

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte polytriazinforbindelser, der er anvendelige til at forbedre polymeres stabilitet over for lys, varme og oxidation.

- 5 Det er kendt, at syntetiske polymerers fysiske og kemiske egenskaber forringes kraftigt, når de udsættes for sollys eller anden ultraviolet lyskilde.

10 Til forbedring af disse syntetiske polymeres stabilitet over for lys har der været foreslået forskellige stabilisatorer, hvoraf nogle har fundet bred kommerciel anvendelse på området, såsom nogle benzophenoner, benzotriazoler, aromatiske salicylater, α -cyanoacrylsyreestere, organotinforbindelser og piperidylforbindelser.

15

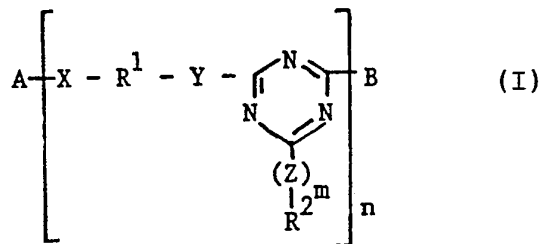
Fra US-patent nr. 3.925.376 og nr. 3.684.765 samt fra FR-patentskrift nr. 2.253.742 kendes eksempelvis piperidylforbindelser, som kan anvendes som stabilisatorer til at forøge polymerforbindelsers lysstabilitet. Disse kendte piperidylforbindelser har imidlertid den ulempe, at de ekstraheres fra polymerforbindelsen, når denne behandles med vandige opløsninger, som indeholder overfladeaktive stoffer, især varme vaskeopløsninger. Disse kendte stabilisatorer er derfor ikke egnede til anvendelse i polymerforbindelser, der eksempelvis skal forarbejdes til tekstilfibre.

20

25

Triazinforbindelserne ifølge opfindelsen er ejendommelige ved, at de har den almene formel

30



35

hvor

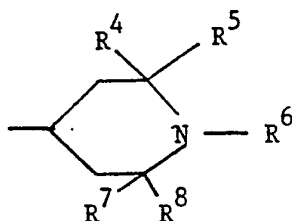
X, Y og Z er ens eller forskellige og betyder -O-, -S- eller -N-,

5



hvor R₃ betyder hydrogen, ligekædet eller forgrenet C(1-18)-alkyl, C(5-18)-cycloalkyl, en piperidingruppe med formlen

10



(II)

15

hvor R₄, R₅, R₇ og R₈ er ens eller forskellige og betyder C(1-6)-alkyl, og R₆ er hydrogen eller ligekædet eller forgrenet C(1-18)-alkyl,

R₁

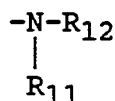
betyder nul, ligekædet eller forgrenet C(2-18)-alkylen, C(5-18)-cycloalkylen eller C(6-10)-arylen,

20

R₂

betyder hydrogen, chlor, brom, OH, ligekædet eller forgrenet C(1-18)-alkyl, C(5-18)-cycloalkyl, phenyl, 2,6-dimethylphenyl, o-, m- eller p-toloyl, α- eller β-naphthyl, benzyl, p-methylbenzyl, en piperidingruppe med formlen II, en gruppe med formlen

25



30

hvor R₁₁ og R₁₂ betyder hydrogen, C(1-12)-alkyl eller C(5-12)-cycloalkyl,

m

er nul eller 1,

n

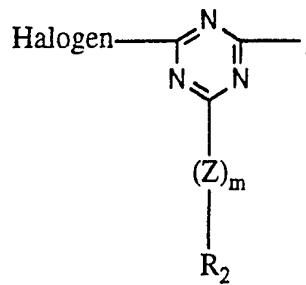
er et helt tal fra 2 til 200,

35 A

betyder hydrogen eller en gruppe med formlen

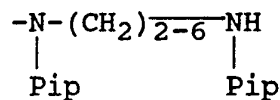
3

5



B betyder gruppen $-X-R_1-YH$, halogen eller

10



idet dog mindst én af grupperne $-X-R_1-Y-$ og $-(Z)_m-R_2$ i form-
15 len (I) indeholder en piperidingruppe med formelen (II).

Opfindelsen angår tillige en fremgangsmåde til fremstilling
af forbindelserne med formelen (I).

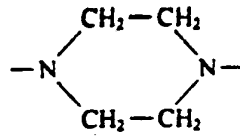
20 Desuden angår opfindelsen et middel til stabilisering af
polymerer, og midlet ifølge opfindelsen er ejendommeligt
ved, at det består af mindst én polytriazinforbindelse med
den almene formel (I) og gængse tilsætningsstoffer.

25 Ved triazinpolymererne med formelen (I) er blandt de forskel-
lige substituentgrupper følgende udførelsesformer foretrukne:

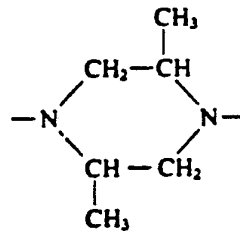
R_3 betyder hydrogen, methyl, ethyl, n-butyl, isobutyl, n-
octyl, 2-ethylhexyl, n-dodecyl, n-octadecyl, cyclohexyl,
30 3,3,5-trimethylcyclohexyl, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl,
1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl, 1-ethyl-2,2,6,6-tetra-
methyl-4-piperidyl og 1-propyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piper-
idyl. Som eksempler på R_1 kan nævnes ethylen, 1,2-propylen,
trimethylen, hexamethylen, 2,2,4-trimethylhexamethylen,
35 2,4,4-trimethylhexamethylen, decamethylen, 1,4-cyclohexylen,
4,4'-methylendicyclohexylen, o-, m- eller p-phenylen og o-,
m- eller p-xylylen.

Gruppen $-X-R_1-Y$ kan betyde

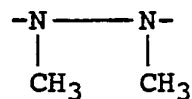
5



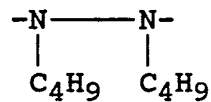
10



15



20 eller



Foruden hydrogen, chlor, brom eller $-\text{OH}$ kan R_2 betyde $-\text{NH}_2$,
 25 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, methyl, ethyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, n-
 octyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, n-dodecyl, n-octadecyl,
 cyclohexyl, 3,3,5-trimethylcyclohexyl, phenyl, 2,6-dimethyl-
 phenyl, o-, m- eller p-toluyl, α - eller β -naphthyl, benzyl,
 p-methylbenzyl, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl, 1,2,2,6,6-
 30 pentamethyl-4-piperidyl, 1-ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piper-
 idyl, 6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-hexyl eller
 2-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-ethyl.

Polytriazinerne ifølge opfindelsen kan fremstilles ved hjælp
 35 af forskellige fremgangsmåder. Fremgangsmåden ifølge opfin-
 delsen er ejendommelig ved, at man omsætter en forbindelse
 med formlen

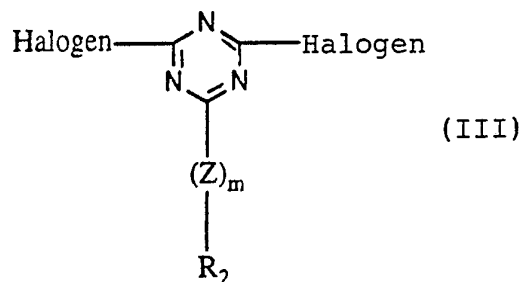
5



hvor X , Y og R_1 har de ovenfor angivne betydninger, med

a) en 2,4-dihalogentriazin med formlen

5



10

hvor Z , R_2 og m har de ovenfor angivne betydninger, i molforholdet 1:1,5 til 1,5:1, eller

15 b) cyanursyrehalogenid i molforholdet 1:2,4 til 1:2,1 opløst i et indifferent opløsningsmiddel ved en temperatur fra -10°C op til opløsningsmidlets kogetemperatur i nærværelse af en organisk eller uorganisk base.

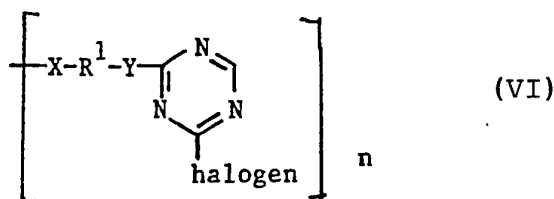
20 Når i formlen (I) m er 1, kan dihalogentriazinerne med formlen (III) fremstilles ved, at man omsætter et cyanursyrehalogenid, fortrinsvis -chlorid, med 1 mol af en forbindelse med formlen



25

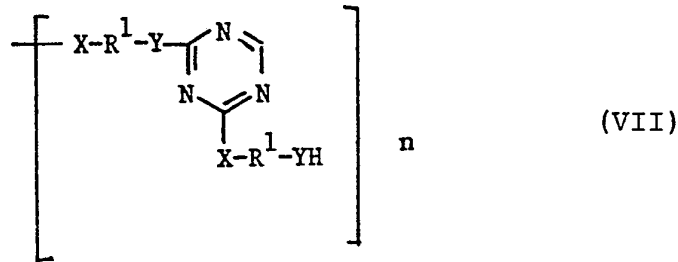
Afhængigt af de anvendte molforhold kan man ved fremgangsmåde b) fremstille forbindelser med formlen

30



35 eller forbindelser med formlen

6

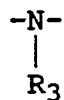


5

Polytriazinerne med formlen (VI) kan derefter omsættes med en forbindelse med formlen (V).

10 Omsætningen af halogentriazinerne med forbindelser med formlen (IV) eller med forbindelser med formlen (V) gennemføres i nærværelse af et indifferent opløsningsmiddel, såsom acetone, dioxan, toluen eller xylen i et temperaturområde fra -10°C til opløsningsmidlets kogetemperatur. Reaktionen gennemføres i nærværelse af organiske eller uorganiske baser for at binde hydrogenhalogenidet. Som eksempler på foretrukne baser kan nævnes triethylamin og tributylamin, natriumhydroxid, natriumcarbonat, natriumhydrogencarbonat, kaliumhydroxid, kaliumcarbonat, natriumalkoholater, når forbindelserne med formlerne (IV) eller (V) er alkoholer eller glycoler, natriummercaptider, når reaktanterne med formen (IV) eller (V) er mono- eller mercaptaner. Der kan også anvendes et overskud af amin, når man omsætter en forbindelse med formlen (VI) med en forbindelse med formlen (V), hvori Z er

25



Molforholdet mellem forbindelser med formlen (III) og forbindelser med formlen (IV) ligger som nævnt i området 1:1,5 til 1,5:1, fortrinsvis i området 1:1 til 1:1,2.

Når man omsætter et cyanursyrehalogenid med en forbindelse med formlen (IV) til dannelse af forbindelser med formlen (VI), ligger molforholdet mellem disse forbindelser fortrinsvis i området 1:1 til 1:1,2.

35

Når man omsætter et cyanursyrehalogenid med en en forbindelse med formlen (IV) til dannelse af forbindelser med formlen (VII), ligger molforholdet mellem disse forbindelser i området fra 1:2,5 til 1:2, fortrinsvis fra 1:2,4 til 1:2,1.

5

Specifikke eksempler på dihalogentriaziner med formlen (III), der kan anvendes til fremstilling af forbindelserne med formlen (I) er følgende:

- 2,4-Dichlor-1,3,5-triazin
- 10 2,4-dichlor-6-methyl-1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6-ethyl-1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6-phenyl-1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6-n-butoxy-1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6-n-octyloxy-1,3,5-triazin,
- 15 2,4-dichlor-6-cyclohexyloxy-1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6-phenoxy-1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6(2,6-dimethylphenoxy)1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6-benzyloxy-1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyloxy)-1,3,5-
- 20 triazin,
2,4-dichlor-6-n-octylthio-1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6-amino-1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6-n-butylamino-1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6-n-octylamino-1,3,5-triazin,
- 25 2,4-dichlor-6-cyclohexylamino-1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6-phenylamino-1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6-diethylamino-1,3,5-triazin,
2,4-dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-1,3,5-
- 30 triazin,
2,4-dichlor-6[(N(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-butylamino)-1,3,5-triazin og
2,4-dichlor-6[N(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-octylamino]-1,3,5-triazin.

35 Repræsentative forbindelser med formlen (IV) er følgende:

- Hydrazin,
1,2-dimethylhydrazin,
ethylenglycol,
1,3-dihydroxypropan,
5 1,6-dihydroxyhexan,
resorcinol,
2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,
bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,
1,4-bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan,
10 1,2-dimercaptoethan
2-hydroxyethylamin,
2-mercaptoethylamin,
1,2-diaminoethan,
1,3-diaminopropan,
15 1,6-diaminohexan,
1,4-diaminocyclohexan,
1,4-bis-(aminomethyl)-cyclohexan,
p-phenylendiamin,
4,4'-diaminodiphenylmethan,
20 p-xylylendiamin,
m-xylylendiamin,
1,2-bis-(n-butylamino)-ethan,
1,6-bis-(ethylamino)-hexan,
piperazin,
25 2,5-dimethylpiperazin,
homopiperazin,
1,2-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-ethan,
1,3-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-propan og
1,6-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-hexan.
30
- Som eksempler på forbindelser med formlen (V) kan nævnes følgende:
- Methyl-, ethyl-, n-butyl-, n-cetyl-, 2-ethylhexyl-, n-dodecyl-, cyclohexyl- og benzylalkohol; 2,2,6,6-tetramethyl-4-
35 piperidinol, phenol, 2,6-dimethylphenol, n-butylmercaptan, n-octylmercaptan, ethylamin, n-butylamin, n-octylamin,

1,1,3,3-tetramethylbutylamin, cyclohexylamin, 3,3,5-trimethylcyclohexylamin, anilin, p-toluidin, benzylamin, diethylamin, di-n-butylamin, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamin, 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidylamin, 2,2,6,6-tetramethyl-4-n-butylaminopiperidin, 2,2,6,6-tetramethyl-4-n-octylaminopiperidin, hydrazin, 1,1-dimethyl-hydrazin og hydroxyamin.

Opfindelsen beskrives nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler.

10

Eksempel 1

22,1 g (0,1 mol) 2,4-dichlor-6-n-butylamino-1,3,5-triazin, 43,34 g (0,11 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-hexan, 8 g (0,2 mol) NaOH og 300 ml toluen koges med tilbagesvaling i 16 timer.

15

Efter frafiltrering af natriumchlorid og afdampning af opløsningsmidlet fås et lyst harpiksagtigt stof med et viskositetstal på $10 \text{ cm}^3/\text{g}$, målt i en 1 vægt% opløsning i chloroform ved 25°C . Stoffet har en antalgennemsnitsmolekylvægt på 4700, hvoraf der beregnes en gennemsnitspolymerisationsgrad $\bar{n} = 8,6$ ved anvendelse af formlen

20

$$25 \quad \bar{n} = \frac{\text{antalgennemsnitsmolekylvægt}}{\text{molekylvægt for gentagelsesstrukturenhed}}$$

Antalgennemsnitsmolekylvægten er i dette og de efterfølgende eksempler bestemt på følgende måde:

30

Bestemmelsen gennemføres i et damptrykcosmometer ("Knauer"®). Osmometeret består af et termostatisk kammer mættet med det analytiske opløsningsmiddel, hvori der er anbragt to termistorer; en til reference og en til måling.

35

Inden målingen startes, anbringes en dråbe rent opløsningsmiddel på hver termistor, og broen justeres til 0 efter 5

minutters forløb.

Derpå foretages måling på en opløsning indeholdende et stof med kendt molekylvægt (M_{Ref}). Til dette formål ombyttes 5 opløsningsmidlet på måletermistoren med en dråbe af en opløsning af kendt koncentration, og ændringen i modstand til genafbalancering af broen efter 5 minutters forløb bestemmes. Dette gentages for fire opløsninger af forskellige koncentrationer (0,01 molær, 0,02 molær, 0,03 molær og 0,04 molær, 10 molariteten svarer til n mol pr. 1000 g opløsningsmiddel). Ved ekstrapolation til uendelig fortynding fås $K_{\text{Ref}} = \text{konst}/M_{\text{Ref}}$.

Målingerne gentages med opløsninger, som indeholder et stof 15 med ukendt molekylvægt (M_n). Ved ekstrapolation til uendelig fortynding fås $K_{\text{Meas}} = \text{konst}/M_n$.

Derpå beregnes antalgennemsnitsmolekylvægten ved anvendelse af følgende ligning:

20

$$\bar{M}_n = \frac{K_{\text{Ref}} M_{\text{Ref}}}{K_{\text{Meas}}}$$

25

Eksempel 2

a) Først fremstilles 2,4-dichlor-6-[N(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-butylamino]-1,3,5-triazin til anvendelse som udgangsmateriale ved fremstilling af en polytriazin ifølge 30 opfindelsen.

Til en opløsning af 18,4 g (0,1 mol) cyanursyrechlorid i 180 ml acetone sættes ved 0°C 21,2 g (0,1 mol) 2,2,6,6-tetramethyl-4-n-butylaminpiperidin opløst i 100 ml acetone og 35 4 g natriumhydroxid opløst i 40 ml vand.

Det dannede bundfald frafiltreres efter 6 timer ved 0°C.

Efter tørring fås et fast stof, der renses ved destillation, kp. 151-152°C/0,1, smp. 56-58°C, Cl% 19,65 (beregnet for $C_{16}H_{27}Cl_2N_5$: 19,72%).

- 5 b) 36 g (0,1 mol) 2,4-dichlor-6-[N(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-butylamino]-1,3,5-triazin, fremstillet som i eksempel 2a), 12,7 g (0,11 mol) hexamethylendiamin, 8 g natriumhydroxid og 200 ml toluen koges i 16 timer med tilbagesvaling.

10

Efter frafiltrering af natriumchlorid og afdampning af opløsningsmidlet fås et lyst harpiksagtigt stof med et viskositetsstal på 12 cm^3/g . Stoffet har en antalgennemsnitsmolekylvægt på 3900, hvoraf der ved anvendelse af formlen anført i eksempel 1 bestemmes en gennemsnitspolymerisationsgrad $\bar{n} = 9,6$.

Eksempel 3

- 20 18,4 g (0,1 mol) cyanursyrechlorid, 39,4 g (0,1 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-hexan, 8 g natriumhydroxid og 250 ml toluen opvarmes i 8 timer ved 40°C.

Til blandingen sættes 26,8 g (0,1 mol) 2,2,6,6-tetramethyl-4-n-octylamino-piperidin og 4 g natriumhydroxid, og der koges med tilbagesvaling i 16 timer.

Efter frafiltrering af natriumchlorid og afdampning af opløsningsmidlet fås et harpiksagtigt stof med et viskositetsstal på 13 cm^3/g . Stoffet har en antalgennemsnitsmolekylvægt på 6500, hvoraf der ved anvendelse af formlen anført i eksempel 1 beregnes en gennemsnitspolymerisationsgrad $\bar{n} = 8,8$.

Eksempel 4

35

- a) Først fremstilles 2,4-dichlor-6-(2,6-dimethylphenoxy)-

1,3,5-triazin til anvendelse som udgangsforbindelse ved fremstilling af en polytriazin ifølge opfindelsen.

Til en opløsning af 18,4 g (0,1 mol) cyanursyrechlorid i
5 200 ml acetone sættes ved 0°C en opløsning af 12,2 g (0,1 mol) 2,6-dimethylphenol, 4 g natriumhydroxid (0,1 mol) og 100 ml vand. Det dannede bundfald frafiltreres ved 0°C efter 6 timers forløb.

10 Efter tørring og omkrystallisation af hexan fås et hvidt pulver med smp. 114-115°C. Cl% 26,18 (beregnet for $C_{11}H_9Cl_2N_3O$: 26,29%).

b) 27 g (0,1 mol) 2,4-dichlor-6-(2,6-dimethylphenoxy)-1,3,5-
15 triazin fremstillet ifølge eksempel 4a), 33,8 g (0,1 mol) 1,2-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-ethan, 8 g natriumhydroxid og 250 ml toluen koges i 16 timer med tilbagesvaling.

20

Efter frafiltrering af natriumchlorid og afdampning af opløsningsmidlet fås et harpiksagtigt stof med et viskositetstal på 14 cm³/g. Stoffet har en antalgenomsnittsmolekylvægt på 5200, hvoraf der ved anvendelse af formlen i eksempel
25 1 beregnes en genomsnittspolymerisationsgrad $\bar{n} = 9,7$.

Eksempel 5

29,4 g (0,1 mol) 2,4-dichlor-6-n-octylthio-1,3,5-triazin,
30 33,8 g (0,1 mol) 1,2-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-ethan, 8 g natriumhydroxid og 250 ml toluen koges med tilbagesvaling i 16 timer.

Efter frafiltrering af natriumchlorid og afdampning af opløsningsmidlet fås et harpiksagtigt stof med et viskositetstal på 17 cm³/g. Stoffet har en antalgenomsnittsmolekylvægt

på 5700, hvoraf der ved anvendelse af formlen i eksempel 1 beregnes en gennemsnittpolymerisationsgrad $\bar{n} = 10,1$.

5

Eksempel 6

35,4 g (0,09 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-amino)-hexan, 7,36 g (0,04 mol) cyanursyrechlorid, 4,8 g natriumhydroxid og 250 ml toluen koges med tilbagesvaling i
10 16 timer.

Efter frafiltrering af natriumchlorid og afdampning af opløsningsmidlet fås et fast stof med et viskositetstal på 10 cm^3/g . Stoffet har en antal gennemsnitstmolekylvægt på 3500,
15 hvoraf der ved anvendelse af den i eksempel 1 anførte formel beregnes en gennemsnittpolymerisationsgrad $\bar{n} = 4,0$.

Eksempel 7

20

Til 36 g (0,1 mol) 2,4-dichlor-6-[N(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-butylamino]-1,3,5-triazin fremstillet ifølge eksempel 2a), opløst i 200 ml acetone sættes 100 ml vand indeholdende i opløsning 12,1 g (0,11 mol) resorcinol og 8
25 g natriumhydroxid, og blandingen koges med tilbagesvaling i 16 timer.

Acetone fjernes, og bundfaldet frafiltreres, vaskes med vand og tørres.

30

Der fås et fast produkt med et viskositetstal på 10 cm^3/g . Stoffet har en antal gennemsnitstmolekylvægt på 3500, hvoraf der ved anvendelse af formlen i eksempel 1 beregnes en gennemsnittpolymerisationsgrad $\bar{n} = 8,8$.

35

Eksempel 8

Til en opløsning af 18,4 g (0,1 mol) cyanursyrechlorid i 200 ml toluen sættes ved 10°C en opløsning af 39,4 g (0,1 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-hexan i 100 ml toluen og 8 g natriumhydroxid.

Blandingen opvarmes ved 40°C under omrøring i 12 timer.

10 Efter frafiltrering af natriumchlorid og afdampning af opløsningsmidlet fås et fast stof med et viskositetstal på 16 cm³/g. Stoffet har en antalgenomsnitmolekylvægt på 5000, hvoraf der ved anvendelse af formlen i eksempel i beregnes en genomsnitpolymerisationsgrad $\bar{n} = 9,8$.

15

Produkterne fremstillet i fremstillingseksemplerne er sammenfattet i følgende tabel I, hvor er anført de substituentgrupper, der indgår i definitionen af formlen (I).

Tabel I

Eks. nr.	X	R ¹	Y	Z	R ²	m
1		$-(CH_2)_6-$		NH	n-butyl	1
2	NH	$-(CH_2)_6-$	NH		n-butyl	1
3		$-(CH_2)_6-$			n-octyl	1
4		$-(CH_2)_2-$		-O-	2,6-dimethyl-phenyl	1
5		$-(CH_2)_2-$		-S-	n-octyl	1
6		$-(CH_2)_6-$			$-(CH_2)_6-$	1
7	0	m-phenylen	0		n-butyl	1
8		$-(CH_2)_6-$		--	Cl	0

30 Lysstabiliseringstest.

Polytriazinforbindelserne med formlen (I) er anvendelige og værdifulde midler til forbedring af stabiliteten over for lys, varme og oxidation af syntetiske polymerer, såsom polyethylen med høj og med lav densitet, polypropylen, ethylenpropylen-copolymere, ethylen-vinylacetat-copolymere, poly-

butadien, polyisopren, polystyren, styren-butadien-copolymere, acrylonitril-butadien-styren-copolymere, vinyl- og vinylidenchloridpolymere og -copolymere, polyoxymethylen, polyethylen-terephthalat, "Nylon"[®] 66, "Nylon"[®] 6, "Nylon"[®] 5 12, polyurethaner og umættede polyestere.

Forbindelserne med formlen (I) er særligt anvendelige som lysstabilisatorer til polyolefiner og navnlig til polyolefingenstande med lav tykkelse, såsom fibre og film. Det har 10 overraskende vist sig, at disse forbindelser så at sige ikke ekstraheres fra disse tynde genstande, når de bringes i kontakt med vand eller en vandig opløsning af et overfladeaktivt stof.

15 Forbindelserne med formlen (I) kan anvendes i blanding med de syntetiske polymerer i forskellige mængder afhængig af af arten af polymeren, dens slutanvendelse og tilstedeværelse af andre bestanddele.

20 Det foretrækkes i almindelighed at anvende fra 0,01 til 5 vægtprocent af forbindelser med formlen (I), beregnet på polymervægten, navnlig fra 0,1 til 1%.

Forbindelserne med formlen (I) kan inkorporeres i polymer- 25 materialet på forskellig måde, såsom tørblanding i form af pulver, eller ved en vådproces i form af en opløsning eller opslæmning. Ved disse operationer kan den syntetiske polymer anvendes i form af pulver, granulat, opløsning, opslæmning eller emulsion.

30

De polymerer, der er stabiliseret ved hjælp af forbindelserne med formlen (I), kan anvendes til fremstilling af sprøjte- 35 støbte genstande, film, bånd, fibre og monofilamenter.

Blandinger af forbindelser med formlen (I) og syntetiske polymerer kan eventuelt tilsættes andre additiver, såsom

antioxidanter, UV-absorptionsmidler, nikkelstabilisatorer, pigmenter, fyldstoffer, blødgøringsmidler, antistatiske midler, flammeretarderende midler, smøremidler, antikorrosionsmidler metalinhibitorer.

5

Særlige eksempler på additiver, der kan anvendes i en blanding med polytriazinforbindelserne med formlen (I), er:

- phenoliske antioxidant, såsom 2,6-ditert.butyl-p-cresol, 4,4'-thiobis-(3-methyl-6-tert.butylphenol)-1,1,3-tris-(2-
- 10 methyl-4-hydroxy-5-tert.butylphenyl)-butan, octadecyl-3-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, pentaerythritol-tetra-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat og tris-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, thiodipropionsyreestere, såsom di-n-dodecyl-thiodipropionat,
- 15 di-n-octadecyl-thiodipropionat, aliphatiske sulfider og disulfider, såsom di-n-dodecylsulfid, di-n-octadecyl-sulfid og di-n-octadecyl-disulfid, aliphatiske, aromatiske eller aliphatisk-aromatiske phosphiter og thiophosphiter, såsom tri-n-dodecyl-phosphit,
- 20 tris-(n-nonylphenyl)-phosphit, tri-n-dodecyl-trithiophosphit, phenyl-di-n-decylphosphit og di-n-octadecyl-pentaerythritol-diphosphit, UV-absorptionsmidler, såsom 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon, 2-hydroxy-4-n-dodecyloxybenzophenon, 2-(2'-hydroxy-
- 25 3',5'-ditert.butylphenyl)-5-chlorobenzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-ditert.amylphenyl)-benzotriazol, 2,4-ditert.butylphenyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzoat, phenyl-salicylat, p-tert.butylphenyl-salicylat, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-ditert.-butyloxanilid og 2-ethoxy-5-tert.butyl-2'-ethyloxanilid,
- 30 nikkel-stabilisatorer, såsom Ni-monoethyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonat, butylamin-Ni-2,2'-thiobis-(4-tert.octylphenolat)-kompleks, Ni-2,2'-thiobis-(4-tert.octylphenolat), Nidibutyldithiocarbamat, Ni-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzoat og Ni-kompleks af 2-hydroxy-4-n-octyl-
- 35 oxybenzophenon, organotinforbindelser, såsom dibutyl-tin-maleat, dibutyl-

tin-laurat og di-n-octyl-tin-maleat,
acrylsyreestere, såsom ethyl- α -cyano- β,β -diphenylacrylat og
methyl- β -cyano- β -methyl-4-methoxy-cinnamat og
metalsalte af højere fede syrer, såsom calcium-, barium-,
5 zink-, cadmium-, bly- og nikkelstearater, calcium-, cad-
mium-, barium- og zink-laurater.

Nedenstående anvendelseseksempler illustrerer anvendeligheden
af forbindelserne med formlen (I) fremstillet i eksemplerne
10 1-8, til stabilisering af syntetiske polymerer.

Forsøgsresultaterne er sammenfattet i tabeller II, III og IV
og sammenlignet med resultater for forsøg gennemført uden an-
vendelse af stabilisator og under anvendelse af en kendt
15 kommercielt stabilisator.

Anvendelseseksempel 1

2,5 g af en forbindelse anført i nedenstående tabel II,
opløst i 100 ml chloroform, blandes med 1000 g polypropylen,
20 1 g n-octadecyl-3-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-prop-
ionat og 1 g calciumstearat.

Opløsningsmidlet fjernes i et varmeskab i vakuum ved en tem-
peratur på 50°C i 4 timer.

25

Den fremstillede tørre blanding ekstruderes derpå ved en
temperatur på 200°C til dannelse af granulat, hvorfra der
ved sprøjtestøbning ved 200°C fremstilles plader med en
tykkelse på 0,2 mm.

30 Disse plader eksponeres i et Xenotest-150-apparat ved en
temperatur af den sorte plade på 60°C, og stignngen i indhold
af carbonylgruppen bestemmes periodisk under anvendelse af
de ikke eksponerede prøver til sammenligning med den oprin-
delige polymerabsorption. Den tid (T 0,1), der krævedes til
35 $\Delta CO\% = 0,1$ ved $5,85 \mu u$, beregnes derpå.

Til sammenligning fremstilles en polymerplade under samme betingelser, men uden tilsætning af lysstabilisator, og yderligere en polymerplade med tilsætning af 2,5 g 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon, en sædvanlig kommerciel stabilisator.

Resultaterne er angivet i tabel II.

Tabel II

10

<u>Stabilisator</u>	<u>T 0,1 (timer)</u>
Ingen	289
2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon	900
Forbindelse ifølge eksempel 1	1320
15 Forbindelse ifølge eksempel 2	1030
Forbindelse ifølge eksempel 3	1170
Forbindelse ifølge eksempel 4	1240
Forbindelse ifølge eksempel 5	980
forbindelse ifølge eksempel 6	1510
20 Forbindelse ifølge eksempel 7	1050
Forbindelse ifølge eksempel 8	1180

Anvendelseseksempel 2

25 2 g af en forbindelse anført i tabel III nedenfor, opløst i 100 ml chloroform, blandes med 1000 g polyethylen med høj vægtfylde, 0,5 g n-octadecyl-3-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat og 1 g calciumstearat.

30 Opløsningsmidlet fjernes i et varmeskab i vakuum ved en temperatur på 50°C i 4 timer.

Den dannede tørre blanding ekstruderes derpå ved en temperatur på 190°C til dannelse af granulater, hvoraf der ved sprøjtestøbning fremstilles plader med en tykkelse på 0,2 mm. Pladerne eksponeres i et Xenotest-150-apparat som be-

skrevet i anvendelseseksempel 1.

Den tid T 0,05, der krævedes til opnåelse af $\Delta CO\% = 0,05$ ved $5,85 \mu\text{m}$ bestemmes.

5

Som sammenligning fremstilles der under de samme betingelser en polymerplade uden tilsætning af lysstabilisator. Endvidere fremstilles en plade med tilsætning af 2 g 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon.

10

Resultaterne er angivet i tabel III.

Tabel III

15	<u>Stabilisator</u>	<u>T 0,05 (timer)</u>
	Ingen	320
	2-hydroxy-4-n-octyloxyphenon	1100
	Forbindelse ifølge eksempel 1	2030
	Forbindelse ifølge eksempel 2	1460
20	Forbindelse ifølge eksempel 3	2180
	Forbindelse ifølge eksempel 4	2070
	Forbindelse ifølge eksempel 5	1520
	forbindelse ifølge eksempel 6	2200
	Forbindelse ifølge eksempel 7	1710
25	Forbindelse ifølge eksempel 8	1890

Anvendelseseksempel 3

Polypropylengranulaterne fremstillet i anvendelseseksempel

30 1 tildannes til fibre under de følgende betingelser:

Ekstruderingsstemperatur	250-260°C
Formtemperatur	250°C
Strækforhold	1:4
Multifilamenttal	1020/200 den

35

Fibrene samles på et hvidt karton og eksponeres indtil skørhed i et Xeno-test-150-apparat ved en temperatur for den sorte plade på 60°C.

- 5 En anden portion af samme fibre undersøges for ekstraktionsbestandighed under følgende betingelser: Fibrene fastgøres til en ramme af rustfrit stål, som neddyppes i en vandig opløsning indeholdende 0,5 vægtprocent af et kommercielt tilgængeligt vaskemiddel under omrøring ved en temperatur
10 på 80°C.

Efter 10 timers behandling skylles fibrene med destilleret vand, tørres og eksponeres indtil skørhed i Xenotest-150-apparatet under samme betingelser som ovenfor.

15

- Som sammenligning gennemføres forsøg under samme betingelser med fibre fremstillet af polypropylen tilsat 0,25 vægtprocent 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon, bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat, 2,4,6-tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-amino)-1,3,5-triazin (US-PS 3.925.376), 2,4,6-tris[N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)butylamino]-1,3,5-triazin (US-PS 3.925.376), N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-adipamid (US-PS 3.684.765) eller bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzylmalonat (FR-PS
20 2.253.742).
25

De opnåede resultater er anført i tabel IV.

30

35

Tabel IV

	Stabilisator	Tid til skørhed (timer)	
		Ubehandlede fibre	Behandlede fibre
5	2-Hydroxy-4-n-octyloxy-benzophenon	670	360
	Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat	1200	250
10	2,4,6-Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-amino)-1,3,5-triazin (US-PS 3.925.376)	1080	380
	2,4,6-Tris[N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)butylamino]-1,3,5-triazin (US-PS 3.925.376)	1120	400
15	N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)adipamid (US-PS 3.684.765)	870	280
20	Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-malonat (FR-PS 2.253.742)	980	470
	Forbindelse ifølge eksempel 1	1050	860
	Forbindelse ifølge eksempel 2	860	750
	Forbindelse ifølge eksempel 3	1130	930
25	Forbindelse ifølge eksempel 4	1170	1090
	Forbindelse ifølge eksempel 5	980	810
	Forbindelse ifølge eksempel 6	1230	1110
	Forbindelse ifølge eksempel 7	920	800
	Forbindelse ifølge eksempel 8	970	830

30

Forsøgsresultaterne viser, at den tid, der kræves til at fremkalde en ældningsnedbrydning af en polymer, som er stabiliseret med en forbindelse ifølge opfindelsen, er væsentligt større i sammenligning med en polymer, som er tilsat

35 den samme mængde kendt stabilisator.

Endvidere viser forsøgsresultaterne, at fibrene, som indeholder stabilisatorerne ifølge opfindelsen, bevarer deres lysstabilitet, selv når de stabiliserede fibre behandles med vaskeaktive stoffer. Det ses af ovenstående tabel, at

5 lysstabiliteten for polypropylenfibre tilsat forbindelserne ifølge opfindelsen efter behandling med varm vaskeopløsning kun aftager med fra ca. 10 til ca. 20%, medens lysstabiliteten af sammenligningsfibre falder med fra ca. 50 til ca. 80%.

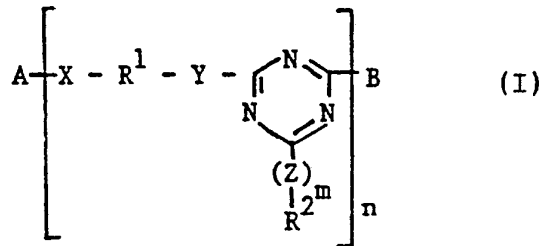
10

Tilsvarende resultater opnås, når man i stedet for fibre anvender tynde folier i ovenstående forsøg.

P A T E N T K R A V

1. Polytriazinforbindelser, k e n d e t e g n e t ved, at de har formlen

5

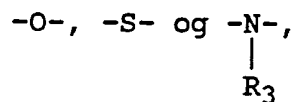


10

hvor

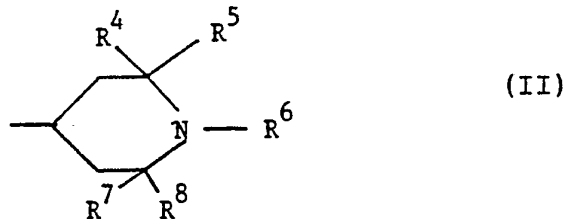
X, Y og Z er ens eller forskellige grupper valgt blandt

15



hvor R_3 betyder hydrogen, ligekædet eller forgrenet C(1-18)-alkyl, C(5-18)-cycloalkyl, en piperidingruppe med formlen

20



25

hvor R_4 , R_5 , R_7 og R_8 er ens eller forskellige og betyder C(1-6)-alkyl, og R_6 betyder H eller C(1-18)-ligekædet eller forgrenet alkyl,

30 R_1

betyder nul, ligekædet eller forgrenet C(2-18)-alkylen, C(5-18)-cycloalkylen eller C(6-10)-arylen,

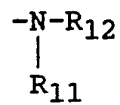
 R_2

betyder hydrogen, chlor, brom, -OH, ligekædet eller forgrenet C(1-18)-alkyl, C(5-18)-cycloalkyl, phenyl, 2,6-dimethylphenyl, o-, m- eller p-toloyl, α - eller β -naphthyl, benzyl, p-methylbenzyl, en

35

piperidingruppe med formlen II eller en gruppe med

formlen



5

hvori R_{11} og R_{12} betyder hydrogen, C(1-12)-alkyl eller C(5-12)-cycloalkyl,

m

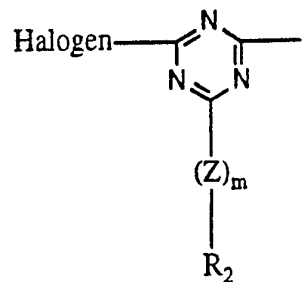
er nul eller 1,

n

er et helt tal på 2-200,

10 A

betyder hydrogen eller

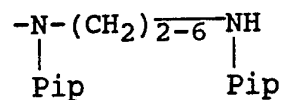


15

B

betyder gruppen $-X-R_1-YH$, halogen eller en gruppe med formlen

20



25

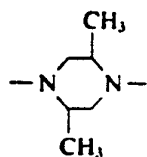
idet dog mindst én af grupperne $-X-R_1-Y-$ og $-(Z)_m-R_2$ i formelen (I) indeholder en piperidingruppe med formlen (II).

2. Forbindelser ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at $-X-R_1-Y-$ betyder en gruppe med formlen

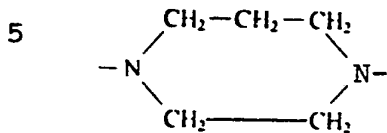
30



35



eller



3. Forbindelser ifølge krav 1, kendetegnet
10 ved, at m er 1, og gruppen R_2-Z - har sammen betydning som
gruppen $-X-R_1-YH$.

4. Forbindelser ifølge krav 1, kendetegnet
ved, at R_3 betyder ligekædet eller forgrenet C(1-12)-alkyl.

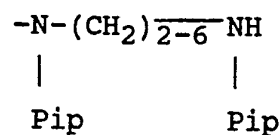
15

5. Forbindelser ifølge krav 1, kendetegnet
ved, at R_1 betyder ligekædet eller forgrenet C(2-10)-alkylen
eller C(6-8)-arylen.

20 6. Forbindelser ifølge krav 1, kendetegnet
ved, at R_2 betyder ligekædet eller forgrenet C(1-12)-alkyl.

7. Forbindelser ifølge krav 1, kendetegnet
ved, at gruppen R_2-Z - betyder

25

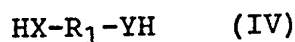


30 hvor Pip betyder gruppen med formlen (II).

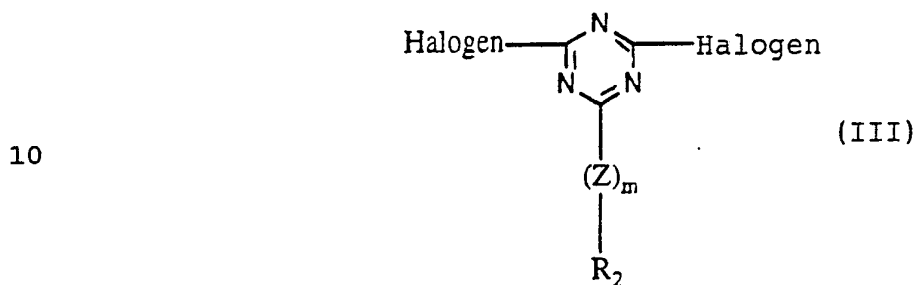
8. Forbindelser ifølge krav 1, kendetegnet
ved, at R_4 , R_5 , R_6 , R_7 og R_8 hver for sig betyder methyl.

35 9. Fremgangsmåde til fremstilling af forbindelser ifølge
krav 1, kendetegnet ved, at man omsætter en for-

bindelse med formlen



- 5 hvori X, Y og R₁ har de i krav 1 angivne betydninger, med
a) en 2,4-dihalogenotriazin med formlen



- 15 hvori Z, R₂ og m har de i krav 1 angivne betydninger, i molforholdet 1:1,5 til 1,5:1, eller med
b) cyanursyrehalogenid i molforholdet 1:2,4 til 1:2,1 opløst i et indifferent opløsningsmiddel ved en temperatur fra -10°C op til opløsningsmidlets kogepunkt i nærværelse af en organisk eller uorganisk base.

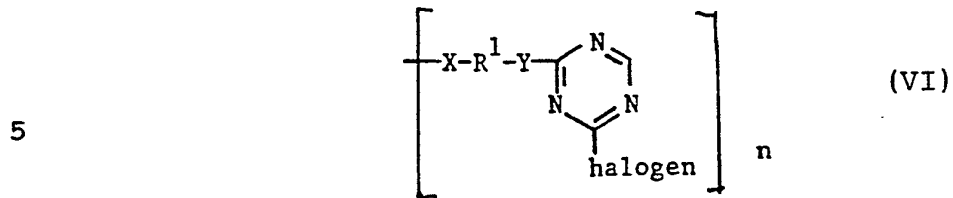
20

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at halogenet er chlor.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t
25 ved, at man omsætter en 2,4-dihalogenotriazin med formlen III med en forbindelse med formlen IV i molforholdet 1:1 til 1:1,2.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t
30 ved, at man omsætter et cyanursyrehalogenid med en forbindelse med formlen IV i molforholdet 1:1 til 1:1,2 og derpå omsætter det dannede produkt med formlen

35



hvor X , R_1 , Y og n har de i krav 1 angivne betydninger,
med en forbindelse med formlen

10



hvor Z og R_2 har de i krav 9 angivne betydninger.

15 13. Middel til stabilisering af polymerer, kendet
tegneth ved, at det består af mindst én forbindelse
ifølge krav 1 og gængse tilsætningsstoffer.

20