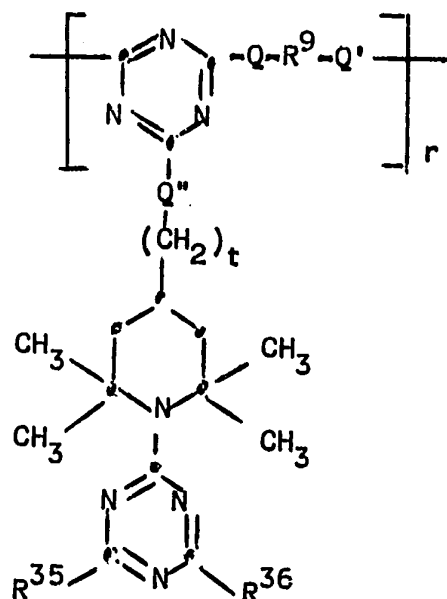
worin s 0 oder 1, t 0 oder 2 und u einen Wert von 5 bis 100 bedeuten;

Q'' -O-, -NH- oder -N(C₁-C₄-Alkyl)- bedeutet;

R³⁴ Wasserstoff oder Methyl ist;

R³⁵ und R³⁶ unabhängig voneinander -OR³, -SR³ oder -NR⁴R⁵ bedeuten; worin R³, R⁴ und R⁵ die in Anspruch 2 gegebenen Bedeutungen haben; sowie Copolymere einer solchen Verbindung mit (Meth)acrylsäure, Alkyl(meth)acrylaten, Hydroxyalkyl(meth)acrylaten oder Maleinsäureanhydrid, enthalten ist.

8. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung der Formel VIII;

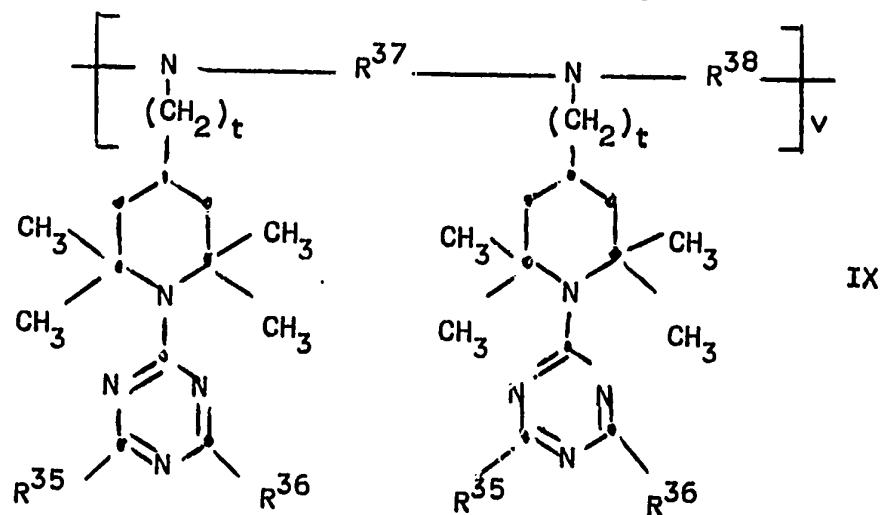


VIII

worin r ein Wert von 3 bis 50 ist, t 0 oder 2 ist,
 R^9 , Q und Q' die in Anspruch 4 gegebenen Bedeutungen ha-
 ben,

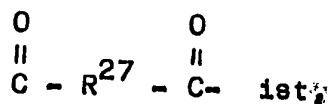
Q'' -O-, -NH- oder -N(C₁-C₄-Alkyl)- bedeutet und
 R^{35} und R^{36} die in Anspruch 7 gegebenen Bedeutungen haben,
 enthalten ist.

9. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß mindestens eine Verbindung der Formel IX,

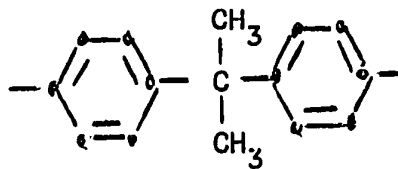


worin v ein Wert von 2 bis 30 ist, v 0 oder 2 ist, R^{35}
 und R^{36} die in Anspruch 7 gegebenen Bedeutungen haben,
 R^{37} C₂-C₈-Alkylen, C₄-C₈-Alkenylen, Xylylen, -CH₂-CH(OH)-CH₂-
 oder -CH₂CH(OH)CH₂-O-R³⁸-O-CH₂CH(CH₃)CH₂- bedeutet,

R^{38} eine der für R^{37} gegebenen Bedeutungen hat oder $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -C- \end{smallmatrix}$
 oder



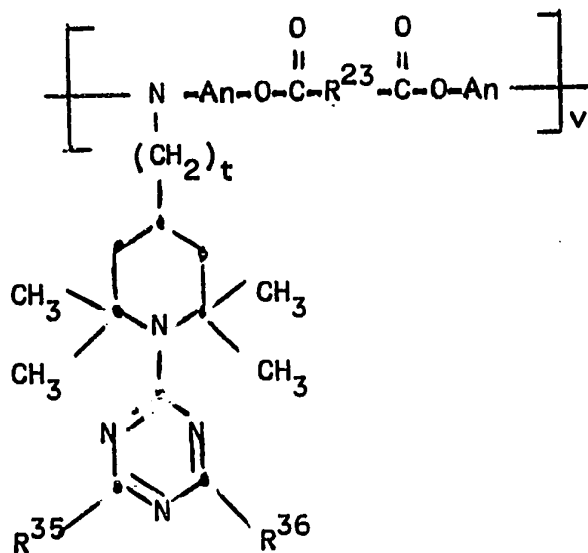
R^{39} C₂-C₈-Alkylen, Phenylen oder



bedeutet und

R^{27} die im Anspruch 3 genannte Bedeutung hat, enthalten ist.

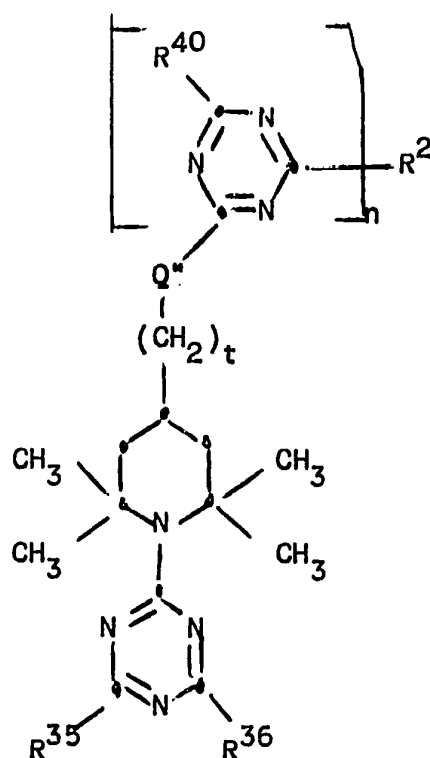
10. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung der Formel X,



worin t 0 oder 2 ist, v ein Wert von 2 bis 30 ist,

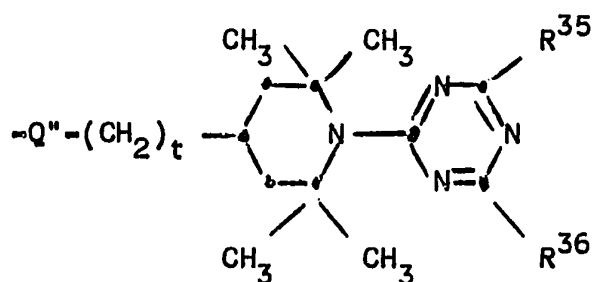
An C_2-C_4 -Alkylen bedeutet, R^{35} und R^{36} die in Anspruch 7 gegebenen Bedeutungen haben und R^{23} die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat, enthalten ist.

11. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung der Formel XI,



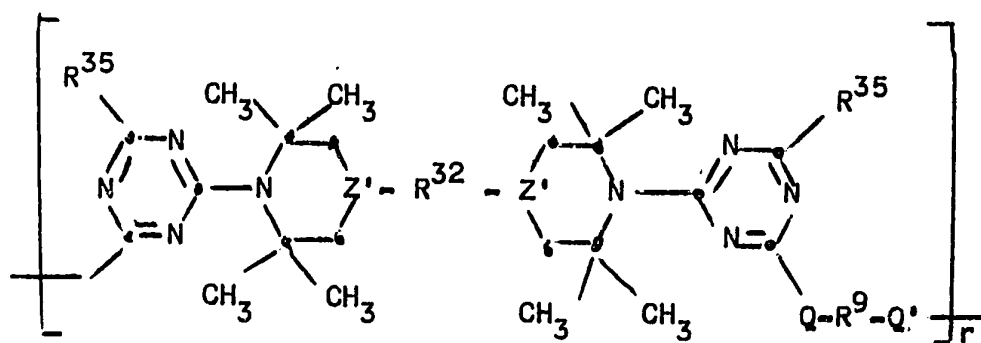
XI

worin n eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet; t 0 oder 2 ist, R^2 die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat, Q'' , R^{35} und R^{36} die in Anspruch 7 gegebenen Bedeutungen haben und R^{40} entweder eine der für R^1 in Anspruch 2 gegebenen Bedeutungen hat oder eine Gruppe



bedeutet, enthalten ist.

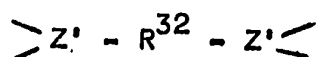
12. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung der Formel XII,



XII

worin r ein Wert von 3 bis 50 ist,

R^9 die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat, die Gruppe



eine der in Anspruch 6 gegebenen Bedeutungen hat, Q und Q' unabhängig voneinander $-O-$, $-S-$ oder $-N(R^{10})-$ bedeuten und R^{35} die in Anspruch 7 gegebene Bedeutung hat, enthalten ist.

13. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein organisches Polymer ist.

14. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das ein Anstrichstoff ist.

15. Organisches Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eine photographische Schicht ist.

16. Photographische Schicht gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein sterisch gehindertes Phenol enthalten ist.

Organisches Material

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft organisches Material, das als Stabilisatoren neue Triazinderivate, die mindestens eine Tetramethylpiperidinogruppe besitzen, enthalten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Verbindungen, die in ihrem Molekül mindestens eine Triazin-
gruppe und eine 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinygruppe ent-
halten, sind als Stabilisatoren für organische Materialien
bekannt. Solche Verbindungen enthalten entweder nur eine Tri-
azingruppe, wie z. B. die in der US-A-3.925.376 beschriebenen
Verbindungen, oder sie enthalten mehrere Triazingruppen, wie
z. B. die in der US-A-4.108.829 beschriebenen Verbindungen.
Sie können auch Oligomere oder Polymere mit wiederkehrender
Triazingruppe sein, wie z. B. die in der US-A-4.086.204 be-
schriebenen Verbindungen. In allen diesen bekannten Verbin-
dungen ist der Piperidinrest über seine 4-Stellung mit dem
Triazinring verknüpft.

Es wurden nunmehr Verbindungen gefunden, in denen der 2,2,6,6-
Tetramethylpiperidinrest über seine 1-Stellung (das Stickstoff-
atom) an den Triazinring gebunden ist. Zwei solcher Verbin-
dungen sind in der DE-A-2.025.080 beschrieben und wurden dort
als Arzneimittel vorgeschlagen. Eine Verwendung als Stabilisa-
toeren ist nicht erwähnt.

Ziel der Erfindung

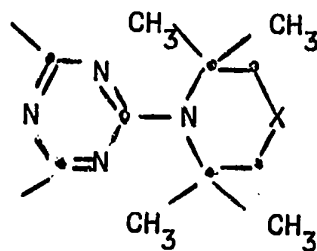
Es werden neue Stabilisatoren für organisches Material zur

Verfügung gestellt, die wirkungsvoll gegen Schädigungen durch Licht, Sauerstoff und Hitze sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, neue wirkungsvolle Stabilisatoren für organisches Material bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen, die mindestens eine Gruppe der Formel I enthalten,



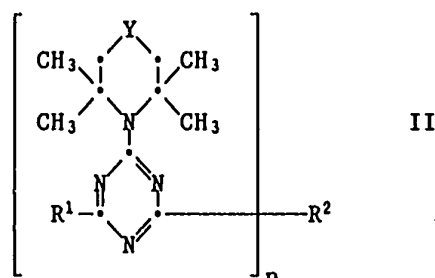
wobei X eine Gruppe ist, die den Ring zu einem Piperidinring ergänzt, mit Ausnahme von 2-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidino)-4,6-bis(2,4,4-tri-

methyl-2-pentylamino)-triazin und 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidino)-triazin.

Bevorzugt sind dabei Verbindungen, die mindestens eine Gruppe der Formel I enthalten, worin X nicht CH₂ ist.

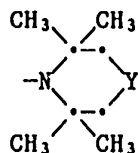
Solche Gruppen können in den verschiedensten Klassen von Verbindungen vorliegen. Die wichtigsten erfindungsgemässen Verbindungsklassen sind die folgenden

1) Verbindungen der Formel II,

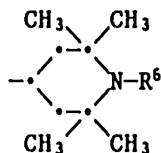


worin n eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,

R¹ einen Rest der Formel



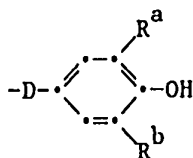
oder Cl, OH, -OR³, -SR³ oder -NR⁴R⁵ bedeutet, wobei R³ C₁-C₁₈-Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel A bedeutet,



A

R⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, 2-Hydroxyethyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl oder eine Gruppe der Formel A bedeutet,

R⁵ C₁-C₁₂-Alkyl, 2-Hydroxyethyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, eine Gruppe der Formel A oder eine Gruppe der Formel C bedeutet, .

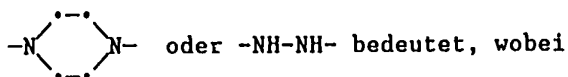


C

worin D durch $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---O---}$ unterbrochenes $\text{C}_2\text{---C}_{20}$ -Alkylen bedeutet, R^a und R^b $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{---C}_6$ -Cycloalkyl, $\text{C}_6\text{---C}_{10}$ -Aryl oder $\text{C}_7\text{---C}_9$ -Phenylalkyl bedeuten und R^a auch Wasserstoff bedeutet, oder R^4 und R^5 zusammen $\text{C}_4\text{---C}_8$ -Alkylen bedeuten, das durch ---O--- oder $\text{---N(R}^8\text{)---}$ unterbrochen sein kann und worin R^8 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{---C}_4$ -Alkyl oder Acetyl bedeutet,

R^6 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_7\text{---C}_9$ -Phenylalkyl, $\text{C}_3\text{---C}_5$ -Alkenyl, $\text{C}_2\text{---C}_4$ -Alkanoyl, $\text{C}_3\text{---C}_5$ -Alkenoyl, ---O--- , ---OH oder ---OR^7 bedeutet und R^7 $\text{C}_1\text{---C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{---C}_8$ -Cycloalkyl, $\text{C}_7\text{---C}_9$ -Phenylalkyl, Phenyl, $\text{C}_2\text{---C}_{18}$ -Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,

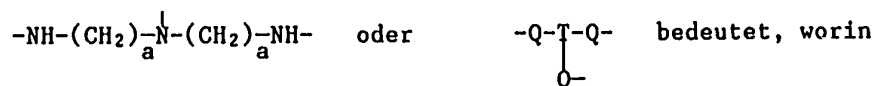
R^2 , wenn $n = 1$ ist, Cl , OH , ---OR^3 , ---SR^3 oder $\text{---NR}^4\text{R}^5$ bedeutet, wenn $n = 2$ ist, eine Gruppe $\text{---O---R}^9\text{---O---}$, $\text{---S---R}^9\text{---S---}$, $\text{---N(R}^{10}\text{)---R}^9\text{---N(R}^{10}\text{)---}$, $\text{---O---R}^9\text{---N(R}^{10}\text{)---}$,



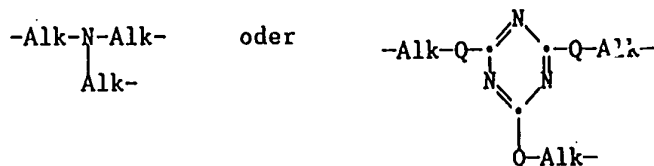
R^9 $\text{C}_2\text{---C}_{20}$ -Alkylen, das durch ein oder mehrere ---O--- , $\text{---N(R}^8\text{)---}$ oder $\text{---OOC---R}^{17}\text{---COO---}$ unterbrochen sein kann, $\text{C}_4\text{---C}_8$ -Alkenylen, $\text{C}_5\text{---C}_8$ -Cycloalkylen, Xylylen, Phenylen oder Tolylen bedeutet,

R^{10} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ -Alkyl, Allyl, 2-Hydroxyethyl, Benzyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel A bedeutet,

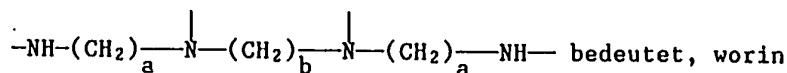
wenn $n = 3$ ist, eine Gruppe



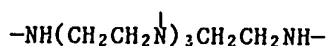
a 2 oder 3 ist, Q ---O--- , ---S--- oder $\text{---N(R}^{10}\text{)---}$ ist und T $\text{C}_3\text{---C}_{20}$ -Alkantriyyl oder eine Gruppe



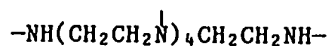
bedeutet, worin Alk eine C₂-C₁₂-Alkylengruppe ist,
wenn n = 4 ist, eine Gruppe C(CH₂O-)₄ oder



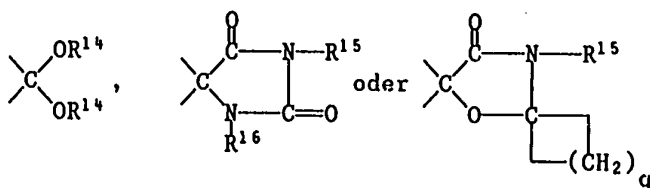
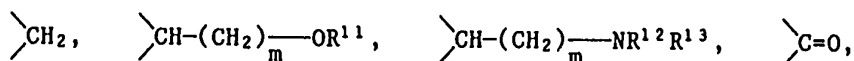
a 2 oder 3 ist und b 2-12 ist,
wenn n = 5 ist, eine Gruppe



bedeutet, und wenn n = 6 ist, eine Gruppe

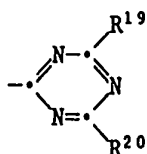


bedeutet,
Y eine Gruppe



bedeutet,
worin m 0, 1 oder 2 ist, q eine ganze Zahl von 5 - 11 ist,
R¹¹ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₇-C₁₁-
Aralkyl oder eine Gruppe -CO-R¹⁸ bedeutet,
R¹² Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₇-C₁₁-
Aralkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl, C₃-C₈-Alkoxyalkyl, C₄-C₂₀-Dialkylamino-
alkyl, C₃-C₁₄-Alkoxycarbonylalkyl oder eine Gruppe der Formel A bedeutet,

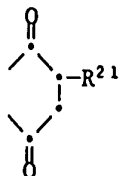
R¹³ C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl,
Phenyl, durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes
Phenyl, C₂-C₂₀-Alkanoyl, C₃-C₈-Alkenoyl, C₃-C₈-Alkenoyl, Benzoyl,
Phenylacetyl oder einen Triazinylrest der Formel B



B

bedeutet, oder

R^{12} und R^{13} zusammen C_4 - C_8 -Alkylen bedeuten, das durch -O- oder -N(R^8)- unterbrochen sein kann oder R^{12} und R^{13} zusammen einen Rest der Formel



bedeuten, worin R^{21} C_1 - C_{18} -Alkyl bedeutet,

R^{14} C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder C_7 - C_9 -Phenylalkyl bedeutet oder beide Gruppen R^{14} zusammen C_2 - C_6 -Alkylen, o-Phenylene oder o-Xylylen bedeuten,

R^{15} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_3 - C_8 -Alkoxyalkyl oder C_3 - C_{14} -Alkoxy-carbonylalkyl bedeutet,

R^{16} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Allyl oder Benzyl bedeutet,

R^{17} C_1 - C_{12} -Alkylen, Vinylen, Cyclohexylen, Xylylen oder C_6 - C_{12} -Arylen bedeutet,

R^{18} C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, Phenyl oder durch Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder durch Hydroxy und C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_7 - C_9 -Phenylalkyl bedeutet,

R^{19} eine der für R^1 gegebenen Bedeutungen hat, und

R^{20} Cl, -OH, -OR³, -SR³ oder -NR⁴R⁵ bedeutet.

Soweit irgendwelche Substituenten Alkyl bedeuten, kann dies gerade- oder verzweigt-kettiges Alkyl sein. Beispiele hierfür sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec. Butyl, tert. Butyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, iso-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl. R^{12} , R^{13} und R^{15} in der Bedeutung von Hydroxyalkyl können z.B. 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxybutyl, insbesondere aber 2-Hydroxyethyl sein.

R^{12} und R^{15} als Alkoxyalkyl können z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 2-Butoxypropyl oder 2-Hexyloxyethyl sein. R^{12} als Dialkylaminoalkyl kann z.B. 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dibutylaminoethyl, 2-Diethylaminopropyl oder 2-Dihexylaminoethyl sein.

R^{18} als C_2 - C_8 -Alkenyl kann insbesondere Vinyl oder 2-Propenyl sein. R^6 , R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{15} als Alkenyl können insbesondere Allyl oder Methallyl sein.

R^6 , R^7 , R^{14} , R^{15} , R^{17} und R^{18} als C_7 - C_9 -Phenylalkyl können insbesondere Benzyl oder Phenylethyl sein. R^{12} als C_7 - C_{11} -Aralkyl kann z.B. Benzyl, Phenylethyl oder Naphthylmethyl sein.

R^7 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{18} als Cycloalkyl können insbesondere Cyclohexyl sein.

R^6 , R^7 , R^{13} und R^{17} als Alkanoyl können gerade- oder verzweigt-kettig sein. Beispiele hierfür sind Acetyl, Propionyl, Isobutyryl, Hexanoyl, Octanoyl, Lauroyl oder Stearoyl. R^6 als Alkenoyl kann insbesondere Acryloyl oder Methacryloyl sein.

R^9 als Alkylen kann gerade- oder verzweigt-kettig oder durch Heteroatome unterbrochen sein. Beispiele hierfür sind Di-, Tri-, Tetra-, Hexa-, Octa-, Deca- oder Dodecamethylen, 2,2-Dimethyltrimethylen oder 2,2,4-Trimethyltetramethylen, 3-Oxapentamethylen, 3-Azapentamethylen, 3-Methylazapentamethylen, 4-Butylazaheptamethylen oder 3,6-Dioxaoctamethylen.

R^4 und R^5 zusammen sowie R^{12} und R^{13} zusammen können C_4 - C_8 -Alkylen sein, das durch $-O-$ oder $-N(R^8)-$ unterbrochen sein kann. In diesem Fall bilden sie zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen heterocyclischen Ring, der vorzugsweise 5- oder 6-gliedrig ist. Beispiele hierfür sind Pyrrolidin, Piperidin, 2,6-Dimethylpiperidin, Morpholin, Piperazin, 4-Methylpiperazin oder 4-Acetylpiperazin.

R^9 als Alkenylen kann insbesondere 2-Butenylen-1,4 sein. R^9 als Cycloalkylen kann insbesondere Cyclohexylen-1,4 sein.

Wenn R^2 C_3 - C_{20} -Alkantriyl ist, so kann dieser Rest gerade- oder verzweigt-kettig sein. Beispielen hierfür sind Propan-1,2,3-triyl, Butan-1,3,4-triyl, Pentan-1,3,5-triyl oder 2-Methylpentan-1,3,5-triyl.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I', worin n eine ganze Zahl von 1-4 ist

R¹ ein Rest Cl, -OR³ oder -NR⁴R⁵ ist, worin

R³, R⁴ und R⁵ die vorhin gegebenen Bedeutungen haben,

R², wenn n = 1 ist, Cl, -OR³ oder -NR⁴R⁵ bedeutet,

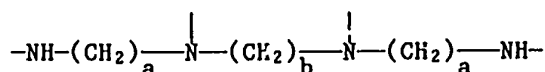
wenn n = 2 ist, eine Gruppe -N(R¹⁰)-R⁹-N(R¹⁰)- oder



bedeutet, worin R⁹ und R¹⁰ die vorhin gegebenen Bedeutungen haben,

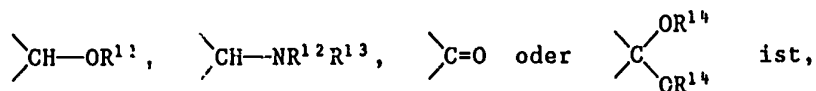
wer n = 3 ist eine Gruppe

-NH-(CH₂)_a-N-(CH₂)_a-N- bedeutet und wenn n = 4 ist, eine Gruppe



bedeutet, worin a 2 oder 3 und b 2 bis 8 bedeuten und

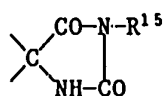
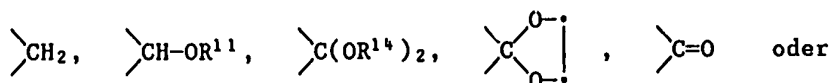
Y eine Gruppe



worin R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ die vorhin gegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind darunter solche Verbindungen der Formel II, worin n = 1 ist und R¹ und R² identisch sind.

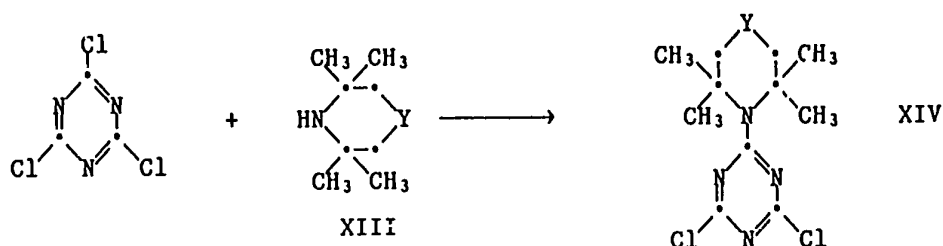
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, worin n = 1 ist, R¹ und R² unabhängig voneinander Cl oder -NR⁴R⁵ bedeuten, R⁴ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, R⁵ C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet oder R⁴ und R⁵ zusammen Pentamethylen oder 3-Oxapentamethylen bedeuten, und Y eine Gruppe



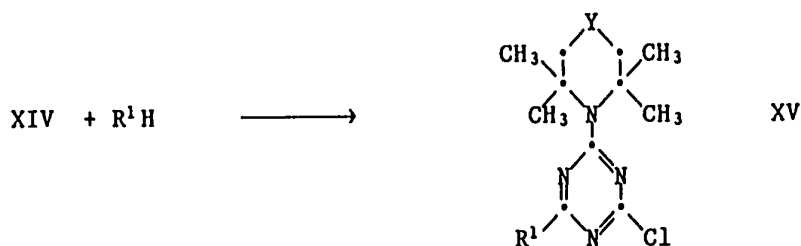
bedeutet,

worin R^1 : Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder $-CO-R^{18}$ bedeutet und R^{18} C_1 - C_{18} -Alkyl oder Phenyl ist, R^{14} C_1 - C_4 -Alkyl ist und R^{15} Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl bedeutet.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel II geht man vorteilhaft von Cyanursäurechlorid aus und setzt dieses mit einem Äquivalent eines Tetramethylpiperidins der Formel XIII um.



Das erhaltene Dichlortriazin XIV kann in einer zweiten Reaktionsstufe mit einem Mol einer Verbindung R^1H umgesetzt werden, wobei man ein Monochlortriazin XV erhält.



Durch Umsetzung von n Äquivalenten XV mit einer Verbindung $R^2-(H)_n$ erhält man in einer dritten Reaktionsstufe die gewünschte Verbindung der Formel II.

Die einzelnen Reaktionsstufen können ohne Isolierung der Zwischenprodukte XIV und XV durchgeführt werden. Alle drei Reaktionsstufen werden bevorzugt in einem inerten Lösungsmittel unter Zusatz von Basen als HCl-Abfänger durchgeführt.

Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Benzol, Toluol oder Xylol. Beispiele für geeignete Basen sind tertiäre Amine wie Tributylamin oder Dimethylanilin oder Alkalimetallhydroxide wie NaOH oder KOH oder Alkalimetallcarbonate wie Na_2CO_3 oder K_2CO_3 . Es kann auch ein Ueberschuss des Piperidins XIII als HCl-Abfänger verwendet werden.

Die Umsetzungen geschehen vorzugsweise unter Erwärmen der Reaktionsgemische. Die Base wird vorzugsweise sukzessive zugegeben in den Masse wie die Reaktion fortschreitet. Der Fortschritt der Reaktion kann z.B. durch Analyse des gebundenen und/oder des ionisierten Chlor verfolgt werden. Eine andere Möglichkeit der Reaktionskontrolle ist eine chromatographische Analyse des Reaktionsgemisches.

Zur Isolierung des Produktes filtriert man zweckmässig die Basensalze ab oder extrahiert sie mit Wasser und dampft die organische Lösung ein. Will man die Zwischenprodukte isolieren, so geht man in derselben Weise vor.

In alternativer Weise kann das Zwischenprodukt XIV zuerst mit $\text{R}^2(\text{H})_n$ und anschliessend mit R^1H umgesetzt werden. Wenn R^1 und R^2 identisch sind, können die zweite und dritte Reaktionsstufe vereinigt werden, indem man XIV mit 2 Äquivalenten R^1H umsetzt.

Es versteht sich von selbst, dass man in der ersten Stufe eine Verbindung XIII verwendet, deren Gruppe Y gegenüber Cyanursäurechlorid unter den Reaktionsbedingungen inert ist. Vor allem soll Y keine freie OH-, NH- oder SH-Gruppe enthalten. Im Anschluss an die dreistufige Synthese von II kann in einer weiteren Reaktion oder Reaktionssequenz die ursprüngliche (inerte) Gruppe Y gegen eine andere Gruppe Y ausgetauscht werden.

Beispielsweise kann eine ursprüngliche Ketalgruppe $\begin{array}{c} \text{OR}^{14} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{OR}^{14} \end{array}$ zur Ketogruppe $\text{C}=\text{O}$ hydrolisiert werden. Die Ketogruppe lässt sich zur Gruppe $\text{CH}-\text{OH}$ reduzieren, die sich wiederum verethern oder verestern lässt unter Bildung von $\text{CH}-\text{OR}^{11}$.

Die Ketogruppe $\text{C}=\text{O}$ kann durch reduktive Aminierung in eine Aminogruppe $\text{CH}-\text{NHR}^{12}$ umgewandelt werden, die anschliessend durch entsprechende

N-Substitution in eine Gruppe $\text{CH-NR}^{12}\text{R}^{13}$ übergeführt werden kann.

Die Ketogruppe C=O kann in die entsprechenden α -Hydroxy- oder α -Aminonitrile übergeführt werden, die ihrerseits wieder durch Addition von Isocyanaten oder Ketonen in die entsprechenden Spirohydantoine und Spirooxazolidone überführt werden können.

In analoger Weise können andere bekannte Reaktionen zur Umwandlung der Gruppe Y benutzt werden.

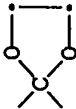
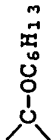
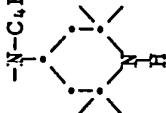
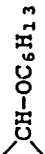
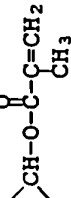
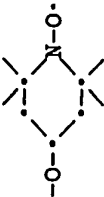
Beispiele für einzelne Verbindungen der Formel II sind die folgenden Verbindungen.

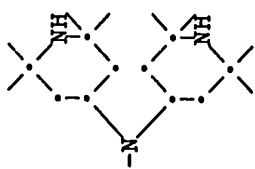
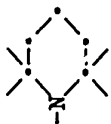
n	R ¹	R ²	Y
1		$-N(C_2H_5)_2$	
1	$(C_4H_9)_2N-$	$-N(CH_2CH_2OH)_2$	
1		$= R^1$	
1	$HOCH_2CH_2NH-$	$= R^1$	
2	C_4H_9NH-	$-NH-(CH_2)_6-NH-$	
2	$HOCH_2CH_2NH-$	$-NH-(CH_2)_6-NH-$	
2	$(C_4H_9)_2N-$	$-NH-CH_2CH_2-NH-$	
3	C_4H_9NH-	$-NH-CH_2CH_2-N-CH_2CH_2-NH-$	
1	$(C_2H_5)_2N-$		
1	$HOCH_2CH_2NH-$	$= R^1$	
1	$(C_4H_9)_2N-$	$= R^1$	

- 12 -

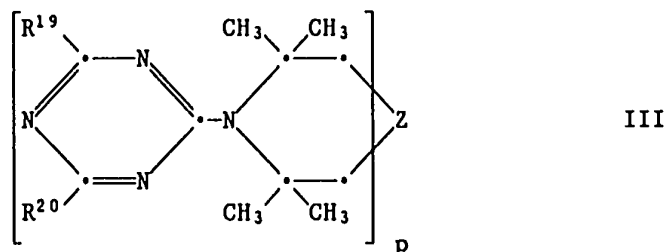
n	R ¹	R ²	Y
1	(C ₂ H ₅)(CH ₃)N-	= R ¹	
1	(C ₄ H ₉)(CH ₃)N-	= R ¹	
1		-NHC ₈ H ₁₇	
1	(CH ₃) ₂ N-	= R ¹	
1	C ₄ H ₉ NH-	= R ¹	
1	(CH ₃) ₂ N-	= R ¹	
1	C ₄ H ₉ NH-	= R ¹	
1	(C ₂ H ₅) ₂ N-	= R ¹	
1	(CH ₃) ₂ N-	= R ¹	
1	(C ₄ H ₉) ₂ N-	= R ¹	

n	R ¹	R ²	Y
1	(C ₄ H ₉)(CH ₃)N-	= R ¹	$\begin{array}{c} \text{CH-N(CH}_3\text{)-COC}_{11}\text{H}_{23} \\ \\ \text{CH-N(C}_4\text{H}_9\text{)-N(C}_4\text{H}_9\text{)}_2 \end{array}$
1	(C ₄ H ₉) ₂ N-	= R ¹	$\begin{array}{c} \text{N(C}_4\text{H}_9\text{)}_2 \\ \\ \text{CH-N(C}_4\text{H}_9\text{)-N(C}_4\text{H}_9\text{)}_2 \end{array}$
1	C ₈ H ₁₇ NH-	= R ¹	$\begin{array}{c} \text{NH-C(=O)-NH} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$
1	(CH ₃) ₂ N-	= R ¹	$\begin{array}{c} \text{NH-C(=O)-NH} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$
1	(C ₄ H ₉) ₂ N-	= R ¹	$\begin{array}{c} \text{NH-C(=O)-NH} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$
1	(C ₄ H ₉) ₂ N-	= R ¹	$\begin{array}{c} \text{NH-C(=O)-NH} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$
1	CH ₃ CO-N(CH ₃)(CH ₂) ₂ N-	= R ¹	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{CO-N(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}_2\text{N-} \end{array}$
2	C ₄ H ₉ NH-	= R ¹	$\begin{array}{c} \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{NH-} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$

n	R ¹	R ²	Y
2	(C ₄ H ₉)(CH ₃)N-	-NH(CH ₂) ₃ OOC-(CH ₂) ₈ -COO(CH ₂) ₃ NH-	
4	C ₄ H ₉ NH-	-NH(CH ₂) ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -N-(CH ₂) ₃ NH-	
1		= R ₁	
1	-N(CH ₂ CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉)	= R ₁	
1		= R ₁	
1		= R ¹	
1			

n	R ¹	R ²	Y
2		$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	
1		Cl	

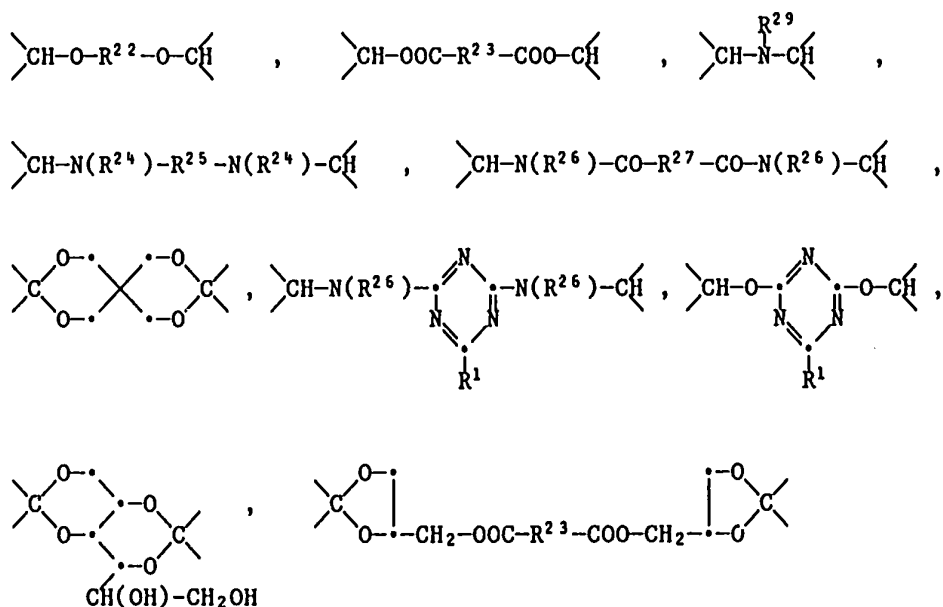
2) Verbindungen der Formel III,



worin p 2, 3 oder 4 ist,

R¹⁹ und R²⁰ die vorhin gegebenen Bedeutungen haben und

Z, wenn p = 2 ist, eine der Gruppen



bedeutet, worin

R²² C₂-C₁₂-Alkylen, C₄-C₈-Alkenylen, Xylylen oder -CO- bedeutet,

R²³ C₁-C₁₂-Alkylen, Vinylen, Cyclohexylen, Xylylen, C₆-C₁₂-Arylen oder durch Halogen, Nitro oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenylen oder eine direkte Bindung bedeutet,

R²⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl,

C₃-C₇-Alkenyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, C₃-C₇-Alkenoyl, oder Benzoyl bedeutet,

R²⁵ C₂-C₁₂-Alkylen, durch NH oder O unterbrochenes C₄-C₁₆-Alkylen,

C₄-C₈-Alkenylen, Xylylen oder Cyclohexylen bedeutet,

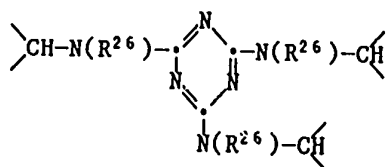
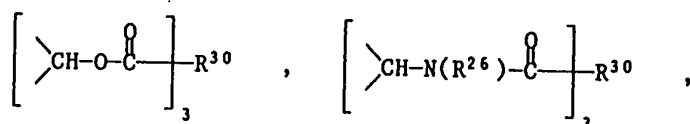
R²⁶ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder eine Gruppe der

Formel A bedeutet,

R^{27} eine der für R^{23} gegebenen Bedeutungen hat oder eine Gruppe $-NH-R^{28}-NH-$ ist,

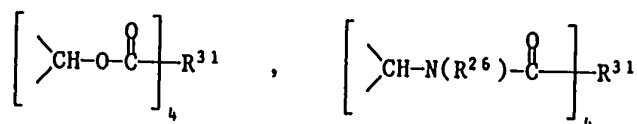
R^{28} C_2-C_{12} -Alkylen oder C_6-C_{12} -Arylen bedeutet, das durch C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

R^{29} Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, C_2-C_{18} -Alkanoyl oder einen Triazinylrest der Formel B bedeutet, und R^1 die eingangs gegebene Bedeutung hat, und wenn $p = 3$ ist, eine der Gruppen



bedeutet, worin R^{30} C_3-C_{18} -Alkantriyyl oder C_6-C_{12} -Arentriyl bedeutet,

und wenn $p = 4$ ist, eine der Gruppen



bedeutet, worin R^{31} C_4-C_{16} -Alkantetrayl oder C_6-C_{12} -Arentetrayl bedeutet.

Kann R^{24} , R^{26} oder R^{29} C_1-C_{12} -Alkyl bedeutet, so kann dies gerade- oder verzweigtkettiges Alkyl sein, wie z.B. Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec. Butyl, iso-Amyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl oder n-Dodecyl. R^{25} als C_3-C_7 -Alkenyl kann insbesondere Allyl sein.

R^{24} und R^{26} als C_5-C_8 -Cycloalkyl können insbesondere Cyclohexyl sein. R^{24} als C_7-C_9 -Phenylalkyl kann insbesondere Benzyl sein.

R^{24} und R^{29} als C_2-C_{18} -Alkanoyl können gerade- oder verzweigtkettig sein. Beispiele hierfür sind Acetyl, Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Lauroyl oder Stearoyl. R^{24} als C_3-C_7 -Alkenoyl kann insbesondere Acryloyl oder Methacryloyl sein.

R^{22} , R^{25} und R^{28} als C_2 - C_{12} -Alkylen können gerade- oder verzweigt-kettig sein. Beispiele hierfür sind Di-, Tri-, Tetra-, Hexa-, Octa-, Deca- oder Dodecamethylen, 2,2-Dimethyltrimethylen, Diethylmethylen oder 2,2,4-Tri-methyl-1-tetramethylen. R^{23} als C_1 - C_{14} -Alkylen kann darüber hinaus auch z.B. Methylen oder Tetradecamethylen sein. R^{25} als unterbrochenes Alkylen kann z.B. 3-Oxapentamethylen, 3-Azapentamethylen, 3-Methylazapenta-methylen oder 4-Oxaheptamethylen sein. R^{22} als C_4 - C_8 -Alkenylen kann insbesondere 2-Butenylen-1,4 sein.

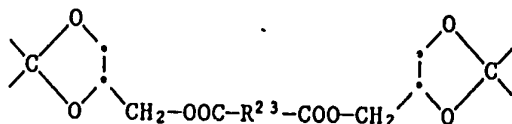
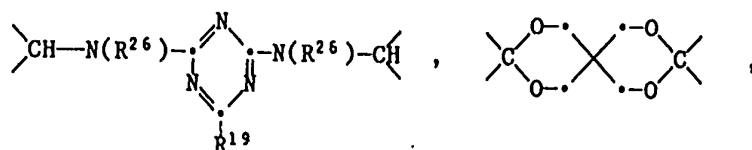
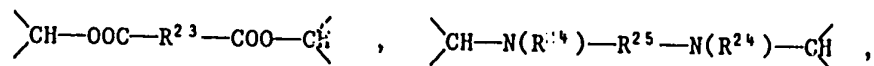
R^{23} und R^{28} als C_6 - C_{12} -Arylen können z.B. Phenylen, Diphenylen oder Naphthylen sein.

R^{30} als dreiwertiger Rest kann z.B. Propan-1,2,3-triyl, Butan-1,2,4-triyl, Benzol-1,2,4-triyl oder Naphthalin-1,4,6-triyl sein.

R^{31} als vierwertiger Rest kann z.B. Butan-1,2,3,4-tetrayl, Benzol-1,2,4,5-tetrayl oder Naphthalin-1,4,5,8-tetrayl sein.

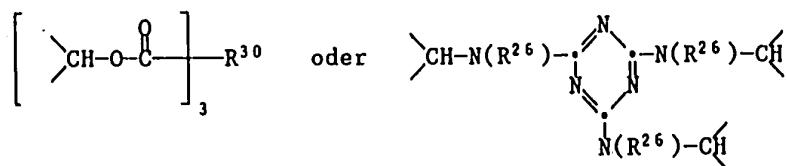
Bevorzugt sind Verbindungen der Formel III, worin p 2, 3 oder 4 ist, R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander, $-OR^3$ oder $-NR^4R^5$ bedeuten, worin R^3 , R^4 und R^5 die vorhin gegebenen Bedeutungen haben,

Z, wenn p = 2 ist, eine der Gruppen



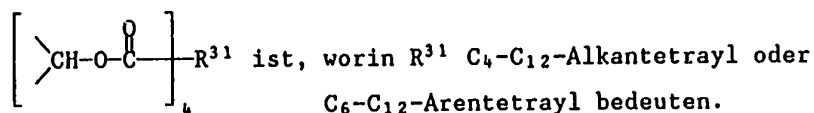
bedeutet, worin R^{23} , R^{24} , R^{25} und R^{26} die vorhin gegebenen Bedeutungen haben,

wenn $p = 3$ ist, eine der Gruppen



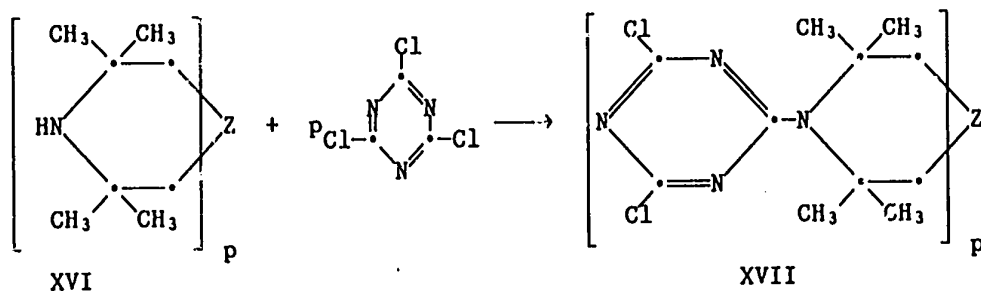
bedeutet, worin R^{30} C_3 - C_8 -Alkantriyl oder C_6 - C_{12} -Arentriyl bedeutet und R^{26} die vorhin gegebene Bedeutung hat, und

wenn $p = 4$ ist, eine Gruppe



Bevorzugt sind darunter solche Verbindungen der Formel III, worin R^{19} und R^{20} identisch sind.

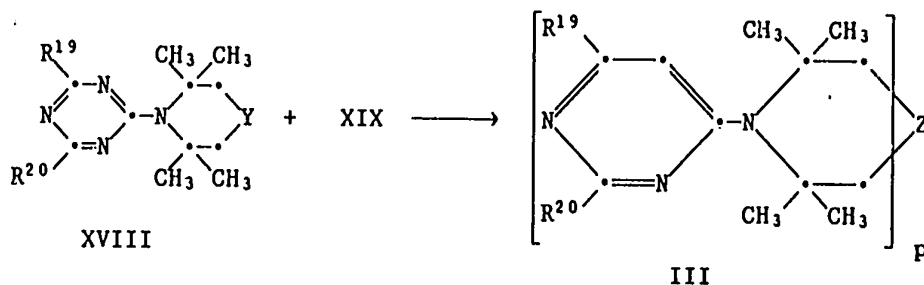
Zur Herstellung der Verbindungen der Formel III kann man in einem ersten Schritt p Äquivalente Cyanursäurechlorid mit einer Bis-, Tris- oder Tetrakis-piperidinverbindung XVI umsetzen.



Das Zwischenprodukt XVII kann dann in zwei weiteren Reaktionsschritten mit R^{19}H und R^{20}H umgesetzt werden. Sind R^{19} und R^{20} identisch, so können sie in einem Schritt eingeführt werden.

Die einzelnen Reaktionsschritte bedeuten eine stufenweise Substitution der drei Chloratome am Triazinring. Sie können ausgeführt werden wie es vorhin für die Synthese von II beschrieben wurde.

Alternativ kann man zuerst eine Verbindung der Formel XVIII herstellen, wie es für die Herstellung von II beschrieben ist, und diese mit zwei-, drei- oder vierwertigen Reagenzien XIX umsetzen.



Ist z.B. Y eine Gruppe CH-OH , so kann als zweiwertiges XIX eine Verbindung $\text{Hal-R}^{22}\text{-Hal}$, $\text{ClCO-R}^{23}\text{-COCl}$, $\text{AlkOOC-R}^{23}\text{-COOAlk}$, oder

$\text{Cl-N}_3\text{-Cl}$ verwendet werden. Als dreiwertiges Reagens XIX kann

eine Verbindung $(\text{ClCO})_3\text{R}^{30}$, $(\text{AlkOOC})_3\text{R}^{30}$ oder Cyanurchlorid verwendet werden, als vierwertiges XIX eine Verbindung $(\text{ClCO})_4$, R^{31} oder $(\text{AlkOOC})_4$, R^{31} . Hierin bedeutet Hal ein Halogenatom und Alk eine $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ -gruppe.

Ist Y eine Gruppe CH-NHR^{26} , so kann analog vorgegangen werden. Ist Y eine Gruppe C=O , so kann diese z.B. mit einem Tetraol unter Bildung eines Bis-ketals umgesetzt werden.

Beispiele für Verbindungen der Formel III sind die folgenden Verbindungen:

P	R ¹⁹	R ²⁰	Z
2	iso-C ₃ H ₇ NH-	= R ¹⁹	
2	C ₄ H ₉ NH-	= R ¹⁹	
2	(C ₂ H ₅) ₂ N-	= R ¹⁹	
2	(CH ₃) ₂ N-	= R ¹⁹	
2		-NHC ₄ H ₉	
2	C ₈ H ₁₇ NH-	= R ¹⁹	
2	C ₄ H ₉ NH-	= R ¹⁹	
2	(C ₂ H ₅) ₂ N-	= R ¹⁹	
2	(C ₄ H ₉)(CH ₃)N-	= R ¹⁹	

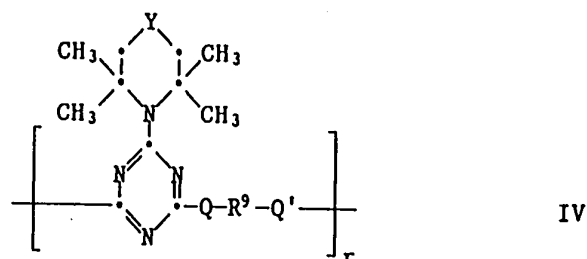
- 27 -

213477

P	R ¹⁹	R ²⁰	Z
2	(C ₄ H ₉)(CH ₃)N-	= R ¹⁹	
3	(C ₄ H ₉) ₂ N-	= R ¹	
4	C ₄ H ₉ NH-	-N(CH ₃) ₂	
2	(CH ₃) ₂ CHNH-	= R ¹⁹	
4	C ₄ H ₉ O-	= R ¹⁹	
2		= R ¹⁹	

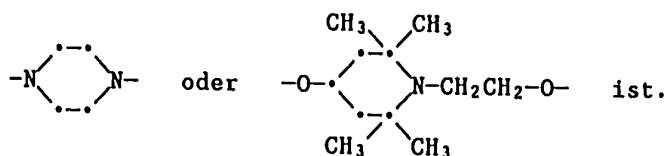
283477

3) Verbindungen der Formel IV,



worin r ein Wert von 3 bis 50 ist,

Q und Q' unabhängig voneinander -O-, -S- oder -N(R¹⁰)- bedeuten und Y, R⁹ und R¹⁰ die vorhin gegebenen Bedeutungen haben, oder worin -Q-R⁹-Q'- eine Gruppe -NHNH-,



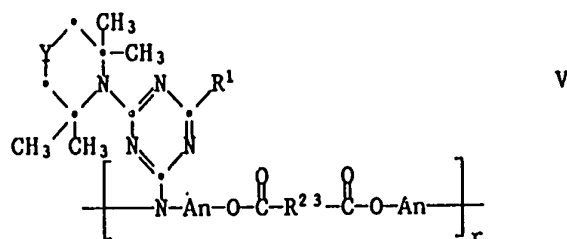
Bevorzugt ist r ein Wert von 3 bis 25 und Q und Q' -O- oder -N(R¹⁰).

Diese Verbindungen können hergestellt werden durch Umsetzung eines Dichlortriazins XIV mit einer Verbindung HQ-R⁹-Q'H. Letztere Verbindung kann z.B. ein Diol, ein Dithiol, ein Diamin oder ein Hydroxyamin sein. Je nach dem Molverhältnis der beiden Edukte erhält man Produkte mit hohem oder niedrigem Polykondensationsgrad r. Die Polykondensation wird in Gegenwart von Basen ausgeführt, die das entstehende HCl binden.

Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind die folgenden Verbindungen:

Y	Q	Q'	R ³
	NH	NH	-(CH ₂) ₆ -
	O	O	-(CH ₂) ₄ -
	NH	NH	-(CH ₂) ₆ -
	NH	NH	-CH ₂ CH ₂ OCC(CH ₂) ₂ COOCH ₂ CH ₂ -
	O	O	
	NH	NH	-CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ -
	NH	NH	-(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₃ -

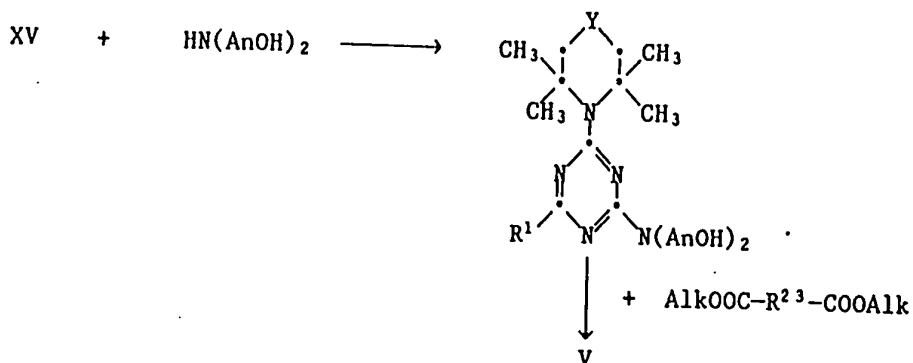
4) Verbindungen der Formel V,



worin r ein Wert von 3 bis 50 ist, Y und R¹ die vorhin gegebene Bedeutungen haben, An eine C₂-C₄-Alkylengruppe ist und R²³ die vorhin gegebene Bedeutung hat.

Diese Verbindungen können hergestellt werden aus einem Monochlortriazin der Formel XV durch Umsetzung mit einer Verbindung HN(AnOH)₂ und anschließende Polykondensation mit einem Dicarbonsäuredialkylester

283477

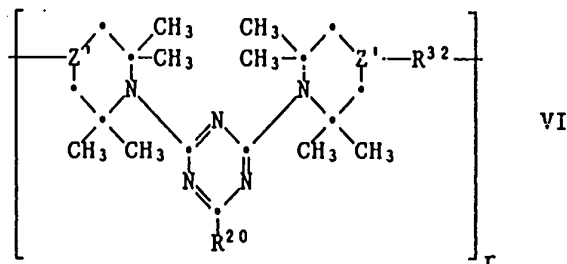


Hierin bedeutet Alk C₁-C₄-Alkyl. An ist vorzugsweise -CH₂CH₂-. Auch hier kann der Polykondensationsgrad r durch Variation des molaren Verhältnisses der Edukte variiert werden. Beispiele für verwendbare Dicarbonsäuredialkylester sind Dimethylsuccinat, Diethyladipat, Dimethylsebacat, Dimethylterephthalat oder Diethylisophthalat.

Beispiele für Verbindungen der Formel V sind die folgenden Verbindungen:

Y	R ¹	An	R ^{2,3}
	-N(C ₄ H ₉) ₂	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -
		-CH ₂ CH ₂ -	
	-N(C ₂ H ₅) ₂	-CH ₂ CH ₂ -	-(CH ₂) ₄ -
	-NHC ₄ H ₉		-(CH ₂) ₈
		-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -

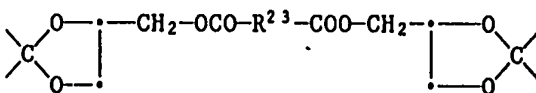
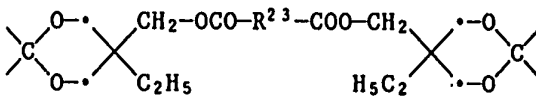
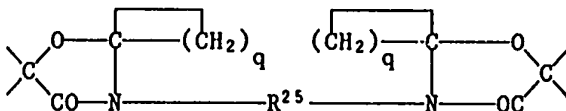
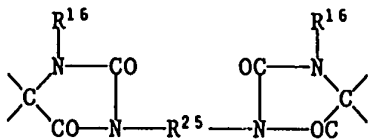
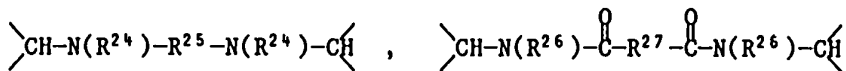
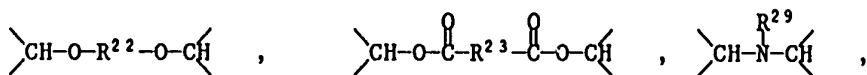
5) Verbindungen der Formel VI,



worin r ein Wert von 3 bis 50 ist,

R²⁰ die vorhin gegebene Bedeutung hat und

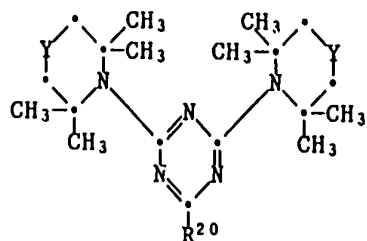
$\text{Z}'\text{-R}^{32}\text{-Z}'$ eine der folgenden Gruppen bedeutet



worin q, R¹⁶, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ und R²⁹ die vorhin gegebene Bedeutung haben.

Diese Verbindungen können hergestellt werden, indem man zuerst durch stufenweise Substitution von Cyanursäurechlorid wie unter (1) beschrieben eine Verbindung der Formel XX herstellt, in der Y eine OH oder NH-Gruppe enthält,

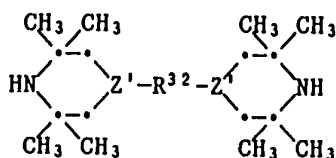
283411



XX

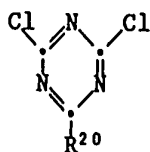
und dieses mit einem difunktionellen Reagens umgesetzt. Wenn z.B. Y eine Gruppe CH-OH ist, so kann als difunktionelles Reagens eine Verbindung $\text{Hal-R}^{22}\text{-Hal}$ oder $\text{AlkOOC-R}^{23}\text{-COOAlk}$ verwendet werden.

Alternativ kann man eine Bis-piperidinverbindung der Formel XXI



XXI

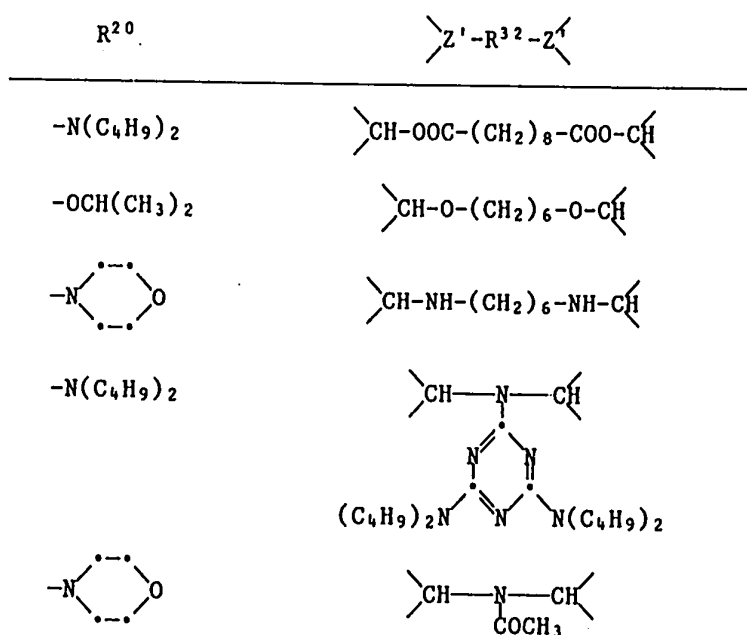
mit einer Verbindung der Formel XXII



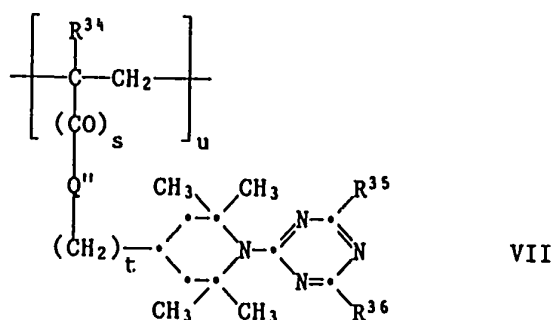
XXII

umsetzen. Oder man setzt eine Verbindung XXI mit einem Äquivalent Cyanursäurechlorid um und führt zum Schluss R^{20} durch Umsetzung mit R^{20}H ein.

Beispiele für Verbindungen der Formel VI sind

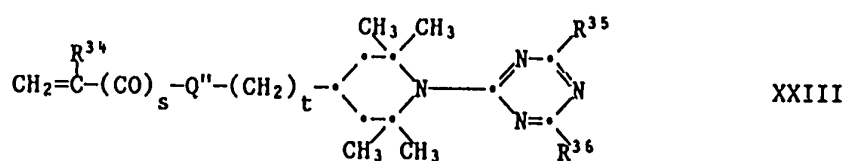


6) Verbindungen der Formel VII



worin s 0 oder 1, t 0 oder 2 und u ein Wert von 5 bis 100 bedeutet, Q'' -O-, -NH- oder -N(C₁-C₄-Alkyl)- bedeutet, R^{34} Wasserstoff oder Methyl ist, R^{35} und R^{36} unabhängig voneinander -OR³, -SR³ oder -NR⁴R⁵ bedeuten, sowie Copolymere einer solchen Verbindung mit (Meth)acrylsäure, Alkyl-(meth)acrylaten, Hydroxyalkyl(meth)acrylaten oder Maleinsäureanhydrid.

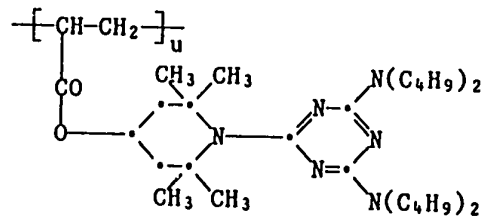
Solche Verbindungen können durch Polymerisation eines Monomeren der Formel XXIII



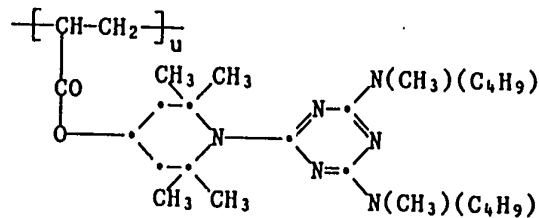
oder durch Copolymerisation von XXIII mit (Meth)acrylsäure, einem Alkyl(meth)acrylat, einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder Maleinsäureanhydrid hergestellt werden. Die Polymerisation geschieht unter Verwendung von radikalischen Polymerisationsinitiatoren, wie z.B. von organischen Peroxiden oder Azoverbindungen. Die Monomeren XXIII können durch stufenweise Substituenten von Cyanurchlorid - wie unter (1) beschrieben - hergestellt werden.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel VII, worin $s = 1$ ist, $t = 0$ ist und $Q'' -O-$ ist.

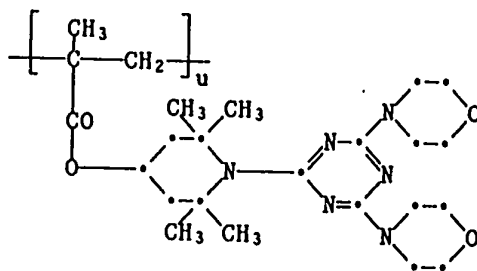
Beispiele für Verbindungen der Formel VII sind:



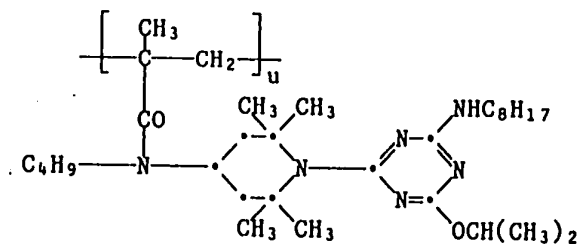
und dessen 1:1-Copolymerisat mit Methylacrylat,



und dessen 1:1-Copolymerisat mit Butylacrylat,

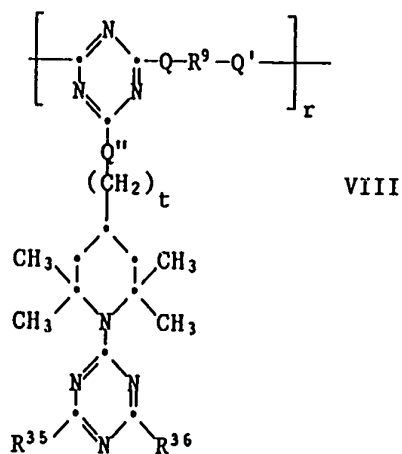


und dessen 1:1-Copolymerisat mit Methylmethacrylat,



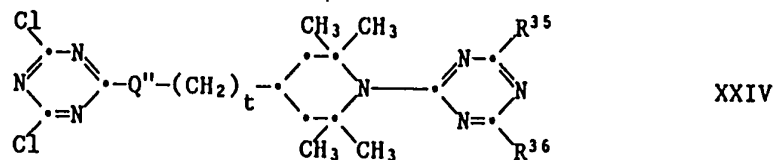
und dessen 1:1-Copolymerisat mit Hydroxyethylacrylat.

7) Verbindungen der Formel VIII,



worin r ein Wert von 3 bis 50 ist, t 0 oder 2 ist,
Q und Q' die vorhin gegebenen Bedeutungen haben,
Q'' -O-, -NH- oder -N(C1-C4-Alkyl)- bedeutet und
R⁹, R³⁵ und R³⁶ die vorhin gegebenen Bedeutungen haben.

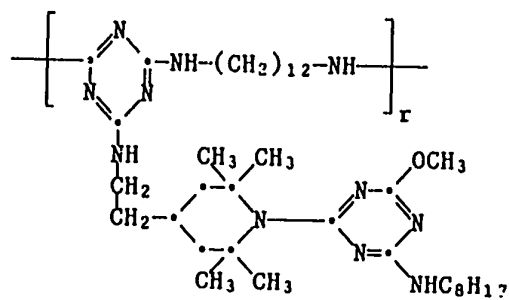
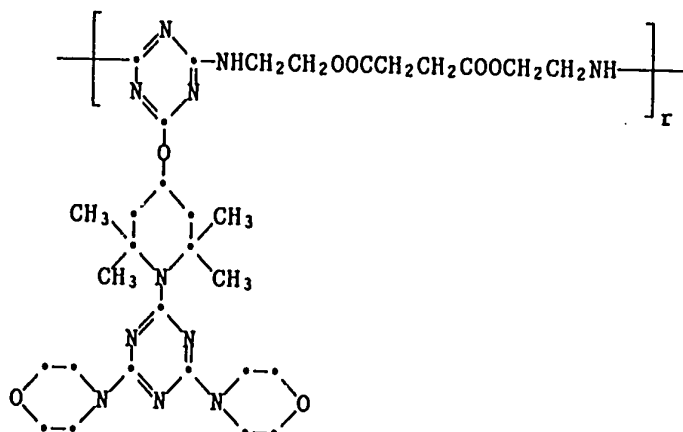
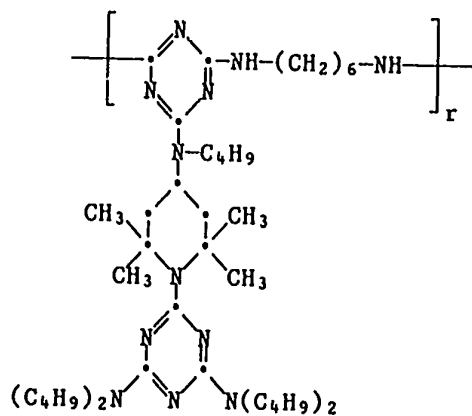
(Diese Verbindungen können hergestellt werden durch Polykondensation einer Verbindung der Formel XXIV,



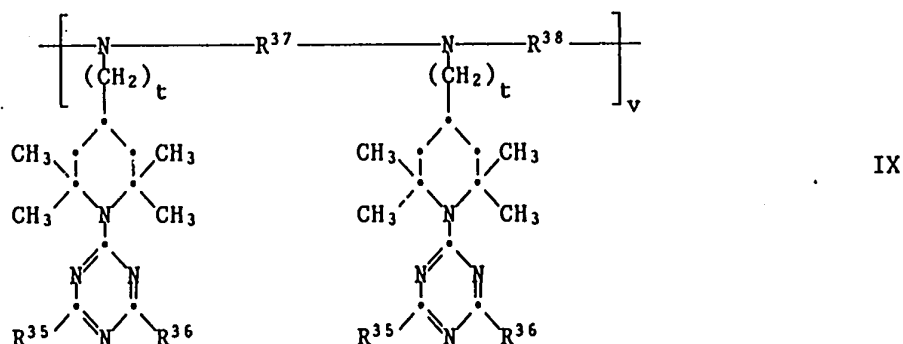
mit einer difunktionellen Verbindung HQ-R⁹-Q'H in Gegenwart von zwei Äquivalenten einer Base. Die Edukte XXIV können durch stufenweise Substitution von Cyanurchlorid - wie unter (1) beschrieben -hergestellt werden.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel VIII, worin $t = 0$ ist.

Beispiele für Verbindungen der Formel VIII sind die folgenden Verbindungen:



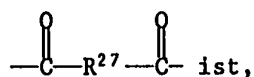
8) Verbindungen der Formel IX,



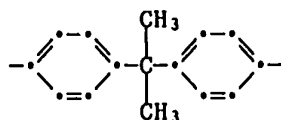
worin v ein Wert von 2 bis 30 ist, t 0 oder 2 ist, R^{35} und R^{36} die vorhin gegebenen Bedeutungen haben,

R^{37} $\text{C}_2\text{--C}_8\text{--Alkylen}$, $\text{C}_4\text{--C}_8\text{--Alkenylen}$, Xylylen, $\text{--CH}_2\text{--CH(OH)--CH}_2\text{--}$ oder $\text{--CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{--O--R}^{39}\text{--O--CH}_2\text{CH(CH)}\text{CH}_2\text{--}$ bedeutet,

R^{38} eine der für R^{37} gegebenen Bedeutungen hat oder $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--}$ oder



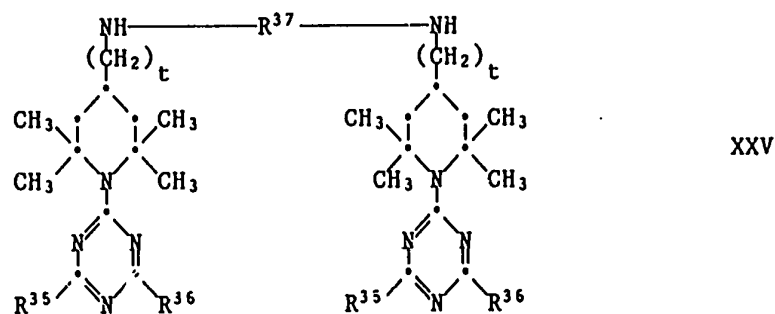
R^{39} $\text{C}_2\text{--C}_8\text{--Alkylen}$, Phenylen oder



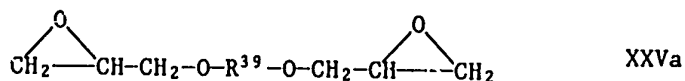
bedeutet

und R^{27} die vorhin gegebene Bedeutung hat.

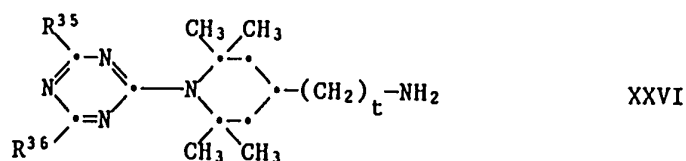
Diese Verbindungen können hergestellt werden aus einer Verbindung der Formel XXV



durch Umsetzung mit einer difunktionellen Verbindung, deren funktionelle Gruppen mit sekundären Aminen reagieren können. Beispiele hierfür sind die Dihalogenide Hal-R³⁸-Hal oder Epichlorhydrin oder Diglycidylether der Formel XXVa

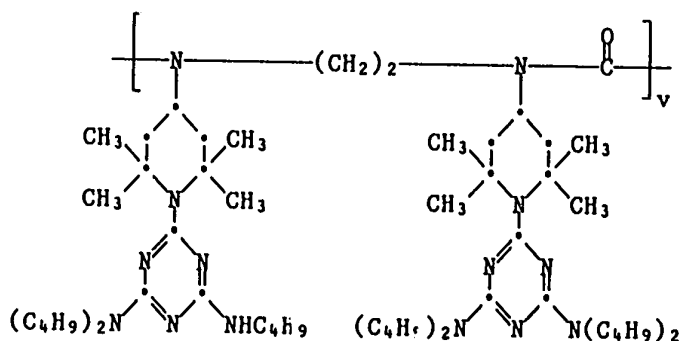
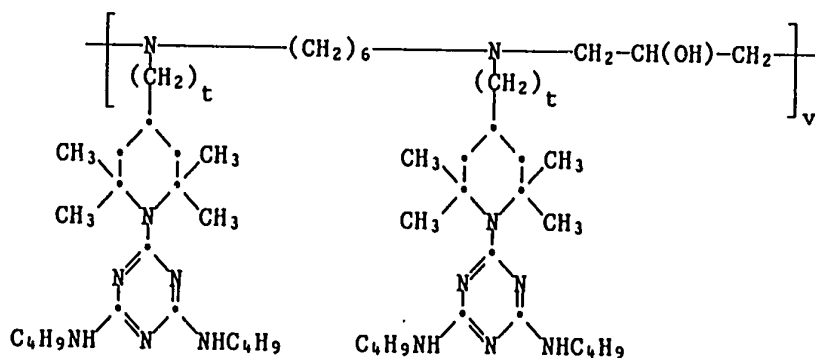


Wenn R³⁸ gleich R³⁷ ist, so können die Verbindungen der Formel IX aus einem primären Amin der Formel XXVI

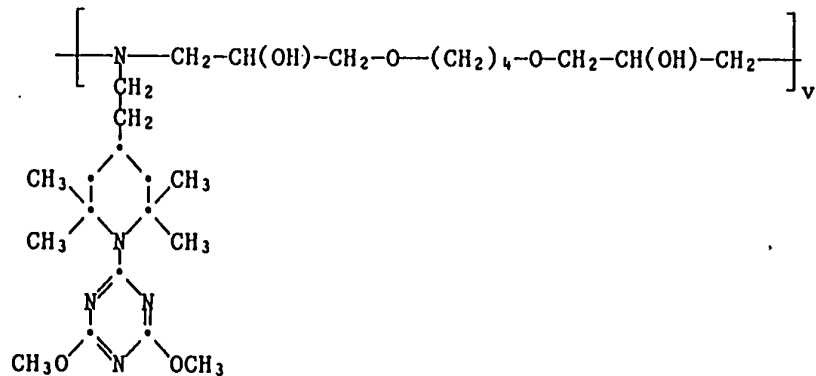


durch Umsetzung mit Hal-R³⁷-Hal, mit Epichlorhydrin oder mit einem Diglycidylether XXVa hergestellt werden. Die Edukte XXV und XXVI können durch stufenweise Substitution von Cyanurchlorid - wie unter (1) oder (2) beschrieben - hergestellt werden.

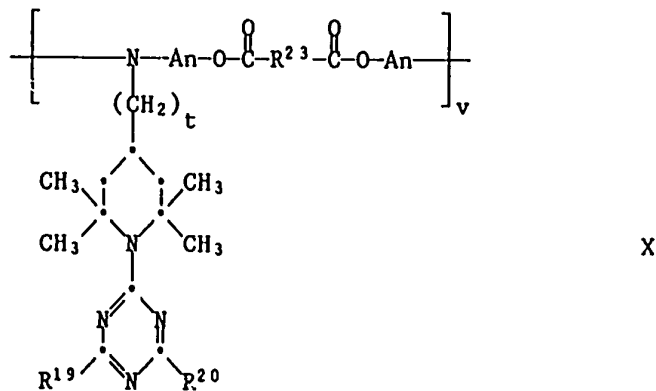
Beispiele für Verbindungen der Formel IX sind:



283411

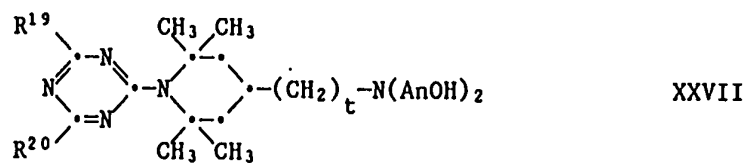


9) Verbindungen der Formel X,



worin t 0 oder 2 ist, v ein Wert von 2 bis 30 ist, An C_2 - C_4 -Alkylen bedeutet, R^{19} , R^{20} und R^{23} die vorhin gegebenen Bedeutungen haben.

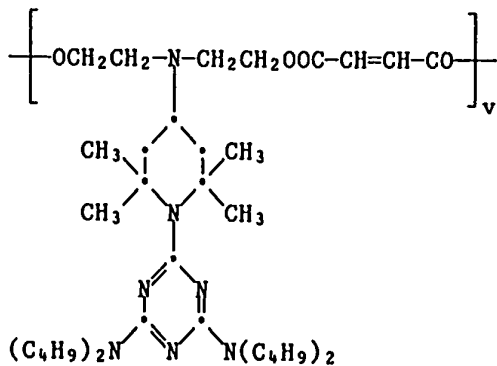
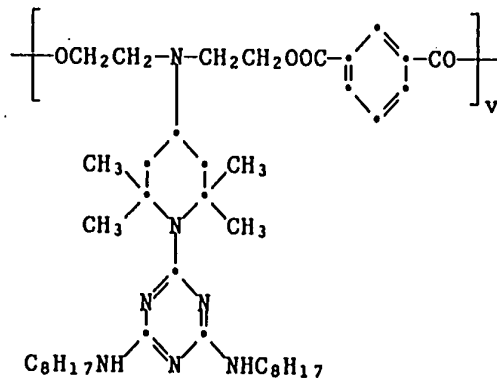
Diese Verbindungen können durch Polykondensation von Verbindungen der Formel XXVII



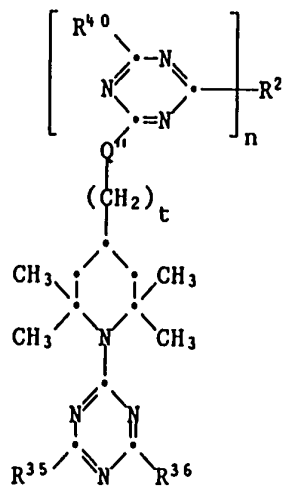
mit Dicarbonsäuredialkylestern $\text{AlkOOC}-\text{R}^{23}-\text{COOAlk}$ hergestellt werden. Bevorzugt sind die Verbindungen der Formel X, in denen t null ist und An $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ist. Die Edukte XXVII können durch stufenweise Substitution von Cyanurchlorid - wie in (1) beschrieben - hergestellt werden.

283477

Beispiele für Verbindungen der Formel X sind:



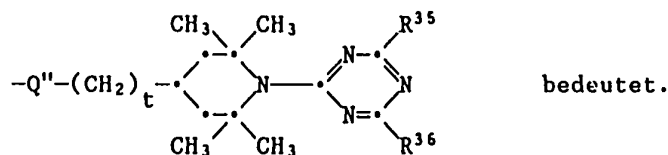
10) Verbindungen der Formel XI,



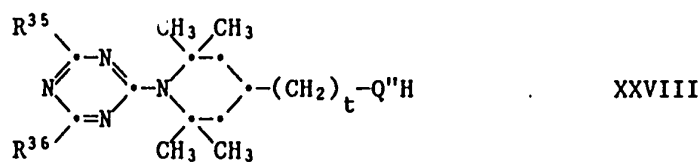
XI

worin n eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, t 0 oder 2 ist, R², Q'', R³⁵ und R³⁶ die vorhin gegebenen Bedeutungen haben und R⁴⁰ entweder eine der für R¹ gegebenen Bedeutungen hat oder eine Gruppe

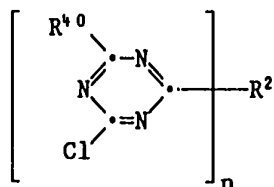
283477



Zur Herstellung dieser Verbindungen kann man n Aequivalente einer Verbindung der Formel XXVIII

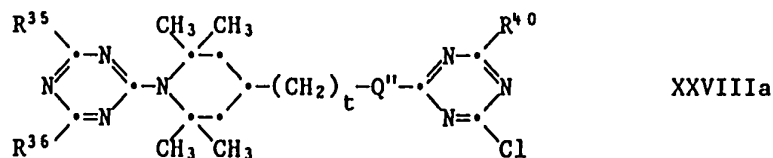


mit einem Aequivalent einer Verbindung der Formel



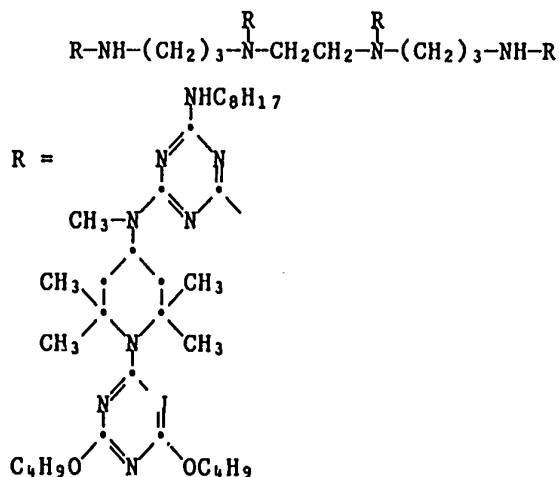
in Gegenwart von n Aequivalenten einer Base umsetzen.

Man kann aber auch zuerst eine Verbindung der Formel XXVIIIa

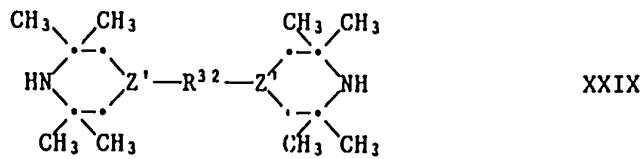


herstellen und anschliessend n Aequivalente von XXVIIIa mit einem Aequivalent $R^2(H)_n$ umsetzen.

Die Edukte XXVIII und XXVIIIa können durch stufenweise Substitution von Cyanurchlorid - wie unter (1) beschrieben - hergestellt werden.

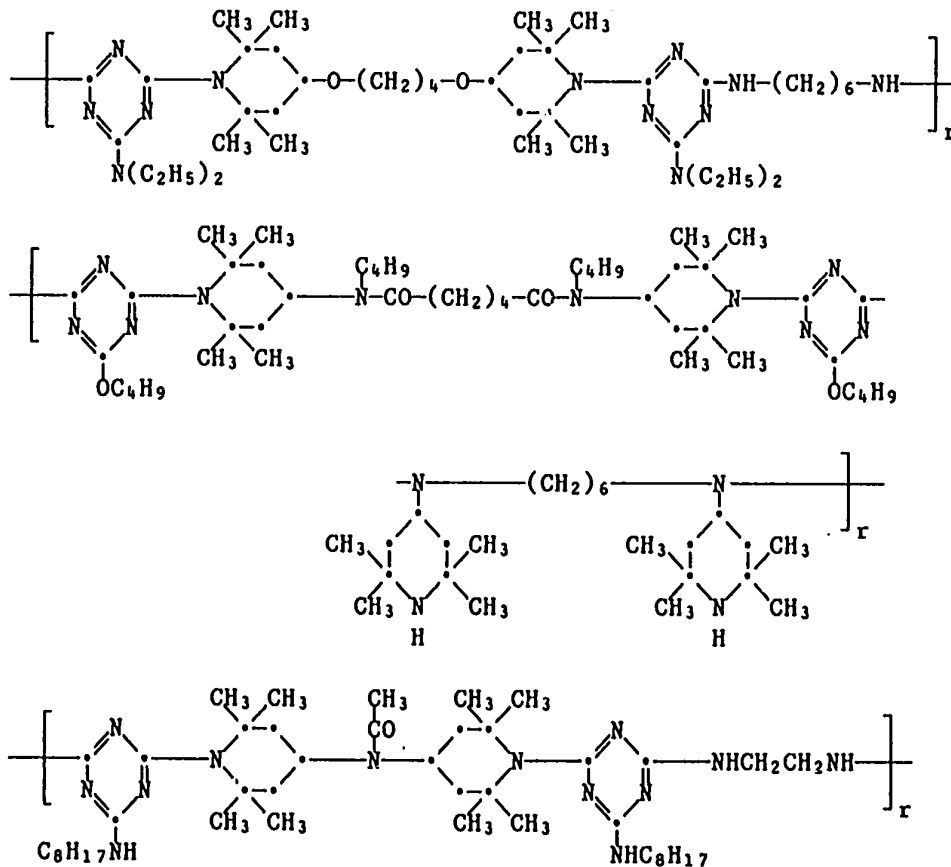

$$\left[\begin{array}{c} \text{R}^{35} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Z}' - \text{R}^{32} - \text{Z}' \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \begin{array}{c} \text{R}^{35} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \cdot \text{Q}-\text{R}^9-\text{Q}' \right]_r \quad \text{XII}$$
$$\diagup Z' - R^{32} - Z' \diagdown$$

Zur Herstellung dieser Verbindungen setzt man zuerst eine Bis-piperidin-
verbindung der Formel XXIX



mit 2 Äquivalenten Cyanursäurechlorid um, führt dann den Rest R^{35} durch Umsetzung mit 2 Äquivalenten R^{35}H ein und setzt das Produkt mit einer difunktionellen Verbindung $\text{HQ}-\text{R}^9-\text{Q}'\text{H}$ um. Diese kann z.B. ein Diol, ein Dithiol, ein Diamin oder ein Hydroxyamin sein.

Beispiele für Verbindungen der Formel XII sind:



Bei den Verbindungen der Formeln IV bis X und XII handelt es sich um polymere Verbindungen, wobei die Formel die wiederkehrende molekulare Einheit darstellt. Die Endgruppen dieser polymeren Produkte können entsprechende Gruppen der Edukte oder des Polymerisationskatalysators sein. Eine gewünschte Begrenzung des Molekulargewichtes der polymeren Produkte kann durch Zusatz von monofunktionellen Verbindungen oder von

Kettenabbrechern bei der Herstellung (Polymerisation) erreicht werden. In diesem Fall entstehen auch Endgruppen, die diesen Zusätzen entsprechen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen sind verwendbar als Stabilisatoren für organische Materialien gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und Hitze. Solche zu stabilisierende Materialien können z.B. Oele, Fette, Wachse, Kosmetika, Biocide oder photographische oder reprographische Materialien sein. Von besonderem Interesse ist die Verwendung in polymeren Materialien, wie sie in Kunststoffen, Kautschuken, Anstrichstoffen oder Klebstoffen vorliegen. Beispiele für Polymere, die auf diese Weise stabilisiert werden können, sind die folgenden:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Polymethylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE).
2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE).
3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethyliden-norbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copoly-

mere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere.

3a. Kohlenwasserstoffharze (z.B. C₅-C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze).

4. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).

5. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

6. Pfropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 5) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

7. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chlorsulfoniertes Polyethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindun-

gen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

8. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.

9. Copolymere der unter 8) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.

10. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

11. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

12. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit termoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

13. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

14. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

15. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid, Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").
16. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide und Polybenzimidazole.
17. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylol-cyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.
18. Polycarbonate und Polyestercarbonate.
19. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.
20. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.
21. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.
22. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

23. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.
24. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.
25. Vernetzte Epoxidharze, die sich von Polyepoxiden ableiten, z.B. von Bis-glycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.
26. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.
27. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPEM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

Von besonderer Bedeutung ist die Stabilisierung von Polyolefinen sowie von Bindemitteln für Anstrichstoffe.

Die Stabilisatoren werden den organischen Materialien zweckmässig in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, berechnet auf das zu stabilisierende Material, zugesetzt. Vorzugsweise verwendet man 0,1 bis 2 Gew.-%. Der Zusatz zu polymeren Materialien kann bereits bei deren Herstellung (Polymerisation) erfolgen. Vorzugsweise erfolgt er vor oder während der Formgebung des Polymeren.

In gewissen Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehreren der erfindungsgemässen Stabilisatoren zu verwenden.

Zusammen mit den erfindungsgemässen Stabilisatoren können dem organischen Material noch andere Stabilisatoren oder sonstige übliche Zusätze zugegeben werden. Beispiele hierfür sind die folgenden Zusätze:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2-Tert.butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-i-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol.

1.2. Alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert.butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert.amyl-hydrochinon, 2,6-Di-phenyl-4-octadecyloxyphenol.

1.3. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol).

1.4. Alkyliden-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert.butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis-(3-tert.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3'-tert.butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert.butyl-4-methylphenyl]-terephthalat.

1.5 Benzylverbindungen, z.B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester, Bis-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiol-

terephthalat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-di-octadecylester, Ca-Salz des 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethyl-ester, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat.

1.6. Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxy-stearinsäureanilid, 2,4-Bis-(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin, N-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.7. Ester der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid.

1.8. Ester der β -(5-tert.Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid.

1.9. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid.

1.10. Amide der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z.B. das 5'-Methyl-, 3',5'-Di-tert.-butyl-, 5'-tert.-Butyl-, 5'-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-, 5-Chlor-3',5'-di-tert.butyl-, 5-Chlor-3'-tert.butyl-5'-methyl-, 3'-sec.-Butyl-5'-tert.butyl, 4'-Octoxy-, 3',5'-Di-tert.amyl-, 3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-Derivat.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert.-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert.butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert.butylphenylester, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester.

2.4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

2.5. Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt

aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon).

2.7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert.-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylamino-propyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert.butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert.butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

3. Metalldesaktivatoren, wie z.B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 3,9-Bis-(2,4-di-tert.butylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan.

5. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z.B. Ester der β -Thio-dipropionsäure beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmercapto)-propionat.

6. Polyamidstabilisatoren, wie z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

7. Basische Co-Stabilisatoren, wie z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.

8. Nukleierungsmittel, wie z.B. 4-tert. Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylelessigsäure.

9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Russ, Graphit.

10. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

Bei der Mitverwendung solcher Costabilisatoren können synergistische Effekte auftreten, was insbesondere bei der Mitverwendung von UV-Absorbern der Fall ist.

Bei der Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen als Stabilisatoren für photographische Materialien ist vor allem die Verwendung in photographischen Schichten, beispielsweise auf Filmen oder Photopapieren, von Interesse.

Ein Teil der erfindungsgemäßen Verbindungen läßt sich auch als Zwischenprodukt bei der Herstellung anderer erfindungsgemäßer Verbindungen verwenden. Dies trifft vor allem für Verbindungen zu, die am Triazinring Chloratome tragen. Als Stabilisatoren bevorzugt sind solche Verbindungen, die an den Triazinresten keine Chloratome enthalten.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele illustrieren die Herstellung und Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen näher. Darin bedeuten Teile und %-Gewichtsteile und Gewichts-%. Die Temperaturen sind in Celsius-Graden angegeben.

Beispiel 1: 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

92,2 g Cyanurchlorid und 142,6 g 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin werden in 400 ml Xylol 10 Stunden bei 120 ° gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom gebildeten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinhydrochlorid abfiltriert und dieses mit 100 ml Xylol gewaschen. Die gelb bis bräunliche Xylollösung wird dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, mit 5 g Tonsil optimum (Bleicherde) und 5 g Tierkohle 10 Minuten gerührt, geklärt und im Vakuum eingedampft. Der erhaltene Rückstand wird aus 300 ml Hexan unter Zugabe von 3g Tonsil optimum umkristallisiert. Man erhält das 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 129 °.

Beispiel 2: 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-benzoyloxy-piperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

46,1 g Cyanurchlorid und 136,0 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-

benzoyloxy-piperidin werden in 300 ml Xylol wie in Beispiel 1 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Nach einer Umkristallisation aus Isopropanol erhält man das 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-benzoyloxy-piperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 145 °.

Beispiel 3: 2-Chlor-4-ethylamino-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

28,9 g 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (hergestellt nach Beispiel 1) werden in 250 ml Ethanol bei Raumtemperatur mit 15 g einer 70%igen, wässrigen Ethylaminlösung versetzt. Die Temperatur steigt rasch bis auf ca. 35°. Anschliessend wird 12 Stunden bei 55° gerührt, 25 ml Wasser zugegeben und auf 5° abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit 200 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Kristallisation aus Acetonitril erhält man das 2-Chlor-4-ethylamino-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 148°.

Beispiel 4: 2-Chlor-4-diethylamino-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

Verwendet man anstelle der Ethylaminlösung 15 g Diethylamin und verfährt man im übrigen wie in Beispiel 3 beschrieben, so erhält man das 2-Chlor-4-diethylamino-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als farblose Substanz mit einem Schmelzpunkt von 77°.

Beispiel 5: 2,4-Bis-isopropylamino-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

43,4 g 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin werden mit 39,0 g Isopropylamin in 200 ml Xylol 8 Stunden in einem Autoklav auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Autoklaveninhalt dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, die gelbliche Xylollösung über Natriumsulfat getrocknet, 10 Minuten mit 5 g Tonsil optimum (Bleicherde) verrührt, filtriert und eingedampft. Das erhaltene 2,4-Bis-isopropylamino-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin ist ein schwach gelbliches Harz, das nicht kristallisiert werden konnte.

Beispiel 6: 2,4-Bis-dibutylamino-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

57,8 g 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin werden in 200 ml Xylol bei Raumtemperatur suspendiert. Dazu tropft man in 15 Minuten 25,8 g Dibutylamin, wobei die Temperatur auf 40° steigt. Man gibt zum Reaktionsgemisch in ca. 15 Minuten eine Lösung von 8,8 g Natriumhydroxid in 40 ml Wasser und rührt anschliessend während 2 Stunden bei 60°. Die wässrige Phase wird nun abgetrennt und zur klaren, organischen Phase gibt man 28,4 g Dibutylamin und eine Lösung 9,6 g Natriumhydroxid in 20 ml Wasser. Man erwärmt nun am Wasserabscheider bis eine Innentemperatur von ca. 135° erreicht ist und rührt dann 12 Stunden bei dieser Temperatur. Der Kolbeninhalt wird auf 90° abgekühlt, mit einer Lösung von 3 g Natriumhydroxid in 100 ml Wasser versetzt und 30 Minuten bei 90° kräftig gerührt. Man trennt nun die wässrige Phase ab, wäscht die Xylollösung fünfmal mit je 100 ml Wasser und dampft sie im Vakuum ein. Der gelbliche, ölige Rückstand wird im Hochvakuum destilliert. Man erhält das 2,4-Bis-dibutylamino-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 173° bei 6,5 Pa.

Beispiel 7: 2,4-Dimorpholino-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

Verwendet man anstelle von Dibutylamin 36,6 g Morpholin (1. Portion: 17,4 g; 2. Portion: 19,2 g) und verfährt man im übrigen wie in Beispiel 6 beschrieben, so erhält man, nach Kristallisation aus Ethanol, das 2,4-Dimorpholino-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin mit einem Schmelzpunkt von 147-48°.

Beispiel 8: 2,4-Bis-butylamino-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-benzoyloxypiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

20,5 g 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-benzoyloxypiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (hergestellt nach Beispiel 2) werden in 200 ml Xylol mit 8,0 g n-Butylamin 4 Stunden am Rückfluss gerührt. Man gibt 4,4 g pulverisiertes Natriumhydroxid zum Reaktionsgemisch und rührt weitere 15 Stunden am Rückfluss. Der Kolbeninhalt wird auf Raumtemperatur abgekühlt und

nach der Zugabe von 100 ml Wasser kräftig gerührt bis das ausgefallene Salz vollständig in Lösung gegangen ist. Die wässrige Phase wird abgetrennt, die Xylollösung dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und im Vakuum eingedampft. Der ölige Rückstand wird bei 100° und 13 Pa. getrocknet. Man erhält das 2,4-Bis-butylamino-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-benzoylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als gelbliche viskose Masse.

Beispiel 9: 2,4-Bis-butylamino-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

10 g 2,4-Bis-butylamino-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-benzoyloxypiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (hergestellt nach Beispiel 8) werden mit 50 ml Methanol und 50 ml zwanzigprozentiger Natronlauge 6 Stunden am Rückfluss erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wird das Methanol im Vakuum abdestilliert. Zum Rückstand gibt man 100 ml Toluol und 50 ml Wasser, schüttelt kräftig durch, trennt die wässrige Phase ab und wäscht die Toluollösung dreimal mit je 50 ml Wasser. Nach dem Eindampfen der Toluollösung erhält man das 2,4-Bis-butylamino-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als gelbliche viskose Masse. Durch Kristallisation aus Acetonitril erhält man farblose Kristalle, die bei 90°C schmelzen.

Beispiel 10: 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-hexyloxypiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

(Zu einer Lösung von 23,9 g Cyanurchlorid in 100 ml Toluol werden unter Rühren 62,7 g 4-Hexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin zugegeben. Anschliessend wird 24 Stunden auf 80° erwärmt. Dabei bildet sich ein weisser Niederschlag des Piperidin-Hydrochlorides. Nach dem Erhalten filtriert man den Niederschlag ab, wäscht die Toluollösung mehrmals mit 2N-Salzsäure, trocknet sie über Na₂SO₄ und dampft sie ein. Der Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert. Das erhaltene Produkt schmilzt bei 49-51°.

Beispiel 11: 2,4-Dimorpholino-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-hexyloxypiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

9,7 g des Produktes von Beispiel 10 werden mit 50 ml Morpholin 3 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Das orange Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen. Das dabei ausfallende Rohprodukt wird in Ethylacetat gelöst und an einer SiO₂-Säule chromatographisch gereinigt. Das gereinigte Produkt ist eine viskose Masse.

Analyse: Ber.: C = 63,64 % H = 9,44 % N = 17,12 %

Gef.: C = 63,64 % H = 9,29 % N = 17,08 %

Beispiel 12: Verwendet man im Beispiel 11 statt des Morpholins Diisobutylamin und arbeitet sonst gleich wie in Beispiel 11, so erhält man das 2,4-Bis(diisobutylamino)-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-hexyloxypiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als viskose Flüssigkeit.

Analyse: Ber.: C = 75,12 % H = 12,35 % N = 10,51 %

Gef.: C = 75,36 % H = 12,08 % N = 10,54 %

Beispiel 13: Verwendet man im Beispiel 11 statt des Morpholins Dibutylamin und arbeitet sonst wie in Beispiel 11 beschrieben, so erhält man das 2,4-Bis(dibutylamino)-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-hexyloxypiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als viskose Masse.

Analyse: Ber.: C = 71,02 % H = 11,57 % N = 14,61 %

Gef.: C = 71,09 % H = 10,96 % N = 14,69 %

Beispiel 14: Polykondensat aus 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin und Hexamethyldiamin.

Zu einer Lösung von 12,4 g (43 mmol) 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin in 50 ml Xylol wird bei 100° unter Rühren eine Lösung von 10,5 g (90 mmol) Hexamethyldiamin in 50 ml Xylol langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch 22 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen und mit soviel Hexan versetzt bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat dreimal mit

50 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird im Vakuum bei 50° getrocknet. Man erhält ein harzartiges Polymer vom Molekulargewicht $\bar{M}_n = 1029/\bar{M}_w = 1545$ (Gelpermeationschromatographie).

Beispiel 15: 2,4-Dichlor-6-(1,3,8-triaza-2,4-dioxo-3,7,7,9,9-pentamethyl-spiro[4,5]dec-1-yl)-1,3,5-triazin.

Zu einer Lösung von 90,9 g (0,38 mol) 1,3,8-Triaza-2,4-dioxo-3,7,7,9,9-pentamethyl-spiro[4,5]decan in 500 ml Xylol wird bei $0-5^\circ$ unter Rühren eine Lösung von 35,1 g (0,19 mol) Cyanurchlorid in 200 ml Xylol zuge tropft. Anschliessend wird 24 Stunden zum Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen filtriert man vom Niederschlag ab und wäscht das Filtrat zuerst mit Wasser, das mit Essigsäure auf pH 5 gestellt wurde, dann mit einer Na_2CO_3 -Lösung und schliesslich mit Wasser. Die Xylol-Lösung wird filtriert, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird aus 70 ml Acetonitril umkristallisiert. Man erhält ein bräunliches Pulver, das bei $237-242^\circ$ schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 46,52 % H = 21,70 % N = 5,21 %

Gef.: C = 46,40 % H = 21,85 % N = 5,22 %

Beispiel 16: 2,4-Dimorpholino-6-(1,3,8-triaza-2,4-dioxo-3,7,7,9,9-pentamethyl-spiro[4,5]dec-1-yl)-1,3,5-triazin.

Zu 6 g des Produktes von Beispiel 15 werden unter Eiskühlung langsam 5,4 g Morpholin zugegeben. Dann werden weitere 30 ml Morpholin zugegeben und das Reaktionsgemisch bis zum Rückfluss erwärmt. Nach 38 Stunden Rückflusskochen wird abgekühlt und mit 50 ml Wasser versetzt. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt wird aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert. Man erhält ein weisses Pulver, das bei $319-321^\circ$ unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 56,54 % H = 22,93 % N = 7,43 %

Gef.: C = 56,55 % H = 22,88 % N = 7,53 %

Beispiel 17: 2,4-Dichlor-6-(4,4-ethylenedioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

Zu einer Lösung von 119,6 g (0,6 mol) 4,4-Ethylenedioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 100 ml Xylol wird unter Rühren und unter Kühlung auf 0-5° eine Lösung von 55,3 g (0,3 mol) Cyanurchlorid in 300 ml Xylol zugetropft. Anschliessend erwärmt man zum Rückfluss und hält 26 Stunden bei Siedetemperatur. Nach Zugabe von 150 ml Xylol lässt man abkühlen und filtriert vom Niederschlag ab. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird aus 300 ml Acetonitril umkristallisiert. Das erhaltene Produkt ist ein bräunliches Pulver, das bei 169-172° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 48,43 % H = 16,41 % N = 5,81 %

Gef.: C = 48,49 % H = 16,20 % N = 5,66 %

Beispiel 18: 2-Chlor-4-diisopropylamino-6-(4,4-ethylenedioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

Zu einer Lösung von 29,9 g (86 mmol) des Produktes von Beispiel 17 in 100 ml Toluol werden unter Rühren 26,1 g (258 mmol) Diisopropylamin zugegeben. Das Gemisch wird zum Rückfluss erwärmt und 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird eine Lösung von 4,1 g NaOH in 21 ml Wasser zugegeben. Das feste Produkt wird abfiltriert und aus 25 ml Toluol umkristallisiert. Man erhält ein gelbliches Pulver, das bei 179-184° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 58,31 % H = 17,00 % N = 8,32 %

Gef.: C = 58,34 % H = 16,97 % N = 8,42 %

Beispiel 19: 2-Octylamino-4-diisopropylamino-6-(4,4-ethylenedioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

15 g (36,4 mmol) des Produktes von Beispiel 18 werden zusammen mit 30 ml Octylamin 3 Stunden auf 120° erwärmt. Nach dem Abkühlen werden 40 ml Wasser zugegeben und dreimal mit 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die CH₂Cl₂-Lösung wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und

eingedampft. Der ölige Rückstand wird in Hexan/Aceton gelöst und an einer SiO₂-Säule chromatographisch gereinigt. Die Hauptfraktion ist eine viskose Masse.

Analyse: Ber.: C = 66,63 % H = 16,65 % N = 10,38 %
Gef.: C = 66,76 % H = 16,48 % N = 10,30 %

Beispiel 20: 2,4-Dimorpholino-6-(4,4-ethylenedioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

Zu 40 g des Produktes aus Beispiel 17 werden unter Eiskühlung 40 g Morpholin zugegeben. Nach Zugabe von weiteren 100 g Morpholin wird das Gemisch unter Rühren langsam auf 130° erwärmt und 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 150 ml Wasser zugegeben. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Das erhaltene Produkt schmilzt bei 216-221°.

Analyse: Ber.: C = 58,91 % H = 18,74 % N = 8,09 %
Gef.: C = 58,93 % H = 18,88 % N = 8,01 %

Beispiel 21: 2,4-Dimorpholino-6-(4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

Unter Rühren werden 29,6 g des Produktes von Beispiel 20 in 200 ml einer Lösung von 1,26 g p-Toluolsulfonsäure in einer 1:1-Mischung von Tetrahydrofuran und Wasser eingetragen. Nach Zugabe von weiteren 60 ml Tetrahydrofuran wird 5 Stunden auf 50° erwärmt. Dann werden nochmals 1,26 g Toluolsulfonsäure zugegeben und weitere 14 Stunden bei 50° gerührt. Nach dem Abkühlen wird fünfmal mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten CH₂Cl₂-Lösungen werden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus 80 ml Acetonitril umkristallisiert. Die erhaltenen weissen Kristalle schmelzen bei 188-192°.

Analyse: Ber.: C = 59,38 % H = 20,78 % N = 7,97 %
Gef.: C = 59,58 % H = 20,57 % N = 7,93 %

Beispiel 22: 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-dodecyloxy-piperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

Verwendet man an Stelle des in Beispiel 10 beschriebenen 4-Hexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidins eine gleiche moläquivalente Menge 4-Dodecyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und verfährt im übrigen genau gleich, wie in Beispiel 10 beschrieben, so erhält man obige Verbindung als leicht gelbliches Öl

Analyse: Ber.: C = 60,88 % H = 8,94 % N = 11,83 % Cl = 14,97 %
Gef.: C = 61,14 % H = 8,69 % N = 11,62 % Cl = 14,66 %

Beispiel 23: 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-allyloxy-piperidin-1-yl)-1,3,5-triazin.

Verwendet man an Stelle des in Beispiel 10 beschriebenen 4-Hexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidins eine gleiche moläquivalente Menge 4-Allyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und verfährt im übrigen genau gleich, wie in Beispiel 10 beschrieben, so erhält man obige Verbindung als kristallines Produkt, das aus Ethanol umkristallisiert werden kann. Das erhaltene Produkt schmilzt bei 53-55°C.

Beispiel 24: Verwendet man in Beispiel 11 statt des Morpholins Di(-2-ethyl-hexyl)-amin und arbeitet sonst genau gleich, wie in Beispiel 11 beschrieben, so erhält man 2,4-Bis[di(-2-ethyl-hexyl)-amino]-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-hexyloxy-piperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als gelbliches Öl.

Analyse: Ber.: C = 75,12 % H = 12,35 % N = 10,51 %
Gef.: C = 75,36 % H = 12,08 % N = 10,54 %

Beispiel 25: Verwendet man in Beispiel 11 anstelle des Morpholins 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und verfährt im übrigen genau gleich, wie in Beispiel 11 beschrieben, so erhält man 2,4-Bis-[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-butylamino]-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-hexyloxy-piperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als weisses Kristallinat, das aus Acetonitril umkristallisiert werden kann. Smp.: 135-137°C.

Beispiel 26: 2-Chlor-4-diisopropylamino-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-hexyloxypiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

Verwendet man in Beispiel 3 anstelle von 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin die gleiche moläquivalente Menge der in Beispiel 10 hergestellten Verbindung und anstelle einer Ethylaminlösung, eine moläquivalente Menge Diisopropylamin und verfährt im übrigen genau gleich, wie in Beispiel 3 beschrieben, so erhält man obige Verbindung als farbloses Öl.

Analyse: Ber.: C = 63,47 % H = 9,76 % N = 15,42 % Cl = 7,80 %
Gef.: C = 63,64 % H = 9,73 % N = 15,47 % Cl = 7,80 %

Beispiel 27: N,N'-Bis-[4-diisopropylamino-6-(4,4-ethylenedioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-triazin-2-yl]-hexamethyldiamin

Zu 14 mg (34 mmol) des Produktes von Beispiel 18 in 40 ml Xylol werden bei 100° 2,07 g (17 mmol) 1,6-Diamino-hexan und eine Lösung von 1,36 g (34 mmol) Natriumhydroxid in 4 ml Wasser zugegeben. Unter Abdestillieren von Wasser wird die Innentemperatur bis auf 135°C erhöht. Nach 21 Stunden werden 0,1 g 1,6-Diamino-hexan zugegeben und es wird während 6 Stunden bei derselben Temperatur weiterreagieren gelassen. Man lässt auf 70°C abkühlen, gibt 0,26 g Natriumhydroxyd, gelöst in 7,4 ml Wasser, zu, lässt 30 Minuten rühren und trennt die beiden Phasen. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und an einer SiO₂-Säule chromatographisch gereinigt. Als Hauptfraktion erhält man das obige Produkt, das nach gutem Trocknen bei 145-147° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 63,71 % H = 9,53 % N = 19,38 %
Gef.: C = 64,13 % H = 9,52 % N = 19,01 %

Beispiel 28: 2,4-Dichlor-6-(1,3,8-triaza-2,4-dioxo-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-spiro[4,5]dec-1-yl)-1,3,5-triazin

Verwendet man an Stelle des im Beispiel 15 beschriebenen 1,3,8-Triaza-2,4-dioxo-3,7,7,9,9-pentamethyl-spiro[4,5]decans eine moläquivalente Menge 1,3,8-Triaza-2,4-dioxo-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-spiro[4,5]-

decan und verfährt im übrigen gleich wie unter Beispiel 15 angegeben, so erhält man, nachdem das angefallene Produkt in Hexan/Aceton gelöst und an einer SiO₂-Säule chromatographisch gereinigt worden war, das obige Produkt, das bei 109-115° schmilzt.

Beispiel 29: 2,4-Dimorpholino-6-(1,3,8-triaza-2,4-dioxo-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-spiro[4,5]dec-1-yl)-1,3,5-triazin

Verwendet man an Stelle des im Beispiel 15 beschriebenen 2,4-Dichlor-6-(1,3,8-triaza-2,4-dioxo-3,7,7,9,9-pentamethyl-spiro[4,5]dec-1-yl)-1,3,5-triazins eine moläquivalente Menge des unter Beispiel 28 beschriebenen 2,4-Dichlor-6-(1,3,8-triaza-2,4-dioxo-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-spiro[4,5]dec-1-yl)-1,3,5-triazins und verfährt im übrigen gleich wie unter Beispiel 16 angegeben, so erhält man das obige Produkt, das bei 185-188° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 63,52 % H = 9,09 % N = 17,43 %
Gef.: C = 63,39 % H = 9,20 % N = 17,38 %

Beispiel 30: 2,4-Bis-N-butylmethylamino-6-(1,3,8-triaza-2,4-dioxo-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-spiro[4,5]dec-1-yl)-1,3,5-triazin

Verfährt man gleich wie unter Beispiel 29 angegeben, verwendet jedoch an Stelle von Morpholin eine moläquivalente Menge N-Butylmethylamin, so erhält man obige Verbindung, die bei 93-96° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 67,25 % H = 10,35 % N = 17,43 %
Gef.: C = 67,05 % H = 10,26 % N = 17,55 %

Beispiel 31: 2,4-Bis-N-butylmethylamino-6-(4,4-ethylenedioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

Zu 15 g des Produktes aus Beispiel 17 werden unter Eiskühlung 24 ml N-Butylmethylamin zugegeben. Nach Zugabe von weiteren 50 ml N-Butylmethylamin wird das Gemisch unter Rühren langsam auf 88° erwärmt und 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 150 ml Wasser zugegeben und etwas HCl bis pH 2. Dann wird mit

Methylenchlorid ausgeschüttelt; die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und getrocknet. Das Produkt der obigen Formel fällt dabei als leicht gelbes Oel an.

Analyse: Ber.: C = 64,25 % H = 9,89 % N = 18,73 %

Gef.: C = 64,58 % H = 10,17 % N = 18,51 %

Beispiel 32: 2,4-Bis-dibutylamino-6-(4,4-ethylendioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

Verwendet man an Stelle des im Beispiel 31 beschriebenen N-Butylmethylamins eine moläquivalente Menge Dibutylamin und verfährt im übrigen gleich wie im Beispiel 32 angegeben, wobei das Produkt am Schluss mit Toluol/Hexan gelöst und an einer SiO_2 -Säule chromatographisch gereinigt wird, so erhält man obiges Produkt als farbloses Oel.

Analyse: Ber.: C = 67,63 % H = 10,59 % N = 15,77 %

Gef.: C = 67,27 % H = 10,37 % N = 15,45 %

Beispiel 33: 2,4-Bis-N-butylmethylamino-6-(4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

Verwendet man an Stelle des im Beispiel 21 beschriebenen 2,4-Dimorpholino-6-(4,4-ethylendioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazins eine moläquivalente Menge des im Beispiel 31 beschriebenen 2,4-Bis-N-butylmethylamino-6-(4,4-ethylendioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin und verfährt im übrigen gleich wie im Beispiel 21 angegeben, wobei das Produkt am Schluss in Hexan/Acecon gelöst und an einer SiO_2 -Säule chromatographisch gereinigt wird, so erhält man obiges Produkt als farbloses Oel.

Analyse: Ber.: C = 65,31 % H = 9,97 % N = 20,77 %

Gef.: C = 65,11 % H = 9,86 % N = 20,53 %

Beispiel 34: 2,4-Dimorpholino-6-(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

5 g 2,4-Dimorpholino-6-(4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 21) werden in 100 ml Tetrahydrofuran bei 60° und einem Druck von 100 bar mit Raney-Nickel als Katalysator bis zum Stillstand der Reaktion hydriert. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, eingedampft und aus 20 ml Toluol umkristallisiert. Die obige Substanz fällt als weisse Kristalle an, die bei 202-204° schmelzen.

Analyse: Ber.: C = 59,09 % H = 8,43 % N = 20,67 %

Gef.: C = 59,27 % H = 8,35 % N = 20,54 %

Beispiel 35: 2-Chlor-4-(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

43,4 g 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 1) werden in 175 ml Toluol gelöst, worauf 42,1 g pulverisiertes KOH, 1 g Kaliumcarbonat und 3,4 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat zugegeben werden. Dann wird eine Lösung von 29,9 g 1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidin in 110 ml Toluol zugetropft, wobei die Innentemperatur mit einem Eisbad auf 10° gehalten wird. Nach 3,5 Stunden Rühren werden 100 ml Wasser zugegeben. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Hexan fällt obiges Produkt als weisses Pulver an, das bei 114-116°C schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 61,11 % H = 8,47 % N = 15,49 %

Gef.: C = 61,46 % H = 8,50 % N = 15,27 %

Beispiel 36: 2-Chlor-4-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

Verwendet man an Stelle des im Beispiel 35 beschriebenen 1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidins eine moläquivalente Menge 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidin und verfährt im übrigen gleich wie im Beispiel 35 angegeben, wobei das Produkt am Schluss aus Acetonitril umkristallisiert wird, so erhält man obiges Produkt als rötliches Pulver, das bei 152-153° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 59,35 % H = 8,30 % N = 16,48 %

Gef.: C = 59,08 % H = 8,29 % N = 16,65 %

Beispiel 37: N,N'-Bis-[4-(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-triazin-2-yl]-hexamethyldiamin

Zu 20 g 2-Chlor-4-(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 35) werden 60 ml Xylol, 2,6 g 1,6-Diaminohexan und eine Lösung von 1,8 g Natriumhydroxid in 5 ml Wasser gegeben. Dann wird das Gemisch erhitzt, wobei das Wasser abdestilliert wird. Wenn die Temperatur konstant bleibt, wird noch während 24 Stunden am Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird etwas Natronlauge zugegeben, worauf die Phasen getrennt werden. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Nach Umkristallisation aus Chloroform/Hexan, Lösen des Produkts in Chloroform/Methanol und chromatographischer Reinigung an einer SiO₂-Säule erhält man obiges Produkt als weisses Pulver, das bei 201-202° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 65,93 % H = 9,58 % N = 17,74 %

Gef.: C = 65,78 % H = 9,73 % N = 17,67 %

Beispiel 38: 2-Morpholino-4-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

5 g 2-Chlor-4-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 36) werden mit 50 ml Morpholin während 3 Stunden am Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf 20° werden 200 ml Wasser zugegeben, und der Niederschlag wird abfiltriert. Nach Umkristallisation aus Petroläther erhält man obiges Produkt als rötliche Kristalle, die bei 153-157° schmelzen.

Analyse: Ber.: C = 63,13 % H = 9,11 % N = 17,67 %

Gef.: C = 62,94 % H = 9,27 % N = 17,42 %

Beispiel 39: 2-(1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-4-(1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

4 g 2-Chlor-4-(1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 36) werden in 30 ml Toluol gelöst, worauf 2,6 g pulverisiertes KOH, 1 g Kaliumcarbonat und 0,15 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat zugegeben werden. Unter Rühren werden 1,95 g 1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin zugegeben. Während 17 Stunden wird das Gemisch auf 60° erwärmt. Nach Abkühlen werden 30 ml Wasser zugegeben. Die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Hexan, Lösen des Produkts in Hexan/Essigsäure und chromatographischer Reinigung an einer SiO₂-Säule erhält man obiges Produkt, das bei 175-176° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 65,38 % H = 9,43 % N = 14,30 %

Gef.: C = 65,42 % H = 9,45 % N = 14,04 %

Beispiel 40: 2-Chlor-4-[N-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-amino]-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

Zu 28,9 g 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 1), gelöst in 130 ml Toluol, werden 29,5 g Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-amin, gelöst in 60 ml Toluol, zugegeben. Nach 26 Stunden Rühren am Rückfluss und abkühlen lassen werden 5,6 g pulverisiertes KOH und 30 ml Wasser zugegeben, worauf die Phasen getrennt werden. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Nach Umkristallisation aus Acetonitril erhält man obiges Produkt als weisses Pulver, das bei 240-242° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 65,72 % H = 9,93 % N = 17,88 %

Gef.: C = 65,69 % H = 9,89 % N = 17,69 %

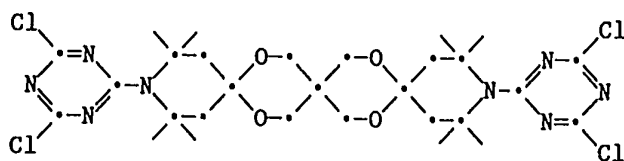
Beispiel 41: N,N'-Bis-{4-[N-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-amino]-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-triazin-2-yl}-hexamethylen-diamin

Verwendet man an Stelle des im Beispiel 37 beschriebenen 2-Chlor-4-(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazins eine moläquivalente Menge des unter Beispiel 40 beschriebenen Produktes und verfährt im übrigen gleich wie im Beispiel 37 beschrieben, so erhält man obiges Produkt als weisses Pulver, das bei 216-218° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 69,55 % H = 10,79 % N = 19,66 %

Gef.: C = 69,43 % H = 10,67 % N = 19,44 %

Beispiel 42: Verbindung der Formel

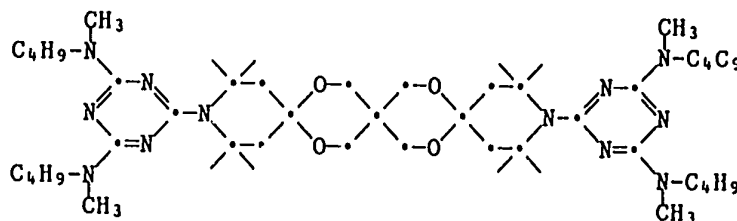


Zu 150 g 2,2,4,4,14,14,16,16-Octamethyl-7,11,18,21-tetraoxa-3,15-diaza-trispiro[5,2,2,5,2,2]heneicicosan, in 300 ml Xylol suspendiert, werden bei 0° 66 g Cyanurchlorid, gelöst in 500 ml Xylol, zugegeben. Nach 51 Stunden Rühren am Rückfluss lässt man etwas abkühlen, filtriert und dampft die flüssige Phase ein. Nach Lösung in Aceton/Chloroform/Methylenchlorid, chromatographischer Reinigung an einer SiO₂-Säule und Umkristallisation aus Toluol erhält man die Verbindung obiger Struktur, die bei 277-278° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 49,30 % H = 5,71 % N = 15,86 %

Gef.: C = 49,16 % H = 5,68 % N = 15,70 %

Beispiel 43: Verbindung der Formel



Verwendet man an Stelle des im Beispiel 31 eingesetzten 2,4-Dichlor-6-(4,4-ethylendioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazins eine moläquivalente Menge der im Beispiel 42 beschriebenen Tetrachlorverbindung und verfährt im übrigen gleich wie im Beispiel 31 angegeben, so erhält man nach Umkristallisieren aus Aceton die Verbindung obiger Struktur, die bei 141-143° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 64,72 % H = 9,75 % N = 18,48 %

Gef.: C = 64,66 % H = 9,79 % N = 18,37 %

Beispiel 44: 2-Chlor-4-morpholino-6-(4,4-ethylendioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

Zu einer Lösung von 30 g 2,4-Dichlor-6-(4,4-ethylendioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl) 1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 17) in 100 ml Toluol werden 3,8 g Morpholin und 15 Minuten später eine Lösung von 1,7 g NaOH in 5 ml Wasser zugegeben. Nun wird auf 60° erwärmt und nach 45 Minuten werden weitere 3,8 g Morpholin und 1,7 g NaOH in 5 ml Wasser zugegeben. Nach weiteren 1,5 Stunden ist die Reaktion beendet. Nach Abkühlen und Zufügen von 200 ml Toluol werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Umkristallisieren aus Acetonitril führt zur Verbindung obiger Struktur, die bei 154-156° schmilzt (weisses Pulver).

Analyse: Ber.: C = 54,33 % H = 7,09 % N = 17,60 %

Gef.: C = 54,58 % H = 7,18 % N = 17,70 %

Beispiel 45: 2-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-4-morpholino-6-(4,4-ethylendioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

Zu einer Lösung von 20 g 2-Chlor-4-morpholino-6-(4,4-ethylendioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 44) in 50 ml Xylol werden 5,3 g Diethanolamin und eine Lösung von 1 g NaOH in 3 ml Wasser gegeben. Unter Rühren am Rückfluss wird nach 1,75 Stunden nochmals 1 g NaOH in 3 ml Wasser zugegeben. Nach 14 Stunden werden 7,9 g Diethanolamin zugegeben, worauf noch während 28 Stunden am Rückfluss gerührt wird. Es wird abkühlen gelassen, mit Wasser gewaschen

und die organische Phase abgetrennt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 , Eindampfen und zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol erhält man obiges Produkt als weisses Pulver, das bei 135-140° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 56,63 % H = 8,21 % N = 18,01 %

Gef.: C = 56,67 % H = 8,13 % N = 17,90 %

Beispiel 46: Polykondensat aus 2-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-4-morpholino-6-(4,4-ethylendioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin und Diethylsuccinat

Zu einer Lösung von 9,8 g 2-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-4-morpholino-6-(4,4-ethylendioxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 45) in 50 ml Toluol werden 3,5 ml Diethylsuccinat und 0,4 g Tetrabutyl-orthotitanat (monomer) gegeben. Das Gemisch wird während 24 Stunden so erhitzt, dass ganz langsam Toluol abdestilliert. Nach etwas abkühlen wird durch Bleicherde filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird im Vakuum bei 80° getrocknet. Man erhält ein harzartiges Polymer vom Molekulargewicht $\bar{M}_n = 966/\bar{M}_w = 1409$ (Gelpermeationschromatographie).

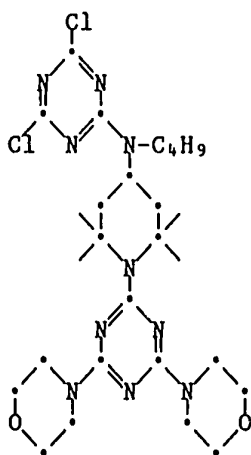
Beispiel 47: 2,4-Bis-morpholino-6-(4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

12 g 2,4-Bis-morpholino-6-(4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 21) werden in 120 ml Methanol und 60 ml Ethylacetat bei 40° und einem Druck von 80 bar mit 5 % Platin auf Kohle als Katalysator in Gegenwart von 6 g Butylamin und 0,25 g p-Toluolsulfonsäure bis zum Stillstand der Reaktion hydriert. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und eingedampft. Nach Lösen in Methylenchlorid und Waschen mit Wasser wird die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in Toluol/Aceton gelöst und an einer SiO_2 -Säule chromatographisch gereinigt. Das ölige Produkt kristallisiert nach einigen Tagen und schmilzt bei 82-87°.

Analyse: Ber.: C = 62,44 % H = 9,39 % N = 21,24 %

Gef.: C = 62,88 % H = 9,39 % N = 20,45 %

Beispiel 48: Verbindung der Formel

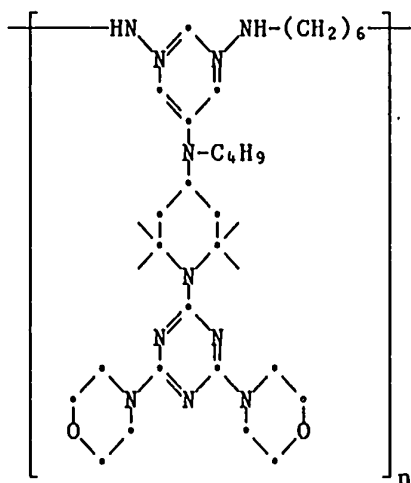


Zu einer Lösung von 3,2 g Cyanurchlorid in 40 ml Aceton werden unter Kühlen auf 0° 8 g 2,4-Bis-morpholino-6-(4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 47) in 30 ml Aceton zugetropft. Nach Zugabe von 0,8 g NaOH in 2 ml Wasser wird 3 Stunden bei 0° gerührt, worauf 60 ml Wasser zugegeben werden. Das dadurch ausgefällte Produkt wird abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Die so erhaltenen weissen Kristalle obiger Struktur schmelzen bei 198-203°C.

Analyse: Ber.: C = 53,20 % H = 6,94 % N = 22,98 %

Gef.: C = 53,32 % H = 6,93 % N = 22,92 %

Beispiel 49: Verbindung der Formel



Polykondensat aus Verbindung aus Beispiel 48 und Hexamethyldiamin

Verwendet man an Stelle des im Beispiel 14 beschriebenen 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazins die in Beispiel 48 beschriebene Dichlorverbindung in moläquivalenter Menge und verfährt im übrigen gleich wie unter Beispiel 14 beschrieben, so erhält man ein pulverisierbares Polymer vom Molekulargewicht $\bar{M}_n = 1520/\bar{M}_w = 1985$ (Gelpermeationschromatographie).

Beispiel 50: 2,4-Bis-morpholino-6-(4-methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

10,2 g 2,4-Dimorpholino-6-(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 34) werden zusammen mit 6,9 ml Methacrylsäureethylester, 0,04 g 2,6-Bis-tert.butyl-p-kresol und 0,04 ml Tetrabutyl-orthotitanat (monomer) auf 120° erhitzt, wobei langsam etwas Flüssigkeit abdestilliert wird. Es wird während 50 Stunden reagieren gelassen, wobei zeitweise etwas Methacrylsäureethylester und Katalysator nachgegeben werden. Nach beendeter Reaktion wird durch Bleicherde filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird in Toluol/Aceton gelöst und an einer SiO₂-Säule chromatographisch gereinigt, wobei obiges Produkt als farbloses Harz erhalten wird.

Analyse: Ber.: C = 60,74 % H = 8,07 % N = 17,71 %

Gef.: C = 60,60 % H = 8,10 % N = 17,10 %

Beispiel 51: Homopolymer von 2,4-Bis-morpholino-6-(4-methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

6 g 2,4-Bis-morpholino-6-(4-methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 50) werden zusammen mit 0,13 g Dodecylmercaptan und 0,1 g α, α' -Azo-isobutyronitril in 25 ml Isopropylmethylketon unter Stickstoff während 12 Stunden auf 75° erhitzt. Nach Eindampfen und Trocknen während 72 Stunden bei 60° unter Vakuum erhält man ein weisses, pulverisierbares Polymer vom Molekulargewicht $\bar{M}_n = 3188/\bar{M}_w = 12064$ (Gelpermeationschromatographie).

Beispiel 52: N,N'-Bis[1-(2,4-dimorpholino-1,3,5-triazin-6-yl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-hexamethyldiamin

Verwendet man an Stelle des im Beispiel 47 eingesetzten Butylamins eine moläquivalente Menge 1,6-Diaminohexan und verfährt im übrigen gleich wie im Beispiel 47 angegeben, so erhält man die obige Verbindung als weisses Pulver, das bei 161-163° schmilzt.

Analyse: Ber.: C = 61.85 % H = 9.03 % N = 21.95 %

Gef.: C = 61.68 % H = 8.81 % N = 21.43 %

Beispiel 53: 2-Chlor-4,6-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

18,4 g Cyanurchlorid und 113 g 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin werden in einem 300 ml Autoklaven 10 Stunden bei 180° und dann 10 Stunden bei 210° erhitzt. Der Autoklaveninhalt wird in 500 ml Wasser aufgenommen, der unlösliche Rückstand abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der bräunliche Rückstand wird aus Ligroin kristallisiert. Man erhält das 2-Chlor-4,6-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 188°.

Beispiel 54: 2,4-Dichlor-6-[2,2,6,6-tetramethyl-4-(N-acetyl-butylamino)-piperidin-1-yl]-1,3,5-triazin

9,2 g Cyanurchlorid und 26,7 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-(N-acetyl-butylamino)-piperidin werden in 100 ml Xylol wie in Beispiel 1 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das 2,4-Dichlor-6-[2,2,6,6-tetramethyl-4-(N-acetyl-butylamino)-piperidin-1-yl]-1,3,5-triazin als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 131-133°.

Beispiel 55: 2-Chlor-4-isopropoxy-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

104,0 g 2,4-Dichlor-6-isopropoxy-1,3,5-triazin und 148,3 g 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin werden in 300 ml Xylol wie in Beispiel 1 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Durch Kristallisation aus Hexan erhält man das 2-Chlor-4-isopropoxy-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 111-112°.

Beispiel 56: 2,4-Bis-isopropoxy-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

12,5 g 2-Chlor-4-isopropoxy-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (Produkt aus Beispiel 55) 11,2 g fein pulverisiertes Kaliumhydroxid und 0,7 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat werden in 60 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser orange gefärbten Suspension tropft man in 15 Minuten 2,6 g Isopropanol: schwache Exothermie bis ca. 30°. Der hellbraune Kolbeninhalt wird 8 Stunden bei 60° gerührt, auf 0-5° abgekühlt, mit 80 ml Wasser und dann mit 40 ml Toluol verdünnt. Die braune, wässrige Phase wird von der farblosen, organischen Phase abgetrennt und diese viermal mit je 80 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vollständig eingedampft. Man erhält ein schwach gelbliches Öl, das nach kurzer Zeit zum 2,4-Bis-isopropoxy-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin mit Schmelzbereich 70-98° erstarrt.

Beispiel 57: 2-Isopropoxy-4-n-octoxy-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

Verwendet man anstelle von Isopropanol 5,7 g 1-Octanol und verfährt man wie in Beispiel 56 beschrieben, so erhält man das 2-Isopropoxy-4-n-octoxy-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin als schwach gelbliches Harz

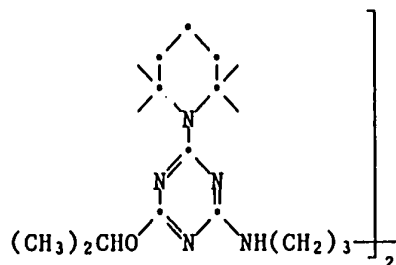
Analyse: ber.: 13,78 % N, gef. 13,87 % N

Beispiel 58: 2-Isopropoxy-4-dibutylamino-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

12,5 g 2-Chlor-4-isopropoxy-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin und 5,5 g Dibutylamin werden in 100 ml Xylol gelöst. Nach der Zugabe einer Lösung von 1,8 g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser wird am Wasserabscheider unter schwachem Stickstoffstrom das Wasser langsam abdestilliert. Der Kolbeninhalt wird anschliessend ca. 16 Stunden bei 135° gerührt. Man lässt etwas abkühlen, gibt zum Kolbeninhalt 50 ml Wasser und rührt kräftig während 10 Minuten. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Schicht viermal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vollständig eingedampft. Das erhaltene 2-Isopropoxy-4-dibutylamino-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin ist ein schwach gelbliches Harz.

Analyse N: ber. 17,27 %, gef. 17,29 %

Beispiel 59: Verbindung der Formel

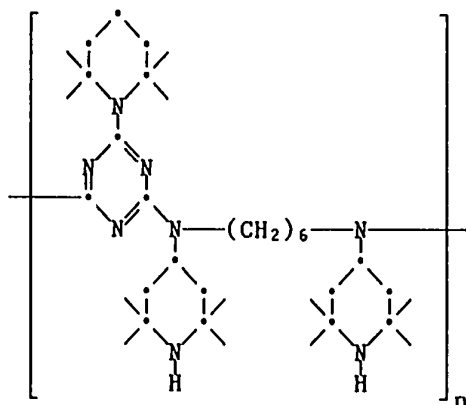


18,8 g 2-Chlor-4-isopropoxy-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin, 3,6 g 1,6-Diaminohexan und eine Lösung von 2,6 g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser werden in 100 ml Xylol wie in Beispiel 58 beschrieben umgesetzt. Durch Kristallisation aus Xylol erhält man die Verbindung obiger Formel als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 224-226°.

Beispiel 60: 2,4-Bis-(2-hydroxyethylamino)-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

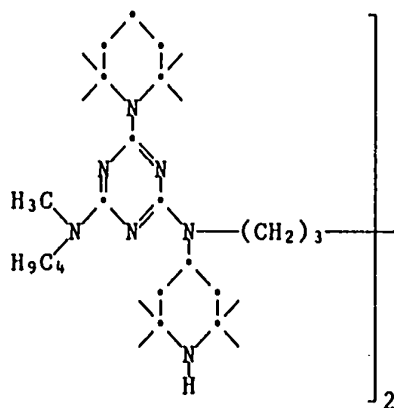
Verwendet man anstelle von Dibutylamin 26,9 g Ethanolamin (1. Portion: 12,2 g; 2. Portion: 14,7 g) und verfährt man im übrigen wie in Beispiel 6 beschrieben, so erhält man, nach Kristallisation aus Toluol, das 2,4-Bis-(2-hydroxyethylamino)-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin mit einem Schmelzpunkt von 147-148°.

Beispiel 61: Polymeres der Formel



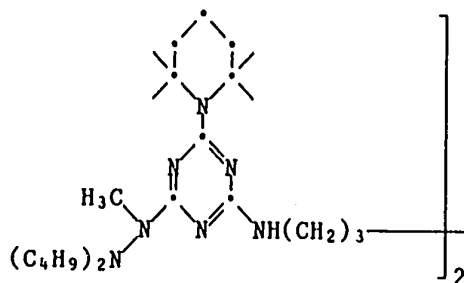
23,1 g 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin und 31,4 g 1,6-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-hexan werden in Gegenwart von 6,8 g Natriumhydroxid in 200 ml Xylol wie in Beispiel 6 beschrieben umgesetzt. Das erhaltene, leicht gelbliche Harz weist ein Molekulargewicht von 1330 auf.

Beispiel 62: Verbindung der Formel



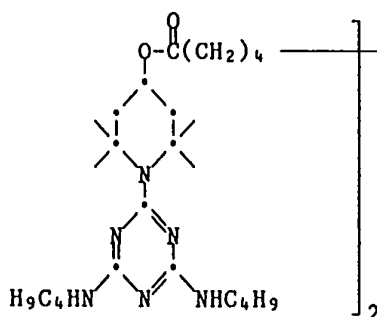
57,8 g 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin werden in 200 ml Xylol vorgelegt. Dazu tropft man in 15 Minuten 17,4 g N-Methyl-butylamin. Die Temperatur steigt auf 50°. Nun tropft man in 10 Minuten eine Lösung von 8,8 g Natriumhydroxid in 30 ml Wasser zum Reaktionsgemisch und rührt 2 Stunden bei 60°. Man trennt dann die wässrige Phase ab, gibt 41,4 g 1,6-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-amino)-hexan hinzu, erwärmt auf 90° und fügt dann noch eine Lösung von 9,6 g Natriumhydroxid in 30 ml Wasser hinzu. Unter schwachem Stickstoffstrom wird nun das Wasser am Wasserabscheider langsam abdestilliert und der Kolbeninhalt dann 18 Stunden bei 135° gerührt. Man lässt etwas abkühlen, gibt 100 ml Wasser zum Reaktionsgemisch und rührt kräftig während 10 Minuten. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Lösung dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Durch Kristallisation des Rückstandes aus Methylethylketon erhält man die Verbindung obiger Formel als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 137-138°.

Beispiel 63: Verbindung der Formel



Setzt man 28,9 g 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin mit 12,9 g Dibutylamin und dann mit 1,6 g Diaminohexan wie in Beispiel 62 beschrieben um, so erhält man nach Kristallisation aus Acetonitril die Verbindung obiger Formel als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 93-94°.

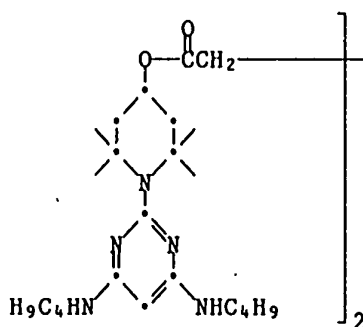
Beispiel 64: Verbindung der Formel



19,0 g 2,4-Bis-butylamino-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (hergestellt nach Beispiel 9) werden mit 5,8 g Dimethylsebacat in 150 ml Xyol nach der Zugabe von 0,2 g Lithiumamid unter schwachem Stickstoffstrom und Abdestillieren des gebildeten Methanols 12 Stunden am Rückfluss erhitzt. Man lässt das Reaktionsgemisch auf ca. 100° abkühlen, versetzt mit 5 g Tonsil optimum (Bleicherde), rührt 5 Minuten und filtriert. Durch Eindampfen des Lösungsmittels erhält man die Verbindung der obigen Formel als leicht gelbes Harz.

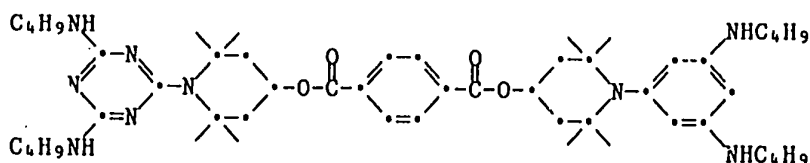
Analyse: ber. 18,20 % N, gef. 18,51 % N

Beispiel 65: Verbindung der Formel



Verwendet man anstelle von Dimethylsebacat 3,6 g Dimethylsuccinat und verfährt wie in Beispiel 64 beschrieben, so erhält man nach Kristallisation aus Acetonitril die Verbindung obiger Formel als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 131°.

Beispiel 66: Verbindung der Formel



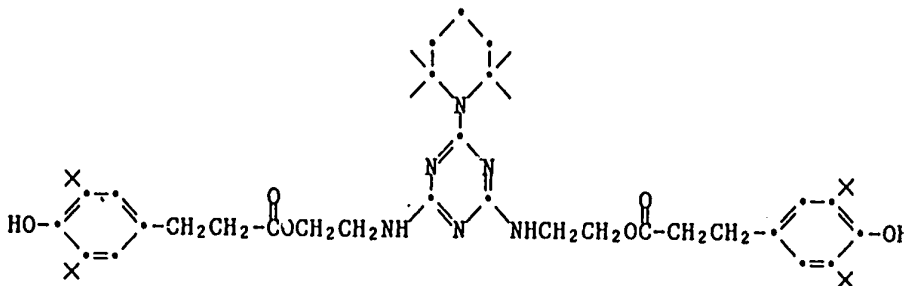
Verwendet man anstelle von Dimethylsebacat 4,8 g Dimethylterephthalat und verfährt wie in Beispiel 64 beschrieben, so erhält man nach Kristallisation aus Xylol die Verbindung obiger Formel als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 181°.

Beispiel 67: 2,4-Bis-butylamino-6-{2,2,6,6-tetramethyl-4-[2-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-piperidin-1-yl}-1,3,5-triazin

Verwendet man anstelle von Dimethylsebacat 14,6 g 2-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propion-säuremethylester und verfährt wie in Beispiel 64 beschrieben, so erhält man das 2,4-Bis-butylamino-6-{2,2,6,6-tetramethyl-4-[2-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]-piperidin-1-yl}-1,3,5-triazin als schwach gelbliches Harz.

Analyse: ber. 13,15 N, gef. 13,36 % N

Beispiel 68: Verbindung der Formel

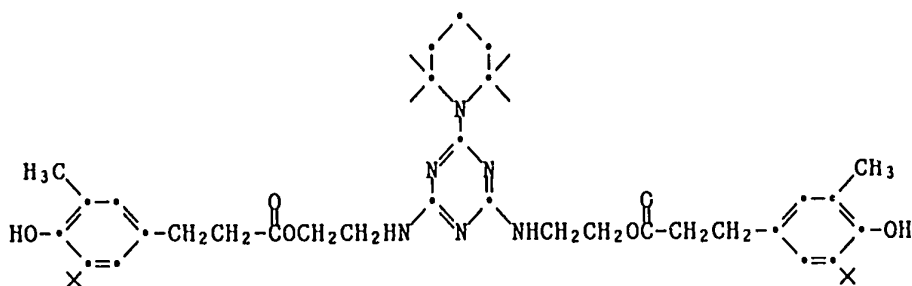


16,9 g 2,4-Bis-(2-hydroxyethylamino)-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin (hergestellt nach Beispiel 60) werden mit 29,2 g β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester in 100 ml Xylol nach der Zugabe von 0,2 g Lithiumamid unter schwachem Stickstoffstrom und Abdestillieren des gebildeten Methanols 12 Stunden am Rückfluss erhitzt. Man lässt das Reaktionsgemisch auf ca. 100° abkühlen, versetzt

mit 5 g Tonsil Optimum (Bleicherde), führt 5 Minuten und filtriert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels erhält man die Verbindung der obigen Formel als gelbliches Harz

Analyse: ber. 9,78 % N, gef. 9,67 % N.

Beispiel 69: Verbindung der Formel



Verwendet man anstelle von β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester 25,0 g β -(3-Methyl-4-hydroxy-5-tert.butylphenyl)-propionsäuremethylester und verfährt man wie in Beispiel 68 beschrieben, so erhält man die Verbindung der obigen Formel als gelbliches, pulverisierbares Harz.

Analyse: ber. 10,84 % N, gef. 10,57 % N.

Beispiel 70: 2-Chlor-4-[N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-butylamino]-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-hexyloxypiperidin-1-yl)-1,3,5-triazin

Setzt man das Dichlorderivat aus Beispiel 10 mit einem Äquivalent 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin um und verfährt dabei wie im Beispiel 26 beschrieben, so erhält man die Titelverbindung als farbloses Öl.

Analyse: ber. 14,37 % N, gef. 14,74 % N.

Beispiel 71: N,N',N''-Tris{2-(2,2,6,6-tetramethyl-4-hexyloxypiperidin-1-yl)-4-[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-butylamino]-1,3,5-triazin-6-yl}-diethylentriamin

Zu 10,6 g des Monochlorderivates aus Beispiel 70, gelöst in 50 ml Toluol, werden 0,71 ml Diethylentriamin und 0,9 g NaOH, gelöst in 3 ml Wasser, zugegeben. Nach Erwärmen auf 100° beginnt das Lösungsmittel abzu-destillieren. Man gibt weitere 50 ml Toluol sowie 1 g Polyethylen-glykol 1000 und 0,9 g NaOH zu und erwärmt unter Rühren 14 h unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 100 ml Ethylacetat und wäscht die Lösung viermal mit Wasser. Die organische Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 50 ml Methanol gelöst, über 200 g Silicagel filtriert und mit 500 ml Methanol gewaschen. Die Methanol-Lösung wird eingedampft, der Rückstand ist ein beinahe farbloses Harz.

Analyse: ber. 17,4 % N, gef. 17,4 % N.

Beispiel 72: Stabilisierung eines Zweischicht-Lackes

Es wird ein Klarlack bereitet durch Mischen der folgenden Komponenten:

- 58,3 Teile eines Acrylatharzes (Viacryl®VC 373, Vianova AG)
- 27,3 Teile eines Melaminharzes (Maprenal®MF 590, Hoechst AG)
- 4,0 Teile eines aromatischen Lösungsmittelgemisches (Solvesso®150)
- 5,4 Teile Xylol
- 4,0 Teile Butylglykolacetat
- 1,0 Teile eines Verlaufhilfsmittels (Baysilon®A, Bayer AG)

Diesem Lack werden die in Tabelle 1 aufgeführten Lichtschutzmittel zugegeben. Der Lack wird mit einem 1:1:1-Gemisch von Butylacetat und Xylol auf Spritzfähigkeit verdünnt und auf ein mit einem Silbermetalllic Basislack lackierten Aluminiumblech gespritzt. Die Proben werden dann 30 Minuten bei 130°C gehärtet. Es resultiert eine Schichtdicke des Klarlackes von 40-45 µm.

Die so bereiteten Proben werden in einem UVCON®-Belichtungsgerät (Atlas Corp.) bewittert bei einem Zyklus von 8 h UV-Bestrahlung bei 70°C und 4 h Kondensation bei 50°C.

Nach jeweils 400 h Bewitterung wird der 20°-Glanz der Proben nach DIN 67530 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Lichtschutzmittel ¹⁾	20°-Glanz nach			
	0	400	800	1200 h
keines	85	83	19 ²⁾	
1 % Beispiel 5	86	84	67	28 ²⁾
1 % Beispiel 6	87	85	75	43
1 % Beispiel 7	88	86	74	40
1 % Beispiel 13	86	85	78	31
1 % Beispiel 24	87	86	80	35

1) Mengenangabe bezogen auf den Feststoffgehalt des Lackes

2) Rissbildung

Beispiel 73: - Freibewitterung eines Zweischicht-Lackes

Es werden Zweischicht-Lackierungen bereitet wie in Beispiel 70 beschrieben. Die Proben werden einer Freibewitterung in Florida von 54 Monaten ausgesetzt. Alle 12 Monate wird der 20°-Glanz nach DIN 67530 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

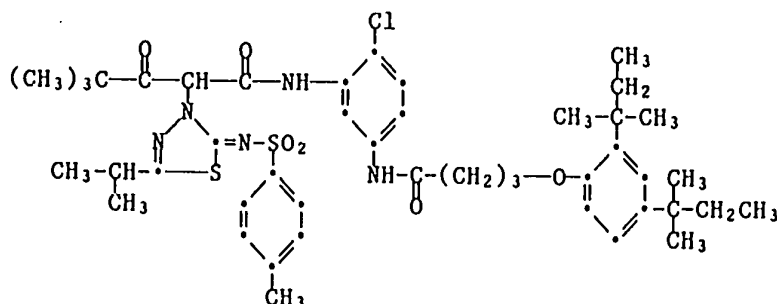
Tabelle 2

Lichtschutzmittel ¹⁾	20°-Glanz nach					
	0	12	24	36	48	54 Monaten
keines	93	70	49	36 ²⁾	16	--
1 % Beispiel 4	94	73	76	69	57	53 ²⁾
1 % Beispiel 5	95	72	73	69	64	67

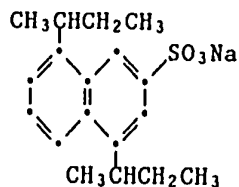
1) Mengenangabe bezogen auf Feststoffgehalt des Lackes

2) Rissbildung

Beispiel 74: 0,087 g des Gelbkupplers der Formel

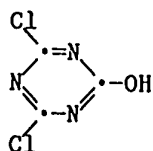


werden in 2,0 ml einer Lösung des in Tabelle 3 aufgeführten Stabilisators in Ethylacetat (2,25 g/100 ml) gelöst. Zu 1,0 ml dieser Lösung gibt man 9,0 ml einer 2,3%-igen wässrigen Gelatinelösung, die auf einem pH-Wert von 6,5 eingestellt ist, und 1,744 g/l des Netzmittels der Formel



enthält.

Zu 5,0 ml der so erhaltenen Kuppleremulsion gibt man 2 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem Silbergehalt von 6,0 g/l sowie 1,0 ml einer 0,7%-igen wässrigen Lösung des Härters der Formel



und vergießt es auf ein 13 x 18 cm Kunststoff-beschichtetes Papier. Nach einer Härtingszeit von 7 Tagen werden die Proben hinter einem Silber-Stufenkeil mit 125 Lux*s belichtet und anschliessend im Ektaprint 2®-Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

Die erhaltenen Gelbkeile werden in einem Atlas Weather-Ometer mit einer 2500 W-Xenonlampe hinter einem UV-Filter (Kodak 2C) mit total 60 k Joule/cm² bestrahlt.

Eine Probe ohne Stabilisator läuft als Standard mit.

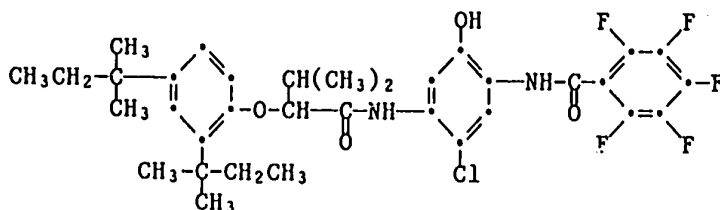
Die folgende Tabelle 3 gibt den bei der Bestrahlung eingetretenen Farbdichteverlust beim Absorptionsmaximum des gelben Farbstoffes, gemessen mit einem Densitometer TR 924A der Fa. Macbeth, wieder.

Der Lichtschutzeffekt ist aus dem Farbdichteverlust ersichtlich. Je kleiner der Dichteverlust, desto höher ist die Lichtschutzwirksamkeit.

Tabelle 3

Stabilisator	Farbdichteverlust (in %)
keiner	35
Produkt von Beispiel 68	18
Produkt von Beispiel 69	14

Beispiel 75: Je 0,033 g des Cyan-Kupplers der Formel



und des in Tabelle 4 angegebenen Stabilisators werden in 2,0 ml eines Gemisches von Dibutylphthalat/Ethylacetat (0,8 g/100 ml) gelöst.

Zu 1,0 ml dieser Lösung gibt man 9,0 ml einer 2,3%-igen wässrigen Gelatinelösung, die auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt ist, und 0,872 g/l des Netzmittels Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat enthält.

Im weiteren verfährt man mit der Emulsion wie in Beispiel 72 beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, dass die Silberbromid-Emulsion einen Silbergehalt von 3 g/l aufweist.

Die erhaltenen Farbstufenkeile werden in einem Atlas Weather-Ometer mit einer 2500 W-Xenonlampe hinter einem UV-Filter (Kodak 2c) mit insgesamt 60 k Joule/cm² bestrahlt und anschliessend der Farbdichteverlust, wie in Beispiel 72 beschrieben, bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Stabilisator	Farbdichteverlust (in %)
keiner	43
Produkt von Beispiel 68	22
Produkt von Beispiel 69	23