

3352/94

7888

59.907/MA

K I V O N A T

Orto-hidroxi-fenil-s-triazinok

CIBA-GEIGY AG, BÁZEL, SVÁJC

A bejelentés napja: 1994. 11. 22.

Elsőbbsége: 1993. 11. 23. (3488/93-O),
SVÁJC

A találmány tárgyát legalább két alkoxi-fenil-szubsztituenst tartalmazó (I) általános képletű o-hidroxi-fenil-s-triazinok képezik.

A találmány szerinti vegyületek alkalmasak textíl szálanyagok, különösen poliészter szálanyagok és szerves polimerek stabilizátoraként. Alkalmasak ezenkívül kozmetikai készítmények fényvédő szereként.

3352/94

59.907/MA

**KÖZZETTEL
PÉLDÁNY**

S.B.G. & K.
Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323



1206 C07D 251/12
C07D 251/24
C08K 5/3492

68707

Orto-hidroxi-fenil-s-triazinok

CIBA-GEIGY AG, BÁZEL, SVÁJC

Feltalálók:

dr. BIRBAUM Jean-Luc, vegyész, FRIBOURG ~~4~~, SVÁJC

dr. KASCHIG Jürgen, vegyész, FREIBURG,

dr. REINEHR Dieter, vegyész, KANDERN,

NÉMETORSZÁGI SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

dr. REMBOLD Manfred, vegyész, PFEFFINGEN, SVÁJC

dr. SCHMITTER André, vegyész, HEGENHEIM, FRANCIAORSZÁG,

dr. LUTHER Helmut, vegyész, GRENZACH-WYHLEN,

dr. HERZOG Bernd, biológus, BAD SÄCKINGEN,

dr. HÜGLIN Dietmar, vegyész, FREIBURG,

NÉMETORSZÁGI SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

A bejelentés napja: 1994. 11. 22.

Elsőbbsége: 1993. 11. 23. (3488/93-O),

SVÁJC



A jelen találmány tárgyát a legalább két alkoxi-fenil-szubsztituenszt tartalmazó o-hidroxi-fenil-s-triazinok képezik, eljárás e vegyületek előállítására, alkalmazásuk színezett és színezetlen poliészter szálanyagok fotokémiai és hőstabilizálására, e vegyületek alkalmazása szerves polimerek stabilizálására, az ezekkel a vegyületekkel stabilizált polimer, valamint e vegyületek alkalmazása kozmetikai szerként.

Az új o-hidroxi-fenil-s-triazin vegyületek általános képlete (I), ahol

R_1 jelentése hidrogén- vagy halogénatom, hidrox-, 1-15 szénatomos alkil-, 1-15 szénatomos alkoxi- vagy (Ia) általános képletű csoport,

R_2 és R_3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-15 szénatomos alkoxicsoport,

R_4 jelentése 1-5 szénatomos alkil- vagy (1-5 szénatomos)-alkoxi-(1-5 szénatomos)-alkilcsoport, és

Q jelentése 1-4 szénatomos alkilénecsoprt, az A, B és C gyűrűk további szubsztituenseket tartalmazhatnak és a vegyületeknek legalább két 1-15 szénatomos alkoxicsoportja kell legyen.

Az 1-15 szénatomos alkil- és 1-15 szénatomos alkoxicsoportok egyenes vagy elágazó szénláncú alkil-, illetve alkoxicsoportok, mint például a metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil-, terc-butil-, amil-, izoamil- vagy terc-amin-, heptil-, oktil-, izooktil-, nonil-, decil-, undecil-, dodecil-, tetradecil- vagy pentadecilcsoport, illetve metoxi-, etoxi-, propoxi-, butoxi-,

pentiloxi-, hexiloxi-, heptiloxi-, oktil-oxi-, izooktiloxi-, noniloxi-, undeciloxi-, dodeciloxi-, tetradeciloxi- vagy penta-deciloxi-csoport.

A kétértékű Q csoport előnyösen 2-4 szénatomot tartalmaz. Előnyös kétértékű alkiléncsoportok az etilén-, etilén-propilén- vagy etilén-izopropilén-csoportok.

A halogénatom jelentése klór-, bróm- vagy jódatom, előnyösen klóratom.

Előnyös módon olyan (I) képletű vegyületekről van szó, amelyekben R_1 jelentése hidrogén- vagy klóratom, hidrox-, 1-15 szénatomos alkil-, 1-15 szénatomos alkoxics csoport vagy R_2 és R_3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-15 szénatomos alkoxics csoport, az A, B és C gyűrűknek további szubsztituensei lehetnek és a vegyületnek legalább két 1-15 szénatomos alkoxi-csoportja kell legyen, különösen olyan (I) általános képletű vegyületekről, melyek képletében az A és B gyűrűk további szubsztituenseket nem tartalmaznak vagy egymástól függetlenül halogénatommal, hidrox-, 1-15 szénatomos alkil- vagy 1-15 szénatomos alkoxics csoporttal vannak szubsztituálva.

Az érdeklődés előterében olyan (I) általános képletű vegyületek állnak, melyek képletében R_2 és R_3 jelentése egymástól függetlenül 1-5 szénatomos alkoxics csoport.

Előnyösek az olyan triazinvegyületek, amelyekben az R_2 és R_3 szubsztituensek a 3'- vagy 4'-helyzetben vannak és különösen az olyanok, amelyekben az R_2 és R_3 szubsztituensek 4'-helyzetűek vagy egészen különösen azok, amelyekben R_2 jelentése hidrogénatom.

A különösen fontos vegyületek általános képlete (II), ahol R_1 jelentése hidrogénatom, hidroxil-, 1-15 szénatomos alkil-, 1-15 szénatomos alkoxi- vagy (Ia) általános képletű csoport és R_2 , valamint R_3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-15 szénatomos alkoxycsoport.

A (II) általános képletű vegyületek közül azok előnyösek, amelyek képletében R_2 és R_3 jelentése metoxi- vagy etoxycsoport, és különösen azok, amelyeknél R_2 jelentése hidrogénatom, és R_3 jelentése metoxi- vagy etoxycsoport, vagy olyanok, melyekben R_1 és R_3 jelentése metoxycsoport és R_2 jelentése hidrogénatom.

Előnyösek továbbá azok a (II) általános képletű hidroxifenil-s-triazinok, melyeknek képletében R_1 , R_2 és R_3 jelentése egymástól függetlenül 5-15 szénatomos alkoxycsoport vagy azok a vegyületek, melyekben

R_1 jelentése (Ia) általános képletű csoport, és R_2 , valamint R_3 jelentése 5-15 szénatomos alkoxycsoport.

(I) általános képletű vegyületekként a következőket említjük:
 2-(2'-hidroxifenil)-4,6-bisz(4-metoxifenil)-1,3,5-triazin
 2-(2',4'-dihidroxifenil)-4,6-bisz(4-metoxifenil)-1,3,5-triazin
 2-(2'-hidroxil-3'-metilfenil)-4,6-bisz(4-metoxifenil)-1,3,5-triazin

2-(2',3'-dihidroxi-fenil)-4,6-bisz(4-metoxi-fenil)-1,3,5-triazin
 2-(2'-hidroxi-5'-klór-fenil)-4,6-bisz(4-metoxi-fenil)-1,3,5-
 -triazin
 2-(2'-hidroxi-4-metoxi-fenil)-4,6-bisz(4-metoxi-fenil)-1,3,5-
 -triazin
 2-(2',4'-dihidroxi-fenil)-4,6-bisz(4-metoxi-fenil)-1,3,5-
 -triazin
 2-(2'-hidroxi-4-hexiloxi-fenil)-4,6-bisz(4-metoxi-fenil)-1,3,5-
 -triazin
 2-(2'-hidroxi-4-hexiloxi-fenil)-4,6-bisz(3-metoxi-fenil)-1,3,5-
 -triazin
 2-(2-hidroxi-4-metoxi-fenil)-4-(4-metoxi-fenil)-6-fenil-1,3,5-
 -triazin
 2-(2'-hidroxi-4'-[-etil-hexiloxi])-4,6-bisz-(2-etil-hexiloxi)-
 -fenil-1,3,5-triazin.

Az (I) és (II) általános képletű vegyületek különböző eljárásokkal állíthatók elő.

Például az (I) és (II) általános képletű vegyületek egy egy lépéses eljárással oly módon állíthatók elő, hogy egy szalicilvegyületet valamely benzamidin vegyülettel reagáltatunk. Az előállítási eljárás abban áll, hogy valamely (III) általános képletű szalicilvegyületet valamely (IV) általános képletű benzamidin vegyülettel (I) általános képletű triazinvegyületté reagáltatunk, mely képletekben

R_1 , R_2 , A és B jelentése az (I) képlettel kapcsolatban megadott,
 X_1 jelentése halogénatom vagy $-OR_4$ csoport,

R_4 jelentése 1-3 szénatomos alkilcsoport, és

Hal_1 jelentése halogénatom.

A (III) általános képletű kiindulási vegyületek esetében adott esetben szubsztituált szalicilsav-észterekről vagy szalicilsav-halogenidekről van szó, mint például szalicilsav-metil-, szalicilsav-etil- vagy szalicilsav-propil-észterről, illetve szalicilsav-kloridról vagy -bromidról, amelyek a fenilcsoportjukban A jelentésének megfelelően további csoportokkal lehetnek helyettesítve.

A találmány szerinti eljárás során a (III) és (IV) általános képletű kiindulási vegyületek különböző mólarányokban használhatók fel.

A (III) általános képletű vegyület (IV) általános képletű vegyülethez viszonyított mólaránya előnyösen 1:10 és 10:1 között van.

Ha a (III) általános képletű vegyület szalicilsav-halogenid (X_1 jelentése halogénatom), akkor a (III) általános képletű vegyület (IV) általános képletű vegyülethez viszonyított mólaránya előnyösen 1:3 és 1:2 között van.

Ha (II) általános képletű vegyületként egy szalicilsav-észtert ($X_1 = -OR_4$) használunk, akkor a (III) általános képletű vegyület (IV) képletű vegyülethez viszonyított mólaránya előnyösen 2:1 és 1:2 között van.

(IV) általános képletű benzamidin-vegyületként a benzamidin-hidrobromid és előnyösen -klorid jönnek számításba, amelyek fenilcsoportjukban a B szubsztituens jelentésének megfelelően

lehetnek helyettesítve. Ezeket a vegyületeket általában kb. 90-95 % aktívanyag-tartalmú szilárd termékek formájában használjuk.

Ha a (III) általános képletű kiindulási vegyületként valamely szalicilsav-halogenidet használunk (X_1 = halogénatom), akkor a reakcióban keletkező sav semlegesítésére legalábbis a számított mennyiségű bázist használjuk. Bázisként úgy szerves, mint szervetlen vegyületek használhatók, mint például alkáli-hidroxidok, különösen nátrium-, kálium-hidroxid; vizes ammónium-hidroxid oldat; ammóniagáz; alkáli-karbonátok, különösen nátrium- és kálium-karbonát; nátrium-acetát; tercier-aminok, mint a piridin vagy trialkil-aminok, különösen a trietil-amin, N,N-dimetil-ciklohexil-amin, N,N-dimetil-anilin; alkáli-alkilátok, különösen nátrium- és kálium-metilát vagy kálium-terc-butilát.

A találmány szerinti eljárást általában úgy végezzük, hogy a szalicil- és benzamidin vegyületet egy iners oldószerben reagáltatjuk.

Iners oldószerként itt alifás szénhidrogének és ezek elegyei, mint például ciklohexán vagy aromás szénhidrogének, mint toluol vagy dimetil-acetamid vagy ezeknek az oldószereknek a keverékei jönnek számításba.

Ha (III) általános képletű kiindulási vegyületként szalicilsav-halogenidet (X_1 = halogénatom) használunk, akkor még egy további, általában poláros oldószer, mint például acetonitril vagy dioxán is hozzáadható.

A találmány szerinti eljárásnál a reakcióidő általában 2-30 óra. Aszerint, hogy (III) általános képletű kiindulási vegyület-

ként egy szalicilsav-halogenidet ($X_1 = \text{halogénatom}$) vagy egy szalicilsav-észtert ($X_1 = -OR_4$) használunk, a reakcióidők változhatnak. Ha egy szalicilsav-észtert alkalmazunk, akkor a reakcióidő előnyösen 4-30 óra, különösen 18-22 óra. Ha szalicilsav-halogenidet alkalmazunk, akkor a reakcióidők valamivel rövidebbek, előnyösen 2-20 órát, különösen 4-8 órát tesznek ki.

A reakciók általában enyhén exoterm hőszínezetűek. A 95°C reakcióhőmérséklet mindenestre nem léphető túl, mert magasabb hőmérsékleten a benzamidinekből melléktermékek, mint például nitrilvegyületek képződhetnek. A gyakorlatban a reakciót $60-95^\circ\text{C}$, előnyösen $80-95^\circ\text{C}$ hőmérséklettartományban hajtjuk végre.

Az (I) általános képletű vegyületek továbbá valamely (Ib) általános képletű dehidro-triazin vegyület dehidrogénezésével állíthatók elő. E képletben R_1 , R_2 , R_3 , A, B és C jelentése az (I) képlettel kapcsolatosan megadott.

Dehidrogénező szerként általában kloranilt használunk. A dihidro-triazin vegyületek 1,3,5-triazinokká történő dehidrogénezése koranillal, például a Khim. Geterocikl. Szoedin. 2. köt. 350-353. old. (1969) közleményből ismeretes.

Az (Ib) általános képletű kiindulási vegyületek előállítására önmagában ismert módon 2 mól valamely megfelelő benzamidin-hidrohalogenid vegyületnek egy mól megfelelő α -hidroxi-benzaldehid vegyülettel végzett reakciójával történik.

Egy további út az (I) általános képletű triazinvegyületek előállítására az (Ic) általános képletű monoklór-triazinvegyületek valamely (V) általános képletű α -hidroxi-fenil vegyülettel

Lewis-féle sav, különösen alumínium-klorid jelenlétében végzett ragáltatása. Az R_1 , R_2 , R_3 , A, B és C szubsztituensek jelentése itt az (I) általános képlettel kapcsolatban megadott. Ez a reakció például a J. Am. Chem. Soc., 73. köt. 7. sz. (1951)-ben megjelent cikkből ismeretes.

Az (Ic) általános képletű kiindulási anyagok önmagukban ismert módon, például cianur-klorid és a megfelelő fenil-magnézium-bromid vegyület Grignard-féle reakciójával állíthatók elő. Ez a reakció például Hirt és mások Helv. Chim. Acta., 33. köt., 1368. old. (1950) cikkéből ismeretes.

A találmány szerinti triazinvegyületek továbbá valamely (IV) általános képletű areno-oxazinon vegyületnek valamely (IV) általános képletű benzamidin vegyülettel végzett reagáltatásával állíthatók elő. Az R_1 , R_2 , R_3 , Hal_1 , A, B és C szubsztituensek jelentése itt a fentiekben már megadott.

A (VI) általános képletű areno-oxazinon vegyületek, valamint ezek előállítására, például az 1 155 506 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásból ismeretes.

Az (I) általános képletű vegyületek ultraibolya-stabilizátorként alkalmasak, vagyis ultraibolya-érzékeny szerves anyagok védelmére, különösen textil szálanyagok ultraibolya sugárzás káros behatása által okozott károsodásának megakadályozására.

A találmány egy további tárgya ezért eljárás poliészter szálak anyagok színezésére vagy nyomtatására és fotokémiai, valamint hőstabilizálására. Az eljárás abban áll, hogy a vizes színező folyadékhoz vagy nyomtató pasztához valamely (I)

általános képletű vegyületet adunk.

A találmány szerinti (I) általános képletű vegyületeket ezért a szálas anyag tömegére számított 0,01-10 tömeg%, előnyösen 0,1-5 tömeg% mennyiségben használjuk.

Az (I) általános képletű triazinvegyületek vízben nehezen oldódnak, ezért azokat diszpergált formában alkalmazzuk. E célból egy megfelelő diszpergátorral, például kvarcgolyós malom vagy nagy fordulatszámú keverőgép segítségével 1-2 μm finomságúra őröljük.

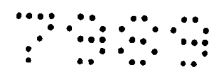
Az (I) általános képletű vegyületek diszpergátor anyagaként számításba jönnek például:

- alkilénoxid-adduktok savas észterei vagy ezek sói, mint például 4-40 mól etilénoxid valamely fenol 1 móljával képezett poli-adduktának savanyú észterei vagy ezek sói; vagy 6-30 mól etilénoxid és 1 mól nonilfenol vagy 1 mól di-nonilfenol adduktumának foszforsavészterei vagy különösen 6-30 mól etilénoxid és 1 mól olyan vegyület adduktumának foszforészterei, amelyeket 1-3 mól adott esetben szubsztituált sztirol 1 mól fenolra csatlakoztatása útján állítunk elő,
- polisztirol-szulfonátok,
- zsírsav-auridok,
- alkilezett difeniloxid-mono- vagy -diszulfonátok,
- polikarbonsavészter-szulfonátok,
- 8-22 szénatomos zsíraminokra, zsíramidokra, zsírsavakra vagy -zsíralkoholokra vagy 3-6 szénatomos alkanolokra addicionált 1-60, előnyösen 2-30 mól etilénoxid és/vagy propilénoxid addí-

- ciós szerek valamely dikarbonsavval vagy több bázisú szervetlen savval savas észterré alakított termékei,
- ligninszulfonátok és egészen különösen
 - formaldehid kondenzációs termékek, mint például ligninszulfonátok és/vagy fenol és formaldehid kondenzációs termékek, formaldehidnek aromás szulfonsavakkal képezett kondenzációs termékei, mint ditolil-éterszulfonátok és formaldehid kondenzációs termékei, naftalinszulfonsav és/vagy naftol vagy naftalinszulfonsavak és formaldehid kondenzációs termékei, fenolszulfonsavak és/vagy szulfonált dihidroxi-difenil-szulfon és fenolok, illetve krezolok formaldehiddel képezett kondenzációs termékei, valamint difeniloxid-diszulfonsav-származékok formaldehiddel képezett kondenzációs termékei.

Színezőanyagként csak vízben kevésbé oldódó diszperziós festékek jönnek számításba. Emiatt ezek a színező folyadékban nagyrészt finom diszperzió alakjában vannak jelen. Különböző színezőanyag csoportokhoz tartozhatnak például az akridon-, azo-, -antrakino-, kumarin-, metin-, perinon-, naftokinonimin-, kinfoitalon-, sztiril- vagy nitrofestékek. A találmány szerint diszperziós festékkeverékek is felhasználhatók.

Poliészter szálak anyag alatt, amely színezett vagy nyomott és a nevezett triazinvegyületekkel kezelt lehet, például a cellulózészter szálak - mint például cellulóz-2½-acetátszálak és -triacetát szálak és különösen lineáris poliészter szálak, amelyek esetleg savasan is módosítva vannak - értendő, amelyek például tereftálsavnak etilénglikollal vagy izoftálsavnak vagy



tereftálsavnak 1,4-bisz(hidroxi-metil)-ciklohexánnal végzett kondenzációjával nyerhetők. A textiliparban eddig csaknem kizárólag felhasznált lineáris poliészter szálak anyag tereftálsavból és etilén-glikolból áll.

A szálanyagok egymás között vagy egyéb szálakkal kevert szövetek, például poliakrilnitril/poliészter, poliamid/poliészter, poliészter/gyapot, poliészter/viszkózszelyem és poliészter/gyapjú keverékek alakjában is használhatók és ismert eljárások segítségével szakaszosan folytonosan színezhetők vagy nyomhatók.

A textilanyag kikészítési formája különböző lehet. Előnyös módon darabos áru, mint trikóáru vagy szövedék, de keresztcsévén, lánchengeren lévő fonal is számításba jön.

Jól alkalmazhatók a találmány szerinti eljárásra továbbá a fényáteresztő felsőruházati textíliák is. Ha az ilyen textíliákat a jelen találmány szerinti eljárással kezelünk, akkor az átlátszó felsőruha anyag alatt lévő bőrszövet az UV-sugarak károsító hatásától védve van.

A színezés vizes folyadékokból folytonos vagy szakaszos eljárással történik. Szakaszos eljárásnál a flottálási arány széles tartományban, például 1:4 és 1:100 között, előnyösen 1:6 és 1:50 között választható meg. A színezési hőmérséklet legalább 50°C és általában nem magasabb, mint 140°C. Az előnyös hőmérséklettartomány 80-135°C.

Folytonos színezési eljárásnál a színező folyadékok, amelyek a színezékeken kívül egyéb segédanyagokat is tartalmazhatnak, a textíliára Foulardozással vagy is felvihetők és

hőrogzító vagy magas hőmérsékletű (HT) gőzölő eljárással, előnyösen 190-230°C hőmérsékleten 30 másodperctől 3 percig terjedő ideig kezelhetők.

A lineáris poliészterszálakat vagy poliészter kevertszálakat előnyösen az úgynevezett magas hőmérsékletű eljárással, zárt és nyomásálló berendezésben 100°C-nál magasabb, előnyösen 110°C és 135°C közötti hőmérsékleten, adott esetben nyomás alatt színezzük. Zárt berendezésként alkalmasak például cirkulációs készülékek, mint keresztcsévés, magas hőmérsékletű ("HT") motollán festőgépek, fúvókák - vagy dobfestőgépek, keresztorsós és kádfestő-berendezések.

A cellulóz-2½-acetátszálakat előnyös módon 80-85°C hőmérsékleten színezzük.

A találmány szerinti UV-stabilizátoroknak a színezékelvitel során történő alkalmazása történhet a színezés előtt vagy után vagy előnyösen oly módon is, hogy a szálanyagot egyidejűen kezeljük a színezőfürdőben az UV-stabilizátorral és a színezékkal.

A színezőfolyadékok további adalékanyagokat, mint például színezési segédanyagokat, diszpergálószeret, hordozókat ("Carrier"), gyapjúvédő- és nedvesítőszeret, valamint habzásgátló anyagokat tartalmazhatnak.

A színezőfürdők ezenkívül ásványi savakat, például kénsavat vagy foszforsavat vagy célszerűen szerves savakat, például alifás karbonsavakat, mint hangyasavat, ecetsavat, oxálsavat vagy citromsavat és/vagy sókat, mint ammónium-acetátot, ammónium-szulfátot vagy nátrium-acetátot tartalmaznak. A savak elsősorban

a találmány szerint használt színezőfürdők pH-értékének beállítására szolgálnak, ami előnyösen 4 és 5 között van.

Előnyös módon úgy járunk el, hogy a szálanyagot, a színezőanyagot, UV-stabilizátort, és adott esetben további adalékanyagokat tartalmazó, és 4,5-5,5 pH értékre beállított fürdőben tartjuk 5 percig 40-80°C-on, a hőmérsékletet 10-20 percen belül 125-130°C-ra emeljük és a szálanyagot ezen a hőmérsékleten 15-90 percig, előnyösen 30 percig tovább kezeljük.

A színezést úgy fejezzük be, hogy a színezőfürdőt 50-80°C-ra hűtjük, a szálanyagot vízzel leöblítjük és adott esetben a szokásos módon alkalikus közegben, redukzív körülmények között tisztítjuk. A színezett szálanyagot ezután ismét leöblítjük és megszáritjuk. Cellulózrost komponens - csávaszínezékek használata esetén az árut a szokásos módon előbb 6-12,5 pH értéken hidroszulfittal, majd ezt követően valamely oxidálószerrel kezeljük és végül kimossuk.

Nyomatok előállítására céljából a találmány szerinti triazinvegyületeket vizes diszperzió alakjában a nyomópasztához keverjük.

A nyomópaszta tömegére számítva a megfelelő triazinvegyületeket 0,1-10 %, előnyösen 0,1-5 % mennyiségben tartalmazza.

A nyomópasztához adott színezékmennyiség a kívánt színárnyalattól függ. Általában a textilanyagra számított 0,01-15, előnyösen 0,0-10 tömeg% mennyiség vált be.

A nyomópaszták a színezőanyagokon és vizes UV-stabilizátor diszperziókn kívül célszerűen savval szemben stabilis, előnyösen

természetes eredetű sűrűsítőszereket, mint gabonaliszt-származékokat - különösen nátrium-alginátot magában vagy módosított cellulózzal, különösen 20-25 tömeg% karboxi-metil-cellulózzal alkotott keverék formájában is tartalmaznak. Emellett a nyomópaszták még savdonor anyagokat, mint butirolaktont vagy nátrium-hidrogén-foszfátot, konzerválószeret, szekvesztráló szeret, emulgeátorokat, vízben nem oldódó oldószereket, oxidálószeret vagy gáztalanító szeret is tartalmazhatnak.

Konzerváló szerekként mindenekelőtt formaldehidet leadó szeret, mint például paraformaldehid vagy trioxán, elsősorban vizes, kb. 30-40 tömeg%-os formaldehid oldatok; szekvesztráló szerként például nitrilo-triecsav nátrium, etiléndiamin-tetraecetsav-nátrium, mindenekelőtt nátrium-polimetafoszfát, különösen nátrium-hexametafoszfát; emulgeátorként elsősorban alkilénoxid-zsíralkohol adduktumok, különösen oleilalkohol-etilénoxid adduktum; vízben oldhatatlan oldószerként magas forráspontú, telített szénhidrogének, mindenekelőtt kb. 160-210°C forrástartományú paraffinok (úgynevezett benzinek); oxidáló szerként például valamilyen aromás nitrovegyület, elsősorban valamilyen aromás mono- vagy dinitrokarbonsav vagy -szulfonsav jön számításba, amely adott esetben alkilénoxid adduktum alakjában van jelen, különösen valamilyen nitrobenzol-szulfonsav; és gáztalanító szerként például magas forráspontú oldószerek, elsősorban terpentinelaj, nagyobb molekulatömegű, előnyösen 8-10 szénatomos alkoholok, terpénalkoholok vagy ásvány- és/vagy szilikonolaj bázisú gáztalanító szeret, különösen olyan keres-

kedelmi készítmények, amelyek kb. 15-25 tömeg% ásványi- és szilikonolaj keverékből és kb. 75-85 tömeg% 8 szénatomos alkoholból, mint például 2-etil-n-hexanolból állnak.

A szálanyag nyomásánál a nyomópasztát a szálak anyag teljes felületére vagy annak egyes helyeire közvetlenül visszük fel, amihez célszerű módon a szokásos felépítésű, például mélynyomó, rotációs- és síkfilmnyomó gépeket használjuk.

A szálak anyagot a nyomás után 150°C-ig terjedő, előnyösen 80-120°C hőmérsékleten szárítjuk meg.

Ezután következik az anyag hőkezelése útján történő rögzítés (fixálás) előnyös módon 100°C és 220°C közötti hőmérsékleten. A hőkezelés általában túlhevített vízgőzzel, nyomás alatt történik.

Hőmérséklettől függően a rögzítés 20 másodperctől 10 percig, előnyösen 4-8 perc ideig történhet.

A nyomás elvégzése úgyszintén a szokásos módon történik vízzel végzett öblítéssel és adott esetben alkalikus közegben, redukzív körülmények között, például nátrium-ditionittal végzett tisztítással. Ez utóbbi esetben a nyomatokat ismét leöblítjük, víztelenítjük és szárítjuk.

A találmány szerinti eljárással igen fényálló és szublimációnak ellenálló poliészter színezések és nyomások végezhetők. A találmány szerinti eljárással kezelt szálak anyag elő- és utókezelésére nincsen szükség.

Az (I) általános képletű anyagok előnyösen használhatók stabilizátorként szerves polimerek fény-, oxigén- és hőkárosodásának megakadályozására. Ezért a találmány tárgyát képezi egy

eljárás is szerves polimerek fény-, oxigén- és hőbehatás okozta károsodásának megakadályozására, amely abban áll, hogy ezekhez az anyagokhoz legalább egy (I) általános képletű vegyületet hozzákeverünk. Ilyen stabilizálандó polimerek például:

1. Mono- és diolefinek polimerjei, például polipropilén, poli(izobutilén), polibutén-1, poli(4-metilpentén-1), poliizoprén vagy polibutadién, valamint cikloolefinek, mint például ciklopentén vagy norbornén polimerizátumai; továbbá polietilén, amely adott esetben térhálósított is lehet, például nagy-sűrűségű polietilén (HDPE), kis sűrűségű polietilén (LDPE), lineáris kis sűrűségű polietilén (LLDPE), kis sűrűségű, elágazó láncú polietilén (VLDPE).

A poliolefinek, vagyis a monoolefinek polimerjei, mint az előző bekezdésben említett polimerek, különösen a polietilén és polipropilén különböző eljárásokkal állíthatók elő, különösen a következő módszerekkel:

- a) gyökösen (szokásosan nagy nyomáson és magas hőmérsékleten),
- b) katalizátorok segítségével, aholis a katalizátor szokásos módon egy vagy több, a (IVb), (Vb), (VIb) vagy (VIII) csoportba tartozó fémet tartalmaz. Ezek a fémek általában egy vagy több ligandumot, mint oxidot, halogenidet, alkoholátot, észtert, étert, amint, alkilt, alkenilt és/vagy arilt tartalmaznak, amelyek vagy π vagy σ -kordináltak lehetnek. Ezek a fémkomplexek lehetnek szabadok vagy hordozóra, mint aktivált magnézium-kloridra, titán(III)-kloridra, alumínium-oxidra vagy szilícium-oxidra rögzítettek. Ezek a katalizá-

torok a polimerizáló közegben oldhatók vagy oldhatatlanok. A katalizátorok, mint ilyenek a polimerizációban aktívak vagy további aktívátorok használhatók, mint például fémalkilek, fémhidridek, fémalkil-halogenidek, fémalkil-oxidok vagy fémalkil-oxánok, ahol a fémek az (Ia), (IIa) és/vagy (IIIa) csoport elemei. Az aktívátorok például további észter-, éter-, amin- vagy szililéter-csoportokkal lehetnek módosítva. Ezeket a katalizátorokat szokásos módon Phillips, Standard oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metallocén vagy Single Site katalizátoroknak (SSC) nevezik.

2. Az 1. alatt említett polimerek keverékei, például a polipropilén poli(izobutilén)nel, a polipropilén polietilénnel (például PP/HDPE, PP/LDPE) képezett, valamint különböző polietilén típusok (például LDPE/HDPE) egymással képezett keverékei.

3. Mono- és diolefinek egymással vagy más vinilmonomerekkel képezett kopolimerjei, mint például etilén-propilén kopolimerek, kis sűrűségű lineáris polietilén (LLDPE) és ennek kis sűrűségű polietilénnel képezett keverékei, propilén-butén-1 kopolimerek, propilén-izobutilén kopolimerek, etilén-butén-1 kopolimerek, etilén-hexén kopolimerek, etilén-metilpentén kopolimerek, etilén-heptén kopolimerek, etilén-oktén kopolimerek, propilén-butadién kopolimerek, izobutilén-izopropén kopolimerek, etilén-alkilakrilát kopolimerek, etilén-alkilmetakrilát kopolimerek, etilén-vinilacetát kopolimerek és ezek szénmonoxiddal képezett kopolimerjei vagy etilén-akrilsav kopolimerek és ezek sói (ionomerekre), valamint etilén propilénnel és egy diénnel, mint



hexadiénnel, ciklopentadiénnel vagy etilidén-norbornénnel képezett terpolimerei; továbbá ilyen kopolimerek egymással alkotott, és az 1. pont alatt nevezett polimerekkel alkotott keverékei, például polipropilén/etilén-propilén kopolimer, LDPE/etilén-vinilacetát kopolimer, LDPE/etilén-akrilsav kopolimer, LLDPE/etilén-vinilacetát kopolimer, LLDPE/etilén-akrilsav kopolimer keverékek alternálva vagy statisztikusan felépített polialkilén/szénmonoxid kopolimerek és ezek egy polimerrel, például poliamidokkal képezett keverékei.

4) Szénhidrogén (például 5-9 szénatomos szénhidrogén) gyanták, beleértve hidrogénezett mósosulataikat (például ragadóssá tevő gyanták) is és polialkilénekkal, valamint keményítővel képezett keverékeik.

5. Polisztirol, poli-(p-metilsztirol), poli-(α -metilsztriol).

6. Sztírol vagy α -metilsztirol diénekkal vagy akrilszármazékokkal képezett kopolimerjei, mint például a sztírol-butadién, sztírol-akrilnitril, sztírol-alkil-metakrilát, sztírol-butadién-alkil-akrilát és -metakrilát, sztírol-maleinsavanhidrid, sztírol-akrilnitril-metakrilát kopolimerek; sztírol kopolimerekből és egy másik polimerből, mint például poliakrilátból, dién-polimerből vagy etilén-propilén-dién-terpolimerből álló, nagy ütő-hajlító szilárdságú keverékek; valamint sztírol blokk-kopolimerek, mint például a sztírol-butadién-sztírol, sztírol-izopropén-sztírol, sztírol-etilén/butilén-sztírol vagy sztírol-etilén/propilén sztírol keverékek.

7. A sztírol és α -metilsztirol ojtásos kopolimerjei, mint

például a polibutadiénre ojtott sztírol, a polibutadién-sztírolra ojtott sztírol vagy polibutadién-akrilnitril kopolimerre ojtott sztírol, a polibutadiénre ojtott sztírol és akrilnitril (illetve metakrilnitril); a polibutadiénre ojtott sztírol, akrilnitril és metil-metakrilát; a polibutadiénre ojtott sztírol és maleinsavanhidrid, a polibutadiénre ojtott sztírol, akrilnitril és maleinsavanhidrid vagy maleinsav-imid, a polibutadiénre ojtott sztírol és maleinsavimid, a polibutadiénre ojtott sztírol és alkil-akrilát, illetve alkil-metakrilát, az etilén-propilén-dién terpolimerre ojtott sztírol és akrilnitril, a poli(alkil-akrilát)okra vagy poli(alkil-metakrilát)okra ojtott sztírol és akrilnitril, az akrilát-butadién-kopolimerekre, valamint ezek 6. pont alatt említett kopolimerekkel képezett keverékeikre ojtott sztírol és akrilnitril, mint például az úgynevezett ABS, MBS, ASA vagy AES polimerek.

8. Halogéntartalmú polimerek, mint például a polikloroprén, klórkaucsuk, klórozott vagy szulfoklórozott polietilén, etilén és klórozott etilén kopolimerjei, különösen halogéntartalmú vinilvegyületek, mint például polivinil-klorid), polivinilidén-klorid, polivinil-fluorid, polivinilidén-fluorid; valamint ezek kopolimerjei, mint a vinilklorid-vinilidénklorid, vinilklorid-vinilacetát vagy vinilidénklorid-vinilacetát kopolimerek.

9. α, β -telítetlen savakból és származékaikból levezetett polimerek, mint a poliakrilátok és polimetakrilátok, butilakriláttal ütésállóan módosított poli(metil-metakrilát)ok, poliakrilamidok, poliakrilnitrilek.



10. A9. pont alatt említett monomerek egymással vagy egyéb, telítetlen monomerekkel képezett kopolimerjei, mint például az akrilnitril-butadién kopolimerek, akrilnitril-alkilakrilát kopolimerek, akrilnitril-alkoxi-alkil-akrilát kopolimerek, akrilnitril-vinilhalogenid kopolimerek vagy akrilnitril-alkilmetakrilát-butadién terpolimerek.
11. Telítetlen alkoholkból és aminosokból, illetve ezek acilszármazékaiból vagy acetáljaiból levezetett polimerek, mint a polivinil-alkohol, polivinil-acetát, -sztearát, -benzoát-, -maleát, polivinil-butirál, poli-allil-ftalát, polialkil-melamin; valamint ezek kopolimerjei az 1. pontban említett olefinekkel.
12. Ciklikus éterek homo- és kopolimerjei, mint a polialkilén-glikolok, poli-etilénoxid, polipropilénoxid vagy ezek kopolimerjei bisz-glicidiléterekkel.
13. Poliacetálok, mint a polioxi-metilén, valamint komonomereket, mint például etilénoxidot tartalmazó polioximetilének; hőrelágyuló poliuretánokkal, akrilátokkal vagy metakrilát-butadién-sztirol (MBS) kopolimerrel módosított poliacetálok.
14. polifenilén-oxidok vagy -szulfidok és ezek keverékei sztirolpolimerekkel vagy poliamidokkal.
15. Poliuretánok, melyek egyrészt poliéterekből, poliészterekből és láncvégi hidroxilcsoportokat tartalmazó polibutadiénekből, másrészt alifás vagy aromás poliizocianátokból származnak, valamint ezek előtermékei.
16. Diaminokból és dikarbonsavakból és/vagy aminoskarbonsavakból vagy a megfelelő laktámokból származó poliamidok és kopoliamidok,

mint a poliamid 4, poliamid 6, poliamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, 11, poliamid 12, m-xilolból, diaminból és adipinsavból kiinduló poliamidok; hexametilén-diaminból és izo- és/vagy tereftálsavból előállított és adott esetben egy elasztomert, mint módosító anyagot tartalmazó poliamidok, például poli-2,4,4-trimetil-hexametilén-tereftálamid vagy poli(m-fenilén-izoftálamid). Az előbbieken nevezett poliamidok poliolefinekkel, olefin-kopolimerekkel, ionomerekkel vagy kémiaiilag kötött vagy ojtott elasztomerekkel képezett blokk-kopolimerjei; vagy poliéterekkel, mint például polietilén-glikollal, polipropilén-glikollal vagy politetrametilén-glikollal képezett blokk-kopolimerjei. Továbbá EPDM-mel vagy ABS-sel módosított poliamidok vagy kopoliamidok; valamint a feldolgozás folyamán kondenzált poliamidok, un. "RIM" (reaction injection molding) poliamid-rendszerek.

17. Polikarbamidok, poliimidek, poliamid-imidek és poli-benzimidazolok.

18. Dikarbonsavak és dialkoholokból és/vagy hidroxikarbonsavakból vagy a megfelelő laktonokból levezetett poliészterek, mint a polietilén-tereftalát, polibutilén-tereftalát, poli(1,4-dimetilol-ciklohexán)-tereftalát, polihidroxibenzoát, valamint hidroxil végcsoportokkal rendelkező poliéterekből származó blokk-poliéter-észterek; továbbá polikarbonátokkal vagy MBS-sel módosított poliészterek.

19. Polikarbonátok és poliészter-karbonátok.

20. Poliszulfonok, poliéter-szulfonok és poliéter-ke-tonok.

21. Térhálósított polimerek, amelyek egyrészt aldehidekből,

másrészt fenolokból, karbamidból vagy melaminból származnak, mint a fenol-formaldehid, karbamid-formaldehid és melamin-formaldehid gyanták.

22. Száradó és nem száradó alkidgyanták.

23. Telítetlen poliésztergyanták, amelyek telített vagy telítetlen dikarbonsavaknak többértékű alkoholokkal képezett kopolyésztereiből, valamint vinilvegyületekből, mint térhálósítószerekből vezethetők le, valamint ezek halogéntartalmú, nehezen éghető módosulatai.

24. Térhálósítható akrilgyanták, melyek szubsztituált akrilsav-észterekből származnak, mint például epoxi-akrilátok, metán-akrilátok vagy poliészter-akrilátok.

25. Alkidgyanták, poliésztergyanták és akrilgyanták, amelyek melamingyantákkal, karbamidgyantákkal, poliizocianátokkal vagy epoxigyantákkal vannak térhálósítva.

26. Térhálósított epoxigyanták, melyek poliepoxidokból származnak, például bisz-glicidil-éterekből vagy cikloalifás diepoxidokból.

27. Természetes polimerek, mint cellulóz, természetes kaucsuk zselatinok, valamint ezek polimerhomológ, kémiailag módosított származékai, mint cellulózacetátok, -propionátok és -butirátok, illetve a cellulózáterek, mint metil-cellulóz; valamint kolofóniumgyanta és származékai.

28. Az előzőekben említett polimerek keverékei (poliblendek), mint például PP/EPDM, poliamid/EPDM vagy ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE,

PVC/akrilátok, POM/hőrelágyuló PUR, PC/hőrelágyuló PUR, POM/akrilát, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 és kopolimerek, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

Különösen előnyös a találmány szerinti vegyületek stabilizátorként történő alkalmazása mindenféle lakkban. Ez a fenti leírás szerinti eljárást is jelent, amennyiben a szerves polimer egy lakk-kötőanyag. A lakkoknál pigmentált és nem pigmentált lakkokról és metál-hatású lakkokról lehet szó. Ezek tartalmazhatnak szerves oldószert, lehetnek oldószermentesek vagy vizes lakkok.

A lakk kötőanyagként legalább egy, az előbbieken felsorolt polimert tartalmazhatnak. Speciális kötőanyagú lakkok például a következők:

1. Hidegen és melegen térhálósítható alkil-, akrilát-, poliészter-, epoxi- vagy melamingyanta vagy ilyen gyantakeverék bázisú lakkok, adott esetben savas térhálósító katalizátor hozzáadásával.
2. Hidroxilcsoport tartalmú akrilát-, poliészter- vagy poliétergyanta és alifás vagy aromás poliizocianát bázisú kétkomponensű poliuretán lakkok.
3. Blokkolt, a beégetés alatt deblokkolódó poliizocianát alapú, egykomponensű poliuretánlakkok.
4. Poliketimin és alifás vagy aromás poliizocianát alapú, kétkomponensű lakkok.
5. Poliketimin és egy telítetlen akrilátgyanta vagy egy

poli-aceto-acetát gyanta vagy metakril-amidoglikolát-metil-
-észter alapú kétkomponensű lakkok.

6. Karboxil- vagy aminocsoportokat tartalmazó poliakrilát és
poliepoxid bázisú kétkomponensű lakkok.

7. Anhidrid csoportokat tartalmazó akrilátgyanta és egy poli-
hidroxil- vagy poliamino komponens alapú, kétkomponensű lakkok.

8. Polioxazolidin és anhidridcsoport tartalmú akrilátgyanta
vagy telítetlen akrilátgyanta vagy alifás vagy aromás poliizo-
cianát bázisú kétkomponensű lakkok.

9. Telítetlen poliakrilát és polimalonát bázisú kétkomponensű
lakkok.

10. Hőrelágyuló akrilgyanta vagy éterezett melamingyantával
kombinált, térhálósító akrilátgyanta bázisú hőrelágyuló poli-
akrilát lakkok.

11. Sziloxánnal vagy fluorral módosított akrilgyanta bázisú
lakkrendszerek.

A lakkok sugárzással térhálósítható lakkok is lehetnek.
Ebben az esetben a kötőanyag etilénes kettőskötéseket tartalmazó
monomer vagy oligomer vegyületekből áll, és ezek sarkított
fény- vagy elektronsugarakkal történő besugárzás esetén térhá-
lósított nagymolekulás alakba mennek át. Itt többnyire ilyen
vegyületek keverékéről van szó.

A lakkok egy vagy kétrétegű lakkformában hordhatók fel,
amikor is a találmány szerinti stabilizátorokat előnyösen a leg-
felső, nem pigmentált réteghez adjuk hozzá.

A lakkok a szubsztrátumokra (fémre, műanyagra, fára, stb.) a

szokásos eljárásokkal, például ecseteléssel, szórással, öntéssel, mártással vagy elektroforézissel hordhatók fel.

Az (I) általános képletű, hozzáadott katalizátor mennyisége a mindenkori aljzattól és ennek felhasználási céljától függ. Általában elegendő a stabilizálandó polimerre számított 0,01-5 tömeg% mennyiség, előnyös módon 0,05-3 tömeg%-ot használunk. A találmány szerint ezért különösen a 0,01-5 tömeg%, elsősorban a 0,05-3 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmazó polimerek alkalmasak.

Bizonyos esetekben előnyös lehet két vagy több (I) általános képletű vegyület alkalmazása. Ezenkívül egy vagy több más stabilizátor és/vagy egyéb adalékanyag is használható, mint például a következő típusú vegyületek:

1. Antioxidánsok

1.1 Alkilezett monofenolok, például 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol, 2-butil-4,6-dimetil-fenol, 2,6-di-terc-butil-4-etil-fenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butil-fenol, 2,6-di-terc-butil-4-izobutil-fenol, 2,6-di-ciklopentil-4-metil-fenol, 2-(α -metil-ciklohexil)-4,6-dimetil-fenol, 2,6-di-oktadecil-4-metil-fenol, 2,4,6-triciklo-hexil-fenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoxi-metil-fenol, 2,6-di-nonil-4-metil-fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-undec-1'-il)-fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-heptadec-1'-il)-fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-tridec-1'-il)-fenol és ezek keverékei.

1.2 Alkiltio-metil-fenolok, például 2,4-di-oktiltio-metil-6-terc-butil-fenol, 2,4-dioktiltio-metil-6-metil-fenol, 2,4-

-dioktil-tio-metil-6-etil-fenol, 2,6-di-dodecil-tiometil-4-nonil-fenol.

1.3 Hidrokinonok és alkilezett hidrokinonok, például 2,6-di-terc-butyl-4-metoxi-fenol, 2,5-di-terc-butyl-hidrokinon, 2,5-di-terc-amil-hidrokinon, 2,6-difenil-4-oktadeciloxi-fenol, 2,6-di-terc-butyl-hidrokinon, 2,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-anizol, 3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-anizol, 3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-fenil-sztearát, bisz(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-fenil)-adipát.

1.4 Hidroxilezett tio-difenil-éterek, például 2,2'-tio-bisz(6-terc-butyl-4-metil-fenol), 2,2'-tio-bisz(4-oktil-fenol), 4,4'-tio-bisz(6-terc-butyl-3-metil-fenol), 4,4'-tio-bisz(6-terc-butyl-2-metil-fenol), 4,4'-tio-bisz-(3,6-di-szek-amil-fenol), 4,4'-bisz(2,6-dimetil-4-hidroxi-fenil)-diszulfid.

1.5 Alkilidén-biszfenolok, például 2,2'-metilén-bisz(6-terc-butyl-4-metil-fenol), 2,2'-metilén-bisz-(6-terc-butyl-4-etil-fenol), 2,2'-metilén-bisz-[4-metil-6-(α -metil-ciklohexil)-fenol], 2,2'-metilén-bisz-(4-metil-6-ciklohexil-fenol), 2,2'-metilén-bisz-(6-nonil-4-metil-fenol), 2,2'-metilén-bisz-(4,6-di-terc-butyl-fenol), 2,2'-etilidén-bisz-(4,6-di-terc-butyl-fenol), 2,2'-etilidén-bisz-(6-terc-butyl-4-izobutyl-fenol), 2,2'-metilén-bisz-[6-(α -metil-benzil)-4-nonil-fenol], 2,2'-metilén-bisz-[6-(α,α -dimetil-benzil)-4-nonil-fenol], 4,4'-metilén-bisz-(2,6-di-terc-butyl-fenol), 4,4'-metilén-bisz-(6-terc-butyl-2-metil-fenol), 1,1-bisz-(5-terc-butyl-4-hidroxi-2-metil-fenil)-bután, 2,6-bisz-(3-terc-butyl-5-metil-2-hidroxi-benzil)-4-metil-fenol, 1,1,3-trisz-(5-terc-butyl-4-hidroxi-2-

-metil-fenil)-bután, 1,1-bisz(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecil-merkaptó-bután, etilén-glikol-bisz[3,3-bisz-(3'-terc-butil-4'-hidroxi-fenil)-butirát], bisz(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)-diciklopentadién, bisz[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metil-benzil)-6-terc-butil-4-metil-fenil]-tereftalát, 1,1-bisz-(3,5-dimetil-2-hidroxi-fenil)-bután, 2,2-bisz-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-propán, 2,2-bisz(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-4-n-dodecil-merkaptó-bután, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-pentán.

1.6 O-, N- és S- benzilvegyületek, például 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxi-dibenzil-éter, oktadecil-4-hidroxi-3,5-dimetil-benzil-merkaptóacetát, trisz-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzil)-amin, bisz(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-benzil)-ditio-tereftalát, bisz-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzil)-szulfid, izooktil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzil-merkaptóacetát.

1.7 Hidroxibenzilezett malonátok, például dioktadecil-2,2-bisz-(3,5-di-terc-butil-2-hidroxi-benzil)-malonát, di-oktadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbenzil)-malonát, di-dodecil-merkaptóetil-2,2-bisz-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzil)-malonát, di-[4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenil]-2,2-bisz-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzil)-malonát.

1.8 Hidroxibenzil-aromás vegyületek, például 1,3,5-trisz-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzil)-2,4,6-trimetil-benzol, 1,4-bisz-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzil)-2,3,5,6-tetrametil-benzol, 2,4,6-trisz-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzil)-fenol.

1.9 Triazinvegyületek, például 2,4-bisz-oktilmerkaptó-6-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxil-anilino)-1,3,5-triazin, 2-oktilmerkaptó-4,6-bisz(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxil-anilino)-1,3,5-triazin, 2-oktilmerkaptó-4,6-bisz(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxil-fenoxi)-1,3,5-triazin, 2,4,6-trisz-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxil-fenoxi)-1,2,3-triazin, 1,3,5-trisz(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxil-benzil)-izocianurát, 1,3,5-trisz-(4-terc-butyl-3-hidroxil-2,6-dimetil-benzil)-izocianurát, 2,4,6-trisz-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxil-fenil-etil)-1,3,5-triazin, 1,3,5-trisz-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxil-fenil-propionil)-hexahidro-1,3,5-triazin, 1,3,5-trisz-(3,5-diciklohexil-4-hidroxil-benzil)-izocianurát.

1.10 Benzilfoszfátok, például dimetil-2,5-di-terc-butyl-4-hidroxil-benzilfoszfonát, dietil-3,5-di-terc-butyl-4-hidroxil-benzilfoszfonát, di-oktadecil-3,5-di-terc-butyl-4-hidroxil-benzilfoszfonát, di-oktadecil-5-terc-butyl-4-hidroxil-3-metil-benzilfoszfonát, a 3,5-di-terc-butyl-4-hidroxil-benzilfoszfonsav-monoetil-észter kalciumsója.

1.11 Acilamino-fenolok, például 4-hidroxil-laurinsavamid, 4-hidroxil-sztearinsav-anilid, N-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxil-fenil)-karbaminsav-oktilészter.

1.12 A β -(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxil-fenil)-propionsav-észterei egy- vagy többértékű alkoholokkal, mint metanol(lal), etanol(lal), oktadekanol, 1,6-hexándiol, 1,9-nonándiol, etilén-glikol, 1,2-propándiol, neopentil-glikol, tio-dietilén-glikol, dietilén-glikol, trietilén-glikol, pentaeritrit, trisz(hidroxil-etil)-izocianurát, N,N'-bisz(hidroxil-etil)-oxálsav-diamid, 3-tiaundekanol, 3-

-tiapentadekanol, trimetil-hexándiol, trimetilol-propán, 4-hidroxi-metil-1-foszfa-2,6,7-trioxa-biciklo[2.2.2]oktán.

1.13 A β -(5-terc-butyl-4-hidroxi-3-metil-fenil)-propionsav

észterei egy vagy többértékű alkoholokkal, mint például metanol, etanol, oktadekanol, 1,6-hexándiol, 1,9-nonándiol, etilén-glikol, 1,2-propándiol, neopentilglikol, tio-dietilén-glikol, dietilén-glikol, trietilén-glikol, pentaeritrit, trisz(hidroxi)-etil-izocianurát, N,N'-bisz(hidroxi-etil)-oxálsav-diamid, 3-tiaundekanol, 3-tiapentadekanol, trimetil-hexándiol, trimetilol-propán, 4-hidroxi-metil-1-foszfa-2,6,7-trioxabiciklo[2.2.2]oktán.

1.14 A β -(3,5-diciklohexil-4-hidroxi-fenil)-propionsav észterei

egy vagy többértékű alkoholokkal, mint metanollal, etanollal, oktadekanollal, 1,6-hexándiollal, 1,9-nonándiollal, etilén-glikollal, 1,2-propándiollal, neopentil-glikollal, tio-dietilén-glikollal, dietilén-glikollal, trietilén-glikollal, pentaeritrittel, trisz(hidroxi)-etil-izocianuráttal, N,N'-bisz(hidroxi-etil)-oxálsav-diamiddal, 3-tiaundekanollal, 3-tiapentadekanollal, trimetil-hexándiollal, trimetilol-propándiollal, 4-hidroxi-metil-1-foszfa-2,6,7-trioxabiciklo[2.2.2]oktánnal.

1.15 A 3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-fenil-ecetsav észterei egy vagy többértékű alkoholokkal, mint például metanollal, etanollal, oktadekanollal, 1,6-hexándiollal, 1,9-nonándiollal, etilén-glikollal, 1,2-propándiollal, neopentilglikollal, tio-dietilén-glikollal, dietilén-glikollal, trietilén-glikollal, pentaeritrittel, trisz(hidroxi)-etil-izocianuráttal, N,N'-bisz(hidroxi-etil)-oxálsav-diamiddal, 3-tiaudekanollal, 3-tiapentadekanollal, tri-

metil-hexándiollal, trimetilol-propánnal, 4-hidroxi-metil-2-foszfa-2,6,7-trioxabiciklo[2.2.2]oktánnal.

1.16 A β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-propionsav amidjai, mint például az N,N'-bisz(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil-propionil)-hexametilén-diamin, N,N'-bisz(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil-propionil)-trimetilén-diamin, N,N'-bisz(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil-propionil)-hidrazin.

2. UV-abszorberék és fényvédőszerek

2.1 2-(2'-hidroxi-fenil)-benztriazolok, mint például 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil)-benztriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxi-fenil)-benztriazol, 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxi-fenil)-benztriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametil-butil-fenil)-benztriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxi-fenil)-5-klór-benztriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metil-fenil)-5-klór-benztriazol, 2-(3'-szek-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxi-fenil)-benztriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-oktoxi-fenil)-benztriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxi-fenil)-benztriazol, 2-(3',5'-bisz(α,α -dimetil-benzil)-2'-hidroxi-fenil)-benztriazol, keverék 2-(3'-terc-butil)-2'-hidroxi-5'-(2-oktiloxi-karbonil-etil)-fenil)-5-klór-benztriazolból, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etil-hexiloxi)-karbonil-etil]-2'-hidroxi-fenil)-5-klór-benztriazolból, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxi-karbonil-etil)-fenil)-5-klór-benztriazolból, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxi-karbonil-etil)-fenil)-benztriazolból, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-oktiloxi-karbonil-etil)-fenil)-benztriazolból, 2-(3'-terc-butil-5-[2-(2-etil-hexiloxi)-karbonil-etil]-2'-hidroxi-fenil)-

-benztriazolból, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metil-fenil)-benztriazolból, és 2-(3'-terc-butyl-2'-hidroxi-5'-(2-izooktiloxi-karbonil-metil)-fenil-benztriazolból, 2,2'-metilén-bisz[4-(1,1,3,3-tetrametil-butyl)-6-benztriazol-2-il-fenol]; 2-[3'-terc-butyl-5'-(2-metoxi-karbonil-etil)-2'-hidroxi-fenil]-benztriazol átészterezései terméke polietilén-glikol 300-zal; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$, ahol R jelentése 3'-terc-butyl-4'-hidroxi-5'-2H-benztriazol-2-il-fenilcsoport.

2.2 2-Hidroxi-benzofenonok, mint például a 4-hidroxi-, 4-metoxi-, 4-oktotoxi-, 4-deciloxi-, 4-dodeciloxi-, 4-benziloxi-, 4,2',4'-trihidroxi-, 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi-származék.

2.3 Adott esetben szubsztituált benzoésav észterek, mint például a 4-terc-butyl-fenilszalicilát, fenilszalicilát, oktil-fenil-szalicilát, dibenzoil-rezorcin, bisz(4-terc-butyl-benzoil)-rezorcin, benzoil-rezorcin, 3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-benzoésav-2,4-di-terc-butyl-fenil-észter, 3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-benzoésav-hexadecil-észter, 3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-benzoésav-oktadecil-észter, 3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-benzoésav-2-metil-4,6-di-terc-butyl-fenil-észter.

2.4 Akrilátok, mint például az α -cián- β , β -di-fenil-akrilsav-etil-észter, illetve izooktilészter, α -karbometoxi-fahéjsav-metil-észter, α -ciano- β -metil-p-metoxi-fahéjsav-metil-észter, illetve -butylészter, α -karbometoxi-p-metoxi-fahéjsav-metil-észter, N-(β -karbometoxi- β -cianovinil)-2-metil-indolin.

2.5 Nikkel vegyületek, mint például a 2,2'-tio-bisz[4-(1,1,3,3-tetrametil-butyl)-fenol] nikkelkomplexei, mint az 1:1 vagy 1:2

komplex, adott esetben további ligandumokkal, mint n-butil-aminnal, trietanol-aminnal vagy N-ciklohexil-dietanol-aminnal, nikkel-dibutil-ditiokarbamáttal, 4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-benzil-foszfonsav-monoalkilészterekkel, mint a metil- vagy etil-észter nikkelsóival, ketoximekkel, mint a 2-hidroxi-4-metil-fenil-undecil-ketoximmal képzett nikkelkomplexei, az 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazol nikkelkomplexei.

2.6 Sztérikusan gátolt aminok, mint például a bisz(2,2,6,6-tetrametil-piperidil)-szebakát, bisz(2,2,6,6-tetrametil-piperidil)-szukcinát, bisz(1,2,2,6,6-pentametil-piperidil)-szebakát, n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzil-malonsav-bisz(1,2,2,6,6-pentametil-piperidil)-észter, kondenzációtermék 1-hidroxi-etil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidinből és borostyánkősavból, N,N'-bisz(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilén-diamin és 4-terc-oktilamino-2,6-diklór-1,3,5-s-triazin, trisz(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-nitrilo-triacetát, tetrakis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butántetroát, 1,1'-(1,2-etándiil)-bisz(3,3,5,5-tetrametil-piperazinon, 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin, 4-szteariloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin, bisz(1,2,2,6,6-pentametil-etil-piperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butil-benzil)-malonát, 3-n-oktil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]dekán-2,4-dion, bisz(1-oktiloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidil)-szebakát, bisz(1-oktiloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidil)-szukcinát kondenzációtermékei, N,N'-bisz(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilén-diamin és 4-morfolino-2,6-diklór-1,3,5-triazin kondenzációterméke, 2-klór-

-4,6-di-(4-n-butyl-amino-2,2,6,6-tetrametil-piperidil)-1,3,5-triazin és 1,2-bisz(3-amino-propil-amino)-etán kondenzációterméke, 2-klór-4,6-di-(4-n-butyl-amino-1,2,2,6,6-pentametil-piperidil)-1,3,5-triazin és 1,2-bisz(3-amino-propil-amino)-etán kondenzációterméke, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]dekán-2,4-dion, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-pirrolidin-2,5-dion, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-pirrolidin-2,5-dion.

2.7 Oxálsav-diamidok, mint például 4,4'-di-oktiloxi-oxanilid, 2,2'-di-oktiloxi-5,5'-di-terc-butyl-oxanilid, 2,2'-di-dodeciloxi-5,5'-di-terc-butyl-oxanilid, 2-etoxi-2'-etil-oxanilid, N,N'-bisz(3-dimetil-amino-propil)-oxálamid, 2-etoxi-5-terc-butyl-2'-etil-oxanilid és ennek keveréke 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butyl-oxaniliddel, o- és p-metoxi-, valamint o- és p-etoxi-diszubsztituált oxanilidek keverékei.

2.8 2-(2-Hidroxi-fenil)-1,3,5-triazinok, mint például 2,4,6-trisz(2-hidroxi-4-oktiloxi-fenil)-1,3,5-triazin, 2-(2-hidroxi-4-oktiloxi-fenil)-4,6-bisz(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-dihidroxi-fenil)-4,6-bisz(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazin, 2,4-bisz(2-hidroxi-4-propil-oxi-fenil)-6-(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazin, 2-(2-hidroxi-4-oktiloxi-fenil)-4,6-bisz(4-metil-fenil)-1,3,5-triazin, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxi-fenil)-4,6-bisz(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazin, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butyl-oxi-propiloxi)-fenil]-4,6-bisz(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazin, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-oktiloxi-propiloxi)-fenil]-4,6-bisz(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazin.

3. Fém-dezaktivátorok, mint például az N,N'-difenil-oxálsav-diamid, N-szalicilal-N'-szaliciloil-hidrazin, N,N'-bisz(szaliciloil)-hidrazin, N,N'-bisz(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi-fenil-propionil)-hidrazin, 3-szaliciloil-amino-1,2,4-triazol, bisz(benzilidén)-oxálsav-dihidrazid, oxanilid, izoftálsav-dihidrazid, szebacinsav-bisz-fenil-hidrazid, N,N'-diacetyl-adipinsav-dihidrazid, N,N'-bisz-szaliciloil-oxálsav-dihidrazid, N,N'-bisz-szaliciloil-tiopropionsav-dihidrazid.

4. További foszfitok és foszfonitok, mint például a trifenil-foszfit, difenil-alkilfoszfitok, fenil-dialkil-foszfitok, trisz(nonil-fenil)-foszfit, trilauryl-foszfit, tri-oktadecyl-foszfit, disztearil-pentaeritrit-difoszfit, trisz(2,4-di-terc-butyl-fenil)-foszfit, di-izodecyl-pentaeritrit-difoszfit, bisz(2,4-di-terc-butyl-fenil)-pentaeritrit-difoszfit, bisz(2,6-i-terc-butyl-4-metil-fenil)-pentaeritrit-difoszfit, bisz-izodecyl-oxi-pentaeritrit-difoszfit, bisz(2,4-di-terc-butyl-6-metil-fenil)-pentaeritrit-difoszfit, bisz(2,4,6-tri-terc-butyl-fenil)-pentaeritrit-difoszfit, trisztearit-szorbit-trifoszfit, tetra-kisz-(2,4-di-terc-butyl-fenil)-4,4'-bifenilén-difoszforit, 6-izooktiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butyl-12H-dibenz[d,g]1,3,2-dioxafoszfozin, 6-fluor-2,4,8,10-tetra-terc-butyl-12-metil-dibenz[d,g]1,3,2-dioxafoszfozin, bisz(2,4-di-terc-butyl-6-metil-fenil)-metil-foszfit, bisz(2,4-di-terc-butyl-6-metil-fenil)-etil-foszfit.

5. Peroxidot szétbontó vegyületek, mint például a β -tio-di-propionsav észterei, például a lauryl-, sztearil-, mirisztil-



vagy tridecilésztere, a merkaptobenzimidazol, a 2-merkaptó-benzimidazol cinksója, a cink-dibutil-ditiokarbamát, di-oktadecil-diszulfid, pentaeritrit-tetrakis-(β -dodecil-merkaptó)-propionát.

6. Poliamid stabilizátorok, mint például jodidokkal kombinált rézsók és/vagy foszforvegyületek és a kétértékű mangán sói.

7. Bázikus kostabilizátorok, mint például melamin, polivinil-pirrolidon, diciándiamid, triallil-cianurát, karbamid származékok, hidrazinszármazékok, aminok, poliaminok, poliuretánok, nagyobb molekulatömegű zsírsavak alkálifém- és alkáliföldfém sói, például kalcium-sztearát, cink-sztearát, magnézium-behenát, magnézium-sztearát, nátrium-ricinoleát, kálium-palmitát, antiomon-pirokatekinát vagy ón-pirokatekinát.

8. Nukleálószerek, mint például a 4-terc-butil-benzoésav, adipinsav, difenil-ecetsav.

9. Töltőanyagok és erősítő anyagok, mint például a kalcium-karbonát, szilikátok, üvegszálak, azbeszt, talkum, kaolin, csillám, bárium-szulfát, fémoxidok és -hidroxidok, korom, grafit.

10. Egyéb adalékanyagok, mint például lágyítószer

ek, csúsztatószer

ek, emulgeátorok, pigmentek, optikai derítószer

ek, égésgátló anyagok, antisztatikumok, hajtóanyagok.

11. Benzofuranonok, illetve indolinonok, mint amelyeket a 4 325 863 és a 4 388 244 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások írnak le.

Különös fontosságúak az olyan stabilizált polimerek, amelyek még egy, a sztérikusan gátolt aminok vagy a 2-(2'-hidroxifenil)-benztriazolok osztályába tartozó fényvédőszert is tartal-

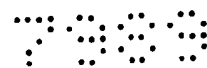
maznak. Sztérikusan gátolt aminok alatt különösen olyan vegyületek értendők, amelyek molekulájukban egy vagy több (XII) képletű csoportot tartalmaznak, aholis ezek a vegyületek monomerek, oligomerek vagy polimerek lehetnek. Ilyen vegyületek közé tartoznak a fenti 2.6 pontban felsorolt, lehetséges további stabilizátoranyagok.

Az (I) általános képletű vegyületek, valamint adott esetben további adalékanyagok polimerhez történő hozzáadása végezhető a polimer feldolgozása előtt vagy annak folyamán, például poralakban történő keveréssel vagy az olvadékhoz vagy a polimer oldathoz történő hozzáadással vagy egy alkalmas, valamely polimer kötőanyagot tartalmazó lakk-készítményhez történő hozzáadással.

A találmány tárgyát képezik ezért a legalább egy (I) általános képletű vegyület hozzáadásával stabilizált polimerek is, amelyek adott esetben még egyéb adalékanyagokat tartalmazhatnak. Az így stabilizált polimerek különböző alakban, mint például szálak, fóliák, szálkötegek, profilok, üreges testek, lemezek, hullámlamezek alakjában vagy lakkok, festékek, ragasztóanyagok és kiték kötőanyagaként használhatók. Különösen érdekes a lakkokban történő felhasználásuk.

Az UV-abszorberak alkalmasak továbbá kozmetikai készítmények fényvédőszereként.

A találmány további tárgyát képezik ezért az olyan kozmetikai készítmények, amelyek legalább egy (I) általános képletű vegyületet, valamint kozmetikailag elviselhető hordozó- és



segédanyagokat tartalmaznak.

A kozmetikai alkalmazás céljára a találmány szerinti fényvédőszerek általában $0,02-2\ \mu$, előnyösen $0,05-1,5\ \mu$, különösen előnyösen $0,1-1,0\ \mu$ átlagos szemcseméretűek. Az oldhatatlan, találmány szerinti UV-abszorberrek szokásos módszerekkel, például fúvókás, golyós, vibrációs vagy kalapácsmalomban őrlhetők meg a kívánt szemcseméretre. Az őrlést előnyös módon az UV-abszorberre számított $0,1-30$, előnyösen $0,5-15$ tömeg% őrlési segédanyag, mint például valamely alkilezett vinilpirrolidon-polimer, vinilpirrolidon-vinilacetát kopolimer, acilglutamát vagy különösen foszfolipid jelenlétében végezzük.

A kozmetikai készítmények a találmány szerinti UV-abszorbereken kívül egy vagy több további UV-abszorbert, mint például oxanilidet, triazolt, vinilcsoport tartalmú amidot vagy fahéjsavamidot tartalmazhatnak.

Oxanilidekként például a (VII) általános képletű vegyületek jönnek számításba, melyek képletében R_6 és R_7 jelentése egymástól függetlenül 1-18 szénatomos alkil- vagy 1-18 szénatomos alkoxicsoport.

Előnyösek a (VIII) általános képletű triazolvegyületek, mely képletben

T_1 jelentése 1-18 szénatomos alkilcsoport vagy előnyösen hidrogénatom; és

T_2 jelentése adott esetben fenilcsoporttal helyettesített 1-18 szénatomos alkilcsoport.

A triazolvegyületek egy további csoportja a (IX) általános

képletnek felel meg, ahol T_2 jelentése a (VIII) képlettel kapcsolatosan megadott.

Előnyös, vinilcsoport tartalmú amidok a (X) általános képletű vegyületek, ahol

R_9 jelentése 1-18 szénatomos alkil-, előnyösen 1-5 szénatomos alkil- vagy fenilcsoport, mimellett a fenilcsoport két vagy három szubsztituenssel, mint hidroxil-, 1-18 szénatomos alkilcsoporttal vagy 1-18 szénatomos alkoxilcsoporttal vagy egy $-C(=O)-OR_8$ csoporttal van helyettesítve;

R_8 jelentése 1-18 szénatomos alkilcsoport;

R_{10} , R_{11} , R_{12} és R_{13} jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-18 szénatomos alkilcsoport;

Y jelentése nitrogén- vagy oxigénatom; és

n jelentése 0 vagy 1.

Az előnyös fahéjsav-származékok általános képlete (XI), ahol

R_{14} jelentése hidroxil- vagy 1-4 szénatomos alkoxil-, előnyösen metoxil- vagy etoxilcsoport;

R_{15} jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkil-, előnyösen metil- vagy etilcsoport;

R_{16} jelentése $-(CONH)_n$ -fenilcsoport;

n jelentése 0 vagy 1 és

a fenilcsoport adott esetben egy, két vagy három szubsztituenssel, mint hidroxilcsoporttal, 1-18 szénatomos alkilcsoporttal vagy 1-18 szénatomos alkoxilcsoporttal vagy $-C(=O)-OR_8$ csoporttal lehet helyettesítve, ahol R_8

jelentése a fent megadott.

A találmány szerinti UV-abszorbensek mellett még felhasznált UV-abszorberek, például a Cosmetics & Toiletries c. folyóiratból 107. köt., 50. - stb. old. (1992) ismertek.

A találmány szerinti kozmetikai készítmény 0,1-15, előnyösen 0,5-10 tömeg% UV-abszorbert vagy abszorber keveréket és kozmetikailag elviselhető segédanyagokat tartalmaz a készítmény össztömegére számítva.

A kozmetikai készítmény az UV-abszorbernek vagy abszorbereknek a segédanyaggal, szokásos módszerrel történő fizikai összekeverésével készíthető el.

A találmány szerinti kozmetikai készítmény recepturálható víz az olajban vagy olaj a vízben emulzió, olaj az olaj-alkohol lotionban, ionos vagy nemionos amfifil lipid, mint gél, szilárd rúd vagy aeroszol készítmény alakjában.

Víz az olajban vagy olaj a vízben emulzióként a kozmetikailag elviselhető segédanyag előnyösen 5-50 % olajfázist, 5-20 % emulgeátort és 30-90 % vizet tartalmaz. Az olajos fázis tartalmazhat valamilyen, kozmetikai készítmény céljára alkalmas olajat, mint például egy vagy több szénhidrogén olajat, egy viaszt, természetes olajat, szilikonolajat, zsírsavésztert vagy zsíralkoholt. Előnyös mono- vagy poliolok az etanol, izopropanol, propilénlikol, hexilénlikol, glicerin és szorbitol.

A találmány szerinti kozmetikai készítmények céljára bármilyen szokásosan felhasználható emulgeátor alkalmazható, mint például természetes származékok egy vagy több etoxilezett

észtere, mint például hidrogénezett ricinusolaj polietoxilezett észtere; vagy valamely szilikonolaj-emulgeátor, mint például szilikonpoliol; egy, adott esetben etoxilezett zsírsav-szappan; etoxilezett zsíralkohol; egy adott esetben etoxilezett szorbitánészter; etoxilezett zsírsav; vagy etoxilezett glicerid.

A kozmetikai készítmény további komponenseket, mint például emulgeálószeret, emulzió-stabilizátorokat, bőrnedvesítő szereket, bőrbarnulást gyorsító anyagokat, sűrűsítőanyagokat, mint például aanthánt, nedvességvisszatartó anyagokat, mint például glicerint, tartósítószeret, illatosító anyagokat és színezékeket is tartalmazhat.

A találmány szerinti kozmetikai készítmények azzal tűnnek ki, hogy kitűnően védik az emberi bőrt a napsugárzás káros hatásától, ugyanakkor biztosítják a bőr lebarnulását. Ezenkívül a találmány szerinti kozmetikai készítmények bőrre felhordva víz-állóak.

A következő példákban a százalékadatok tömeg%-ot jelentenek. A színezőanyagok és a triazinvegyületek esetében a mennyiségek a tiszta anyagra vonatkoznak.

1. példa

2-(2-Hidroxi-fenil)-4,6-bisz(4-metoxi-fenil)-1,3,5-triazin

42 g 4-metoxi-benzamidin-hidrokloridot készítünk elő 100 ml dimetil-acetamidban. Keverés közben 41,2 ml 30 %-os nátrium-metilát oldatot adunk hozzá. Az elegyet további 33 g szalicil-

sav-metil-észter hozzáadása után 90-95°C-ra melegítjük és 20 órán át ezen a hőmérsékleten keverjük. Az első három órában körülbelül 62 ml metanolból, dimetil-acetamidből és vízből álló elegy desztillál le. 150 ml metanolt adunk hozzá, lehűtjük 5°C-ra és leszűrjük. 110°C-on végzett szárítás után 30,6 g világossárga színű, 205-206°C dermedéspontú (101) képletű anyagot kapunk.

2-5. példa

Az I. táblázatban szereplő (102)-(105) általános képletű vegyületeket analóg módon állítjuk elő.

I. T Á B L Á Z A T

példa száma	vegyület	R ₁	R ₂	R ₃	fp.: (°C)
2.	(102)	H	OH	H	251-252
3.	(103)	CH ₃	H	H	192-194
4.	(104)	H	CH ₃	H	211-212
5.	(105)	H	H	Cl	242-243

6a példa

37,2 g 4-metoxi-benzamidin-hidrokloridot készítünk elő 100 ml metanolban. Ezután hozzáadunk 36 g 30 %-os metanolos nátrium-metilát oldatot és 15,2 g o-vanilint. Az elegyet 20 órán át 50°C-on keverjük, azután lehűtjük és 100 ml vizet adunk hozzá. 1:1 arányú metanol-víz eleggyel történő mosás és 100°C-on végzett szárítás után 34 g halványsárga színű, (106a) képletű terméket kapunk.

6b példa

A (106a) képletű dihidro-termék 32 g-ját 600 ml acetonban 18,9 g klóranillal készítjük elő és az elegyet 20 órán át szobahőmérsékleten keverjük. A leszűrés és szárítás után 27,5 g halványsárga színű (106) képletű terméket kapunk. Kitermelés: az elméletinek 86,4 %-a; dermedéspont: 197-198°C.

7. példa

2-(2-Hidroxi-4-metoxi-fenil)-4,6-bisz(4-metoxi-fenil)-1,3,5-triazin

Ugyanúgy járunk el, mint ahogy a 6a példában leírtuk, azzal a különbséggel, hogy o-vanillin helyett 2-hidroxi-4-metoxi-benzaldehydet használunk. A megfelelő, (107a) képletű termék az elméletihez képest 41 %-os kitermeléssel képződik. A kloranillal végzett oxidáció a (107) képletű vegyületet eredményezi. Kitermelés: az elméletinek 77 %-a; dermedéspont: 213-214°C.

8a példa

2-Klór-4,6-bisz(4-metoxi-fenil)-1,3,5-triazin

12,2 g (0,05 mól) magnéziumból és 93,5 g (0,5 mól) p-brómanizolból 130 ml vízmentes tetrahidrofuránban előállított p-metoxi-fenil-magnézium-bromid oldatot 1,5 óra alatt 31,3 g (0,17 mól) cianurklorid 100 ml tetrahidrofuránnal készült oldatához adjuk, miközben a hőmérsékletet 0-20°C tartományban tartjuk. A beadagolás végén az elegyet 1,5 órán át szobahőmér-

sékleten keverjük, azután jégfürdőben 150 ml 12 %-os sósavoldatra öntjük. A vajszerű szuszpenziót leszűrjük, vízzel semlegesre mossuk, majd metanollal mossuk. A nyersterméket 350 ml toluolból kristályosítjuk át. (108a) képletű vegyület képződik. Kitermelés: 40 g (az elméletinek 72 %-a); dermedéspont: 193-195°C.

8b példa

2-(2,4-Dihidroxifenil-4,6-bisz(4-metoxifenil)-1,3,5-triazin

23,0 g (0,07 mól) (108a) képletű 2-klór-4,6-bisz(4-metoxifenil)-1,3,5-triazin és 8,5 g (0,077 mól) rezorcin elegyéhez 150 ml toluolban 10,3 g (0,077 mól) alumínium-kloridot adunk 5°C hőmérsékleten. A hőmérsékletet 20°C-ra engedjük emelkedni, majd az elegyet 6 órán át 50°C-on és 24 órán át visszafolyató hűtő alkalmazása mellett melegítjük. A lehűtött oldatot 150 ml 12 %-os sósavoldatba öntjük, a nyersterméket leszűrjük, vízzel semlegesre mossuk, azután metanollal mossuk és megszárítjuk. (108b) képletű, sötétbarna színű terméket kapunk. Kitermelés: 18,8 g (az elméletinek 67 %-a; dermedéspont: 195-198°C.

9. példa

2-(Hidroxifenil-4-hexiloxifenil)-4,6-bisz(4-metoxifenil)-1,3,5-triazin

15,2 g (0,038 mól) (108b) képletű 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bisz(4-metoxifenil)-1,3,5-triazint, 5,2 g kálium-karbonáttal és 50 mg kálium-jodidot 45 percig 100 ml 2-etoxi-etanolban 110°C-ra melegítünk, majd 15 percen belül 6,9 g (0,042 mól) 1-

-bróm-hexánt csepegtetünk hozzá. Az elegyet 12 órán át 110°C hőmérsékleten keverjük, 0°C-on hűtjük és szűrjük. A szilárd anyagot vízzel semlegesre mossuk, azután metanollal mossuk és szárítjuk. 2-etoxi-etanolból végzett átkristályosítás után a tiszta, halványsárga színű (109) képletű vegyületet kapjuk meg. Kitermelés: 4,8 g (az elméletinek 26 %-a); dermedéspont: 123-125°C.

10. példa

2-(2-Hidroxi-4-hexiloxi-fenil)-4,6-bisz(3-metoxi-fenil)-1,3,5-triazin

10 g (0,025 mól (a 8. példa szerint, 3-bróm-anizolból kiindulva előállított) 2-(2,4-dihidroxi-fenil)-4,6-bisz(3-metoxi-fenil)-1,3,5-triazint, 3,8 g kálium-karbonátot és 30 mg kálium-jodidot egy órán át 25 ml 2-etoxi-etanolban 110°C-ra melegítünk, ezután 6,7 g (0,041 mól) 1-bróm-hexánt csepegtetünk hozzá és még további 32 órán át 110°C-on keverjük. Lehűlés után az elegyet leszűrjük, a szilárd anyagot vízzel semlegesre mossuk, metanollal mossuk és megszáritjuk. A nyersterméket oszlopkromatográfiával (250 g 35-70 μ m szemcseméretű SiO_2 ; futtatószer 1:1 arányú toluol/petroléter) tisztítjuk. A (110) képletű vegyületet kapjuk meg. Kitermelés: 3,4 g (az elméletinek 28 %-a); dermedéspont: 127-128°C.

11. példa

2,83 g (10 mmól) 7-metoxi-2-(4-metoxi-fenil)-4H-1,3-benzoxazin-4-on 48 ml metanollal készült szuszpenziójához 4,9 g

(10,86 mmól) benzamidin-hidrokloridot (38 %-os metanolos oldatban), majd ezután 1,95 g (10,86 mmól) nátrium-metilátot (30 %-os metanolos oldatban) adunk. Az elegyet forrásig melegítjük és 38 ml metanollal hígítunk. Visszafolyató hűtő alkalmazása melletti 30 perces forralás után a csapadékot forrón szűrjük leszívatóval és kétszer, egyenként 10 ml metanollal mossuk. Kloroform/petroléter elegyből végzett átkristályosítás után a (111) képletű termék 3,74 g-ját (az elméleti kitermelés 97 %-a) kapjuk meg. Dermedéspont: 171-172°C; UV-spektrum ($2,25 \cdot 10^5$ mól kloroformban), $\lambda_{\max}/\epsilon_{\max} = 297/34920$; 325/váll.

12. példa

2-{4,6-bisz-[4-(2-etil-hexiloxi)-fenil]-s-triazin-2-il}-5-(2-etil-hexiloxi)-fenol

a) 1 literes, keverővel, hűtővel, csepegtető tölcserrel és belső hőmérővel ellátott szulfuráló lombikba 61,4 g (0,5 mól) 4-hidroxibenzonitrilt és 500 ml metilcelloszolvt töltünk. Az elegy 80°C-ra történő melegítése után erőteljes keverés közben lassan 73,3 g 30 %-os nátrium-hidroxidot (0,55 mól) folytatunk hozzá. 15 percig tovább keverjük, mielőtt 30 perc alatt 116,8 g (0,575 mól) 3-bróm-metil-heptánt csepegtetünk hozzá. A reakciót kb. 12 órán át 100°C-on folytatjuk. A vékonyréteg-kromatogramon csaknem kvantitatív átalakulás figyelhető meg. Az oldószert és fölös mennyiségű bromidot vákuumban eltávolítjuk és a maradékot (olaj) 500 ml toluolban oldjuk. Háromszor kirázzuk vízzel, nátrium-szulfáton szárítjuk és szárazra pároljuk. 10 cm-es

Vigreux-kolonnával végzett nagyvákuum-desztilláció (127-132°C; 0,15 mm) után 97,5 g (az elméleti kitermelés 84 %-a) 4-(2-etil-hexiloxi)-benzonitrilt kapunk színtelen olaj alakjában.

b) 1,5 literes, keverővel, hűtővel, belső hőmérővel és gáz-bevezető csővel ellátott, síkcsiszolatos reaktorba 208,7 g (0,9 mól) 4-(2-etil-hexiloxi-benzonitrilt), valamint 39,8 g (1,22 mól) metanolt és 400 ml diklór-etánt töltünk. 5 órán belül erőteljes keverés és jég-hűtés (0-1°C) közben 85,4 g (2,37 mól) sósavgázt vezetünk bele. 24 órás, szobahőmérsékleten végzett keverés után a vékonyréteg-kromatogram kvantitatív imidoészterreé történő átalakulást mutat. Az oldószert vákuumban leszivatjuk, és a sárga színű, viszkózus maradékot jég-hűtés (0-10°C) közben 30 perc alatt 34 g (2,0 mól) 800 ml metanolos ammónia oldatba folytatjuk. 1 órán át szobahőmérsékleten, további 90 percen át 50-60°C-on keverjük. A reakcióelegyet vákuumban szárazra pároljuk, a kenőcsszerű maradékot azután 800 ml meleg (8/2 arányú) toluol/etanol elegybe keverjük és kovasavgélen szűrjük. Így a képződő ammónium-klorid nagyrészt elválasztjuk. A szűrlet bepárlása után ezt a tisztítást még kétszer megismételjük. 205 g (az elméleti kitermelés 80 %-a) amidinsót kapunk (dermedéspont: 172-173°C), amely még kismennyiségű ammónium-kloridot tartalmaz.

c) Egy 2,5 literes, keverővel, hűtővel, belső hőmérővel és csepegtető tölcserrel és pH-elektrodával ellátott szulfuráló lombikba 113,9 g (0,4 mól) b) alattiak szerint nyert amidinsót 1000 ml desztillált víz és 100 ml aceton elegyében szuszpendálunk. 15-20°C-on 106,7 g (0,8 mól) 30 %-os nátronlugot

adunk hozzá 30 perc alatt. Ezután egy óra alatt 45,6 g (0,42 mól) klórhangyasav-etil-észtert csepegtetünk hozzá (belső hőmérséklet: 15-20°C). A reakció folyamán a pH-érték a kezdeti 13-ról 7,0-7,5-re csökken és egy szemcsés szuszpenziót kapunk. 500 ml 1,2-diklór-benzol hozzáadása után az elegyet 80°C-ra melegítjük. A szerves fázist választótölcsérben elválasztjuk, 1,5 literes szulfuráló lombikba töltjük át (amely Liebig hűtővel van felszerelve) és enyhe vákuumban (kb. 800 mbar nyomáson) 145-175°C-ra (belső hőmérséklet) melegítjük. A gyűrűzárási kondenzációnál képződő uretánt ledesztilláljuk (időtartam kb. 90 perc.) A barnaszínű reakcióelegyet 60°C-on 600 ml izopropanolba folytatjuk, a csapadékot hidegben (5°C) leszívátjuk és izopropánollal, vízzel, valamint metanollal mossuk. Ezután vákuumban (100°C-on) szárítjuk. A 4,6-bisz[-(2-etil-hexiloxi)-fenil]-s-s-triazin-2-ol termék kék színű fluoreszcenciát mutat és vékonyréteg-kromatográfiásan egységes anyag. A kitermelés 57 g (az elméletinek 56 %-a; dermedéspont: 168-170°C).

d) 1,5 literes, keverővel, hűtővel, belső hőmérővel, csepegtető tölcsérrel és gázelvezető csővel ellátott szulfuráló lombikba 55,6 g (0,11 mól) 4,6-bisz[4-(2-etil-hexiloxi)-fenil]-s-s-triazin-2-olt 300 ml xilolba töltünk be, 1 ml dimetil-formamidot adunk hozzá. 75-80°C belső hőmérsékleten erőteljes keverés közben 15 perc alatt 17,0 g (0,14 mól) tionilkloridot csepegtetünk hozzá. A gázfejlődés befejeződése után a hőmérsékletet 100°C-ra emeljük. 2 óra múlva a reakció befejeződik (vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálat). A fölös tionil-kloridot a

reakcióedényből enyhe vákuum alatt ledesztilláljuk, a 2-klór-4,6-bisz[4-(2-etil-hexiloxi)-fenil]-s-triazint közvetlenül tovább reagáltatjuk. 50°C-on 16,2 g (0,12 mól) száraz, szublimált alumínium-kloridot adunk hozzá (kb. 1 perc alatt), mire a hőmérséklet 65°C-ra emelkedik. Az eleinte átlátszó sárga színű oldat piros, majd olívaszínű szuszpenzióvá válik. 50-55°C-on részletekben 13,3 g (0,12 mól) rezorcint adunk hozzá (kb. 10 perc alatt), majd ezután 85°C-ra melegítjük. 3 óra múlva a vékonyréteg-kromatogram nem mutat ki edduktumot. 70°C-ra hűtjük és az alumínium komplexet 300 ml 5 %-os sósav lassú hozzácsepegtetésével - amikor is a hőmérséklet a 80°C-t nem haladhatja meg - hidrolizáljuk. Az oldószert (xilol) vízgőzdesztillációval eltávolítjuk, a kenőcsszerű maradékot 500 ml forró toluollal keverjük össze és kovasavgélen szűrjük. A szűrletet aktívszénen digeráljuk és még egyszer szűrjük. Nátrium-szulfáton szárítjuk és az oldószert ledesztilláljuk. A barna színű, viszkózus maradékot (69 g) további tisztítás céljából 150 ml 95/5 arányú toluol/etil-acetát elegyben oldjuk és oszlopkromatográfiának vetjük alá (6x60 cm-es kovasavgél 60-as oszlop). 33,6 g (az elméleti kitermelés 50 %-a) 4-{4,6-bisz-[4-(2-etil-hexiloxi)-fenil]-s-triazin-2-il}-1,3-dihidroxibenzolt kapunk sárga színű, viszkózus olaj alakjában.

e) 83,7 g 0,14 mól) 4-{4,6-bisz-[4-(2-etil-hexiloxi)-fenil]-s-triazin-1-il}-1,3-dihidroxibenzolt 500 ml metil-celloszolvval együtt 1 literes, keverővel, hűtővel, belső hőmérővel és csepegtető tölcsérrel ellátott szulfuráló lombikba készítünk

80°C-on. 18,1 g (0,16 mól) 30 %-os nátrium-hidroxidot adunk hozzá, 15 percig még utókeverjük és azután 30 perc alatt hozzá csepegtetjük 31,4 g (0,16 mól) 3-bróm-metil-heptán és 30 ml metil-celloszolv oldatát. 24 órás 110°C-on végzett keverés után az alkilezés befejeződik (vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálat). Vákuumban szárazra bepároljuk, a maradékot 500 ml toluolban oldjuk, szűrjük és vízzel kirázzuk. Nátrium-szulfáttal végzett szárítás és az oldószer ledesztillálása után 100,9 g vörösbarna színű olajat kapunk. A nyersterméket 200 ml 97,5/2,5 arányú toluol/etil-acetát elegyben oldjuk és tisztítás céljából (10x40 cm méretű) kovasavgél oszlopon kromatografáljuk. 79,4 g (az elméleti kitermelés 80 %-a) (112) képletű vegyületet kapunk méz-szerű, vörösbarna gyanta alakjában.

13. példa

4-{4,6-bisz-[4-(2-etil-hexiloxi)-fenil]-s-triazin-2-il}-3-hidroxi-fenoxi)-ecetsav-etil-észter

a) 1,5 literes, keverővel, hűtővel, csepegtető tölcserrel és gázelevezető csővel ellátott szulfuráló lombikba 154,1 g (1,0 mól) 2,4-dihidroxi-benzoésavat, 141,2 g (1,5 mól) fenolt, 500 ml toluolt, valamint 1 ml dimetil-formamidot töltünk. 100-105°C belső hőmérsékleten 2,5 óra alatt 178,5 g (1,5 mól) tionil-kloridot csepegtetünk hozzá. Ezután a vöröses, átlátszó oldatot éjszakán át visszafolyatós hűtő alkalmazása mellett 110-115°C-on tartjuk. A toluolt és fenolt vákuumban ledesztilláljuk, a viszkozus 271,5 g maradékot 300 ml 7/3 arányú toluol/ciklohexán

eleggyel keverjük el és éjszakán át kikirstályosítjuk. A csapadékot hidegen (10°C-on) leszivatjuk és 3x5 ml 7/3 arányú toluol/ciklohexán eleggyel mossuk. 80°C-on vákuumban szárítjuk meg. 125,5 g (az elméleti kitermelés 54,4 %-a) 135-137°C dermedéspontú 2,4-dihidroxibenzoesav-fenil-észtert kapunk.

b) 750 ml-es, keverővel, hűtővel, belső hőmérővel és csepegtető tölcsérrel ellátott szulfuráló lombikba 200 ml abszolút etanolt és 12,1 g (0,22 mól) nátrium-etanolátot készítünk be szobahőmérsékleten. 59,9 g (0,21 mól) amidinium-hidrokloridot (előállítás a 12b példa szerint) adunk hozzá és az elegyet 30 percig keverjük. Ezután a kicsapódott nátrium-kloridot (kovasavgélen) leszűrjük. 23,0 g (0,1 mól) 100 ml abszolút etanolban oldott (a 13a példa szerint előállított) 2,4-dihidroxibenzoesavat adunk hozzá szobahőmérsékleten, az átlátszó vörössárga színű oldatot 3 órán át visszafolyatós hűtő használata mellett (78°C-on) keverjük. kb. 150 ml etanolt ledesztillálunk és ugyanilyen térfogatú etil-celloszolvt adunk hozzá. Az elegyet éjszakán át visszafolyatós hűtő használata mellett 90°C-on tartjuk. Vákuumban szárazra pároljuk, kétszer elkeverjük forró vízzel és 500 ml toluolban oldjuk. A zavaros oldat kovasavgélen végzett szűrése után azt nátrium-szulfáton szárítjuk és az oldószert vákuumban leszivatjuk. A nyersterméket (68,2 g) 120 ml toluolban oldjuk és (6x60 cm-es oszlopon) kovasavgél 60-on (Kieselgel 60) 95/5 arányú toluol/etil-acetát futtatószerrel kromatografáljuk. 28,5 g (az elméleti kitermelés 48 %-a) 4-{4,6-bisz[4-(2-etil-hexiloxi)-fenil]-s-triazin-2-il}-

-1,3-dihidroxibenzolt izolálunk sárga színű, viszkózus olaj alakjában.

c) A b) pont alattiak szerint előállított vegyület 14,4 g-ját (0,024 mól) 150 ml abszolút etanollal 250 ml-es, hűtővel, keverővel, belső hőmérővel és csepegtető tölcsérrel ellátott szulfuráló lombikba töltjük 60°C-on. 3,4 g 30 %-os nátrium-hidroxid oldatot (0,025 mól) adunk hozzá, 15 percig utókeverjük és azután 10 perc alatt 4,8 g (0,028 mól) bróm-ecetsav-etil-észtert adunk hozzá. 24 órás, visszafolyatós hűtő felhasználása melletti keverés után az alkilezés befejeződik (vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálat). Vákuumban szárazra pároljuk, a maradékot 250 ml toluolban vesszük fel és vízzel kétszer kirázzuk. Nátrium-szulfáton végzett szárítás és az oldószer ledesztillálása után 17,1 g vörösbarna színű olajat kapunk. A nyersterméket 50 ml toluolban oldjuk és tisztítás céljából kovasavgélen kromatografáljuk. 9,0 g (az elméleti kitermelés 55 %-a) (113) képletű vegyületet kapunk narancsszínű gyanta alakjában, amely néhány nap múlva kikristályosodik (dermedéspont: 93-95°C).

14. péld

{4,6-bisz[4-(2-etil-hexiloxi)-fenil]-s-triazin-2-il}-5-(2-
-etil-hexiloxi)-fenol

a) 1 literes, keverővel, hűtővel, csepegtető tölcsérrel és belső hőmérővel felszerelt szulfuráló lombikba 500 ml metil-celloszolvátban 86,5 g (0,5 mól) 4-bróm-fenolt töltünk. 60°C-ra

történt melegítés után lassan 70,0 g 30 %-os nátrium-hidroxidot (0,53 mól) adunk hozzá. 15 percig utókeverjük mielőtt 45 perc alatt 116,8 g (0,575 mól) 3-bróm-metil-heptánt csepegtetünk hozzá. A reakciót éjszakán át 100°C-on folytatjuk. A vékonyréteg-kromatogram csaknem kvantitatív átalakulást mutat. Az oldószert és a brómfölösleget vákuumban eltávolítjuk, és a maradékot (olaj) 600 ml toluolban oldjuk. Háromszor vízzel kirázzuk, nátrium-szulfáton szárítjuk és szárazra bepároljuk. 119,3 g (az elméleti kitermelés 84 %-a) 4-(2-etil-hexiloxi)-brómbenzolt kapunk könnyű, sárga színű olaj alakjában.

b) 100 ml-es, keverővel, hűtővel, szárítócsővel, csepegtető tölcserrel és belső hőmérővel ellátott szulfuráló lombikba védőgáz (száraz nitrogén) alatt 3,65 g (0,15 mól) magnéziumforgácsot töltünk néhány jódkristállyal. 150 ml vízmentes tetrahidrofuránt adunk hozzá és 45 perc alatt 42,8 g (0,15 mól) 30 ml tetrahidrofuránban oldott 4-(2-etil-hexiloxi)-brómbenzolt adunk hozzá szobahőmérsékleten. Vízfürdőn végzett enyhe melegítés (40°C) után a Grignard-reakció zavarosodással, hófejlődéssel beindul. Az elegyet 40°C-on egy órán át, azután visszafolyatós hűtő alkalmazása mellett 66°C-on addig keverjük, míg a magnézium csaknem teljesen fel nem oldódik (kb. 30 perc.). Szobahőmérsékletre végzett hűtés után a Grignard oldatot 0-20°C-on 60 perc alatt 9,2 g (0,05 mól) cianurklorid 40 ml tetrahidrofuránal készült oldatához csepegtetjük keverővel, hűtővel, szárítócsővel, csepegtető tölcserrel, belső hőmérővel ellátott 350 ml-es szulfuráló lombikban védőgáz alatt. A reakcióelegyet

éjszakán át visszafolyató hűtő alkalmazása mellett (66°C-on) keverjük, majd ezután szárazra pároljuk. A maradékot 100 ml jéghideg 2 n sósavval keverjük, majd 200 ml toluollal extraháljuk. A szerves fázist kétszer 10 %-os nátrium-klorid-oldattal kिरázzuk, nátrium-szulfáton szárítjuk és bepároljuk. A nyers termék (40,3 g, piros színű olaj) még erősen szennyezett (vékonyréteg-kromatogram). Tisztítás céljából 80 ml 1/1 arányú toluol/hexán elegyben oldjuk és 5x45 cm méretű) kovasavgél oszlopon kromatografáljuk. 18,2 g (az elméleti kitermelés 69,5 %-a) 2-klór-4,6-bisz[4-(2-etil-hexiloxi)-fenil]-s-triazint izolálunk sárga színű gyanta alakjában.

c) A 12d példában leírtak szerinti Friedel-Crafts acilezés következik. Termékként 4-{4,6-bisz[2-etil-hexiloxi)-fenil]-s-triazin-2-il}-1,3-dihidroxibenzolt kapunk.

d) A 12e példa szerinti alkilezés következik. A végtermék (112) képletű vegyület.

15-17. péld

A 12-14. példában leírt eljárások szerint nyerhetők a II. táblázatban felsorolt vegyületek is.

II. T Á B L Á Z A T

példa száma	a vegyület képlete	R	R'	fp.: (°C)
-------------	--------------------	---	----	-----------

15.	(115)	n-dodecil	$\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	sárga olaj
-----	-------	-----------	---	------------

16.	(116)	n-dodecil	n-dodecil	sárga olaj
-----	-------	-----------	-----------	------------

17.	(117)	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{-CH}_2\text{-HC} \\ \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} $	H	94-95
-----	-------	---	---	-------

Alkalmazási példák18. példa

Egy PES-trikó 8 darab, egyenként 10 g-os mintáját egy HT festőberendezésben, például a Mathis, Niederhasli-i cég egy LABOMAT[®] berendezésében 1:10 flotáló arány mellett színezzük. A flotáló folyadékok mindig 2 g/l ammónium-szulfátot, 2 g/l valamilyen színezék segédanyagot, mint például UNIVADIN[®] 3-flex-et és az alábbi mennyiségű színezékeket tartalmazzák:

0,10 % (1) színezőanyag: C.I. DISPERSE YELLOW 42

0,087 % (2) színezőanyag: C.I. DISPERSE RED 302

0,080 % (3) színezőanyag: C. I. DISPERSE VIOLET 57

0,087 % (4) színezőanyag: C. I. DISPERSE BLUE 60.

Míg az (I) flotáló folyadék nem tartalmaz további adalékanyagokat, a (II) - (VIII) flotáló folyadékokhoz még 0,6 %, a III. táblázatban a képlet-számukkal megadott vegyületet adunk hozzá.

A vegyületeket előzőleg egy nemionos diszpergálószer 2 részével golyósmalomban vagy gyorskeverőben 1-2 μ finomságúra őröltük.

A trikódarabokat a diszpergált flotáló folyadékban nyomás alatti bombákban színeztük. Eközben 50°C-on indultunk ki és a hőfokot 3°/perc emeléssel 130°C-ra növeltük. Ezen a hőfokon tartottuk 45 percig. Ezután lehűtöttük 50°C-ra, ionmentes vízzel alaposan leöblítettük és megszárítottuk a darabokat.

A fényállóság meghatározása céljából a mintadarabokat a SAEJ 1885 szerint világítottuk meg. Az eredményeket a III. táblázatban foglaltuk össze.

III. T Á B L Á Z A T

flotáló folyadék E színkülönbség-érték CieLab

D 65/10 SAEJ 1885 488 kJ

(I)	nélkül*	6,3
(II)	0,6 % (103)	2,8
(III)	0,6 % (106)	2,4
(IV)	0,6 % (107)	2,9
(V)	0,6 % (102)	2,5
(VI)	0,6 % (104)	2,4
(VII)	0,6 % (101)	2,0
(VIII)	0,6 % (111)	2,1

* 10 meghatározás középértéke

A III. táblázat szerinti eredmények azt mutatják, hogy a találmány szerint kezelt szálanyagoknak a nem kezelt anyagokhoz képest egyértelműen jobb a színállósága.

19. példa

Alkalmazás PES-nyomásnál

A PES trikóanyagok nyomásához az alábbi nyomópasztákat állítottuk elő. Az ezeket a pasztákat képező egyes komponenseket, a sűrűsítő anyagot, színezéket, vizet és (101) képletű (= 2 sz. paszta) (UV-abszorbert illetve (107) képletű (3. sz. paszta) UV-abszorbert egymással összekeverjük. A (101) és (107) képletű vegyületek e célra 30 %-os homokörlemények alakjában vannak jelen. Az 1. nyomópaszta nem tartalmaz hatóanyagot.

Az 1., 2. és 3. nyomópaszták minden esetben a következő komponenseket tartalmazzák:

(a) 750 rész sűrűsítőanyag, amely áll:

9 rész keményítő-éterből

18 rész nátrium-alginátból

3,75 rész nátrium-dihidrogén-foszfátból

2,48 rész nátrium-klorátból.

A sűrűsítőanyagot vízzel összesen 750 részre állítjuk be.

(b) 7,4 rész színezőanyag-keverék, amely áll:

2,4 rész C. I. Disperse Yellow 42 színezőanyagból

2,0 rész C. I. Disperse Red 302 színezőanyagból

2,4 rész C. I. Disperse Violet 57-ből

2,4 rész C. I. Disperse Blue 60-ból.

(c) UV-Abszorber

1 paszta: nincs

2 paszta: 30 rész (101) képletű vegyület-őrlemény

3 paszta: 30 rész (107) képletű vegyület-őrlemény.

A három pasztát vízzel minden esetben 1000 részre állítjuk be.

Ezekkel a nyomópasztákkal az előre megtisztított trikódarabokat az iparban szokásos nyomóasztalokon megnyomjuk. A kapott mintákat 120°C-on megszáritjuk és 178°C-on 8 percen át gőzöljük és 70°C-on 30 percig 2 ml/l sűrűségű (36 B) nátrium-hidroxiddal és 3 g/l koncentrációjú nátrium-ditionittal reduktívan tisztítjuk. Ezután melegen és hidegen öblítjük, centrifugáljuk és 120°C-on szárítjuk.

A nyomatokat DIN 75.202 és SAE J 1885 szerint vizsgáltuk meg fényállóságra. A következő eredményeket kaptuk (IV. táblázat).

IV. T Á B L Á Z A T

fényállóság

4. periódus DIN 75.202	600 KJ SAE 71885
szerint	szerint

1 paszta	1-2	1
2 paszta	4	3-4
3 paszta	3-4	4

(számozás az 1-5 szürkességi skála szerint).

A IV. táblázat eredményei azt mutatják, hogy a találmány

szerint kezelt rostanyagok (2 és 3 paszta, szemben a megfelelő kezeletlen anyaggal (1 paszta) egyértelműen jobb fényállóságot mutatnak.

20. példa

Alkalmazás kozmetikai fényvédelemre

olaj/víz emulziót állítunk elő:

(A) fázis:

3 g (112) képletű vegyületet
10 g szezámolajban oldunk, ezután
4 g gliceril-sztearátot,
1 g sztearinsavat,
0,5 g cetilakoholt és
0,2 g poliszorbát 20-at
adunk hozzá és a keveréket összeolvasztjuk.

(B) fázis:

0,05 g propilparabént és
0,15 g metilparabént
4 g propilénglikolban oldunk, ezután
60 ml vizet adunk hozzá és az elegyet 70°C-ra melegítjük;
ebben
0,1 g Carbomer 934-et emulgeálunk.

Erőteljes mechanikai energia felhasználásával az (A) fázist lassan a (B) fázishoz adjuk. A térfogatot víz hozzáadásával 100 ml-re állítjuk be.

A kapott emulziónak a (B. L. Diffey és J. Robson, J. Cosmet. Chem. 40. köt., 127-133. old. (1989)) szerinti napfényvédő

faktora 3 % (112) képletű UV-abszorber hozzáadása után: SPF =17.

A napfényvédő faktor változtatott UV-abszorber koncentrációval változtatható. A következő V. táblázatban a napfényvédő faktorokat tüntetjük fel különböző (112) képletű UV-abszorber koncentrációnál.

V. T Á B L Á Z A T

(112) képletű UV abszorber napfényvédő faktor Diffey
vegyület (%) és Robson szerint

0,5	2
1	5
1,5	10
2	13
3	17

21. példa

Alkalmazás kozmetikai napfényvédelemre

0,5 g (113) képletű UV-abszorbert és
5,5 g Phospholipon 90 vagy Phospholipon 90H foszfolipidet
együtt
109 ml N-metil-pirrolidonban oldunk,
0,2 g hexadecil-trimetil-ammónium-kloridot előbb
190 ml 1/10 arányú víz/etanol elegyben oldunk, és ezt az oldatot hozzáadjuk az UV-abszorber és foszfolipid oldatához. A kapott keveréket



2 liter 0,03 %-os nátrium-klorid oldathoz csepegtetjük, amikor egylamellás vesikulumok ("Vesikel") képződnek. A vesikulum szuszpenziót diaszúréssel 100 ml-re sűrítjük be és az oldószert 0,03 %-os vizes nátrium-klorid oldatra cseréljük ki. Ezután

0,6 g hidroxí-cellulózt és

0,1 g 2-bróm-2-nitropropán-1,3-tiólt adunk hozzá. A vesikulum átmérőjét fotonkorrelációs spektroszkópiával 150 ± 50 nm-en határozzuk meg. A készítmény Diffey-Robson féle napfényvédő faktora: SPF = 3.

22. példa

Alkalmazás kozmetikai napfényvédelemre

1,2 g (117) képletű UV-abszorbert és

6,1 g Phospholipon 90 vagy Phospholipon 90H foszfolipidet együtt

70 ml N-metil-pirrolidonban oldunk,

0,33 g hexadecil-trimetil-ammónium-kloridot előbb

190 ml 1/10 arányú víz/etanol elegyben oldunk és az oldatot ezután az UV-abszorber és foszfolipid oldatához adjuk. A kapott elegyet

2 liter 0,03 %-os nátrium-klorid oldathoz csepegtetjük, amikor egylamellás vesikulumok ("Vesikel") képződnek. A vesikulum szuszpenziót diaszúréssel 100 ml-re sűrítjük be és az oldószert 0,03 %-os nátrium-klorid oldatra cseréljük ki. Ezután

0,6 g hidroxí-cellulózt és

0,1 g 2-bróm-2-nitropropán-1,3-tiolt adunk hozzá.

A vesikulum átmérőt fotonkorrelációs spektroszkópiával 150±50 nm-ben határozzuk meg.

A készítmény Diffey-Robson féle napfényvédő faktora:

SPF = 6.

23. példa

Alkalmazás szerves polimerekben

50 g diklór-metánban 10 g polikarbonát-port (LEXAN^R 115) oldunk szobahőmérsékleten, keverés közben, ami több órát vesz igénybe. Ehhez az oldathoz 0,2 g UV-abszorbert adunk, ami 2 %-os adalék-koncentrációnak felel meg. Ebből az oldatból 20 µm vastag fóliákat öntünk.

A fóliákat CI 65 típusú Atlas Weatherometerben, 63°C fekete-tábla-hőmérsékleten, 0,35 W/m² sugárzási energiával 340 nm-en és 60 %-os relatív nedvességtartalom mellett sugároztuk be. A minták elszíneződését szabályos időközökben a sárgulási index (XI, ASTM D 1925 szerinti módszer) mérésével vizsgáltuk. A VII. táblázatban a 7-es sárgulási index eléréséig eltelt megvilágítási időket adjuk meg.

Ezután a fóliákat tovább sugároztuk elridegedésig, ami a filmekben képződött reepedésekben mutatkozott. Az elridegedésig eltelt megvilágítási időtartamokat ugyancsak a VI. táblázat tünteti fel.

VI. T Á B L Á Z A T

Az YI = 7 sárgulási index, valamint elridegedés
eléréséhez szükséges megvilágítási idő órákban
UV-abszorber megvilágítási elridegedés
képlete idő (óra) Y=7

nincs	590	1375
(111)	2100	5000
(101)	1480	4980
(110)	1850	4020

24. példa

Alkalmazás szerves polimerekben

Polikarbonát port és 0,3 % UV-abszorbert kétcsigás extrúderben (25 fordulat/perc) 275°C anyaghőmérsékleten összekeverünk és granulálunk.

A granulátumot fröccsöntőgépen (240/300°C/75 bar) 67x43x2 mm méretű lapokká dolgozzuk fel. A lapokat CI 65 típusú Atlas Weatherometerben sugározzuk be a 23. példában leírtak szerint. A VII. táblázat az ASTM D 1925 szerinti YI = 10 és 20 sárgulási index eléréséig eltelt megvilágítási időket tünteti fel.

VII. T Á L Á Z A T

YI = 10 és 20 sárgulási index eléréséig eltelt
megvilágítási idő (órában)

UV képletű megvilágítási YI = 10-ig YI = 20-ig
idő (óra)

YI indulásnál

nincs	3,2	250	780
0,3 % (101)	4,4	950	2700

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Az (I) általános képletű hidroxifenil-s-triazin, azzal jellemezve, hogy a képletben

R_1 jelentése hidrogénatom, halogénatom, hidroxifenil-, 1-15 szénatomos alkil-, 1-15 szénatomos alkoxifenil- vagy (Ia) általános képletű csoport,

R_2 és R_3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-15 szénatomos alkoxycsoport,

R_4 jelentése 1-5 szénatomos alkilcsoport vagy (1-5 szénatomos)-alkoxifenil-(1-5 szénatomos)-alkilcsoport és

Q jelentése 1-4 szénatomos alkilénecsoporthoz, az A, B és C gyűrűknek további szubsztituensei lehetnek és a vegyületnek legalább két 1-5 szénatomos alkoxycsoportja kell legyen.

2. Az 1. igénypont szerinti hidroxifenil-s-triazin, azzal jellemezve, hogy az (I) általános képletben

R_1 jelentése hidrogénatom, halogénatom, hidroxifenil-, 1-15 szénatomos alkil-, 1-15 szénatomos alkoxycsoport vagy

R_2 és R_3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-15 szénatomos alkoxycsoport,

az A, B és C gyűrűknek további szubsztituensei lehetnek és a vegyületnek legalább két 1-5 szénatomos alkoxycsoportja kell legyen.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti hidroxifenil-s-triazin, azzal jellemezve, hogy az A, B és C gyűrűknek nincsenek további

szubsztituensei vagy azok egymástól függetlenül halogénatommal, hidroxil-, 1-15 szénatomos alkil- vagy 1-15 szénatomos alkoxicsoporthal vannak szubsztituálva.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti hidroxifenil-s-triazin, azzal jellemezve, hogy képletében az R_2 és R_3 szubsztituensek jelentése egymástól függetlenül 1-5 szénatomos alkoxicsoporthal.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti hidroxifenil-s-triazin, azzal jellemezve, hogy képletében az R_2 és R_3 szubsztituensek a 3'- vagy 4'-helyzetben vannak.

6. Az 5. igénypont szerinti hidroxifenil-s-triazin, azzal jellemezve, hogy az R_2 és R_3 szubsztituensek a 4'-helyzetben vannak.

7. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti hidroxifenil-s-triazin, azzal jellemezve, hogy képletében az R_2 szubsztituens jelentése hidrogénatom.

8. Az 1. igénypont szerinti (II) általános képletű hidroxifenil-s-triazin, azzal jellemezve, hogy képletében R_1 jelentése hidrogénatom, hidroxil-, 1-15 szénatomos alkil-, 1-15 szénatomos alkoxil- vagy (Ib) általános képletű csoport, és R_2 , valamint R_3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-15 szénatomos alkoxicsoporthal.

9. A 8. igénypont szerinti hidroxifenil-s-triazin, azzal jellemezve, hogy képletében az R_2 és R_3 szubsztituens jelentése metoxil- vagy etoxicsoporthal.

10. A 8. igénypont szerinti hidroxifenil-s-triazin, azzal jellemezve, hogy képletében az R_2 szubsztituens jelentése hidrogénatom és az R_3 szubsztituens jelentése metoxi- vagy etoxi-csoport.

11. A 8. igénypont szerinti hidroxifenil-s-triazin, azzal jellemezve, hogy képletében az R_1 és R_3 szubsztituensek jelentése metoxicsoport és az R_2 szubsztituens jelentése hidrogénatom.

12. A 8. igénypont szerinti hidroxifenil-s-triazin, azzal jellemezve, hogy az R_1 , R_2 és R_3 szubsztituensek jelentése egymástól függetlenül 5-15 szénatomos alkoxicsoport.

13. A 8. igénypont szerinti hiroxi-fenil-s-triazin, azzal jellemezve, hogy az R_1 szubsztituens jelentése (Ia) általános képletű csoport és az R_2 és R_3 szubsztituensek jelentése 5-15 szénatomos alkoxicsoport.

14. Eljárás az 1-13. igénypontok bármelyike szerinti hidroxifenil-s-triazin előállítására, azzal jellemezve, hogy valamely (III) általános képletű szalicilvegyületet valamely (IV) általános képletű benzamidin vegyülettel (I) általános képletű triazinvegyületté reagáltatunk, ahol a képletekben R_1 , R_2 , A és B jelentése az (I) általános képlettel kapcsolatban megadott,

X_1 jelentése halogénatom vagy OR_4 általános képletű csoport,

R_4 jelentése 1-3 szénatomos alkilcsoport, és

Hal_1 jelentése halogénatom.

15. Eljárás az 1-13. igénypontok bármelyike szerinti

hidroxi-fenil-s-triazinok előállítására, azzal jellemezve, hogy valamely (Ia) általános képletű dihidroxi-triazin vegyületet kloranillal (I) általános képletű vegyületté dehidrogénezünk, ahol R_1 , R_2 , R_3 , A, B és C jelentése az (I) általános képlettel kapcsolatban megadott.

16. Eljárás az 1-13. igénypontok bármelyike szerinti hidroxi-fenil-s-triazinok előállítására, azzal jellemezve, hogy valamely (Ic) általános képletű monoklór-triazinvegyületet valamely (V) általános képletű α -hidroxi-fenil-vegyülettel alumínium-klorid jelenlétében (I) általános képletű triazinvegyületté alakítunk, ahol R_1 , R_2 , R_3 , Hal_1 , A, B és C jelentése az (I) általános képlettel kapcsolatban megadott.

17. Eljárás az 1-13. igénypontok bármelyike szerinti hidroxi-fenil-s-triazin előállítására, azzal jellemezve, hogy valamely (VI) általános képletű areno-oxazinon vegyületet valamely (IV) általános képletű benzamidin vegyülettel reagáltatunk, mely képletekben R_1 , R_2 , R_3 , A, B és C jelentése a 11. és 12. igénypontokban megadott.

18. Eljárás poliészter szálanyagok színezésére, nyomására és fotokémiai, valamint hőstabilizálására, azzal jellemezve, hogy a szálanyagot oly módon kezeljük, hogy a vizes színező, flotáló oldathoz vagy nyomópasztához valamely (I) általános képletű vegyületet adunk.

19. A 18. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szálanyagra számított 0,01-10 tömeg% mennyiségű (I)



általános képletű vegyületet alkalmazunk.

20. A 18. vagy 19. igénypont szerinti eljárással kezelt szálak anyaga.

21. Az (I) általános képletű vegyület alkalmazása szerves polimerek fény-, oxigén- és hőbehatás okozta károsodás elleni stabilizálására.

22. A 21. igénypont szerinti alkalmazás lakkok esetében.

23. Fény-, oxigén- és hőbehatás elleni stabilizátorként legalább egy (I) általános képletű vegyületet tartalmazó, stabilizált szerves polimer.

24. A 23. igénypont szerinti stabilizált polimer, azzal jellemezve, hogy lakk-kötőanyag.

25. A 24. igénypont szerinti stabilizált polimer, azzal jellemezve, hogy ezen kívül egy vagy több egyéb stabilizátort és/vagy más adalékanyagot tartalmaz.

26. A 25. igénypont szerinti stabilizált polimer, azzal jellemezve, hogy tartalmaz ezenkívül egy, a sztérikusan gátolt aminok és/vagy 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazolok csoportjába tartozó fényvédőszert is.

27. Az 1-13. igénypontok bármelyike szerinti legalább egy vagy több vegyületet kozmetikailag elviselhető hordozó- és segédanyagokkal együtt tartalmazó kozmetikai készítmény.

28. A 27. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy további UV-abszorbert tartalmaz.

29. A 27. vagy 28. igénypont szerinti készítmény, azzal

jellemezve, hogy további UV-abszorberként oxanilideket, triazolokat, vinilcsoport-tartalmú amidokat vagy fahéjsav-amidot tartalmaz.

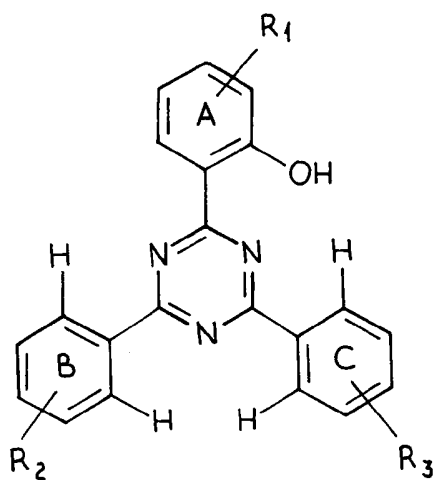
Fokoldal arizsal

1995.04.13

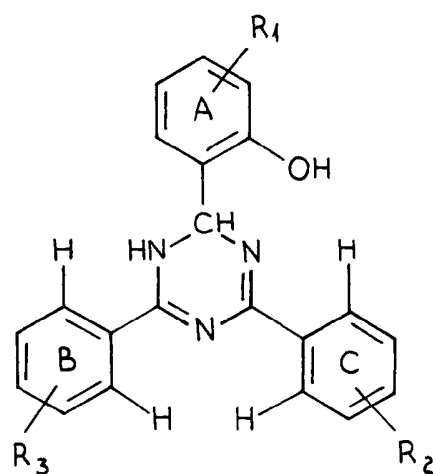
PK.

A meghatalmazott

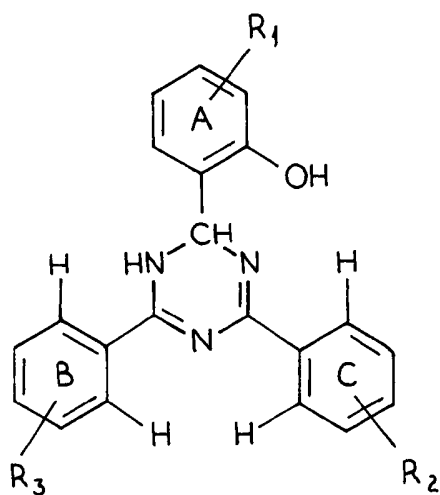
Machytka János
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323



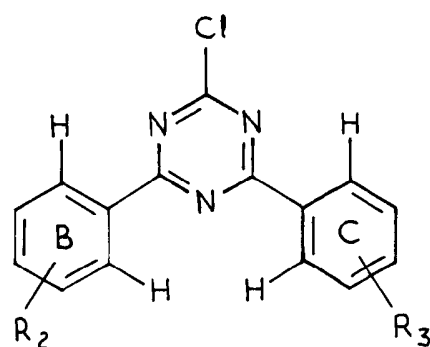
(I)



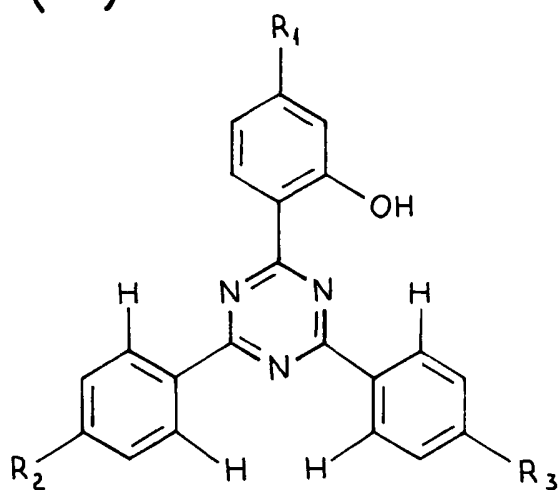
(Ia)



(Ib)

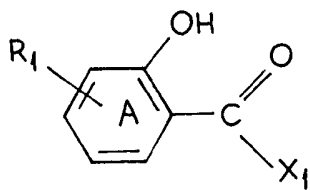


(Ic)

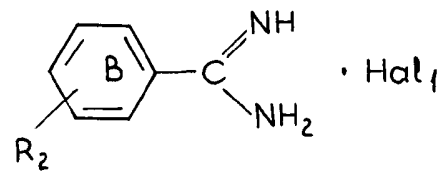


(II)

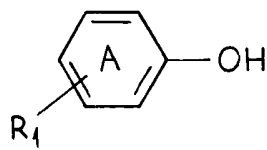
Machytko János
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323



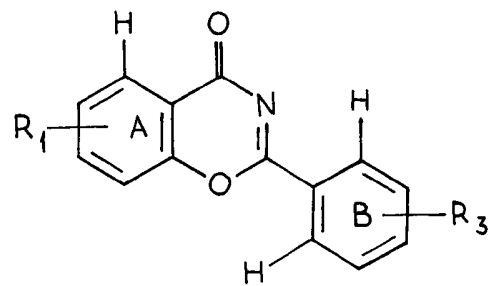
(III)



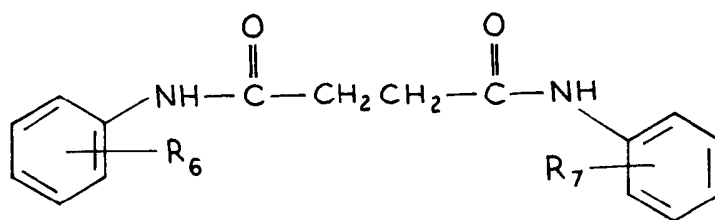
(IV)



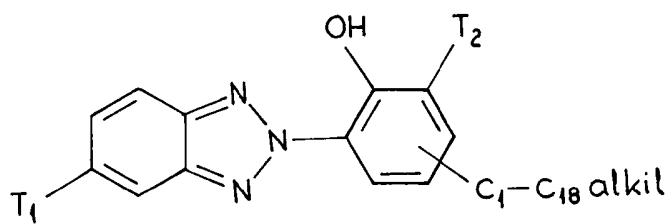
(V)



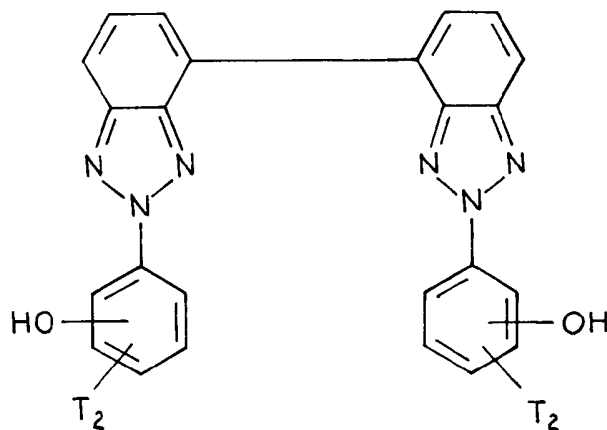
(VI)



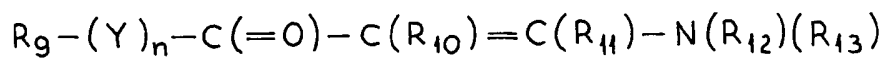
(VII)



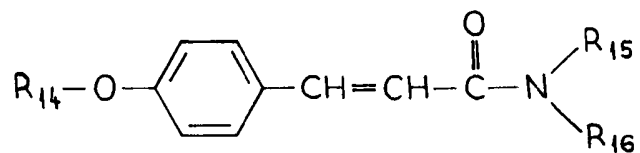
(VIII)



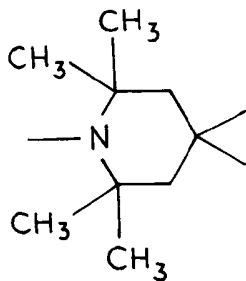
(IX)



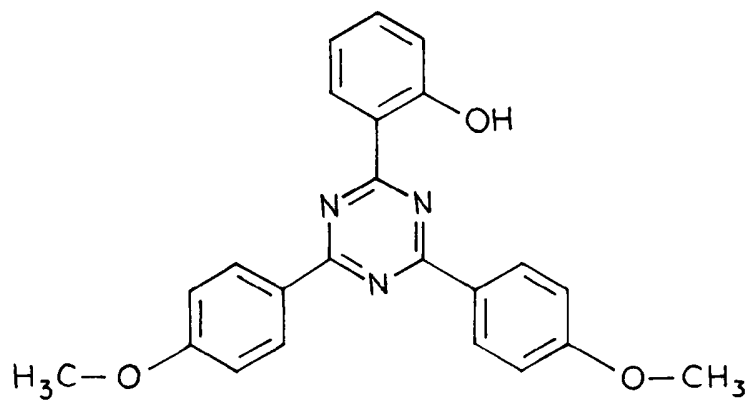
(X)



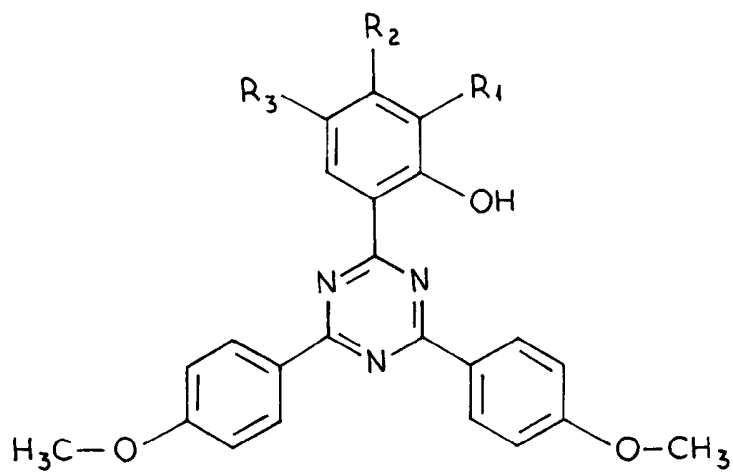
(XI)



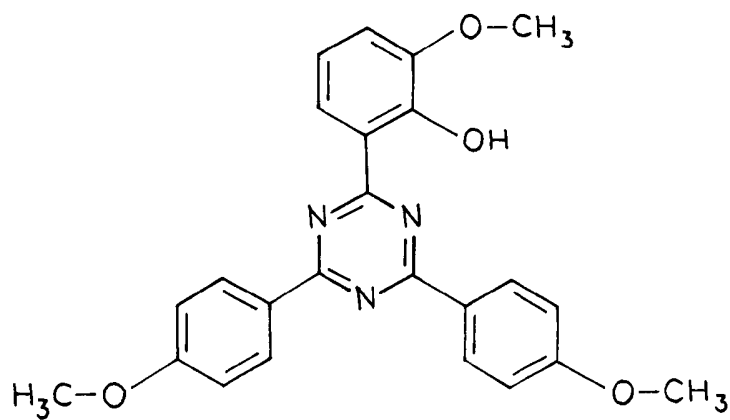
(XII)



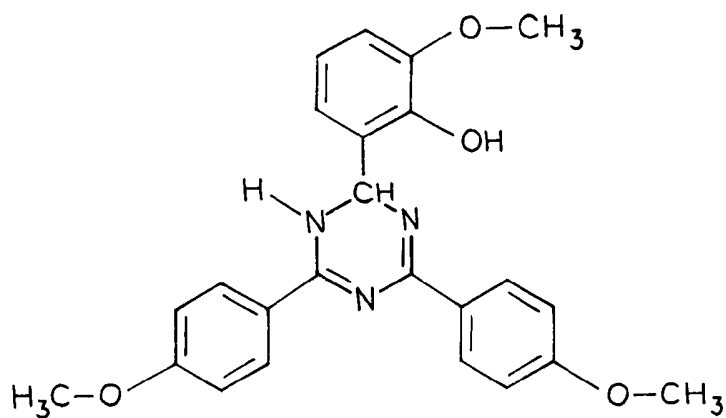
(101)



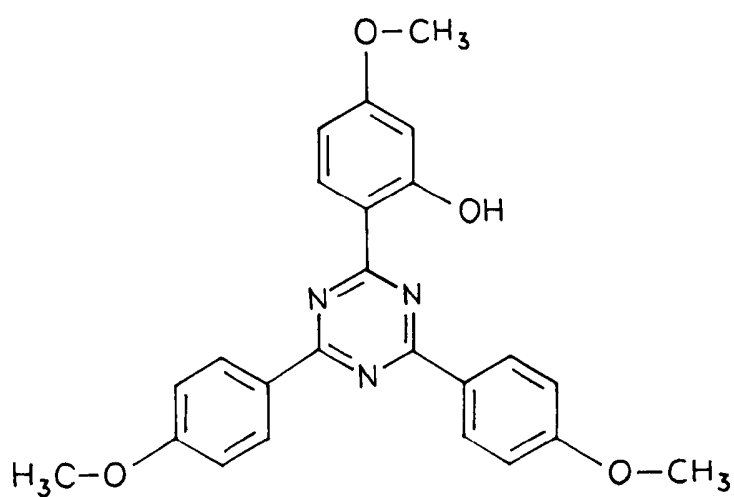
(102) - (105)



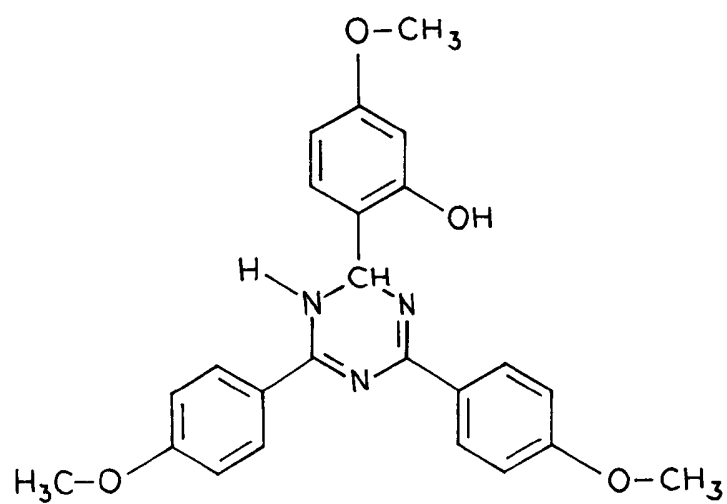
(106)



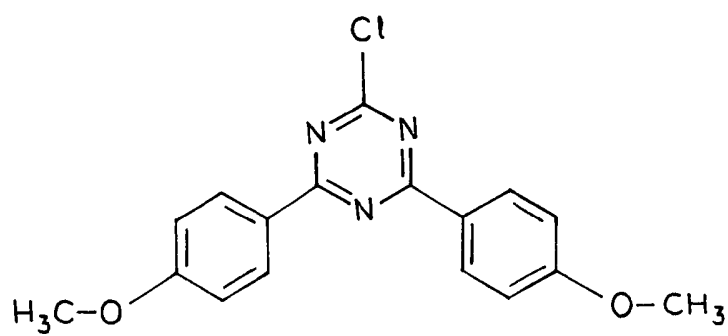
(106a)



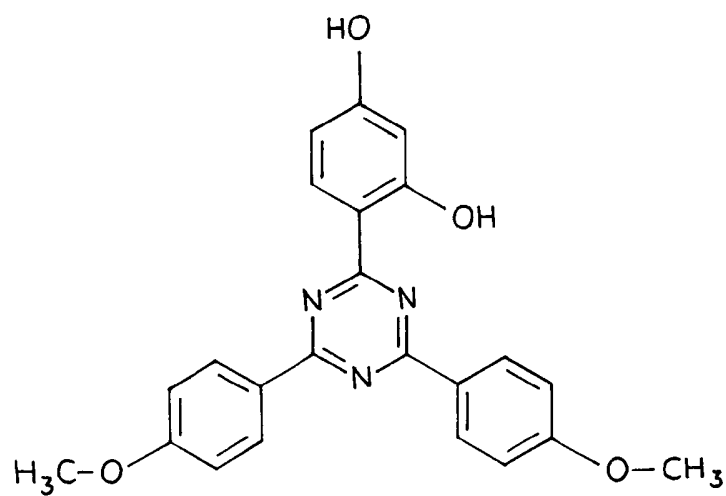
(107)



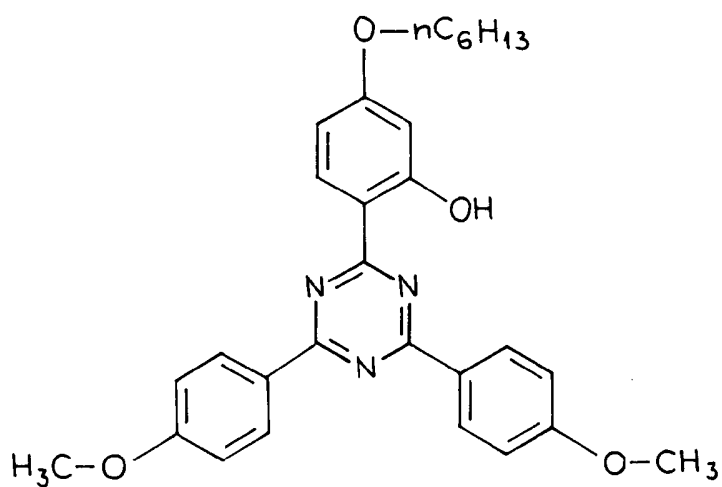
(107a)



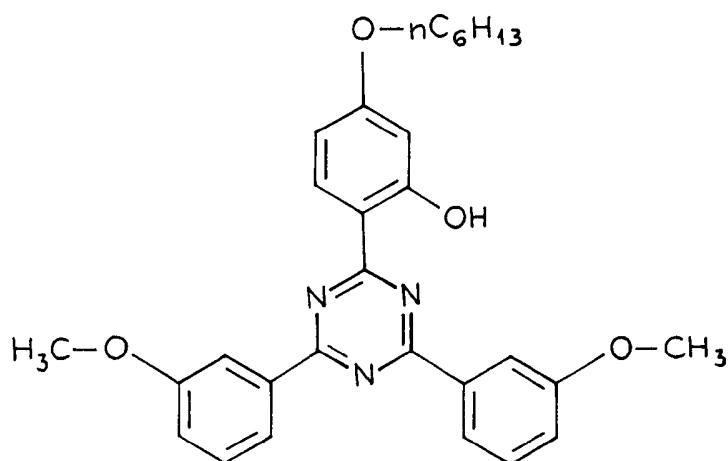
(108a)



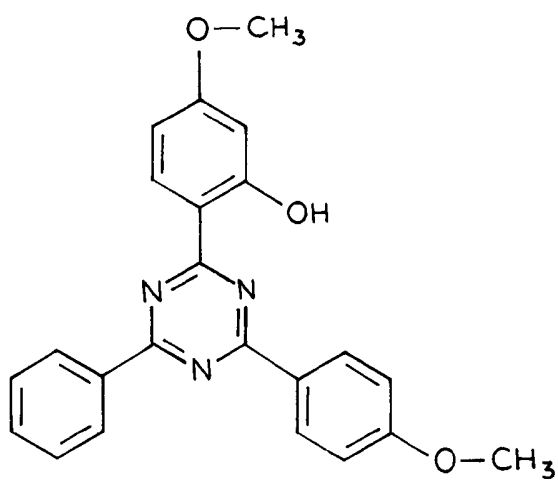
(108b)



(109)



(110)



(111)

