

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 946**

51 Int. Cl.:
C07D 251/22 (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)
G03C 1/73 (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02257354 .7**
96 Fecha de presentación: **23.10.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1310492**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.2003**

54 Título: **Absorbentes de luz ultravioleta a base de hidroxifeniltriazina sustituidos con feniléter**

30 Prioridad:
09.11.2001 US 39933

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.05.2012

73 Titular/es:
**CYTEC TECHNOLOGY CORP.
1105 NORTH MARKET STREET, SUITE 1300
WILMINGTON
DELAWARE 19801, US**

72 Inventor/es:
**Gupta, Ram Baboo;
Singh, Hargurpreet y
Cappadona, Russell**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 379 946 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Absorbentes de luz ultravioleta a base de hidroxifeniltriazina sustituidos con feniléter

5 Esta invención se refiere, en general, a nuevos absorbentes de luz ultravioleta (UV) triazínicos. Más particularmente, esta invención se refiere a absorbentes de luz UV a base de 1,3,5-hidroxifenil-triazina sustituidos con feniléter, y a su uso para proteger frente a la degradación por fuerzas medioambientales, incluyendo luz ultravioleta, radiación actínica, oxidación, humedad, contaminantes atmosféricos, y combinaciones de los mismos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Descripción de la técnica relacionada

10 Se sabe que la exposición a la luz solar y a otras fuentes de radiación ultravioleta provoca la degradación de una variedad de materiales, especialmente materiales poliméricos. Por ejemplo, los materiales poliméricos tales como los plásticos a menudo se decoloran y/o se vuelven frágiles como resultado de la exposición a la luz ultravioleta. En consecuencia, se ha desarrollado un gran volumen de técnica dirigido a materiales tales como absorbentes y estabilizantes de la luz ultravioleta que sean capaces de inhibir tal degradación.

15 Una clase de materiales conocidos por ser absorbentes de la luz ultravioleta son las *o*-hidroxifeniltriazinas, en las que al menos un sustituyente en el carbono 1, 3 ó 5 en el anillo de triazina es un grupo fenilo con un grupo hidroxilo en posición orto con respecto al punto de unión del anillo de triazina. En general esta clase de materiales son bien conocidos en la técnica. Pueden encontrarse descripciones de un número de tales trisaril-1,3,5-triazinas en la bibliografía de patentes, tales como las descritas en las patentes de los Estados Unidos de América n^{os} 3.843.371 y 3.896.125.

20 Típicamente, el anillo de arilo mencionado anteriormente con el grupo hidroxilo en posición orto respecto al punto de unión al anillo de triazina se basa en resorcinol y, en consecuencia, este anillo de arilo contiene también un segundo sustituyente (bien sea un grupo hidroxilo o bien un derivado del mismo) en posición para respecto al punto de unión al anillo de triazina. Por ejemplo, las patentes U.S. n^{os} 3.118.887 y 3.244.708 describen *p*-alcoxi-*o*-hidroxifenil triazinas con protección frente a UV mejorada, pero muchas realizaciones de tales triazinas exhiben mala compatibilidad y solubilidad, y un mal comportamiento al amarilleamiento.

25 Este sustituyente en para puede ser "no reactivo", como en el caso de un grupo alquilo, o "reactivo", como en el caso de un hidroxialquilo (sitio reactivo de hidrógeno activo) o (meta)acrililo (sitio reactivo de insaturación etilénica). Para los fines de la presente invención, el primero recibe el nombre de triazinas sustituidas "no enlazables", y el último recibe el nombre de triazinas sustituidas "enlazables".

30 La baja volatilidad es una característica importante de los estabilizantes usados en cualquier aplicación en la que se encuentran temperaturas elevadas. Las temperaturas elevadas se usan en el procesamiento de termoplásticos y en el curado de resinas y revestimientos termoendurecidos. Las temperaturas elevadas también se encuentran presentes a menudo en las aplicaciones de uso final para el material estabilizado. La baja volatilidad evitará la pérdida del estabilizante durante el procesamiento, curado, y usos finales de temperatura elevada. Además de
35 reducir pérdidas de estabilizante durante el procesamiento o curado, la baja volatilidad minimizará problemas de procesamiento tales como acumulación y deposición en la matriz.

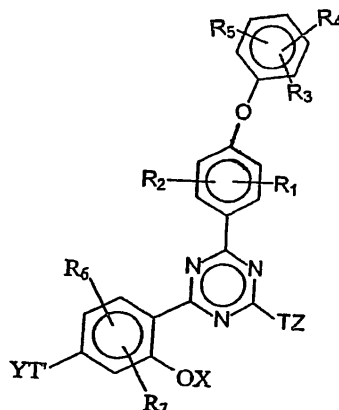
40 Muchos aditivos poliméricos (tales como estabilizantes de luz ultravioleta) migran fuera del sustrato polimérico a proteger, o son adsorbidos (química o físicamente) por uno o más componentes del sistema (tales como pigmentos), disminuyendo de ese modo su eficacia. Tales problemas de migración y adsorción son ejemplos de los problemas generales de falta de solubilidad y compatibilidad encontrados para muchos aditivos poliméricos comerciales.

45 Las triazinas enlazables son bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, las patentes U.S. n^{os} 3.423.360; 4.962.142 y 5.189.084 describen diversos compuestos enlazables y la incorporación de estos compuestos en polímeros mediante enlace químico. Los estabilizantes enlazables tienen una ventaja potencial a este respecto por cuanto, dependiendo de la funcionalidad enlazable y el sistema polimérico particular a estabilizar, se pueden incorporar químicamente en una estructura polimérica vía la reacción de la funcionalidad enlazable durante la formación del polímero (tal como en el caso de monómeros polimerizantes o un sistema polimérico reticulante) o
50 subsiguientemente con un polímero preformado que tiene una funcionalidad reactiva apropiada. En consecuencia, debido a tal enlazamiento, se reduce enormemente la migración de estos absorbentes de UV entre capas de revestimientos de múltiples capas y a sustratos poliméricos.

Esta invención describe una nueva clase de absorbentes de UV a base de triazinas que contienen al menos un sustituyente en la triazina derivado de éter fenílico o éter fenílico sustituido, que se ha encontrado que se comportan mejor que algunos de los absorbentes de UV triazínicos comerciales similares.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una nueva clase de triazinas sustituidas con hidroxifenilo descritas a continuación, en las que un sustituyente unido al anillo de hidroxifenil triazina se basa en feniléter:



Fórmula I

5

10

15

en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ son iguales o diferentes y cada uno es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 24 átomos de carbono, haloalquilo de 1 a 24 átomos de carbono, arilo de 6 a 24 átomos de carbono, alqueno de 2 a 24 átomos de carbono, acilo de 1 a 24 átomos de carbono, aralquilo de 7 a 24 átomos de carbono, aracilo de 6 a 24 átomos de carbono, OR, NRR', CONRR', OCOR, CN, SR, SO₂R, SO₃H, SO₃M, en los que M es un metal alcalino, R y R' son iguales o diferentes y cada uno es hidrógeno, alquilo de 1 a 24 átomos de carbono, haloalquilo de 1 a 24 átomos de carbono, arilo de 6 a 24 átomos de carbono, alqueno de 2 a 24 átomos de carbono, acilo de 1 a 24 átomos de carbono, cicloalquilo de 1 a 24 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 24 átomos de carbono, aralquilo de 7 a 24 átomos de carbono, o aracilo de 6 a 24 átomos de carbono, y opcionalmente siendo R₁ y R₂, R₃ y R₄, o R₄ y R₅, tomados juntos, una parte de un anillo carbocíclico condensado, saturado o insaturado, que contiene opcionalmente átomos de O, N, o S en el anillo;

cada uno de T y T' es independientemente un enlace directo, oxígeno, NR, azufre o un grupo funcional que contiene estos elementos;

X se selecciona independientemente de hidrógeno y un grupo bloqueante seleccionado de uno o más de los siguientes grupos: alilo, -COR^a, -SO₂R^b, -SiR^cR^dR^e, -PR^fR^g, POR^fR^g y -CONHR^h,

20

en los que

cada R^a se selecciona independientemente de alquilo de C₁-C₈, alquilo de C₁-C₈ sustituido con halógeno, cicloalquilo de C₅-C₁₂, alqueno de C₂-C₈, -CH₂-CO-CH₃, alcoxi de C₁-C₁₂, y fenilo o fenoxi que está no sustituido o sustituido con alquilo de C₁-C₁₂, alcoxi de C₁-C₄, halógeno y/o bencilo;

cada R^b se selecciona independientemente de alquilo de C₁-C₁₂, arilo de C₆-C₁₀ y alquilarilo de C₇-C₁₈;

25

cada R^c, R^d y R^e se selecciona independientemente de alquilo de C₁-C₁₈, ciclohexilo, fenilo y alcoxi de C₁-C₁₈;

cada R^f y R^g se selecciona independientemente de alcoxi de C₁-C₁₂, alquilo de C₁-C₁₂, cicloalquilo de C₅-C₁₂, y fenilo o fenoxi que está no sustituido o sustituido con alquilo de C₁-C₁₂, alcoxi de C₁-C₄, halógeno y/o bencilo; y

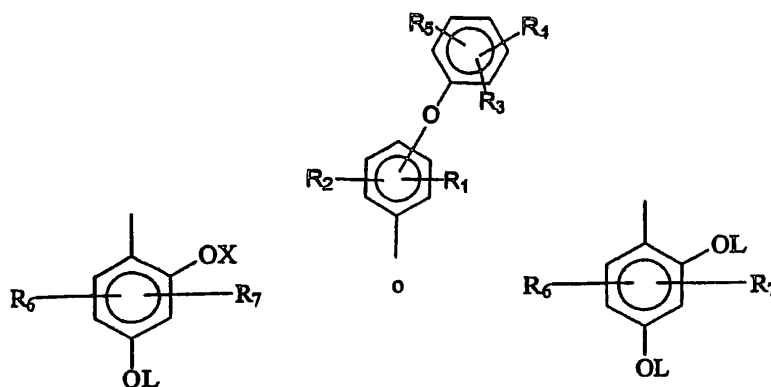
30

cada R^h se selecciona independientemente de alquilo de C₁-C₈, cicloalquilo de C₅-C₁₂, alqueno de C₂-C₈, -CH₂-CO-CH₃, y fenilo que está no sustituido o sustituido con alquilo de C₁-C₁₂, alqueno de C₂-C₈, alcoxi de C₁-C₄, halógeno y/o bencilo;

cada uno de Y, R₆ y R₇ son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo funcional, halógeno, hidroxilo, ciano, -O(hidrocarbilo), -O(hidrocarbilo funcional), -N(hidrocarbilo)₂, -N(hidrocarbilo funcional)₂, -N(hidrocarbilo)(hidrocarbilo funcional), -S(hidrocarbilo), -S(hidrocarbilo funcional), -SO₂(hidrocarbilo), -SO₂(hidrocarbilo funcional), -SO₃(hidrocarbilo), -SO₃(hidrocarbilo funcional), -CO₂(hidrocarbilo), -CO₂(hidrocarbilo funcional), -CO(hidrocarbilo), -CO(hidrocarbilo funcional), -OCO(hidrocarbilo), -OCO(hidrocarbilo funcional), -CONH₂, -CONH(hidrocarbilo), -CONH(hidrocarbilo funcional), -CON(hidrocarbilo)₂, -CON(hidrocarbilo)(hidrocarbilo funcional), -CON(hidrocarbilo funcional)₂, en los que el hidrocarbilo o hidrocarbilo funcional pueden ser iguales o diferentes y tienen 1 a 24 átomos de carbono;

40

Z es Y,



5 en las que L se selecciona de hidrógeno; un alquilo de 1 a 24 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, carboxi, carboalcoxi, amino, amido, carbamato, o epoxi, y que puede contener uno o más grupos carbonilo, átomos de oxígeno o átomos de nitrógeno en la cadena; un alqueno de 2 a 24 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, carboxi, carboalcoxi, amino, amido, carbamato, o epoxi, y que puede contener uno o más grupos carbonilo, átomos de oxígeno o átomos de nitrógeno en la cadena; un aralquilo de 7 a 24 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, cloro, ciano, carboxi, carboalcoxi, amino, amido, carbamato, o epoxi, y que puede contener uno o más grupos carbonilo, átomos de oxígeno o átomos de nitrógeno en la cadena, y en los que:

10 los grupos hidrocarbilo se seleccionan de grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, alqueno, cicloalqueno y alquino que contienen hasta 24 átomos de carbono, grupos los cuales pueden contener opcionalmente un grupo o grupos carbonilo (que se incluye/incluyen en el recuento de carbonos) y/o un heteroátomo o heteroátomos seleccionados de oxígeno, azufre, nitrógeno y silicio, en la cadena o anillo y

15 los grupos hidrocarbilo funcionales se seleccionan de tales grupos hidrocarbilo que poseen funcionalidad lateral y/o reactiva terminal y/o funcionalidad reactiva latente y/o grupos salientes en los que

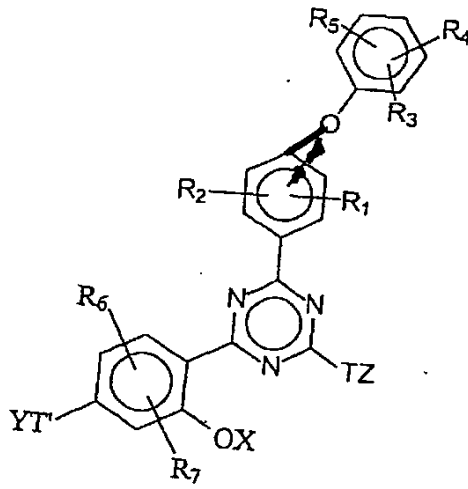
la funcionalidad reactiva se selecciona de grupos hidroxilo, amino, carboxilo, tio, amido, carbamoilo, metileno activado, isocianato, ciano, epoxi, grupos etilénicamente insaturados;

la funcionalidad reactiva latente se refiere a tal funcionalidad reactiva que está bloqueada o enmascarada para evitar una reacción prematura; y

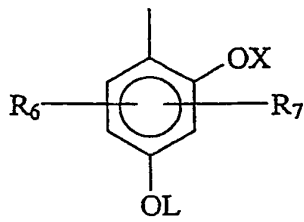
20 un grupo saliente se refiere a sustituyentes unidos a la cadena o anillo de hidrocarbilo que, durante la reacción, se eliminan o desplazan para crear una valencia en un átomo de carbono o heteroátomo en la cadena o anillo de hidrocarbilo, llenándose dicha valencia por un nucleófilo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

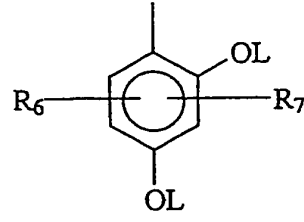
25 La presente invención proporciona una nueva clase de triazinas sustituidas con hidrofeno como se definen aquí anteriormente, que son adecuadas para ser usadas como estabilizantes de la luz UV, en las que un sustituyente unido al anillo de hidroxifeniltriaziina se basa en feniléteres, en el que las fórmulas generales en esa definición se referirán mediante la siguiente numeración de las fórmulas.



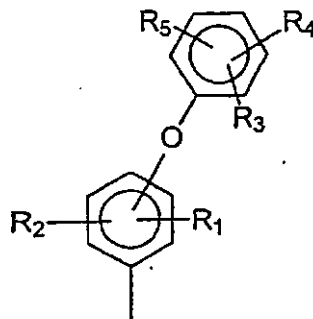
Fórmula I



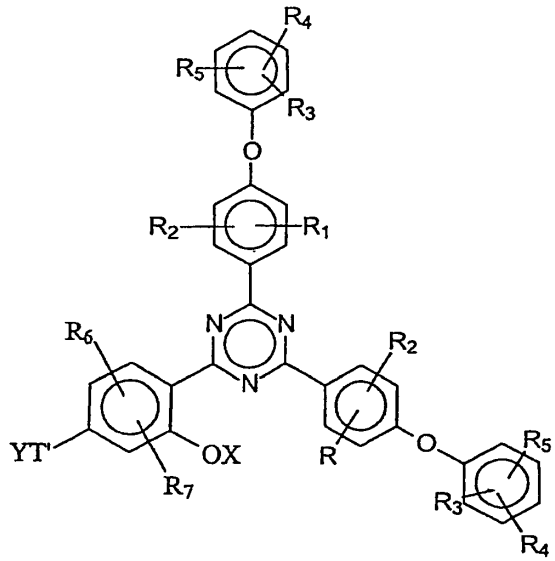
Fórmula IIa



Fórmula IIb



Fórmula IIc



Fórmula IV

alquilo de C₁-C₁₈, alqueniilo de C₃-C₆, alcoxi de C₁-C₁₈, o halógeno;

R³⁰ es hidrógeno, alquilo de C₁-C₄ o CN;

5 YY es alquilo de C₂-C₂₀ no sustituido o sustituido;

kk es cero o un número entero de 1-16;

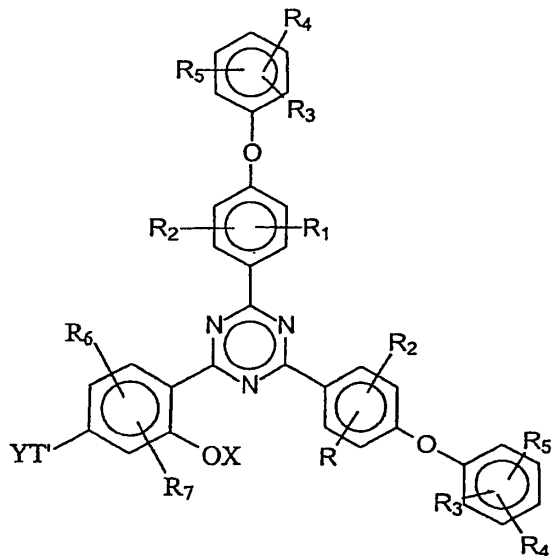
B₁ es O o NH;

mm es un número entero de 2 a 60;

nn es un número entero de 2 a 6;

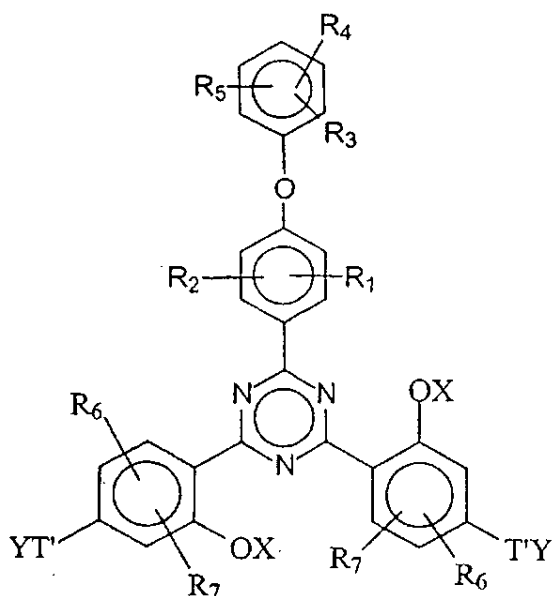
10 u es un número entero de 1 a 4.

Una realización preferida de la presente invención es la Fórmula IV a continuación, en la que los sustituyentes se definen anteriormente:



Fórmula IV

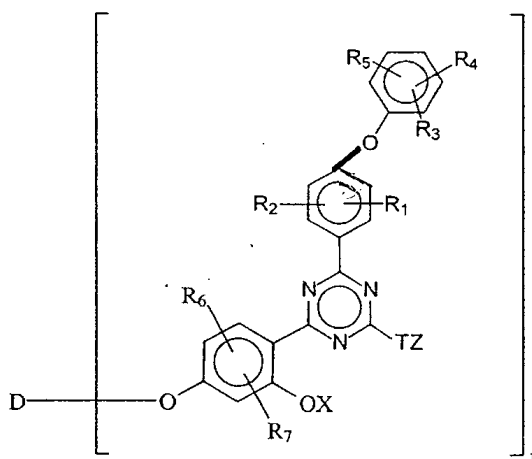
Otra realización preferida de la presente invención es la Fórmula V a continuación, en la que los sustituyentes se definen anteriormente:



Fórmula V

- 5 Las Fórmulas IV y V más preferidas son cuando R₁ a R₇ y X son hidrógeno, T' es oxígeno e Y es L. Más preferiblemente, L es alquilo o hidroxialquilo de C₁ a C₁₂.

Las triazinas sustituidas con feniléter de la presente invención comprenden además especies oligoméricas de Fórmulas (VI) y (VII):



(Fórmula VI)

10

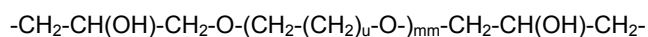
en la que R₁ a R₇, T, Z, X se definen anteriormente, y en la que

r es un número entero entre 2 y 4;

15

cuando r es 2, D se selecciona del grupo que consiste en alquilo de C₂-C₁₆, alqueno de C₄-C₁₂, xileno, alquilo de C₃-C₂₀ que está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, alquilo de C₃-C₂₀ sustituido con hidroxilo, que está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, -CH₂CH(OH)CH₂O-R¹⁵-OCH₂CH(OH)CH₂, -CO-R¹⁶-CO-, -CO-NH-R¹⁷-NH-CO-, -(CH₂)_s-COO-R¹⁸-OCO-(CH₂)_s-

un miembro de puente polioxilalquilénico de la Fórmula XX



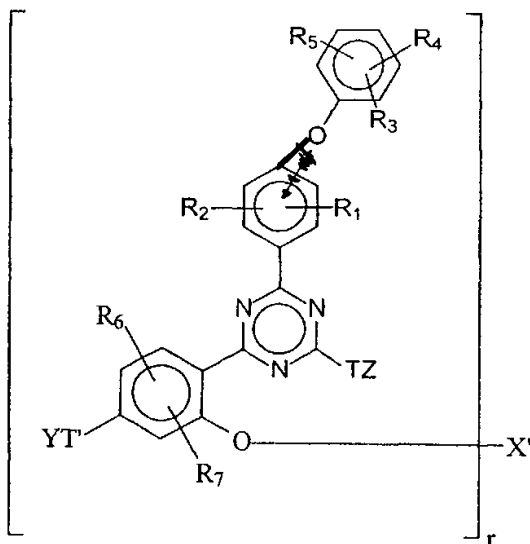
(XX),

- un miembro de puente polioxialquilénico de la Fórmula XXI
 $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_u-\text{O}-(\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_u-\text{O})_{mm}-(\text{CH}_2)_u-\text{CO}-$ (XXI),
- un miembro de puente polioxialquilénico de la Fórmula XXII
 $-\text{YY}-\text{O}-\text{CO}(\text{CH}_2)_u-\text{O}-(\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_u-\text{O})_{mm}-(\text{CH}_2)_u-\text{COO}-\text{YY}-$ (XXII),
- 5 un miembro de puente polioxialquilénico de la Fórmula XXIII
 $-(\text{CH}_2)_{kk}-\text{CH}(\text{R}^{21})-\text{CO}-\text{B}_1-(\text{C}_{nn}\text{H}_{2nn}-\text{O})_{mm}\text{C}_{nn}\text{H}_{2nn}-\text{B}_1-\text{CO}-\text{CH}(\text{R}^{21})-(\text{CH}_2)_{kk}-$ (XXIII),
- un miembro de puente polioxialquilénico de la Fórmula XXIV
 $-\text{COC}(\text{R}^{21})\text{HCH}_2\text{NH}(\text{C}_{nn}\text{H}_{2nn}\text{O})_m\text{C}_{nn}\text{H}_{2nn}-\text{NHCH}_2-\text{C}(\text{R}^{21})\text{HCO}-$ (XXIV),
- un miembro de puente polioxialquilénico de la Fórmula XXV
 10 $-\text{YY}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{C}_{nn}\text{H}_{2nn}-\text{O})_{mm}-\text{C}_{nn}\text{H}_{2nn}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-\text{YY}-$ (XXV),
- un miembro de puente polioxialquilénico de la Fórmula XXVI
 $-(\text{C}_{nn}\text{H}_{2nn}-\text{O})_{mm}-\text{C}_{nn}\text{H}_{2nn}-$ (XXVI),
- y un miembro de puente polioxialquilénico de la Fórmula XXVII
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_a-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_b-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_c-$ (XXVII),
- 15 en el que $a + c = 2,5$ y $b = 8,5$ a $40,5$, o $a + c = 2$ a 33 y $b = 0$,
 R^{21} es hidrógeno o alquilo de C_1-C_{16} ,
 R^{22} es halógeno o $-\text{O}-\text{R}^{23}$,
 R^{23} es hidrógeno, alquilo de C_1-C_6 , alquenilo de C_3-C_6 , arilo, o aril-alquilo de C_1-C_4 ,
 R^{24} es hidrógeno, alquilo de C_1-C_{12} o arilo,
- 20 R^{25} es alquilo de C_1-C_{16} , cicloalquilo de C_5-C_{12} , alquenilo C_3-C_6 , alquilarilo de C_1-C_{12} o aril-alquilo de C_1-C_4 ,
 R^{26} es hidrógeno o alquilo de C_1-C_4 ,
 R^{27} es hidrógeno, alquilo de C_1-C_{18} , alquenilo de C_3-C_6 , alcoxi de C_1-C_{18} , halógeno o aril-alquilo de C_1-C_4 ,
 R^{28} y R^{29} , independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo de C_1-C_{18} , alquenilo de C_3-C_6 , o alcoxi de C_1-C_{18} , o halógeno;
- 25 R^{30} es hidrógeno, alquilo de C_1-C_4 o CN;
YY es alquilo de C_2-C_{20} no sustituido o sustituido,
kk es cero o un número entero de 1-16,
 B_1 es O o NH,
mm es un número entero de 2 a 60;
- 30 nn es un número entero de 2 a 6;
u es un número entero de 1 a 4;
cuando r es 3, D es $-\text{[(CH}_2)_s-\text{COO-}]_3-\text{R}^{19}$
y cuando r es 4, D es $-\text{[(CH}_2)_s-\text{COO-}]_4-\text{R}^{20}$
en los que R^{19} es alcanotriilo de C_3-C_{10} y R^{20} es alcanotetrilo de C_4-C_{10} ; y
- 35 s es 1-6;
 R^{15} es alquilo de C_2-C_{10} , oxa-alquilo de C_2-C_{10} o ditia-alquilo de C_2-C_{10} , fenilo, naftilo, difenilo, o alquenilo de C_2-C_6 , o fenileno-XX-fenileno, en el que XX es $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CH}_2-$, o $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$;

R¹⁶ es alquilo de C₂-C₁₀, oxa-alquilo de C₂-C₁₀ o ditia-alquilo de C₂-C₁₀, fenilo, naftilo, difenilo, o alqueno de C₂-C₆, con la condición de que, cuando r sea 3, el alqueno tenga al menos 3 carbonos;

R¹⁷ es alquilo de C₂-C₁₀, fenilo, naftilo, difenilo, o alqueno de C₂-C₆, metilendifenileno, o alquilfenilo de C₄-C₁₅; y

R¹⁸ es alquilo de C₂-C₁₀, o alquilo de C₄-C₂₀ interrumpido por uno o más átomos de oxígeno.



Fórmula VII

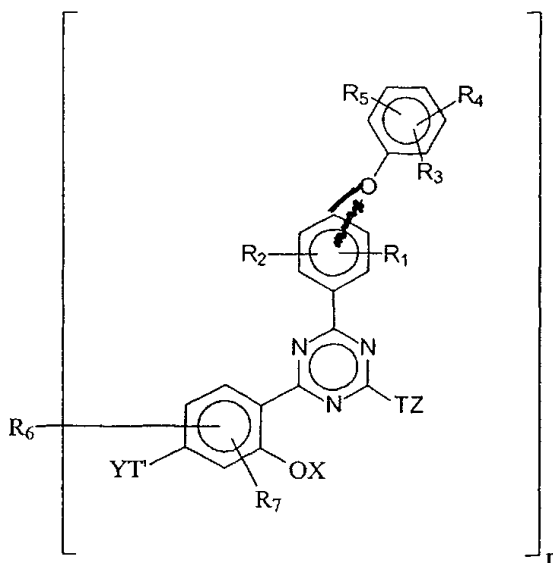
en la que T, T', Y, Z, R₁ - R₇, son como se definen anteriormente; r es 2 ó 3; cuando r es 2, X' es -CO-R¹⁶-CO-, -CO₂-R¹⁶-CO₂-, -SO₂-R¹⁶-SO₂-, -CO-NH-R¹⁷-NH-CO-, un miembro de puente polioxialquilénico de Fórmula -CO-(CH₂)_u-O-(CH₂-(CH₂)_u-O)_{mm}(CH₂)_u-CO-, o

10 -COC(R²¹)HCH₂NH(C_{nn}H_{2nn}O)_mC_{nn}H_{2nn}-NHCH₂-C(R²¹)HCO-

cuando r = 3, X' es:

-(-CO₂-R¹⁶)R¹⁹, -(-CONH-R¹⁶)R¹⁹, -(-SO₂-R¹⁶)R¹⁹, en los que R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, y R¹⁹ son como se definen anteriormente.

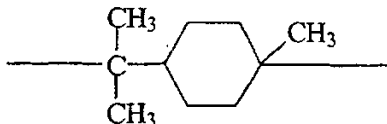
Las triazinas de la presente invención también comprenden especies oligoméricas de las Fórmulas (VIII) y (IX):



Fórmula VIII

en la que T, T', Y, Z, R₁ a R₇, y X son como se definen anteriormente;

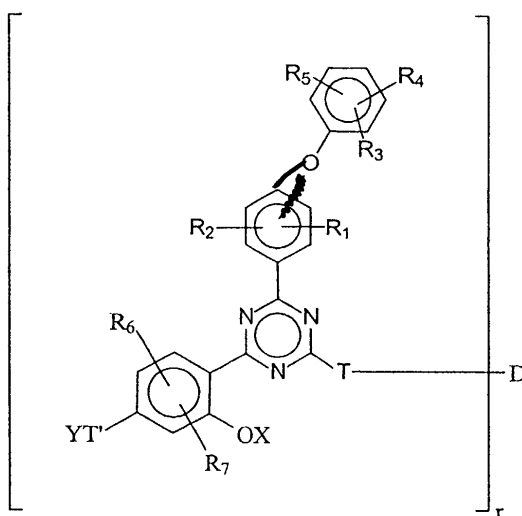
R₆ se selecciona del grupo que consiste en alquilo de cadena lineal de 1 a 12 átomos de carbono, alquilo de cadena ramificada de 1 a 12 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono, alquilo sustituido con ciclohexilo, alquilo interrumpido por ciclohexilo, alquilo sustituido con fenileno, alquilo interrumpido por fenileno, bencilideno, -S-, -S-S-, -S-E-S-, -SO-, -SO₂-, -SO-E-SO-, -SO₂-E-SO₂-, -CH₂-NH-E-NH-CH₂-, y



5

en el que E se selecciona del grupo que consiste en alquilo de 2 a 12 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono, alquilo interrumpido por ciclohexilo de 8 a 12 átomos de carbono, alquilo terminado por ciclohexilo de 8 a 12 átomos de carbono; y

r es un número entero entre 2 y 4.



10

Fórmula IX

en la que Y, X, y R₁ a R₇ se definen anteriormente;

cada uno de T y T' es independientemente un enlace directo, oxígeno, NR, azufre o un grupo funcional que contiene estos elementos;

15 r es un número entero entre 2 y 4;

cuando r es 2, D se selecciona del grupo que consiste en alquileno de C₂-C₁₆, alquenileno de C₄-C₁₂, xilileno, alquileno de C₃-C₂₀ que está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, alquileno de C₃-C₂₀ sustituido con hidroxilo, que está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, -CH₂CH(OH)CH₂O-R¹⁵-OCH₂CH(OH)CH₂, -CO-R¹⁶-CO-, -CO-NH-R¹⁷-NH-CO-, y -(CH₂)_s-COO-R¹⁸-OCO-(CH₂)_s-; y

20 cuando r es 3, D es $[-(\text{CH}_2)_s\text{-COO-}]_3\text{-R}^{19}$

y cuando r es 4, D es $[-(\text{CH}_2)_s\text{-COO-}]_4\text{-R}^{20}$

en los que R¹⁹ es alcanotriilo de C₃-C₁₀ y R²⁰ es alcanotetrilo de C₄-C₁₀;

s es 1-6;

25 R¹⁵ es alquileno de C₂-C₁₀, fenileno o un grupo fenileno-X-fenileno-, en el que X es -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂-, o -C(CH₃)₂-;

R¹⁶ es alquileno de C₂-C₁₀, oxa-alquileno de C₂-C₁₀ o ditia-alquileno de C₂-C₁₀, fenileno, naftileno, difenileno o alquenileno de C₂-C₆;

R¹⁷ es alquileno de C₂-C₁₀, fenileno, naftileno, metilendifenileno o alquilfenileno de C₇-C₁₅, y

R¹⁸ es alquileno de C₂-C₁₀ o alquileno de C₄-C₂₀ que está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno.

Las triazinas de la presente invención pueden tener opcionalmente el beneficio añadido de poder enlazarse químicamente a sistemas poliméricos apropiados a través de funcionalidad unida a los grupos triazina (*por ejemplo*, mediante un grupo hidroxilo, etilénico insaturado y/o insaturado activado en uno o más de Y o Z).

5 Las triazinas de la presente invención se pueden preparar en general por un número de procedimientos bien conocidos en la técnica, por ejemplo los descritos en Brunetti, H; Luethi, C; Helv. Chemica Acta, 55 (1972) pág. 1566-1595; Tanimoto, S.; Yamagata, M. Senryo to Yakahin, 40 (1995) pág. 339ff; patentes de U.S. n° 5.106.972; 5.288.868; 5.438.138 y 5.478.935; documentos EP 395.938; EP 577.559; EP 649.841; EP 779.280; WO 9.628.431; GB 884.802; WO 00/29392 y la patente japonesa Kokai Tokkyo Koho 9.059.263, todos los cuales se incorporan en este documento como referencia para todos los propósitos como si se expusieran completamente. El método
10 preferido es el procedimiento en el documento WO/29392.

Las nuevas triazinas de la presente invención son particularmente útiles como agentes absorbentes de luz ultravioleta para estabilizar una gran variedad de materiales, incluyendo, por ejemplo, compuestos orgánicos, aceites, grasas, ceras, cosméticos, tintes y biocidas, y particularmente diversos polímeros orgánicos (tanto reticulados como no reticulados) usados en aplicaciones tales como materiales fotográficos, plásticos, fibras y fibras teñidas, cauchos, pinturas y otros revestimientos, y adhesivos. La presente invención, por consiguiente, también se refiere a (1) un método para estabilizar un material que está sometido a degradación por radiación actínica (por ejemplo, un material orgánico tal como un polímero orgánico en forma de una película, fibra, artículo conformado o revestimiento) mediante la incorporación en dicho material de una cantidad de una composición estabilizante de la radiación actínica, eficaz para estabilizar el material contra los efectos de la radiación actínica, en el que la
15 composición estabilizante de la radiación actínica comprende las triazinas de la invención; y (2) el material estabilizado de esta manera.
20

Las nuevas triazinas de la presente invención también son eficaces como agentes filtrantes de la luz ultravioleta en aplicaciones tales como filtros solares y otras preparaciones cosméticas, capas de material de revestimiento compuesto para polímeros extruidos, fibras teñidas y películas laminadas para ventanas filtrantes de UV, entre otras. La presente invención, por consiguiente, también se refiere (1) a un método para proteger a un sustrato frente a la degradación por radiación actínica mediante la aplicación al sustrato de una capa filtrante de radiación actínica (por ejemplo, una película de revestimiento o capa de material de revestimiento compuesto) que contiene una composición filtrante de radiación actínica en una cantidad eficaz para reducir la cantidad de radiación actínica que
25 incide sobre el sustrato, en el que la composición filtrante de radiación actínica comprende las triazinas de la invención, y (2) el sustrato protegido de esta manera.
30

Las nuevas triazinas de la presente invención también se pueden emplear para formar composiciones estabilizantes de la luz. Tales composiciones estabilizantes de la luz pueden incluir una variedad de otros componentes conocidos en la técnica, incluyendo otros absorbentes de luz ultravioleta de la clase de triazinas, otros absorbentes de luz ultravioleta de diferentes clases (por ejemplo, benzotriazoles, benzofenonas), estabilizantes de la luz a base de aminas impedidas, depuradores de radicales, antioxidantes y similares.
35

El término "hidrocarbilo", en el contexto de la presente invención, y en las fórmulas anteriores, se refiere en un sentido amplio a un grupo hidrocarbonado monovalente en el que la valencia se deduce por abstracción de un hidrógeno de un átomo de carbono. Hidrocarbilo incluye, por ejemplo, grupos alifáticos (cadena lineal y ramificada), cicloalifáticos, aromáticos y de carácter mixto (por ejemplo, aralquilo y alcarilo). Hidrocarbilo incluye también tales grupos con insaturación interna e insaturación activada. Más específicamente, hidrocarbilo incluye (pero sin limitarse a) grupos tales como alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, alquenilo, cicloalquenilo y alquinilo, que tienen preferentemente hasta 24 átomos de carbono. Un hidrocarbilo puede contener opcionalmente un grupo o grupos carbonilo (que está/están incluidos en el recuento de carbonos) y/o un heteroátomo o heteroátomos (tal como, por ejemplo, al menos un oxígeno, azufre, nitrógeno o silicio), en la cadena o el anillo.
40

El término "hidrocarbilo funcional", en el contexto de la presente invención, y en las fórmulas anteriores, se refiere en un sentido amplio a un hidrocarbilo que posee funcionalidad lateral y/o reactiva terminal y/o reactiva latente y/o grupos salientes. La funcionalidad "reactiva" se refiere a una funcionalidad que es reactiva con funcionalidad de monómero/polímero habitual en condiciones normales bien conocidas por los expertos de pericia normal en la técnica relevante. Como ejemplos no limitantes de funcionalidad reactiva se pueden mencionar grupos que contienen hidrógeno activo tales como hidroxilo, amino, carboxilo, tio, amido, carbamoilo y metileno activado; isocianato; ciano; epoxi; grupos etilénicamente insaturados, tales como alilo y metalilo; y grupos insaturados activados, tales como acrililo y metacrililo, y maleato y maleimido (incluyendo sus aductos de Diels-Alder con dienos tales como butadieno). Funcionalidad "reactiva latente", con el significado de la presente invención y, como se entendería claramente por aquellas personas de pericia normal en la técnica, se refiere a una funcionalidad reactiva que está bloqueada o enmascarada para evitar la reacción prematura. Como ejemplos de funcionalidad reactiva latente se pueden mencionar cetiminas y aldiminas (aminas bloqueadas, respectivamente, con cetonas y aldehídos); sales de amino-carboxilatos; e isocianatos bloqueados, tales como variantes bloqueadas de alcohol (carbamatos), oxima y caprolactama. Un grupo "saliente", dentro del significado de la presente invención, como resultará claramente comprensible para aquellas personas de pericia normal en la técnica relevante, es un sustituyente unido a la cadena o anillo de hidrocarbilo que, durante la reacción, se eliminan o desplazan para crear una valencia en un átomo de carbono o heteroátomo en la cadena o anillo de hidrocarbilo, llenándose dicha valencia
45
50
55
60

por un nucleófilo. Como ejemplos de grupos salientes se pueden mencionar átomos de halógeno tales como cloro, bromo y yodo; grupos hidroxilo (protonados y no protonados); sales de amonio cuaternario (NT_4^+); sales de sulfonio (ST_3^+); y sulfonatos ($-\text{OSO}_3\text{T}$); en los que T es, por ejemplo, metilo o para-tolilo. De todas estas clases de funcionalidad reactiva, la funcionalidad preferida incluye hidroxilo, $-\text{COOR}^{50}$, $-\text{CR}^{51}=\text{CH}_2$, $-\text{CO}-\text{CR}^{51}=\text{CH}_2$, Cl, un grupo isocianato, un grupo isocianato bloqueado y $-\text{NHR}^{50}$, en los que

R^{50} se selecciona de hidrógeno y un hidrocarbilo (preferentemente de hasta 24 átomos de carbono); y

R^{51} se selecciona de hidrógeno y un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono (preferentemente hidrógeno y metilo).

El término "hidrocarbilenos", en el contexto de la presente invención, es un grupo hidrocarbonado divalente en el que las dos valencias se obtienen por abstracción de los hidrógenos de los átomos de carbono. En la definición de hidrocarbilenos están incluidos los mismos grupos como se indican anteriormente para hidrocarbilo e hidrocarbilo funcional, con, naturalmente, la valencia adicional (por ejemplo, alquilenos, alquenilenos, arilenos, etc.).

La expresión "hidrocarbilenos funcional", en el contexto de la presente invención, se refiere a una especie de hidrocarbilenos que posee funcionalidad reactiva lateral, funcionalidad reactiva latente, y/o grupos salientes. La expresión "hidrocarbilenos no funcional", en el contexto de la presente invención, se refiere a generalmente a un hidrocarbilenos distinto de un hidrocarbilenos funcional.

Las triazinas según la presente invención se refieren también a compuestos de estabilización latentes frente a radiación actínica en los que al menos uno de los grupos hidroxilo en un anillo arílico en posición orto al punto de unión a la triazina está bloqueado, estos es, en los que al menos un X es distinto de hidrógeno. Dichos compuestos de estabilización latentes liberan los estabilizantes eficaces por escisión del enlace O-X, por ejemplo mediante calentamiento o exposición a radiación UV. Los compuestos de estabilización latentes son deseables porque tienen muchas propiedades favorables, es decir, buena compatibilidad del sustrato, buenas propiedades de color, una alta velocidad de escisión del enlace O-X y una vida larga en almacén. El uso de compuestos de estabilización latentes se describe además en las patentes U.S. 4.775.707, 5.030.731, 5.563.224 y 5.597.854, que se incorporan aquí para todos los fines como si se expusieran completamente.

Los compuestos de estabilización latentes que comprenden las triazinas de la presente invención se pueden preparar a partir de compuestos cuando al menos un X es hidrógeno sometiendo dichos compuestos a una reacción ulterior para formar compuestos de estabilización latentes, según se describe en las referencias incorporadas inmediatamente anteriores.

Como ejemplos preferidos de grupos bloqueantes X se pueden mencionar uno o más de los siguientes grupos: alilo, $-\text{COR}^a$, $-\text{SO}_2\text{R}^b$, $-\text{SiR}^c\text{R}^d\text{R}^e$, $-\text{PR}^f\text{R}^g$ o $-\text{POR}^f\text{R}^g$, $-\text{CONHR}^h$, en los que

cada R^a se selecciona independientemente de alquilo de C_1-C_8 , alquilo de C_1-C_8 sustituido con halógeno, cicloalquilo de C_5-C_{12} , alqueno de C_2-C_8 , $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, alcoxi de C_1-C_{12} , y fenilo o fenoxi que está no sustituido o sustituido con alquilo de C_1-C_{12} , alcoxi de C_1-C_4 , halógeno y/o bencilo;

cada R^b se selecciona independientemente de alquilo de C_1-C_{12} , arilo de C_6-C_{10} y alquilarilo de C_7-C_{18} ;

cada R^c , R^d y R^e se selecciona independientemente de alquilo de C_1-C_{18} , ciclohexilo, fenilo y alcoxi de C_1-C_{18} ;

cada R^f y R^g se selecciona independientemente de alcoxi de C_1-C_{12} , alquilo de C_1-C_{12} , cicloalquilo de C_5-C_{12} , y fenilo o fenoxi que está no sustituido o sustituido con alquilo de C_1-C_{12} , alcoxi de C_1-C_4 , halógeno y/o bencilo; y

cada R^h se selecciona independientemente de alquilo de C_1-C_8 , cicloalquilo de C_5-C_{12} , alqueno de C_2-C_8 , $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, y fenilo que está no sustituido o sustituido con alquilo de C_1-C_{12} , alqueno de C_2-C_8 , alcoxi de C_1-C_4 , halógeno y/o bencilo.

La reacción para dar los compuestos de estabilización latentes de la presente invención en los que X es alilo, $-\text{COR}^a$, $-\text{SO}_2\text{R}^b$, $-\text{SiR}^c\text{R}^d\text{R}^e$, $-\text{PR}^f\text{R}^g$ o $-\text{POR}^f\text{R}^g$ se puede llevar a cabo, por ejemplo, por reacción de los compuestos de la presente invención cuando al menos un X es hidrógeno con los haluros correspondientes, tales como cloruro de alilo, $\text{Cl}-\text{COR}^a$, $\text{Cl}-\text{SO}_2\text{R}^b$, $\text{Cl}-\text{SiR}^c\text{R}^d\text{R}^e$, $\text{Cl}-\text{PR}^f\text{R}^g$ o $\text{Cl}-\text{POR}^f\text{R}^g$. La reacción para dar los compuestos de estabilización latentes de la presente invención en los que X es $-\text{CONHR}^h$ se puede llevar a cabo, por ejemplo, por reacción de los compuestos cuando al menos un X es hidrógeno con los isocianatos correspondientes. Además, los compuestos acilados se pueden obtener por reacción con anhídridos, cetenos o ésteres, tales como ésteres de alquilo inferior, como es bien sabido para el experto en la técnica. Los reactivos mencionados anteriormente se pueden usar en cantidades aproximadamente equimolares o en exceso, por ejemplo de 2 a 20 mol con respecto a los grupos hidroxilo que se desea hacer latentes en el compuesto de partida.

Los catalizadores usados habitualmente para reacciones de acilación, sulfonilación, fosfonilación, sililación o uretanización se pueden usar para formar las triazinas de estabilización latentes de la presente invención. Por ejemplo, se pueden usar catalizadores de reacciones de acilación y sulfonilación tales como aminas terciarias o

cuaternarias, tales como sales de trietilamina, dimetilaminopiridina o tetrabutilamonio, para formar estos compuestos de estabilización latentes.

La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, tal como sustancias orgánicas relativamente inertes, por ejemplo hidrocarburos tales como tolueno y xileno, hidrocarburos clorados tales como tetracloruro de carbono o cloroformo, o éteres tales como tetrahidrofurano o éter dibutílico, o sin un disolvente. Alternativamente, el o los reactivos se pueden emplear como el disolvente. La temperatura de reacción está comprendida normalmente entre la temperatura ambiente y aproximadamente 150°C, por ejemplo hasta el punto de ebullición del disolvente cuando se usa un disolvente.

En realizaciones preferidas, cada X es hidrógeno.

En realizaciones preferidas, L se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C₁-C₂₄ o mezclas de los mismos; alquilo de C₁-C₂₄ ramificado o mezclas de los mismos; alqueno de C₃-C₆; -COR¹²; -COOR¹²; -CONHR¹²; -SO₂R¹³; alquilo de C₁-C₁₈ que está sustituido con uno o más de los grupos: hidroxilo, alcoxi de C₁-C₁₈, alqueno de C₃-C₁₈, halógeno, fenoxi, fenoxi sustituido con alquilo de C₁-C₁₈, fenoxi sustituido con alcoxi de C₁-C₁₈, fenoxi sustituido con halógeno, -COOH, -COOR⁸, -CONH₂, -CONHR⁹, -CON(R⁹)(R¹⁰), -NH₂, -NHR⁹, -N(R⁹)(R¹⁰), -NHCOR¹¹, -N(R⁹)COR¹¹, -NHCOOR¹¹, -N(R⁹)COOR¹¹, -CN, -OCOR¹¹, -OC(O)NHR⁹, -OC(O)N(R⁹)(R¹⁰); alquilo de C₂-C₅₀ que está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno o grupos carbonilo, y opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, alcoxi de C₁-C₁₂, y glicidilo; glicidilo; y ciclohexilo opcionalmente sustituido con hidroxilo o -OCOR¹¹.

R⁹ y R¹⁰, independientemente entre sí, son alquilo de C₁-C₁₂, alcoxilquilo de C₃-C₁₂, dialquilaminoalquilo de C₄-C₁₆, o cicloalquilo de C₅-C₁₂, o R⁹ y R¹⁰, tomados juntos, son alqueno de C₃-C₉ u oxa-alqueno de C₃-C₉ o aza-alqueno de C₃-C₉.

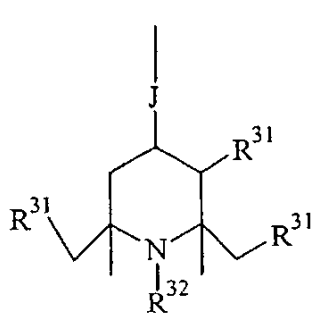
R¹¹ es un hidrógeno o un hidrocarbilo de 1 a 18 átomos de carbono que puede estar opcionalmente sustituido con hidroxilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono y/o contiene uno o más átomos de oxígeno y/o de nitrógeno en la cadena.

R¹² es hidrógeno o un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

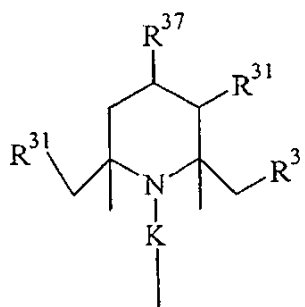
R¹³ es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo de 1 a 8 átomos de carbono fenilo.

Algunos de estos grupos, así como otros, se describen en las patentes U.S. n^{os} 5.106.891; 5.189.084; 5.356.995; 5.637.706; 5.726.309, EP 434.608; EP 704.437; WO 96/28431 y GB 2.293.823, que se incorporan aquí como referencia para todos los fines como si se expusieran completamente.

L también puede ser un alquilo de 1-24 átomos de carbono sustituido con un grupo estabilizante de la luz de tipo amina impedida (HALS) de la Fórmula general XI. Las triazinas que contienen grupos tetrametilpiperidina se describen en las patentes U.S. n^{os} 4.161.592 y 5.376.710, que se incorporan aquí como referencia como si se expusieran completamente.



(XIa)



(XIb)

en las que

J es -O-, -NR³⁰-, -T-(CH₂)₂-NR³⁰- en el que T es -O- o -S-, y R³⁰ es alquilo de C₁-C₁₂ o hidrógeno;

R³¹ es hidrógeno o alquilo de C₁-C₈;

R³² es hidrógeno, oxígeno, alcoxilquilo de C₁-C₂₁, aralquilo de C₇-C₈, 2,3-epoxipropilo, y un grupo acilo alifático con 1-4 átomos de carbono o uno de los grupos -CH₂COOR³³, -CH₂-CH(R³⁴)-OR³⁵, -COOR³⁶ o -CONHR³⁶, en los que R³³ es alquilo de C₁-C₁₂, alqueno de C₃-C₆, fenilo, aralquilo de C₇-C₈ o ciclohexilo, R³⁴ es hidrógeno, metilo o fenilo, R³⁵ es hidrógeno, un grupo acilo alifático, aromático, aralifático o alicíclico con 1-8 átomos de carbono, en el que la

parte aromática está no sustituida o está sustituida con cloro, alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₈ o con hidroxilo, y R³⁶ es alquilo de C₁-C₁₂, ciclohexilo, fenilo o bencilo;

R³⁷ es hidrógeno, -OH o uno de los grupos -O-CO-R³⁸ o -NR³⁶-CO-R³⁸, en el que R³⁸ es alquilo de C₁-C₁₂ o fenilo; y

K es -O-(C_{mm}H_{2mm})- en el que mm es 1 a 6.

- 5 Entre las aminas estéricamente impedidas preferidas están miembros del grupo que consiste en: sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo); sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); el condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; el condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona; 3-dodecil-1-(1-acetil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona; una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, y mezclas de los mismos.

Lo más preferible, cada grupo L se selecciona independientemente de hidrógeno, un alquilo de 1 a 24 átomos de carbono, o sus mezclas; un alquilo de 4 a 20 átomos de carbono, que contiene uno o más átomos de oxígeno en la cadena y opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, o sus mezclas.

- 15 Cada uno de R₆ y R₇ se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo acilo de 2 a 24 átomos de carbono, y un grupo aciloxi de 2 a 24 átomos de carbono.

- En realizaciones preferidas, cada uno de R₆ y R₇ se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, un acilo de 2 a 24 átomos de carbono, benzoilo, alquilo de 1 a 24 átomos de carbono, un alqueno de 2 a 24 átomos de carbono, un cicloalquilo de 5 a 24 átomos de carbono; y un aralquilo de 7 a 24 átomos de carbono.

- 20 Otra realización preferida es cuando R₁ a R₇ y X es hidrógeno, T' es oxígeno e Y es hidrógeno o un alquilo de C₁ a C₈.

- En todavía otra realización, R₆ y R₇ son independientemente metileno, alquilideno, o bencilideno sustituido con un absorbente de UV de tipo benzofenona o un absorbente de UV de tipo benzotriazol. Los absorbentes de UV híbridos de triazina-benzotriazol y triazina-benzofenona relacionados se describen en la patente U.S. n° 5.585.422, que se incorpora aquí como referencia para todos los fines expuesta completamente. En una realización preferida relacionada, R₆ y R₇ son independientemente metileno, alquilideno, o bencilideno sustituido con un segundo absorbente de UV triazínico. Los dímeros (y oligómeros) triazínicos relacionados se describen en la patente U.S. n° 5.726.309 y en el documento EP 704.437, que se incorporan aquí como referencia para todos los fines expuestos completamente.

- Los benzotriazoles preferidos comprenden al menos un miembro del grupo que consiste en: 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol; 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol; 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol; 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol; 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-4'-octoxifenil)benzotriazol; 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol; 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol; una mezcla de 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol; 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol; 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)benzotriazol; 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol; 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol y 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol; 2,2'-metilbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-il-fenil]; el producto de la transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]benzotriazol con polietilenglicol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂ en el que R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-il-fenilo; y sus derivados. Los benzotriazoles más preferidos son miembros del grupo que consiste en: 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol; 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol; 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol; 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol; el producto de la transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]benzotriazol con polietilenglicol 300; y sus mezclas.

- En realizaciones preferidas, R¹¹ es un hidrógeno o un hidrocarbilo de 1 a 18 átomos de carbono que puede estar sustituido opcionalmente con hidroxilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono y/o contiene uno o más átomos de oxígeno y/o nitrógeno en la cadena. Más preferiblemente, R¹¹ se selecciona de hidrógeno e hidrocarbilo de 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar opcionalmente sustituido con hidroxilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono.

En realizaciones preferidas, R¹² se selecciona de hidrógeno y un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. Más preferiblemente, R¹² se selecciona de hidrógeno y un grupo metilo.

- 55 En realizaciones preferidas, R¹³ se selecciona de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo de 1 a 8 átomos de carbono, o fenilo. Más preferiblemente, R¹³ es hidrógeno o metilo.

Otras realizaciones preferidas pueden incluir cualquier combinación de los parámetros mencionados anteriormente.

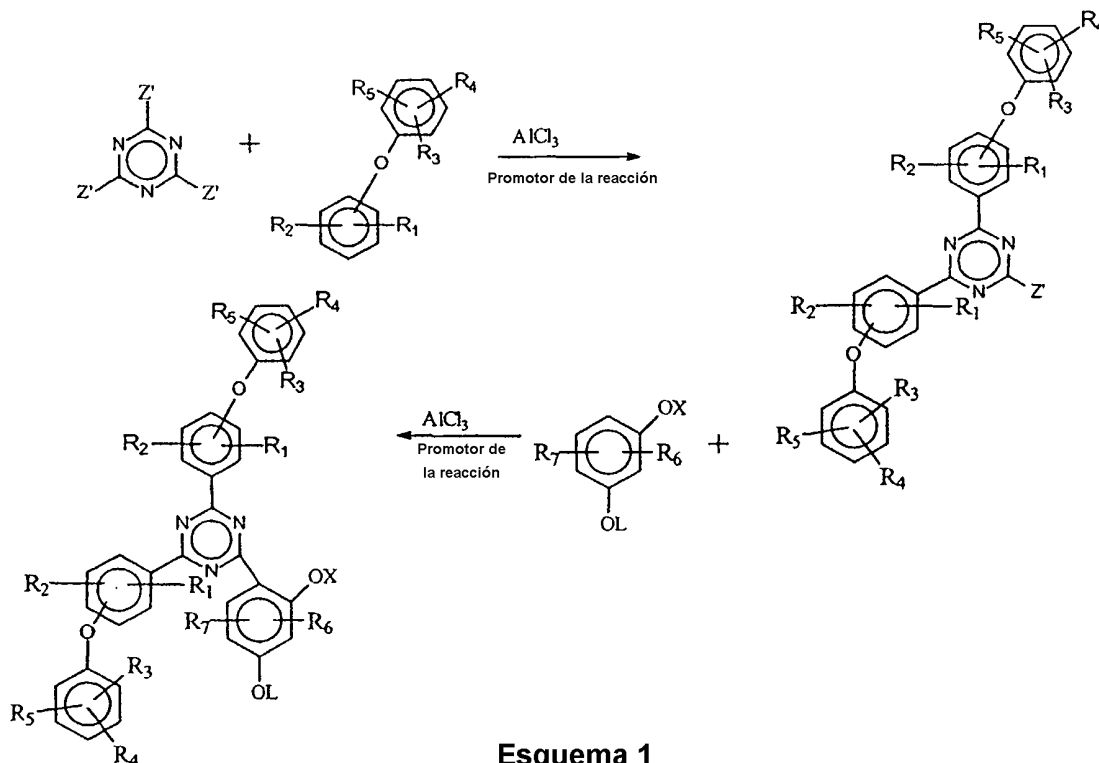
Métodos de preparación

El método de preparación de las nuevas triazinas de la presente invención se puede llevar a cabo por cualquier método adecuado como se menciona anteriormente. Preferiblemente, el método de producción del nuevo compuesto de triazina deriva del método descrito en el documento WO 00/29392, incorporado en este documento como referencia en su totalidad.

La expresión "ácido de Lewis" pretende incluir haluros de aluminio, haluros de alquilaluminio, haluros de boro, haluros de estaño, haluros de titanio, haluros de plomo, haluros de cinc, haluros de hierro, haluros de galio, haluro de arsénico, haluros de cobre, haluros de cadmio, haluros de mercurio, haluros de antimonio, y similares. Los ácidos de Lewis preferidos incluyen tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, trimetilaluminio, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, dicloruro de cinc, tetracloruro de titanio, dicloruro de estaño, tetracloruro de estaño, o una mezcla de los mismos.

Como se usa en este documento, se entiende que la expresión "promotor de la reacción" comprende un compuesto que se usa junto con el ácido de Lewis para facilitar la reacción. Los promotores de la reacción adecuados incluyen ácidos, bases, agua, alcoholes, haluros alifáticos, sales de haluro, haluros de ácidos, halógenos, alquenos, alquinos, éster, anhídrido, carbonato, uretano, carbonilo, epoxi, éter, compuestos de acetal, o mezclas de los mismos. Para una lista más detallada de los promotores de la reacción, véase el documento WO 00/29392.

Las nuevas triazinas de la presente invención se pueden preparar a través de la reacción de Friedel-Crafts modificada de un haluro cianúrico con un feniléter en presencia de un promotor de la reacción y un ácido de Lewis (véase el Esquema 1), seguido de la reacción o simultáneamente con la reacción con un compuesto fenólico a base de resorcinol.



Esquema 1

en el que Z' es flúor, bromo, cloro, o yodo, y los otros sustituyentes se definen anteriormente.

Las cantidades relativas de los reactivos son las siguientes. La cantidad de compuesto feniléter debe estar en una cantidad suficiente para reaccionar con el haluro cianúrico para producir el compuesto intermedio deseado. Si se desea un compuesto triazínico de monofeniléter, entonces se deben hacer reaccionar alrededor de 1 equivalente molar con el haluro cianúrico. Si se desea un compuesto triazínico de bis(feniléter), entonces se deben hacer reaccionar alrededor de 2 equivalentes molares de feniléter con el haluro cianúrico. Se debería observar que otras realizaciones de la presente invención son los compuestos intermedios de monofeniléter y bis(feniléter) triazina.

La cantidad de ácido de Lewis, tal como AlCl₃, usada en la reacción debe estar en una cantidad suficiente para

transformar el haluro cianúrico en el intermedio y/o producto final deseado. La cantidad de ácido de Lewis debería estar entre alrededor de 0,5 y alrededor de 500 equivalentes molares con respecto al haluro cianúrico. Preferiblemente, la cantidad de ácido de Lewis debería estar entre alrededor de 1 y alrededor de 5 equivalentes molares con respecto al haluro cianúrico, o alrededor de 2 a alrededor de 4 equivalentes molares con respecto al haluro cianúrico. El ácido de Lewis preferido es tricloruro de aluminio.

Ventajosamente, se puede usar un promotor de la reacción junto con un ácido de Lewis cuando se sintetizan los compuestos deseados. Preferiblemente, la cantidad del promotor de la reacción debería estar entre alrededor de 0,01 y alrededor de 5 equivalentes molares, o alrededor de 0,1 y alrededor de 2 equivalentes molares.

La reacción debe realizarse durante un periodo de tiempo suficiente, a una temperatura y presión suficientes para sintetizar la triazina deseada. El tiempo de reacción preferido para la síntesis del compuesto intermedio, es decir, la primera etapa, está entre alrededor de 5 minutos y alrededor de 48 horas, más preferiblemente entre alrededor de 15 minutos y alrededor de 24 horas. El tiempo de reacción preferido para la síntesis del compuesto del producto final, es decir, la segunda etapa, está entre alrededor de 10 minutos y alrededor de 24 horas, más preferiblemente el tiempo está entre alrededor de 30 minutos y alrededor de 12 horas. La temperatura de reacción preferida para la primera etapa está entre alrededor de -50°C y alrededor de 150°C, más preferiblemente la temperatura de reacción está entre alrededor de -30°C y alrededor de 50°C. La presión de reacción no es crítica y puede ser alrededor de 1 atmósfera o mayor, si se desea. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en un gas inerte, tal como nitrógeno o argón. La temperatura de reacción preferida para la segunda etapa está entre alrededor de 0°C y alrededor de 120°C, y una temperatura de reacción más preferida está entre alrededor de 20°C y alrededor de 100°C.

El proceso por etapas comprende mezclar al menos un ácido de Lewis, al menos un promotor de la reacción, haluro cianúrico y feniléter, preferiblemente hasta que la reacción se complete entre alrededor de 70% y alrededor de 100%. Después, el producto se aísla y se purifica. El producto intermedio se añade entonces al agente reaccionante subsiguiente junto con ácido de Lewis y opcionalmente un promotor de la reacción, para sintetizar el producto final deseado. La secuencia por etapas permite el aislamiento, la purificación y el almacenamiento de compuestos del intermedio antes de la reacción subsiguiente con compuestos a base de fenol, tal como resorcinol.

La reacción continua comprende dejar reaccionar el haluro cianúrico con uno o más feniléteres en presencia de al menos un ácido de Lewis y al menos un promotor de la reacción, preferiblemente hasta que la reacción se complete entre alrededor de 70% y alrededor de 100%. Después, sin aislar el producto intermedio, se deja reaccionar el compuesto fenólico a base de resorcinol con el producto intermedio, opcionalmente en presencia de al menos un segundo ácido de Lewis y opcionalmente al menos un segundo promotor de la reacción, preferiblemente hasta que la reacción se completa entre alrededor de 70% y alrededor de 100%. La reacción continua elimina la necesidad de purificar el producto intermedio o de usar reactivos adicionales, tales como disolventes, y opcionalmente ácidos de Lewis y ácidos. Además, el proceso de una etapa simplifica la ruta sintética de reacción de tal forma que no se requiere una manipulación o procesamiento innecesarios de la mezcla de reacción hasta que se ha completado la reacción.

En otro procedimiento como se describe en la patente de los Estados Unidos de América nº 6.225.468 B1, se puede hacer reaccionar simultáneamente cloruro cianúrico con feniléter y resorcinol en presencia de ácido de Lewis, tal como cloruro de aluminio, para obtener el producto deseado.

Usos de las triazinas

Como se ha indicado anteriormente, las nuevas triazinas de la presente invención son particularmente útiles como agentes absorbentes de luz ultravioleta para estabilizar una amplia variedad de materiales, incluyendo, por ejemplo, diversos polímeros (tanto reticulados como termoplásticos), materiales fotográficos y disoluciones de tinción para materiales textiles, así como en agentes filtrantes de luz ultravioleta (tales como filtros solares). Las nuevas triazinas de la presente invención se pueden incorporar en tal material en una cualquiera de una variedad de maneras convencionales, incluyendo, por ejemplo, mezclado o combinación física, opcionalmente, con enlazamiento químico al material (típicamente a un polímero), como un componente en una composición estabilizante de la luz, tal como un revestimiento o disolución, o como un componente en una composición filtrante de UV, tal como una composición de filtro solar.

En una realización de la presente invención, las triazinas de la presente invención se pueden emplear para estabilizar materiales que están sometidos a degradación por luz ultravioleta mediante la incorporación de los compuestos reivindicados en la presente invención en una composición que comprende materiales poliméricos, química o físicamente. Son ejemplos no limitantes de materiales poliméricos que pueden estabilizarse de esta manera poliolefinas, poliésteres, poliéteres, policetonas, poliamidas, cauchos naturales y sintéticos, poliuretanos, poliestirenos, poliestirenos de alto impacto, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacetales, poliacrilonitrilos, polibutadienos, poliestirenos, ABS, SAN (estireno acrilonitrilo), ASA (acrilato estireno acrilonitrilo), acetato butirato de celulosa, polímeros celulósicos, poliimididas, poliamidimididas, polieterimididas, polisulfuros de fenilo, PPO, polisulfonas, polietersulfonas, policloruros de vinilo, policarbonatos, policetonas, policetonas alifáticas, TPO termoplásticos, poliacrilatos y poliésteres reticulados con aminorresinas, poliésteres y poliacrilatos reticulados con poliisocianatos, resinas de fenol/formaldehído, urea/formaldehído y melamina/formaldehído, resinas alquídicas secantes y no

secantes, resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas de acrilato reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, carbamatos, y resinas epoxi, resinas epoxi reticuladas obtenidas de compuestos de glicidilo alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos y aromáticos, que están reticuladas con anhídridos o aminas, polisiloxanos, polímeros de adición de Michael, aminas, aminas bloqueadas con compuestos insaturados activados y de metileno, cetiminas con compuestos insaturados activados y de metileno, policetiminas en combinación con resinas de poliactetoacetato acrílicas insaturadas, policetiminas en combinación con resinas acrílicas insaturadas, composiciones curables por radiación, resinas de epoximelamina, tintes orgánicos, productos cosméticos, formulaciones de papel a base de celulosa, papel de película fotográfica, tintas, y mezclas de los mismos.

El material polimérico preferido se selecciona del grupo que consiste en poliolefinas; copolímeros de una o más monoolefinas y/o diolefinas con monóxido de carbono y/o con otros monómeros de vinilo; resinas de hidrocarburos (tales como C₅-C₉), incluyendo modificaciones hidrogenadas de las mismas y mezclas de polialquilenos y almidón; poliésteres; ésteres de copoliésteres; poliéteres; policetonas; poliamidas y copoliamidas obtenidas de diaminas, ácidos dicarboxílicos y/o ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes; cauchos y elastómeros naturales y sintéticos; poliuretanos; poliestirenos, poli- α -metilestirenos y copolímeros con otros monómeros de vinilo; copolímeros de injerto de estireno; poliestirenos de alto impacto; poliácidos acrílicos, poliácidos metacrílicos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilamidas, poliacrilonitrilos; homo- y copolímeros obtenidos de alcoholes y aminas insaturados o los derivados de acilo o acetales de los mismos, tales como polialcohol vinílico, poliacteto de vinilo, poliactetales, y polibutirales; homo- y copolímeros de éteres cíclicos tales como alquilenglicoles y óxidos de alquileo, así como copolímeros con éteres de bisglicidilo; polibutadienos; poliestirenos; ABS (acrilonitrilo butadieno estireno); SAN (estireno acrilonitrilo); ASA (acrilato estireno acrilonitrilo); acetato butirato de celulosa; polímeros celulósicos; poliureas; poliimidias; poliamidas-imidas; poliéster-imidas; poliéter-imidas; polihidantoínas; polibencimidazoles; polisulfuro de fenilo; PPO (polióxido de propileno); polisulfonas; poliéter sulfonas; poliéter cetonas; polímeros que contienen halógeno; policloruros de vinilo; policarbonatos; poliéster carbonatos; TPO termoplásticos; poliacrilatos y poliésteres reticulados con aminorresinas; poliésteres y poliacrilatos reticulados con poliisocianatos; resinas de fenol/formaldehído, urea/formaldehído y melamina/formaldehído; resinas de poliéster saturadas e insaturadas; resinas acrílicas reticulables obtenidas de acrilatos sustituidos tales como epoxiacrilatos, hidroxiacrilatos, isocianato acrilatos, acrilatos de uretano o poliéster acrilatos; resinas alquídicas, resinas de poliéster, y resinas de acrilato reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, carbamatos, o resinas epoxi; resinas epoxi reticuladas obtenidas de compuestos de glicidilo alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos y/o aromáticos que están reticuladas con anhídridos o aminas; polisiloxanos; polímeros de adición de Michael de aminas o aminas bloqueadas (por ejemplo, cetiminas) con compuestos insaturados activados y/o de metileno; de cetiminas con compuestos insaturados activados y/o de metileno, tales como acrilatos y metacrilatos, maleatos, y acetoacetatos; policetiminas en combinación con resinas de poliactetoacetato acrílicas insaturadas o con resinas acrílicas insaturadas; composiciones curables por radiación; resinas de epoximelamina; polímeros naturales tales como celulosa, caucho, gelatina, y derivados modificados químicamente de los mismos; tintes y pigmentos orgánicos; cualquier mezcla o combinación de los anteriores; productos cosméticos; formulaciones de papel a base de celulosa; película fotográfica; papel; tinta; y lentes intraoculares.

Dependiendo de su uso final deseado, las triazinas de la presente invención se pueden combinar con una variedad de aditivos empleados habitualmente en la técnica de estabilización de la luz UV, tales como antioxidantes, absorbentes y estabilizantes de UV, desactivadores metálicos, fosfitos y fosfonitos, hidroxilaminas, nitronas, tiosinérgicos, co-estabilizantes, agentes de nucleación, cargas y agentes de refuerzo, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, aditivos reológicos, catalizadores, agentes de nivelación, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes anti-estáticos y agentes de soplado. Se pueden encontrar ejemplos de estos aditivos, por ejemplo, en la patente U.S. n° 6.096.886, incorporada en este documento como referencia en su totalidad. Se describen otros ejemplos en muchas de las referencias incorporadas previamente, así como en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A18, pág. 429-471, VCH, Weinheim 1991; y Calbo, Leonard J., ed., Handbook of Coatings Additives, New York: Marcel Dekker (1987).

Se prefieren especialmente otros estabilizantes de la luz UV y antioxidantes, incluyendo, pero sin limitarse a, 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, oxamidas, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, 2-hidroxibenzofenonas, aminas impedidas estéricamente y antioxidantes de fenol impedidos.

Son ejemplos de tales antioxidantes y estabilizantes de la luz UV: 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol; 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol; 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol; 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol; 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-4'-octoxifenil)benzotriazol; 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(3',5'-bis(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol; una mezcla de 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol y 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol; 2,2-metilenbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol], el producto de la transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]benzotriazol con polietilenglicol 300;

[R-CH₂CH-COO(CH₂)₃]₂B en el que R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo; sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); succinato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo); sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo); el condensado de 1-(2-hidroxitil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico; el condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); tetracarboxilato de tetraquis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-1,2,3,4-butano; 1,1'-(1,2-etanodil)bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona); 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencil)malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo); 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona; sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo); succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo); el condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano; el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis-(3-aminopropilamino)etano; 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona; 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona; 3-dodecil-1-(1-etanoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona; 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona; una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; el condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; el condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4.5]decano; oxo-piperanzinil-triazinas y el producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4.5]decano y epiclorhidrina; 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-n-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-(iso-octiloxifenil mixto)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2,4-dihidroxi-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[4-dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxi-2-hidroxi-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxi-2-hidroxi-2-hidroxi-4-metoxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil]-1,3,5-triazina, 2,4-dihidroxi-4-metoxibenzofenona; 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona; 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona; 2-hidroxi-4-deciloxibenzofenona; 2-hidroxi-4-dodeciloxibenzofenona; 2-hidroxi-4-benciloxibenzofenona, 4,2',4'-trihidroxibenzofenona; 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona; isocianurato de 1,3,5-tris(2,6-dimetil-4-terc-butil-3-hidroxi-bencilo); isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilo); 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilo)-2,4,6-trimetilbenceno; 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-terc-butilfenol); 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano; ésteres de ácido β-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxiados; ésteres de ácido β-(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxiados; 2,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato de dimetilo; 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato de dietilo; 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato de dioctadecilo; 5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato de dioctadecilo; y la sal cálcica del monoéster étilico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilfosfónico; amidas de ácido β-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico tales como N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)hexametilendiamina; N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)trimetilendiamina; y N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)hidrazina.

La relación en peso de los compuestos de triazina de la presente invención con respecto a los otros aditivos, tales como los aditivos preferidos, puede ser, por ejemplo, de alrededor de 500:1 a alrededor de 1:500, o de alrededor de 100:1 a alrededor de 1:100, o de alrededor de 10:1 a alrededor de 1:10. Las nuevas triazinas de la presente invención también se pueden emplear en sistemas de múltiples capas. En tales sistemas, una composición polimérica que tiene de alrededor de 0,1 a alrededor de 20% en peso y preferiblemente un contenido relativamente alto de un nuevo estabilizante triazínico, por ejemplo, alrededor de 5-15% en peso, se aplica en una película fina (por ejemplo, alrededor de 5 - 500 μm de grosor, y, preferiblemente, alrededor de 10 - 100 μm de grosor) a un artículo conformado fabricado de un polímero que contiene una pequeña cantidad o que no contiene estabilizantes de la luz ultravioleta. Tal composición se puede aplicar al mismo tiempo que el conformado de la estructura base, por ejemplo mediante coextrusión de una manera análoga a la descrita en la patente U.S. nº 4.948.666 (incorporada como referencia en este documento para todos los propósitos como si se expusiera completamente). Como alternativa, la aplicación también se puede realizar en la estructura base ya formada, por ejemplo mediante laminación con una película o mediante revestimiento con una disolución. La capa o capas exteriores del artículo acabado tienen la función de un filtro de UV, que protege el interior del artículo de la luz UV. La capa exterior contiene preferiblemente alrededor de 0,1 a alrededor de 20%, preferiblemente alrededor de 1 a alrededor de 15%, y lo más preferible alrededor de 2 a alrededor de 10% en peso de la composición de la capa exterior, de al menos uno de los compuestos de triazina de la presente invención.

Los polímeros estabilizados de esta manera son destacables por su alta resistencia a la intemperie, especialmente por su alta resistencia a la luz UV. Esto permite que mantengan sus propiedades mecánicas y sus propiedades superficiales de color tales como brillo y nitidez de imagen, durante un periodo de tiempo prolongado incluso cuando se usan en el exterior. Además, debido a la naturaleza enlazable de los compuestos de triazina reivindicados en la

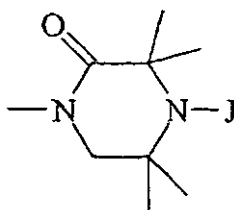
presente invención, se puede minimizar, en las circunstancias apropiadas, la migración de estos absorbentes de UV entre las capas de los revestimientos de múltiples capas.

En otra realización de la presente invención, los nuevos compuestos de triazina se pueden usar como estabilizantes para revestimientos, por ejemplo para pinturas tales como se describen en numerosas referencias (véanse, por ejemplo, las patentes U.S. nº 4.619.956; 4.740.542; 4.826.978; 4.962.142; 5.106.891; 5.198.498; 5.298.067; 5.322.868; 5.354.794; 5.369.140; 5.420.204; 5.461.151; 5.476.937; y los documentos EP-0434608 y EP-A-0444323). Son de interés particular los revestimientos y pinturas para la industria de la automoción. Por lo tanto, la invención también se refiere a aquellas composiciones que son aglutinantes formadores de películas para revestimientos.

Tales nuevas composiciones de revestimiento comprenden alrededor de 0,01 a alrededor de 20%, preferiblemente alrededor de 0,01 a alrededor de 10%, y más preferiblemente alrededor de 0,02 a alrededor de 5% en peso del aglutinante de la composición de revestimiento de las triazinas reivindicadas aquí de la presente invención.

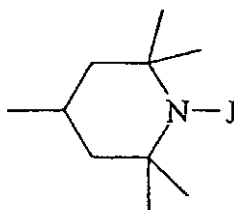
Para lograr una estabilidad máxima de la luz, es de particular interés añadir aminas impedidas estéricamente, cuyos ejemplos se exponen en la sección b(vi) mencionada anteriormente. Por lo tanto, la invención también se refiere a una composición de revestimiento que, además del aglutinante, las nuevas triazinas y, opcionalmente, absorbentes de UV adicionales, comprende un estabilizante de la luz del tipo de amina impedida estéricamente. La amina impedida estéricamente se emplea en una cantidad de alrededor de 0,01 al 5% en peso basado en el peso del aglutinante sólido, preferiblemente alrededor de 0,02 al 2% en peso.

Un ejemplo específico de tal amina impedida estéricamente es una 2,2,6,6-tetrametilpiperazinona que contiene al menos un grupo de la fórmula:



en la que J es, por ejemplo, hidrógeno, hidroxilo, alquilo (tal como metilo), alcoxi (tal como metoxi) o acilo.

Más preferiblemente, el estabilizante es un derivado de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina que contiene al menos un grupo de la fórmula:



en la que J es, por ejemplo, hidrógeno, hidroxilo, alquilo (tal como metilo), alcoxi (tal como metoxi) o acilo.

En las patentes U.S. nº 4.314.933; 4.344.876; 4.426.471; 4.426.472; 4.619.956; 5.004.770; 5.006.577; 5.064.883; 5.112.890; 5.124.378; 5.106.891; 5.204.473 y 5.461.151, que se incorporan aquí como referencia para todos los fines como si se expusieran completamente, se dan ejemplos de derivados de tetraalquilpiperidina que se pueden usar en combinación con los compuestos de trisaril-1,3,5-triazina presentes. Es particularmente conveniente emplear los siguientes derivados de tetraalquilpiperidina, así como sus análogos de N-alquilo, N-acilo, N-hidroxilo y N-alcoxi (cuando no se hayan incluido ya en la siguiente lista):

succinato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-ilo), sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-ilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperid-4-ilo), (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo)malonato de di(1,2,2,6,6-pentametilpiperid-4-ilo)butilo, sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-ilo), butano-1,2,3,4-tetracarboxilato de tetra(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-ilo), butano-1,2,3,4-tetracarboxilato de tetra(1,2,2,6,6-pentametilpiperid-4-ilo), 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-diespiro[5,1,11,2]heneicosano y 8-acetil-3-dodecil-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametilespiro[4.5]decano-2,4-diona. Los ejemplos comercialmente disponibles de estos y otros derivados de tetraalquilpiperidina incluyen SANDUVOR® 3050, 3052, 3055, 3056, 3058, PR-31 y PR-32 (Clariant Corp.); TINUVIN® 079L, 123, 144, 292, 440L y 622LD (Ciba Specialty Chemicals); CHIMASORB® 119 y 944 (Ciba Specialty Chemicals); y CYASORB® UV-3346, UV-3529, UV-3853, UV-500 y UV-516 (Cytec Industries Inc.).

Las nuevas composiciones de revestimiento según la invención se pueden aplicar a cualesquiera sustratos

deseados, por ejemplo a metal, madera, plástico, fibra de vidrio o materiales cerámicos. Las composiciones de revestimiento pueden ser monorrevestimientos o sistemas de múltiples capas pigmentados (imprimación/revestimiento base/revestimiento transparente), típicos de acabados de automóviles. En el último caso, la nueva composición de revestimiento se puede usar para el revestimiento base, para el revestimiento transparente, o para ambas capas. Si la capa superior de un acabado de automóvil comprende dos capas, de las cuales la capa inferior está pigmentada y la capa superior no está pigmentada, la nueva composición de revestimiento se puede usar para la capa superior, para la capa inferior o para ambas capas, pero preferiblemente se usa para la capa de revestimiento superior.

Para ejemplos más detallados de estos y otros usos para estabilizantes de UV, tales como las triazinas de la presente invención, véase el documento U.S. Serie nº 09/335.886, presentada el 18 de junio de 1999 (documento WO 99/67226, páginas 33 a 81), incorporada aquí como referencia.

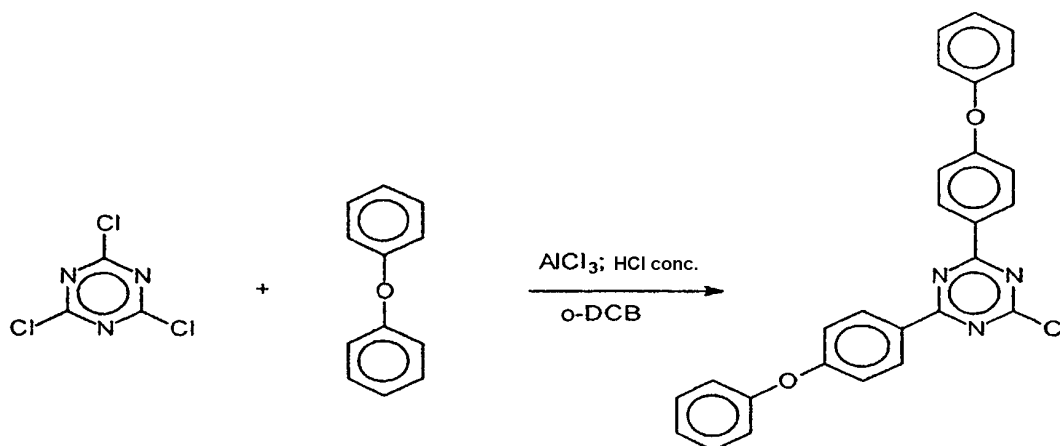
La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos. Los ejemplos no están destinados a limitar el alcance de la presente invención. Junto con las descripciones general y detallada anteriores, los ejemplos proporcionan una comprensión adicional de la presente invención.

EJEMPLOS

A continuación se proporcionan ejemplos y esquemas de reacción para producir ejemplos específicos de triazinas sustituidas con feniléter según la invención. Aunque los siguientes ejemplos ilustran preparaciones con uno o más feniléteres, alguien de pericia normal entenderá que estas reacciones también se pueden llevar a cabo con cualquiera de una variedad de otros feniléteres sustituidos.

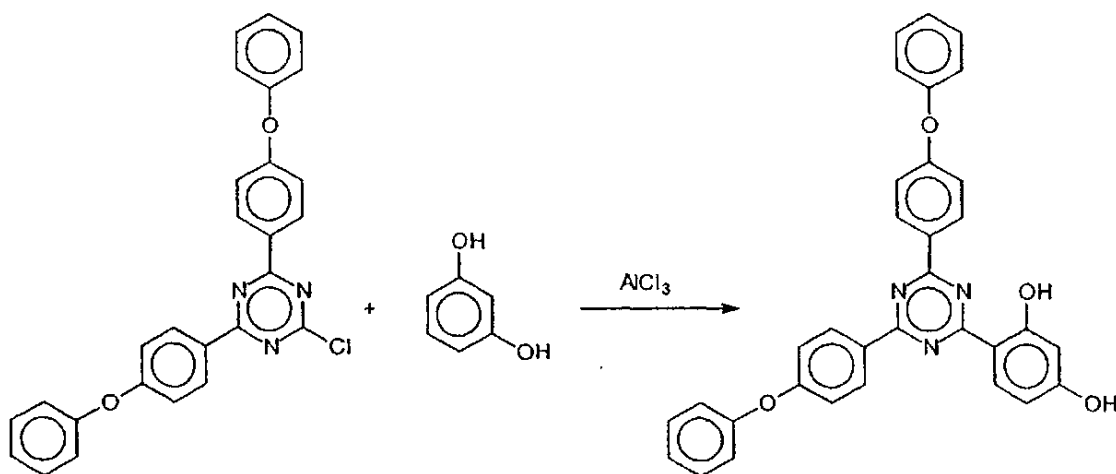
EJEMPLOS PREPARATIVOS

Ejemplo 1: Reacción de cloruro cianúrico con feniléter: Preparación de 2-cloro-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina



A una mezcla agitada de 18,4 g de cloruro cianúrico, y 40 g de cloruro de aluminio en 250 ml de clorobenceno, enfriada en un baño de hielo, se añadieron 2 ml de HCl conc. Después se le añadieron 32,3 g de feniléter, y la mezcla de reacción se agitó a alrededor de 0°C durante 6 h. Se agitó después a temperatura ambiente durante 18 h, y después se paralizó con agua. La mezcla se extrajo con cloruro de metileno, y la capa orgánica se lavó con agua, y se concentró a presión reducida. El producto bruto de la reacción que contenía 2-cloro-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina pesó 44,2 g.

La 2-cloro-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina casi pura se aisló mediante cromatografía en columna, que se hizo reaccionar adicionalmente con resorcinol como se explica en el Ejemplo 2.

Ejemplo 2: Reacción de 2-cloro-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina con resorcinol: Preparación de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina

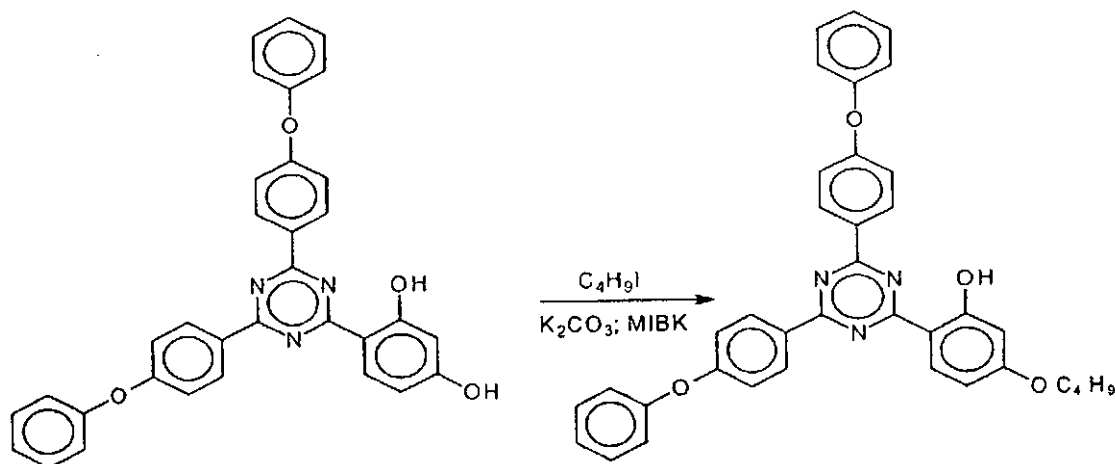
5 Una mezcla de 5,9 g de 2-cloro-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,6 g de cloruro de aluminio y 1,6 g de resorcinol en 25 ml de clorobenceno se calentó en nitrógeno a 85°C durante 3 h. Se añadieron 0,17 g de resorcinol adicionales, y el calentamiento se continuó durante otra 1 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, y se paralizó con agua. El producto precipitado se filtró, se lavó con agua, y se secó para dar 5,1 g de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina bruta.

Ejemplo 3: Preparación de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina

10 A una mezcla en agitación de 3,7 g de cloruro cianúrico y 8 g de cloruro de aluminio en 50 ml de clorobenceno enfriada en un baño de hielo se añadieron 0,4 ml de HCl conc. Después se le añadieron 6 ml de feniléter, y la mezcla de reacción se agitó alrededor de 0°C durante 1 h. El baño de enfriamiento se retiró entonces, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante alrededor de 20 h. En esta etapa, se añadieron 2,42 g de resorcinol al matraz de reacción, y los contenidos se calentaron hasta 80°C durante 3 h. El calentamiento se discontinuó, y la mezcla se
15 enfrió hasta la temperatura ambiente. Después se le añadieron 150 ml de HCl frío. La mezcla resultante se concentró a presión reducida hasta sequedad. El residuo se agitó entonces con 200 ml de agua durante 4 h a temperatura ambiente, el material precipitado se filtró, se lavó con agua adicional, y se secó para dar 8,2 g de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina bruta.

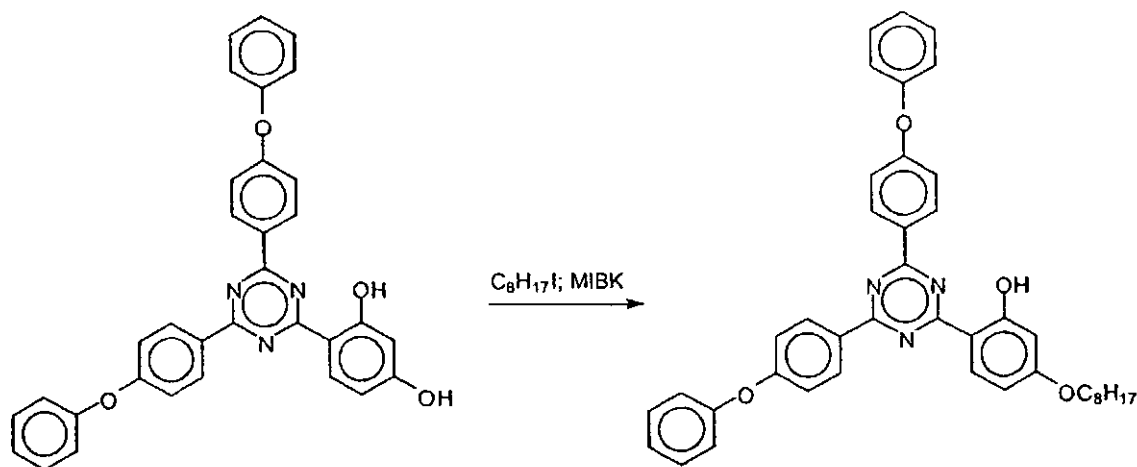
Ejemplo 4: Reacción de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina con yoduro de n-butilo: Preparación de 2-(2-hidroxi-4-butoxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina

20



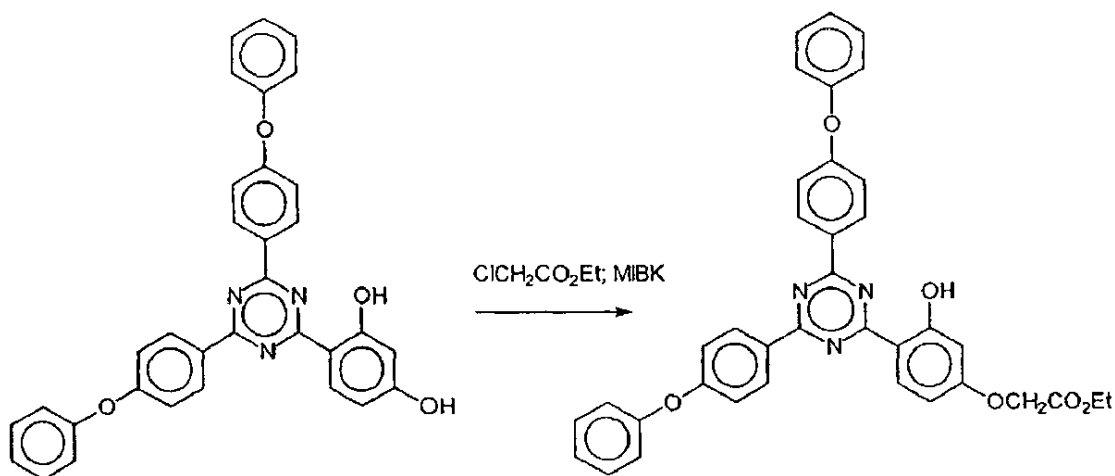
25 Una mezcla de 4,5 g de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,02 g de 1-yodobutano, 4,83 g de carbonato de sodio anhidro, 0,25 g de Aliquat 336 y 50 ml de acetona se calentó a reflujo durante 7 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, se diluyó con agua y se extrajo con cloruro de metileno. La capa orgánica se lavó con agua, y se concentró a presión reducida. El residuo obtenido de este modo se analizó mediante HPLC y espectroscopía de masas para contener la 2-(2-hidroxi-4-butiloxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina deseada.

Ejemplo 5: Reacción de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina con yoduro de n-octilo: Preparación de 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina

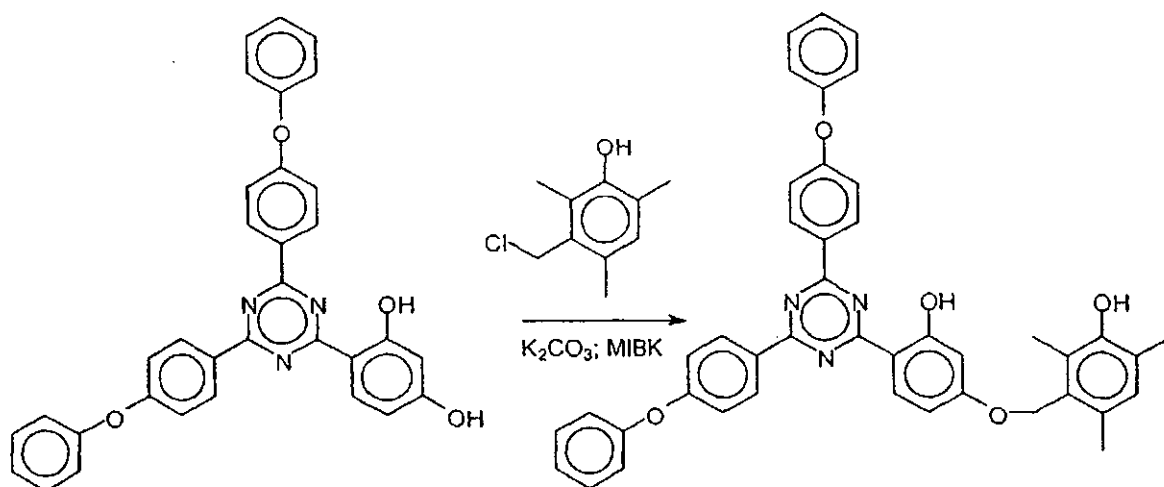


5 Una mezcla de 5 g de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,5 g de 1-yodooctano, 6,6 g de carbonato de sodio anhidro, 0,5 g de Aliquat 336 y 25 ml de MIBK se calentó a reflujo durante 3 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, se diluyó con cloruro de metileno, y se filtró a través Celite. El filtrado se concentró a presión reducida. El residuo obtenido de este modo se pasó a través una columna de gel de sílice. El material obtenido de este modo se cristalizó con acetona para dar 3,5 g de 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina pura.

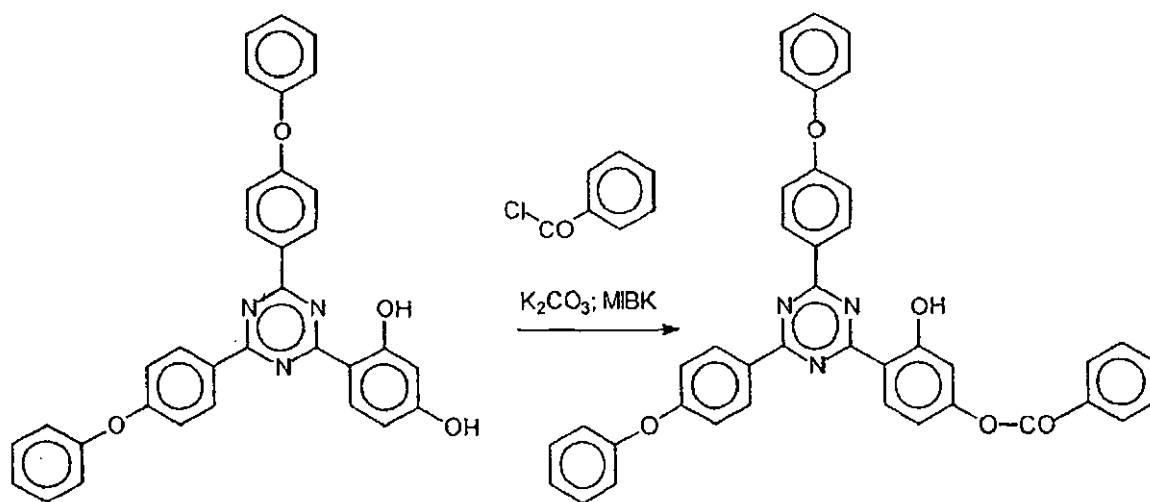
10 **Ejemplo 6: Reacción de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina con cloroacetato de etilo**



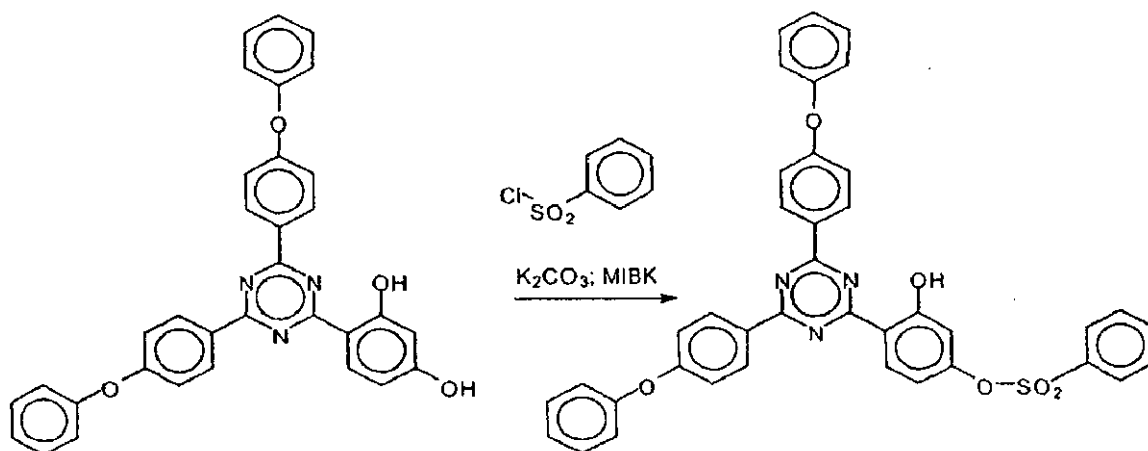
15 A una mezcla en agitación de 4,5 g de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, 4,83 g de carbonato de potasio, 0,25 g de Aliquat 336 y 50 ml acetona se añadieron 1,35 g de cloroacetato de etilo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo en nitrógeno durante 7 h. Se enfrió hasta la temperatura ambiente, se diluyó con agua, y se extrajo con cloruro de metileno. El extracto de cloruro de metileno se lavó con agua, se secó, y se concentró a presión reducida para dar 3 g de derivado bruto analizado a base de HPLC y espectroscopía de masas.

Ejemplo 7: Reacción de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina con 2,4-dimetil-3-clorometil-6-terc-butilfenol

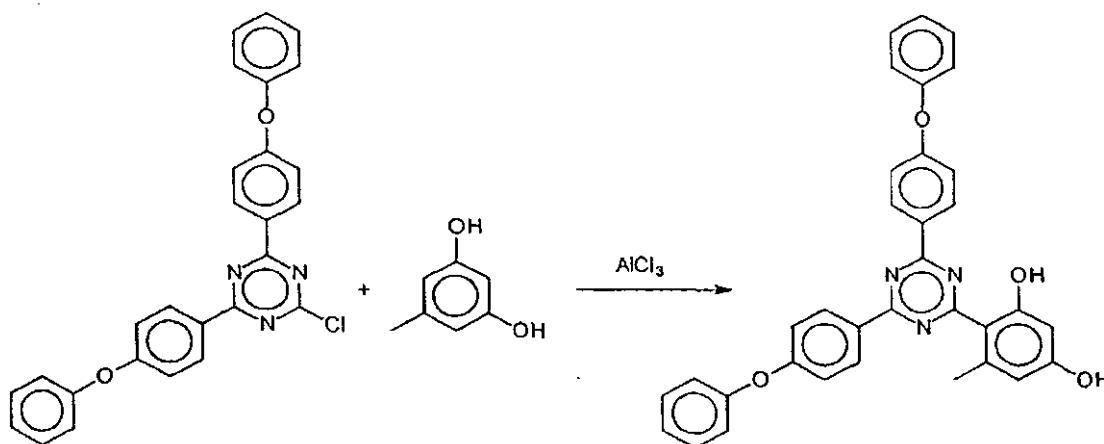
5 A una mezcla en agitación de 5,3 g de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, 4,1 g de carbonato de potasio, 0,25 g de Aliquat 336 y 25 ml MIBK se añadieron 2,3 g de 2,4-dimetil-3-clorometil-6-terc-butilfenol. La mezcla de reacción se calentó a reflujo en nitrógeno durante 2 h. Se enfrió hasta la temperatura ambiente, se diluyó con agua, y se extrajo con cloruro de metileno. El extracto de cloruro de metileno se lavó con agua, se secó, y se concentró a presión reducida para dar 4,5 g de un producto bruto analizado a base de HPLC y espectroscopía de masas para contener el producto deseado.

10 Ejemplo 8: Reacción de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina con cloruro de benzoilo

15 A una mezcla en agitación de 4,5 g de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, 4,83 g de carbonato de potasio, 0,5 g de Aliquat 336 y 50 ml acetona se añadieron 1,41 g de cloruro de benzoilo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo en nitrógeno durante 6 h. Se enfrió hasta la temperatura ambiente, se diluyó con agua, y se extrajo con cloruro de metileno. El extracto de cloruro de metileno se lavó con agua, se secó, y se concentró a presión reducida para dar 1,8 g de derivado de benzoato bruto, analizado a base de HPLC y espectroscopía de masas.

Ejemplo 9: Reacción de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina con cloruro de bencenosulfonilo

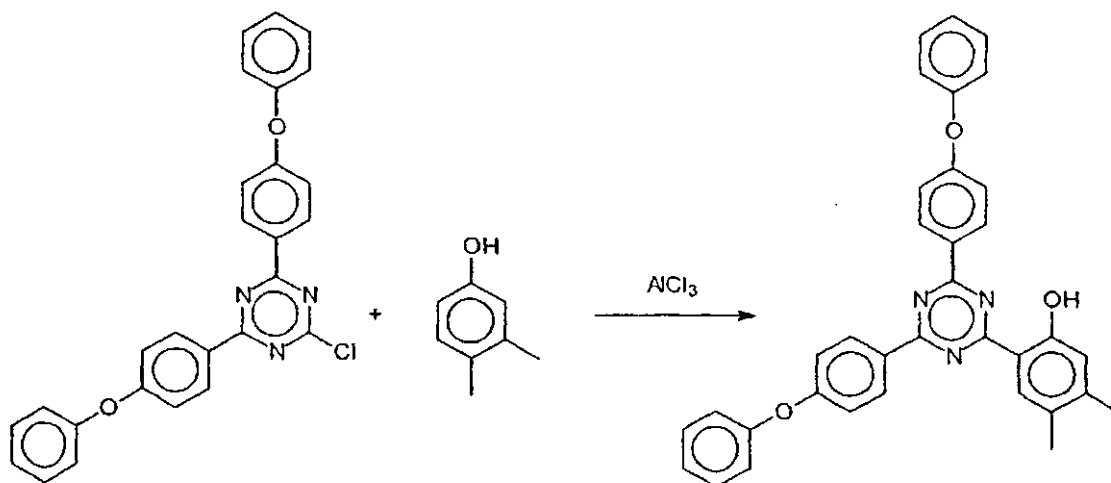
5 A una mezcla en agitación de 4,5 g de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, 4,8 g de carbonato de potasio, 0,5 g de Aliquat 336 y 50 ml de acetona se añadieron 1,8 g de cloruro de bencenosulfonilo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo en nitrógeno durante 6 h. Se enfrió hasta la temperatura ambiente, se diluyó con agua, y se extrajo con cloruro de metileno. El extracto de cloruro de metileno se lavó con agua, se secó, y se concentró a presión reducida para dar 3,4 g de derivado de sulfonato bruto analizado a base de HPLC y espectroscopía de masas.

Ejemplo 10: Reacción de 2-cloro-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina con resorcinol: Preparación de 2-(2,4-dihidroxi-6-metilfenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina

15 Una mezcla de 0,9 g de 2-cloro-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, 0,24 g de m-cresol y 0,4 g de AlCl_3 en 5 ml de clorobenceno se calentó hasta 70°C en nitrógeno y en agitación eficiente. Después de alrededor de 4 h a 70°C , la mezcla de reacción se analizó mediante HPLC, que mostró la formación de un producto nuevo, y la desaparición casi completa de la triazina de partida. La mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente y se paralizó con agua. Se extrajo entonces con cloruro de metileno, y la capa orgánica se separó, se lavó con agua, se secó, y se concentró para dar un producto bruto. El producto bruto se cristalizó en acetona para dar 2-(2-hidroxi-4-metilfenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina casi pura identificada mediante HPLC, RMN y espectroscopía de masas.

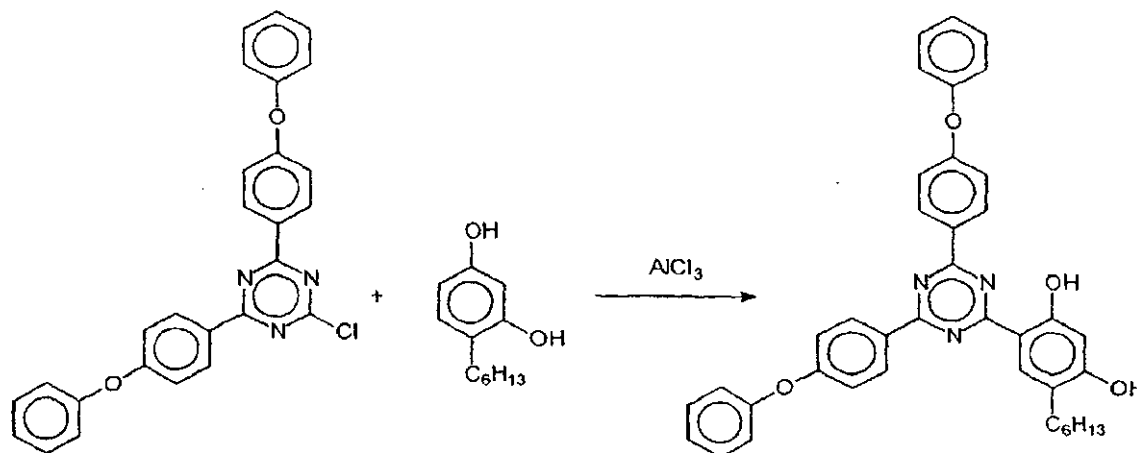
20

Ejemplo 11: Reacción de 2-cloro-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina con 3,4-dimetilfenol: Preparación de 2-(2-hidroxi-4,5-dimetilfenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina

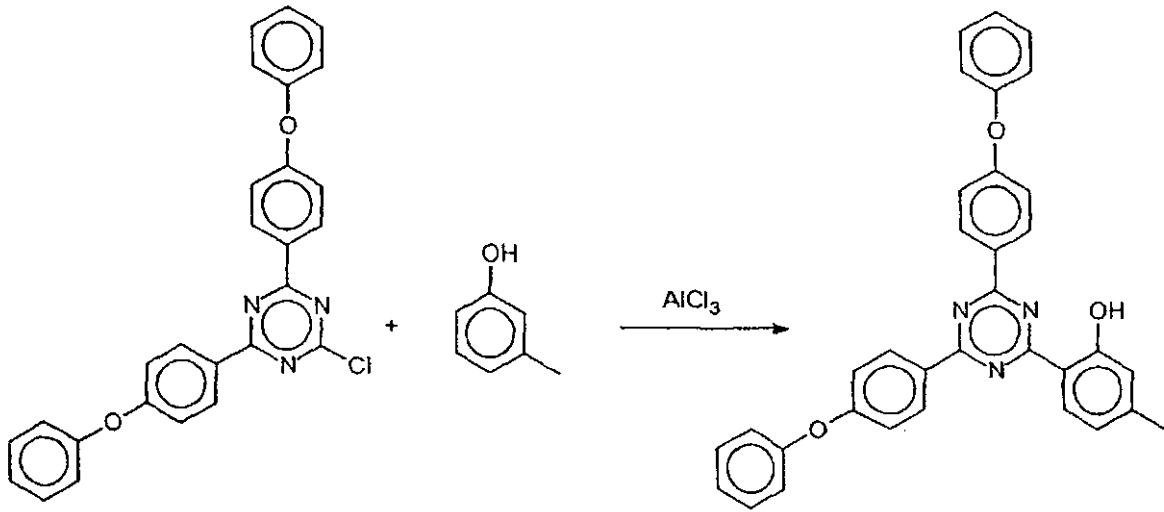


5 Una mezcla de 0,9 g de 2-cloro-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, 0,27 g de 3,4-dimetilfenol y 0,4 g de AlCl_3 en 5 ml de clorobenceno se calentó hasta 70°C en nitrógeno y en agitación eficiente. Después de 8 h a 70°C , la mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, y se paralizó con agua. El producto bruto obtenido después de separar mediante destilación el clorobenceno se mostró que contenía el producto 2-(2-hidroxi-4,5-dimetilfenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina a base de HPLC y espectroscopía de masas.

10 **Ejemplo 12: Reacción de 2-cloro-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina con 4-hexilresorcinol: Preparación de 2-(2,4-dihidroxi-5-hexilfenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina**

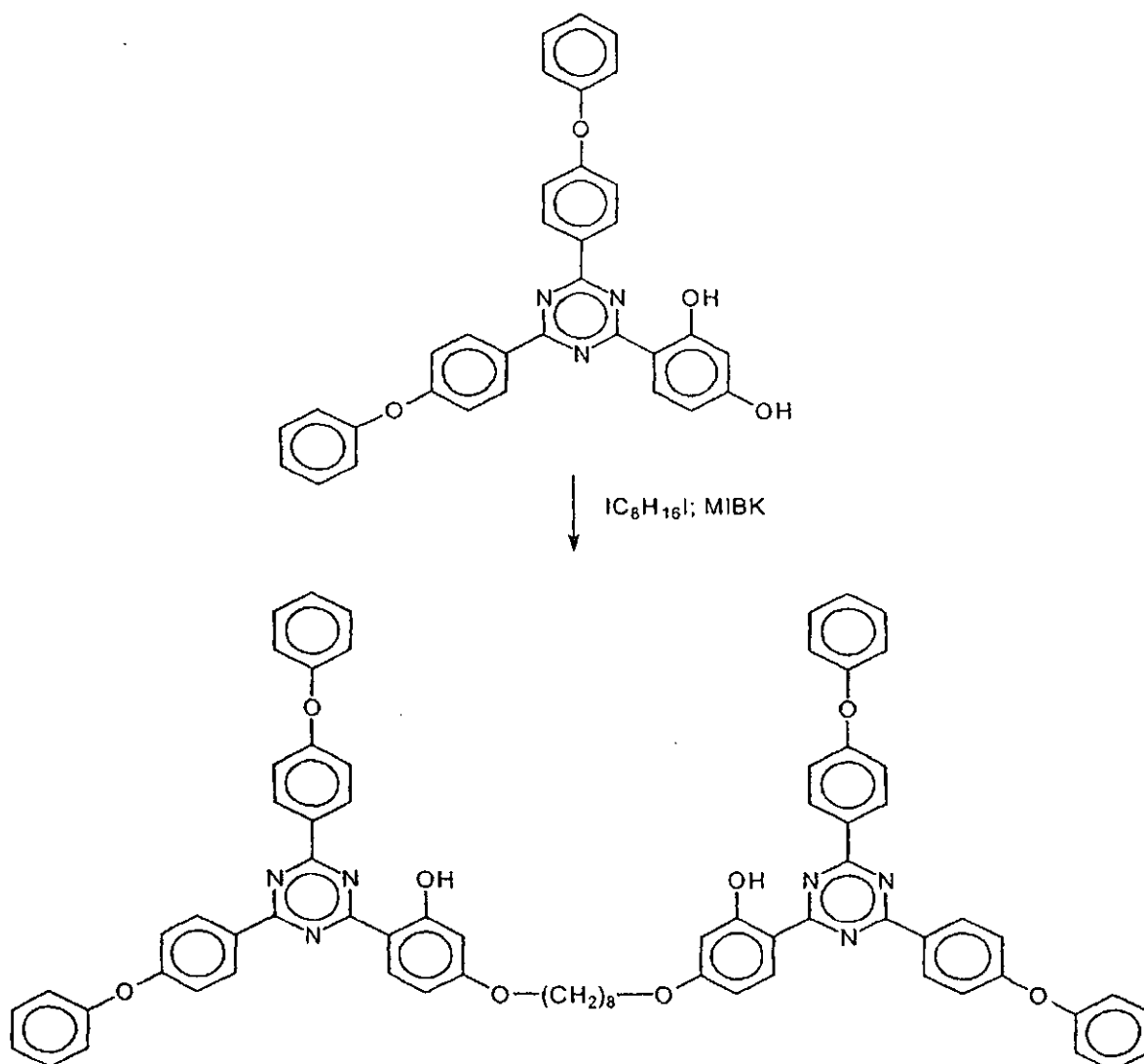


15 Una mezcla de 0,9 g de 2-cloro-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, 0,39 g de 4-hexilresorcinol y 0,2 g de AlCl_3 en 5 ml de clorobenceno se calentó hasta 95°C en nitrógeno y en agitación eficiente. Después de alrededor de 7 h a 95°C , la mezcla de reacción se analizó mediante HPLC, que mostró la formación de un producto nuevo, y la desaparición casi completa de la triazina de partida. La mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, y se paralizó con agua. Se extrajo entonces con cloruro de metileno, y la capa orgánica se separó, se lavó con agua, se secó, y se concentró para dar un producto bruto. El producto bruto se analizó para contener 2-(2,4-dihidroxi-5-hexilfenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina identificada mediante HPLC, RMN y espectroscopía de masas.

Ejemplo 13: Reacción de 2-cloro-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina con m-cresol: Preparación de 2-(2-hidroxi-4-metilfenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina

5 Una mezcla de 0,9 g de 2-cloro-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, 0,24 g de m-cresol y 0,4 g de AlCl₃ en 5 ml de
clorobenceno se calentó hasta 70°C en nitrógeno y en agitación eficiente. Después de alrededor de 4 h a 70°C, la
mezcla de reacción se analizó mediante HPLC, que mostró la formación de un producto nuevo, y la desaparición
casi completa de la triazina de partida. La mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente y se paralizó
con agua. Se extrajo entonces con cloruro de metileno, y la capa orgánica se separó, se lavó con agua, se secó, y
10 se concentró para dar un producto bruto. El producto bruto se cristalizó en acetona para dar 2-(2-hidroxi-4-metilfenil)-
4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina pura identificada mediante HPLC, RMN y espectroscopía de masas.

Ejemplo 14: Reacción de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina con 1,8-diyodooctano: Preparación de un dímero de triazina



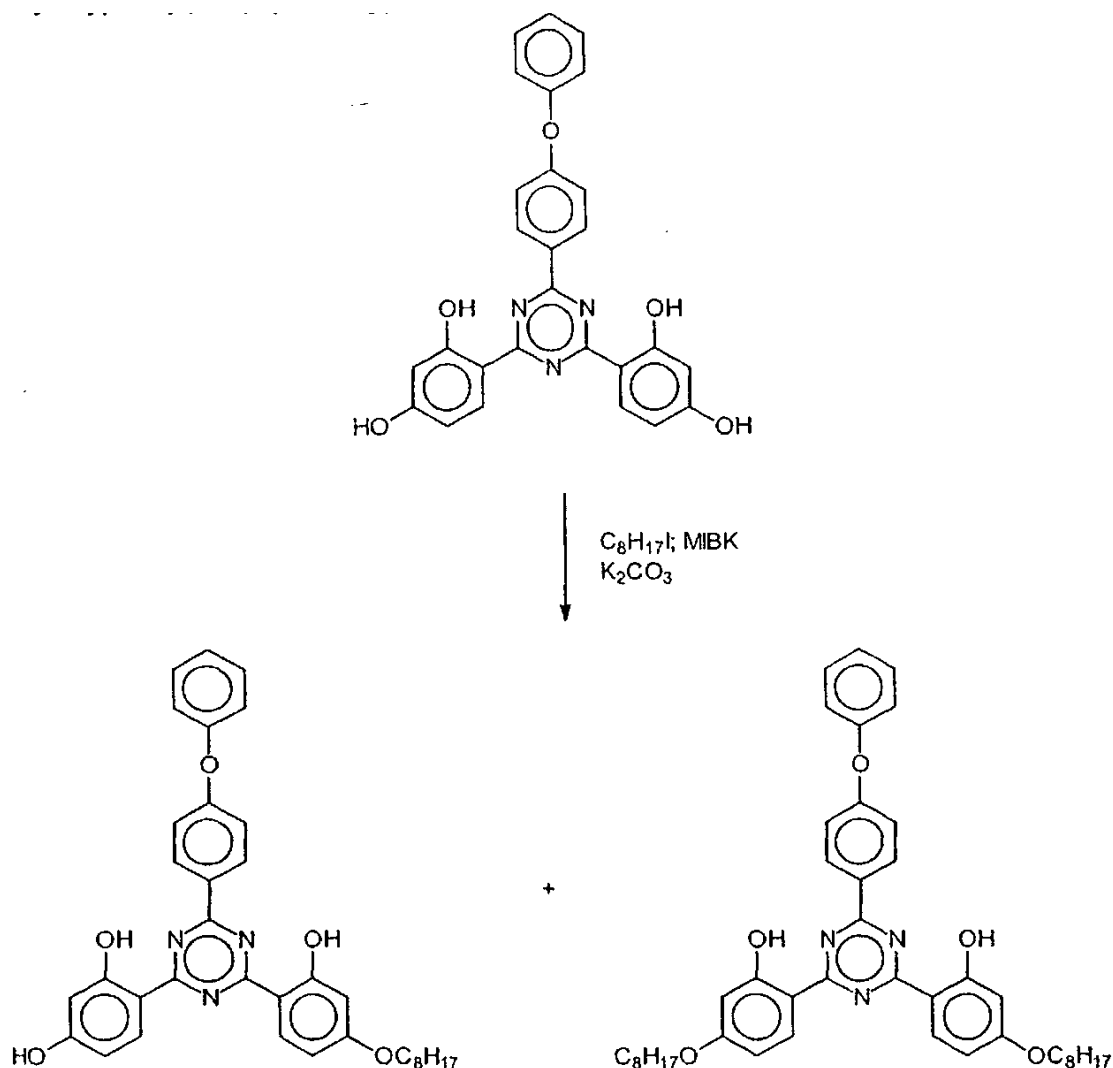
5 A una mezcla en agitación de 5 g de 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, 10 g de carbonato de potasio y 0,5 g de Aliquat 336 en 25 ml de MIBK se añadió 1,8-diyodooctano. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 10 h. Después, la mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, se diluyó con cloruro de metileno, y se filtró a través de Celite. El filtrado se concentró para dar el producto bruto que contiene el producto dimérico deseado identificado a base de HPLC y espectroscopía de masas.

Ejemplo 15: Preparación de 2,4-bis(2,4-dihidroxifenil)-6-(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina

10 A una mezcla en agitación de 9 g de cloruro cianúrico, 20 g de cloruro de aluminio en 50 ml de o-diclorobenceno, se añadieron 8,5 g de feniléter, seguido de 11 g de resorcinol. La mezcla de reacción se agitó primero a temperatura ambiente y después se calentó gradualmente hasta 110-115°C, y después se mantuvo durante 4 h a esta temperatura. El calentamiento se discontinuó, y la mezcla de reacción se paralizó con agua. El o-diclorobenceno se eliminó azeotrópicamente de la mezcla del producto, y el material precipitado se filtró, y se lavó con agua.

15 El producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna para dar 2,3 g de 2,4-bis(2,4-dihidroxifenil)-6-(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina pura, identificada mediante HPLC, RMN, LC-UV y espectroscopía de masas.

Ejemplo 16: Reacción de 2,4-bis(2,4-dihidroxifenil)-6-(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina con yoduro de n-octilo: Preparación de 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4-(2,4-dihidroxifenil)-6-(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina y 2,4-bis(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-6-(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina



- 5 Una mezcla de 1 g de 2,4-bis(2,4-dihidroxifenil)-6-(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, 0,36 g de 1-yodooctano, 1,4 g de carbonato de potasio anhidro, 0,2 g de Aliquat 336 y 10 ml de MIBK se calentó a reflujo durante 8 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, se diluyó con cloruro de metileno, y se filtró a través de Celite. El filtrado se concentró a presión reducida. El residuo obtenido de este modo se analizó mediante HPLC, LCUV y
- 10 2,4-bis(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-6-(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina y algo de 2,4-bis(2,4-dihidroxifenil)-6-(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina sin reaccionar.

COMPORTAMIENTO DEL ESTABILIZANTE DE LA LUZ TRIAZÍNICO DE LA INVENCIÓN EN COMPARACIÓN CON ESTABILIZANTES DE LA LUZ TRIAZÍNICOS CONVENCIONALES

- 15 **Ejemplos 17 a 19: Preparación de muestras de comportamiento que contienen 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina (Compuesto A) y otros absorbentes de UV comerciales en placas de policarbonato**

- 20 El Compuesto A, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-fenoxifenil)-1,3,5-triazina, a un nivel de carga de 0,35% en peso y 0,05% de fosfito (Ultrinox 641, comercialmente disponible de General Electric Specialty Chemicals de Morgantown, WV), se mezcló en seco en peletes de policarbonato Lexan101-1111 (que contienen 0,5% de fosfito) o escamas de policarbonato virgen Lexan 100 (ambos comercialmente disponibles de General Electric Specialty Chemicals de Morgantown, WV). El material amasado se mezcló en fundido, y después se extruyó en un reómetro de torque Brabender PL-2000 (comercialmente disponible de Pasadena Hydraulics of The City of Industry, CA), equipado con una extrusora de un solo tornillo mezclador, a 300°C. El extrusado se enfrió, se secó y se peletizó. Los

peletes se moldearon por inyección en placas de muestra (2 pulgadas x 2,5 pulgadas x 125 mils) usando una máquina de moldeo por inyección Arburg Allrounder 320-210-750 (comercialmente disponible de Arbury GmbH & Co. de Lossburg, Alemania), a 300°C. Las placas con un estabilizante de la luz triazínico comercialmente disponible, TINUVIN® 1577, un producto de Ciba Specialty Chemicals, [2-(2-hidroxi-4-hexiloxifenil)-4,6-bis(fenil)-1,3,5-triazina], y las placas de control sin ningún absorbente de UV se prepararon de manera idéntica.

Ejemplos 20 a 22: Efecto del desgaste en placas estabilizadas frente a UV

Las placas de muestra se sometieron a desgaste acelerado mediante arco de xenón. El desgaste acelerado mediante arco de xenón se llevó a cabo exponiendo las placas de muestra en un aparato medidor del desgaste de tipo arco de xenón, según se determina mediante el estándar ASTM G-155 usando el Método de Ensayo B. La decoloración se midió mediante el índice de amarilleamiento (YI) como una función del tiempo de desgaste. El desarrollo de color se determinó con un colorímetro Macbeth de tipo Color Eye en condiciones de laboratorio con un iluminante C, a un ángulo de 2° del observador, sin componente especular, y con componente de UV.

La Tabla 1 a continuación muestra el efecto del desgaste acelerado mediante arco de xenón, según se mide por los valores de YI (índice de amarilleamiento) para placas de policarbonato que contienen 0,35% en peso de Compuesto A, TINUVIN1577 (Tin-1577), y placas de policarbonato de blanco para control. Un incremento en YI indica una decoloración desfavorable del policarbonato.

Tabla 1: Desgaste acelerado por arco de xenón de una placa de policarbonato estabilizada frente a UV

		YI	YI	YI	YI
Ejemplo	Aditivo	T = 0 h	T = 400 h	T = 800 h	T = 1200 h
20	Compuesto A	6,2	12,9	15,4	16,8
21	Tin-1577	8,3	14	16,1	17,3
22	Blanco de PC	3,1	20,9	24,3	29,9

Los resultados en la Tabla 1 muestran que el YI inicial para el compuesto A, en comparación con el producto comercialmente disponible, es significativamente mejor, dando como resultado menos decoloración inicial de las placas de policarbonato. Los resultados también demuestran que la placa de policarbonato estabilizada con el Compuesto A mostró un comportamiento igual o mejorado en comparación con las placas de policarbonato que contienen TINUVIN 1577 y ningún estabilizante cuando las placas se sometieron a desgaste acelerado por arco de xenón.

Ejemplos 23 a 24: Efecto sobre condiciones de moldeo severas en placas de policarbonato con estabilizador de UV

La Tabla 2 muestra el efecto sobre los valores de YI de la exposición de los peletes de policarbonato a condiciones severas durante el proceso de moldeo por inyección usado para fabricar las placas. Las placas contenían 0,35% en peso de los compuestos estabilizantes de UV y 0,05% de un fosfito. Como se señala anteriormente, las placas se procesan típicamente con temperaturas de hasta 300°C. En las condiciones severas, las placas se procesan a una temperatura de 340°C, llenando el compuesto la longitud del barril del moldeo por inyección durante 40 segundos (referidos como 40 segundos severos) o durante 5 minutos (referidos como 5 minutos severos).

Tabla 2: Efecto de condiciones severas del moldeo por inyección sobre los valores de YI

		YI	YI	YI
Ejemplo	Aditivo	Normal (40 s a 300°C)	Severo (40 s a 340°C)	Severo (5 min. a 340°C)
23	Compuesto A	6,2	6,9	8,2
24	Tin-1577	8,3	7,6	8,5

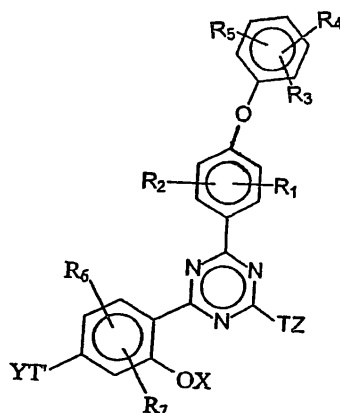
Los resultados en la Tabla 2 demuestran que la estabilidad de las placas de policarbonato que contienen el Compuesto A fue marginalmente superior a la estabilidad de las placas de policarbonato que contienen 0,35% de TINUVIN 1577, según se mide mediante valores de YI, cuando las placas se sometieron a condiciones de procesamiento severas.

En conjunto, los resultados muestran que el Compuesto A es eficaz estabilizando compuestos poliméricos, tales como policarbonatos, frente a la decoloración. Además, los resultados demuestran que el Compuesto A es superior en la decoloración inicial a un estabilizante de la luz triazínico convencional comercialmente disponible similar, e igual o marginalmente mejor cuando se somete a desgaste acelerado y condiciones de moldeo severas.

- 5 La invención descrita aquí no se ha de limitar en alcance mediante las realizaciones específicas descritas aquí, puesto que estas realizaciones están destinadas como ilustraciones de varios aspectos de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de Fórmula I



Fórmula I

5 en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ son iguales o diferentes y cada uno es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 24 átomos de carbono, haloalquilo de 1 a 24 átomos de carbono, arilo de 6 a 24 átomos de carbono, alquenilo de 2 a 24 átomos de carbono, acilo de 1 a 24 átomos de carbono, aralquilo de 7 a 24 átomos de carbono, aracilo de 6 a 24 átomos de carbono, OR, NRR', CONRR', OCOR, CN, SR, SO₂R, SO₃H, SO₃M, en los que M es un metal alcalino, R y R' son iguales o diferentes y cada uno es hidrógeno, alquilo de 1 a 24 átomos de carbono, haloalquilo de 1 a 24 átomos de carbono, arilo de 6 a 24 átomos de carbono, alquenilo de 2 a 24 átomos de carbono, acilo de 1 a 24 átomos de carbono, cicloalquilo de 1 a 24 átomos de carbono, cicloacilo de 5 a 24 átomos de carbono, aralquilo de 7 a 24 átomos de carbono, o aracilo de 6 a 24 átomos de carbono, y opcionalmente siendo R₁ y R₂, R₃ y R₄, o R₄ y R₅, tomados juntos, una parte de un anillo carbocíclico condensado, saturado o insaturado, que contiene opcionalmente átomos de O, N, o S en el anillo;

15 cada uno de T y T' es independientemente un enlace directo, oxígeno, NR, azufre o un grupo funcional que contiene estos elementos;

X se selecciona independientemente de hidrógeno y un grupo bloqueante seleccionado de uno o más de los siguientes grupos: alilo, -COR^a, -SO₂R^b, -SiR^cR^dR^e, -PR^fR^g, -POR^fR^g y -CONHR^h,

en los que

20 cada R^a se selecciona independientemente de alquilo de C₁-C₈, alquilo de C₁-C₈ sustituido con halógeno, cicloalquilo de C₅-C₁₂, alquenilo de C₂-C₈, -CH₂-CO-CH₃, alcoxi de C₁-C₁₂, y fenilo o fenoxi que está no sustituido o sustituido con alquilo de C₁-C₁₂, alcoxi de C₁-C₄, halógeno y/o bencilo;

cada R^b se selecciona independientemente de alquilo de C₁-C₁₂, arilo de C₆-C₁₀ y alquilarilo de C₇-C₁₈;

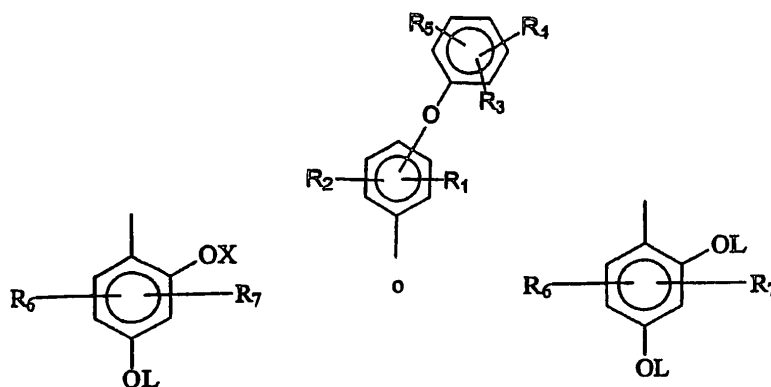
cada R^c, R^d y R^e se selecciona independientemente de alquilo de C₁-C₁₈, ciclohexilo, fenilo y alcoxi de C₁-C₁₈;

25 cada R^f y R^g se selecciona independientemente de alcoxi de C₁-C₁₂, alquilo de C₁-C₁₂, cicloalquilo de C₅-C₁₂, y fenilo o fenoxi que está no sustituido o sustituido con alquilo de C₁-C₁₂, alcoxi de C₁-C₄, halógeno y/o bencilo; y

30 cada R^h se selecciona independientemente de alquilo de C₁-C₈, cicloalquilo de C₅-C₁₂, alquenilo de C₂-C₈, -CH₂-CO-CH₃, y fenilo que está no sustituido o sustituido con alquilo de C₁-C₁₂, alquenilo de C₂-C₈, alcoxi de C₁-C₄, halógeno y/o bencilo;

35 cada uno de Y, R₆ y R₇ son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo funcional, halógeno, hidroxilo, ciano, -O(hidrocarbilo), -O(hidrocarbilo funcional), -N(hidrocarbilo)₂, -N(hidrocarbilo funcional)₂, -N(hidrocarbilo)(hidrocarbilo funcional), -S(hidrocarbilo), -S(hidrocarbilo funcional), -SO₂(hidrocarbilo), -SO₂(hidrocarbilo funcional), -SO₃(hidrocarbilo), -SO₃(hidrocarbilo funcional), -CO₂(hidrocarbilo), -CO₂(hidrocarbilo funcional), -CO(hidrocarbilo), -CO(hidrocarbilo funcional), -OCO(hidrocarbilo), -OCO(hidrocarbilo funcional), -CONH₂, -CONH(hidrocarbilo), -CONH(hidrocarbilo funcional), -CON(hidrocarbilo)₂, -CON(hidrocarbilo)(hidrocarbilo funcional), -CON(hidrocarbilo funcional)₂, en los que el hidrocarbilo o hidrocarbilo funcional pueden ser iguales o diferentes y tienen 1 a 24 átomos de carbono;

Z es Y,



5 en las que L se selecciona de hidrógeno; un alquilo de 1 a 24 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, carboxi, carboalcoxi, amino, amido, carbamato, o epoxi, y que puede contener uno o más grupos carbonilo, átomos de oxígeno o átomos de nitrógeno en la cadena; un alqueno de 2 a 24 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, carboxi, carboalcoxi, amino, amido, carbamato, o epoxi, y que puede contener uno o más grupos carbonilo, átomos de oxígeno o átomos de nitrógeno en la cadena; un aralquilo de 7 a 24 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, cloro, ciano, carboxi, carboalcoxi, amino, amido, carbamato, o epoxi, y que puede contener uno o más grupos carbonilo, átomos de oxígeno o átomos de nitrógeno en la cadena, y en los que:

10 los grupos hidrocarbilo se seleccionan de grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, alqueno, cicloalqueno y alquinilo que contienen hasta 24 átomos de carbono, grupos los cuales pueden contener opcionalmente un grupo o grupos carbonilo (que se incluye/incluyen en el recuento de carbonos) y/o un heteroátomo o heteroátomos seleccionados de oxígeno, azufre, nitrógeno y silicio, en la cadena o anillo, y

15 los grupos hidrocarbilo funcionales se seleccionan de tales grupos hidrocarbilo que poseen funcionalidad lateral y/o reactiva terminal y/o funcionalidad reactiva latente y/o grupos salientes en los que

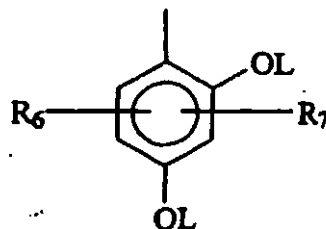
la funcionalidad reactiva se selecciona de grupos hidroxilo, amino, carboxilo, tio, amido, carbamoilo, metileno activado, isocianato, ciano, epoxi, grupos etilénicamente insaturados;

la funcionalidad reactiva latente se refiere a tal funcionalidad reactiva que está bloqueada o enmascarada para evitar una reacción prematura; y

20 un grupo saliente se refiere a sustituyentes unidos a la cadena o anillo de hidrocarbilo que, durante la reacción, se eliminan o desplazan para crear una valencia en un átomo de carbono o heteroátomo en la cadena o anillo de hidrocarbilo, llenándose dicha valencia por un nucleófilo.

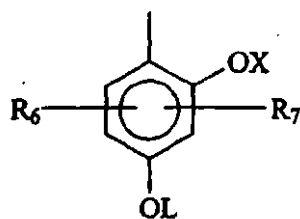
2. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que T' es un átomo de oxígeno, e Y es L.

3. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que TZ es

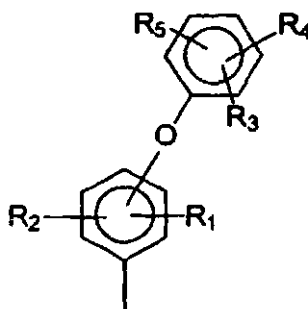


25 R₆ y R₇ son independientemente hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo funcional, halógeno, hidroxilo, ciano, -O(hidrocarbilo), -O(hidrocarbilo funcional), -S(hidrocarbilo), -SO₂(hidrocarbilo), -SO₃(hidrocarbilo), -COO(hidrocarbilo), -CO(hidrocarbilo), -OCO(hidrocarbilo), -N(hidrocarbilo)(hidrocarbilo), -S(hidrocarbilo funcional), -SO₂(hidrocarbilo funcional), -SO₃(hidrocarbilo funcional), -COO(hidrocarbilo funcional), -N(hidrocarbilo funcional)(hidrocarbilo funcional), o ciano.

30 4. Un compuesto según la reivindicación 2, en el que R₁ a R₇ y X son hidrógeno, y TZ es



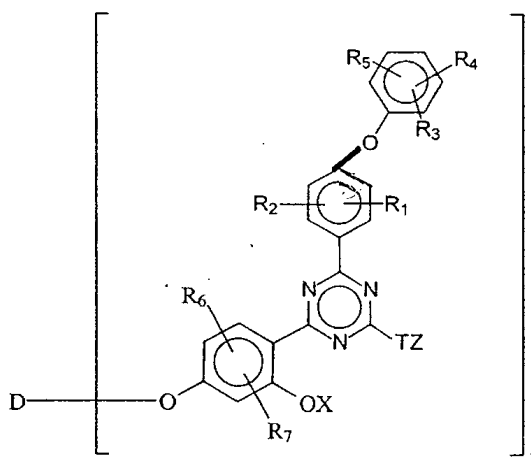
5. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que TZ es



6. Un compuesto según la reivindicación 5, en el que T es oxígeno, e Y es L.

7. Un compuesto según la reivindicación 6, en el que R₁ a R₇ y X son hidrógeno.

8. Un compuesto de Fórmula VI:



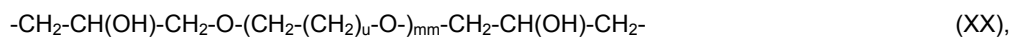
(Formula VI)

en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, X, T y Z son como se definen en la reivindicación 1,

10 y r es un número entero entre 2 y 4;

cuando r es 2, D se selecciona del grupo que consiste en alquilo de C₂-C₁₆, alqueno de C₄-C₁₂, xilileno, alquilo de C₃-C₂₀ que está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, alquilo de C₃-C₂₀ sustituido con hidroxilo, que está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, -CH₂CH(OH)CH₂O-R¹⁵-OCH₂CH(OH)CH₂, -CO-R¹⁶-CO-, -CO-NH-R¹⁷-NH-CO-, -(CH₂)_s-COO-R¹⁸-OCO-(CH₂)_s-

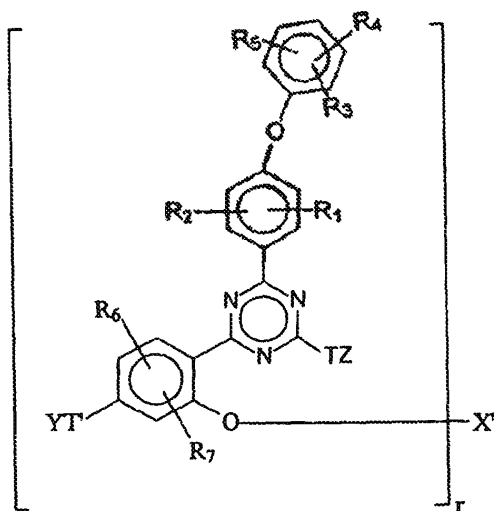
15 un miembro de puente polioxilalquilénico de la Fórmula XX



un miembro de puente polioxilalquilénico de la Fórmula XXI



- un miembro de puente polioxialquilénico de la Fórmula XXII
 $-YY-O-CO(CH_2)_u-O-(CH_2-(CH_2)_u-O-)_{mm}-(CH_2)_u-COO-YY-$ (XXII),
- un miembro de puente polioxialquilénico de la Fórmula XXIII
 $-(CH_2)_{kk}-CH(R^{21})-CO-B_1-(C_{nn}H_{2nn}-O-)_{mm}C_{nn}H_{2nn}-B_1-CO-CH(R^{21})-(CH_2)_{kk}-$ (XXIII),
- 5 un miembro de puente polioxialquilénico de la Fórmula XXIV
 $-COC(R^{21})HCH_2NH(C_{nn}H_{2nn}O)_mC_{nn}H_{2nn}-NHCH_2-C(R^{21})HCO-$ (XXIV),
- un miembro de puente polioxialquilénico de la Fórmula XXV
 $-YY-O-CO-(CH_2)_2-NH-(C_{nn}H_{2nn}-O-)_{mm}-C_{nn}H_{2nn}-NH-(CH_2)_2COO-YY-$ (XXV),
- un miembro de puente polioxialquilénico de la Fórmula XXVI
 10 $-(C_{nn}H_{2nn}-O-)_{mm}-C_{nn}H_{2nn}-$ (XXVI),
- y un miembro de puente polioxialquilénico de la Fórmula XXVII
 $-CH(CH_3)-CH_2-(O-CH(CH_3)-CH_2)_a-(O-CH_2-CH_2)_b-(O-CH_2-CH(CH_3))_c-$ (XXVII),
- en el que $a + c = 2,5$ y $b = 8,5$ a $40,5$, o $a + c = 2$ a 33 y $b = 0$,
 R^{21} es hidrógeno o alquilo de C_1-C_{16} ,
- 15 YY es alquilo de C_2-C_{20} no sustituido o sustituido,
 kk es cero o un número entero de 1-16,
 B_1 es O o NH,
 mm es un número entero de 2 a 60;
 nn es un número entero de 2 a 6;
- 20 u es un número entero de 1 a 4;
 cuando r es 3, D es $[-(CH_2)_s-COO-]_3-R^{19}$
 y cuando r es 4, D es $[-(CH_2)_s-COO-]_4-R^{20}$
 en los que R^{19} es alcanotriilo de C_3-C_{10} y R^{20} es alcanotetrilo de C_4-C_{10} ; y
 s es 1-6;
- 25 R^{15} es alquilo de C_2-C_{10} , oxa-alquilo de C_2-C_{10} o ditia-alquilo de C_2-C_{10} , fenilo, naftilo, difenilo, o alquenilo de C_2-C_6 , o
 fenileno-XX-fenileno, en el que XX es -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂-, o -C(CH₃)₂-;
- R^{16} es alquilo de C_2-C_{10} , oxa-alquilo de C_2-C_{10} o ditia-alquilo de C_2-C_{10} , fenilo, naftilo, difenilo, o alquenilo de C_2-C_6 ,
 con la condición de que, cuando r sea 3, el alquenilo tenga al menos 3 carbonos;
- R^{17} es alquilo de C_2-C_{10} , fenilo, naftilo, difenilo, o alquenilo de C_2-C_6 , metilendifenileno, o alquilfenilo de C_4-C_{15} ; y
- 30 R^{18} es alquilo de C_2-C_{10} , o alquilo de C_4-C_{20} interrumpido por uno o más átomos de oxígeno.
9. Un compuesto de Fórmula VII:



Fórmula VII

en la que R₁ a R₇, T, T', Y, y Z son como se definen en la reivindicación 1

r es 2 ó 3;

- 5 cuando r es 2, X' es -CO-R¹⁶-CO-, -CO₂-R¹⁶-CO₂-, -SO₂-R¹⁶-SO₂-, -CO-NH-R¹⁷-NH-CO-, un miembro de puente polioxialquilénico de Fórmula -CO-(CH₂)_u-O-(CH₂-(CH₂)_u-O)_{mm}(CH₂)_u-CO-, o -COC(R²¹)HCH₂NH(C_{nn}H_{2nn}O)_mC_{nn}H_{2nn}-NHCH₂-C(R²¹)HCO-

cuando r = 3, X' es:

-(-CO₂-R¹⁶)R¹⁹, -(-CONH-R¹⁶)R¹⁹, -(-SO₂-R¹⁶)R¹⁹

- 10 en los que R¹⁹ es alcanotriilo de C₃-C₁₀ y

R¹⁸ es alquilo de C₂-C₁₀, oxa-alquilo de C₂-C₁₀ o ditia-alquilo de C₂-C₁₀, fenilo, naftilo, difenilo, o alquenilo de C₂-C₆, con la condición de que, cuando r sea 3, el alquenilo tenga al menos 3 carbonos;

R¹⁷ es alquilo de C₂-C₁₀, fenilo, naftilo, difenilo, o alquenilo de C₂-C₆, metilendifenileno, o alquilfenilo de C₄-C₁₅;

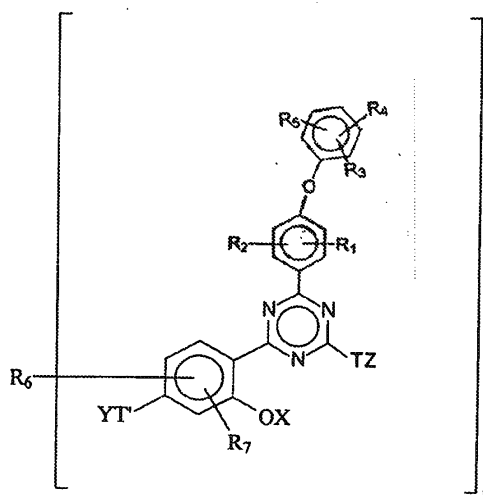
R²¹ es hidrógeno o alquilo de C₁-C₁₆, y

- 15 mm es un número entero de 2 a 60;

nn es un número entero de 2 a 6;

u es un número entero de 1 a 4.

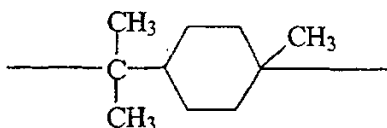
10. Un compuesto de Fórmula (VIII):



Fórmula VIII

en la que R₁ a R₇, T, T', Y, Z, y X son como se definen en la reivindicación 1;

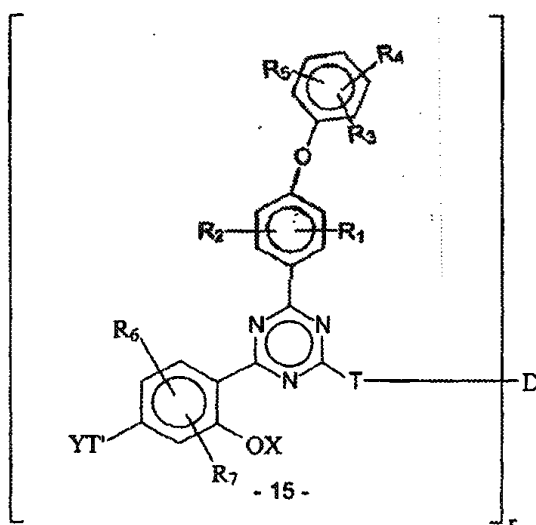
- 5 R₆ se selecciona del grupo que consiste en alquilo de cadena lineal de 1 a 12 átomos de carbono, alquilo de cadena ramificada de 1 a 12 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono, alquilo sustituido con ciclohexilo, alquilo interrumpido por ciclohexilo, alquilo sustituido con fenileno, alquilo interrumpido por fenileno, bencilideno, -S-, -S-S-, -S-E-S-, -SO-, -SO₂-, -SO-E-SO-, -SO₂-E-SO₂-, -CH₂-NH-E-NH-CH₂-, y



- 10 en el que E se selecciona del grupo que consiste en alquilo de 2 a 12 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono, alquilo interrumpido por ciclohexilo de 8 a 12 átomos de carbono, alquilo terminado por ciclohexilo de 8 a 12 átomos de carbono; y

r es un número entero entre 2 y 4.

11. Un compuesto de Fórmula IX



Fórmula IX

en la que R₁ a R₇, T, T', Y, X, e Y son como se definen en la reivindicación 1;

r es un número entero entre 2 y 4;

cuando r es 2, D se selecciona del grupo que consiste en alquileo de C₂-C₁₆, alquilenilo de C₄-C₁₂, xilileno, alquileo de C₃-C₂₀ que está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, alquileo de C₃-C₂₀ sustituido con hidroxilo, que está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, -CH₂CH(OH)CH₂O-R¹⁵-OCH₂CH(OH)CH₂, -CO-R¹⁶-CO-, -CO-NH-R¹⁷-NH-CO-, y -(CH₂)_s-COO-R¹⁸-OCO-(CH₂)_s-; y

cuando r es 3, D es -(CH₂)_s-COO-]R¹⁹

y cuando r es 4, D es -(CH₂)_s-COO-]R²⁰

en los que R¹⁹ es alcanotriilo de C₃-C₁₀ y R²⁰ es alcanotetrilo de C₄-C₁₀;

s es 1-6;

10 R¹⁵ es alquileo de C₂-C₁₀, fenileno o un grupo fenileno-X-fenileno-, en el que X es -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂-, o -C(CH₃)₂-;

R¹⁶ es alquileo de C₂-C₁₀, oxa-alquileo de C₂-C₁₀ o ditia-alquileo de C₂-C₁₀, fenileno, naftileno, difenileno o alquilenilo de C₂-C₆;

R¹⁷ es alquileo de C₂-C₁₀, fenileno, naftileno, metilendifenileno o alquilfenileno de C₇-C₁₅, y

15 R¹⁸ es alquileo de C₂-C₁₀ o alquileo de C₄-C₂₀ que está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno.

12. Un método para estabilizar un material que está sometido a degradación por radiación actínica, mediante la incorporación de dicho material con el compuesto de cualquier reivindicación anterior.

13. El método de la reivindicación 12, en el que la cantidad del mencionado compuesto es de alrededor de 0,01 a alrededor de 20% en peso basado en el peso del material a estabilizar.

20 14. El método de la reivindicación 12 o reivindicación 13, en el que el material a estabilizar se selecciona del grupo que consiste en poliolefinas, poliésteres, poliéteres, policetonas, poliamidas, cauchos naturales y sintéticos, poliuretanos, poliestirenos, poliestirenos de alto impacto, poliácridatos, polimetacrilatos, poliacetales, poliacrilonitrilos, polibutadienos, poliestirenos, acrilonitrilo-butadieno-estireno, estireno-acrilonitrilo, acrilato-estireno-acrilonitrilo, acetato-butilato de celulosa, polímeros celulósicos, poliimidias, poliamidaimidas, polieterimidias, fenilo, 25 polióxido de fenileno, polisulfonas, polietersulfonas, policloruros de vinilo, policarbonatos, policetonas, policetonas alifáticas, olfeina termoplástica, poliácridatos y poliésteres reticulados con aminorresinas, poliésteres y poliácridatos reticulados con poliisocianatos, resinas de fenol/formaldehído, urea/formaldehído y melamina/formaldehído, resinas alquídicas secantes y no secantes, resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas de acrilato reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, carbamatos, y resinas epoxi, resinas epoxi 30 reticuladas obtenidas de compuestos de glicidilo alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos y aromáticos, que están reticuladas con anhídridos o aminas, polisiloxanos, polímeros de adición de Michael, aminas, aminas bloqueadas con compuestos insaturados activados y de metileno, cetiminas con compuestos insaturados activados y de metileno, policetiminas en combinación con resinas de poliactetoacetato acrílicas insaturadas, policetiminas en combinación con resinas acrílicas insaturadas, composiciones curables por radiación, resinas de epoximelamina, tintes orgánicos, productos cosméticos, formulaciones de papel a base de celulosa, papel de película fotográfica, 35 tinta, fibras, y combinaciones de los mismos.

15. El método de la reivindicación 14, en el que el material es una poliolefina, poliamida, poliuretano, poliéster o un policarbonato.

40 16. El método de la reivindicación 12, que comprende además incorporar uno o más estabilizantes de la luz de tipo amina impedida.

45 17. El método de la reivindicación 16, en el que dicha amina impedida comprende al menos un miembro del grupo que consiste en: sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); succinato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo); sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); n-butyl-3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo); el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico; el condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetraquis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); 1,1'-(1,2-etanodil)bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona); 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 2-n-butyl-2-(2-hidroxil-3,5-di-terc-butylbencil)malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo); 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-diona; sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo); succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo); el condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano; el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis-(3-aminopropilamino)etano; 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-

tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decan-2,4-diona; 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona; 3-dodecil-1-(1-etanoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona; 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona; una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; el condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; el condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4.5]decano; oxo-piperazinil-triazinas; y el producto de la reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4.5]decano y epíclorohidrina.

18. El método según la reivindicación 12, que comprende además la incorporación de uno o más absorbentes de UV adicionales, en el que el absorbente de UV adicional es un derivado de benzotriazol, un derivado de triazina, un derivado de benzofenona, o una combinación de los mismos.

19. Una composición que comprende:

(a) el compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11; y

(b) al menos algún otro aditivo seleccionado del grupo que consiste en: estabilizantes de UV y antioxidantes.

20. La composición de la reivindicación 19, en la que dicho al menos algún otro aditivo se selecciona del grupo que consiste en 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, oxamidas, 2-(2'-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, 2-hidroxibenzofenonas, aminas impedidas estéricamente, y antioxidantes de fenol impedidos.

21. La composición de la reivindicación 20, en la que dicho al menos otro aditivo se selecciona del grupo que consiste en: 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol; 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol; 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol; 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol; 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-4'-octoxifenil)benzotriazol; 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(3',5'-bis(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol; una mezcla de 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol y 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol; 2,2-metilenbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol], el producto de la transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]benzotriazol con polietilenglicol 300; sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); succinato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo); sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo); el condensado de 1-(2-hidroxi)etil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina y ácido succínico; el condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetraquis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); 1,1'-(1,2-etanodil)bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona); 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencil)malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo); 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decan-2,4-diona; sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo); succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo); el condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano; el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano; 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona; 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona; 3-dodecil-1-(1-etanoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona; 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona; una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; el condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; el condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4.5]decano; oxo-piperanzinil-triazinas y el producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4.5]decano y epíclorohidrina; 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-n-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-(iso-octiloxifenil mixto)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[4-dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxi-propoxi]-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxi-propoxi)fenil]-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2,4-dihidroxibenzofenona; 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona; 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona; 2-hidroxi-4-deciloxibenzofenona; 2-hidroxi-4-dodeciloxibenzofenona; 2-hidroxi-4-benciloxibenzofenona, 4,2',4-

trishidroxibenzofenona; 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona; isocianurato de 1,3,5-tris(2,6-dimetil-4-terc-butil-3-hidroxibencilo); isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo); 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo)-2,4,6-trimetilbenceno; 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-terc-butilfenol); 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano; ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxilados; ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxilados; 2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dimetilo; 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dietilo; 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dioctadecilo; 5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato de dioctadecilo; y la sal cálcica del monoéster étilico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico; amidas del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico tales como N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamina; N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamina; y N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina.

22. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, que comprende además un material a estabilizar, seleccionado del grupo que consiste en: poliolefinas, poliésteres, poliéteres, policetonas, poliamidas, cauchos naturales y sintéticos, poliuretanos, poliestirenos, poliestirenos de alto impacto, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacetales, poliacrilonitrilos, polibutadienos, poliestirenos, acrilonitrilo-butadieno-estireno, estireno-acrilonitrilo, acrilato-estireno-acrilonitrilo, acetato-btirato de celulosa, polímeros celulósicos, poliimidas, poliamidaimidas, polieterimidias, polisulfuros de fenilo, polióxido de fenileno, polisulfonas, polietersulfonas, policloruros de vinilo, policarbonatos, policetonas, policetonas alifáticas, olfeina termoplástica, poliacrilatos y poliésteres reticulados con aminorresinas, poliésteres y poliacrilatos reticulados con poliisocianatos, resinas de fenol/formaldehído, urea/formaldehído y melamina/formaldehído, resinas alquídicas secantes y no secantes, resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas de acrilato reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, carbamatos, resinas epoxi, resinas epoxi reticuladas obtenidas de compuestos de glicidilo alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos y aromáticos, que están reticuladas con anhídridos o aminas, polisiloxanos, polímeros de adición de Michael, aminas, aminas bloqueadas con compuestos insaturados activados y de metileno, cetiminas con compuestos insaturados activados y de metileno, policetiminias en combinación con resinas de poliactetoacetato acrílicas insaturadas, policetiminias en combinación con resinas acrílicas insaturadas, composiciones curables por radiación, resinas de epoximelamina, tintes orgánicos, productos cosméticos, formulaciones de papel a base de celulosa, papel de película fotográfica, tinta, y mezclas de los mismos.

23. La composición de la reivindicación 19, en la que la cantidad de dicho compuesto con respecto a dicho al menos algún otro aditivo es de alrededor de 500:1 a alrededor de 1:5000 en peso.