



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ **CH 681 542 A5**

⑤① Int. Cl.⁵: **C 07 F 9/30**
C 07 F 9/38
C 08 K 5/53
C 09 K 15/32

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT A5**

⑳ Gesuchsnummer: 2305/91

⑦③ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

㉒ Anmeldungsdatum: 02.08.1991

③⑩ Priorität(en): 09.08.1990 DE 4025228

㉔ Patent erteilt: 15.04.1993

⑦② Erfinder:
Kaul, Bansi Lal, Dr., Biel-Benken BL
Vougioukas, Angelos-Elie, Dr., Saint-Louis (FR)

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.04.1993

⑤④ **Mono-, bi- oder tri-carbocyclische Phosphin- oder Phosphonsäureverbindungen.**

⑤⑦ Mono-, bi- oder tri-carbocyclische Phosphin- oder Phosphonsäureverbindungen, die im Molekül (i) mindestens einen gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktiven Rest und/oder (ii) eine Gruppe mit sterisch gehindertem Amin enthalten, wobei die einzelnen Komponenten dieser Verbindungen über Stickstoff- oder Sauerstoffatome, amid-, ester- oder salzartig aneinander gebunden sind, eignen sich ausgezeichnet als Anfärbbarkeitsverbesserer und Licht- und Wärmestabilisatoren für polymere Substanzen, in die sie vor, während oder nach der Polymerisation eingebracht werden.



Beschreibung

5 Gegenstand der Erfindung sind mono-, bi- oder tri-carbocyclische Phosphin- oder Phosphonsäureverbindungen, die im Molekül (i) mindestens einen gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktiven Rest und/oder (ii) eine Gruppe mit sterisch gehindertem Amin enthalten, wobei die einzelnen Komponenten dieser Verbindungen über Stickstoff- oder Sauerstoffatome, amid-, ester- oder salzartig aneinander gebunden sind.

Es wurde gefunden, dass sich die genannten organischen Phosphin- und Phosphonsäureverbindungen sehr gut zur Verbesserung der Anfärbarkeit und, insbesondere wenn sie eine sterisch gehinderte Aminogruppe enthalten, der Stabilität gegenüber Licht, insbesondere UV-Licht, Oxidation, Bleichen und Wärme eignen, wenn sie in voll- oder halbsynthetische, hochmolekulare, (insbesondere hydrophobe) Kunststoffe eingearbeitet und homogen verteilt werden. Sie eignen sich so beispielsweise für Polyolefine, insbesondere Polyäthylen und Polypropylen, Äthylen/Propylen Copolymere, Polybutylen, sowie Polystyrol, chloriertes Polyäthylen sowie Polyvinylchlorid, Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polymethylmethacrylate, Polyphenylenoxide, Polyurethane, Polypropylenoxid, Polyacetate, Phenol-Formaldehydharze, Epoxidharze, Polyacrylnitril und entsprechende Copolymerisate sowie ABS-Terpolymeren. Vorzugsweise verwendet man die erfindungsgemässen Verbindungen zum Stabilisieren von Polypropylen, Polyäthylen inkl. hochmolekularem Polyäthylen, Äthylen/Propylen-Copolymeren, Polyvinylchlorid, Polyester, Polyamid, Polyurethanen, Polyacrylnitril, ABS-Terpolymeren von Acrylester, Styrol und Acrylnitril, Copolymeren von Styrol und Acrylnitril oder Styrol und Butadien, vorzugsweise für Polypropylen, Polyäthylen, Äthylen/Propylen Copolymere oder ABS.

Insbesondere eignen sich die genannten Verbindungen zur Verbesserung der genannten Eigenschaften von synthetischen Polyamiden, wobei hier die Verbesserung der Anfärbarkeit, der Farbintensität (Farbstoffausbeute), der Bleichechtheit, der Lichtechtheit und Waschechtheit der Färbungen sowie die merklich erhöhte Stabilität des Substrats gegen Lichtschädigung ebenfalls besonders zu erwähnen sind.

25 Unter synthetischen Polyamiden sind sämtliche bekannten Kunststoffe dieser Art zu verstehen, insbesondere die Polykondensate oder Polymerisate aus Dicarbonsäuren und Diaminen, z.B. aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, aus Lactamen, z.B. ϵ -Caprolactam, aus Aminocarbonsäuren, z.B. ω -Aminoundecansäure oder aus aromatischen Dicarbonsäuren (Iso- oder Terephthalsäure) und aromatischen Diaminen (para-Phenylendiamin).

Es können auch Naturstoffe, beispielsweise Kautschuk, stabilisiert werden. Die Einverleibung der neuen Verbindungen in die zu schützenden Materialien erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Ein besonders wichtiges Anwendungsverfahren besteht in der innigen Vermischung eines Kunststoffes mit den neuen Verbindungen in der Schmelze z.B. in einem Knetter oder durch Extrudieren, Spritzgiessen, Blasformen, Verspinnen zu entsprechenden Artikeln. Vorzugsweise setzt man Polypropylen oder Polyäthylen in Granulatform, Gries- oder Pulverform ein. Beim Verarbeiten z.B. durch Extrusion, Spritzguss, Rotationsguss oder durch Blasformen erhält man beispielsweise Folien, Filme, Schläuche, Rohre, Behälter, Flaschen, Profiltteile, Fasern, Fäden, Bändchen oder auch Schäume.

Die Kunststoffe müssen nicht unbedingt fertig polymerisiert bzw. kondensiert sein bevor die Vermischung mit den erfindungsgemässen Verbindungen erfolgt. Man kann auch Monomere oder Vorpolymerisate bzw. Vorkondensate mit den erfindungsgemässen Verbindungen vermischen und erst nachher beim oder nach dem Kondensieren oder Polymerisieren den Kunststoff in die endgültige Form überführen.

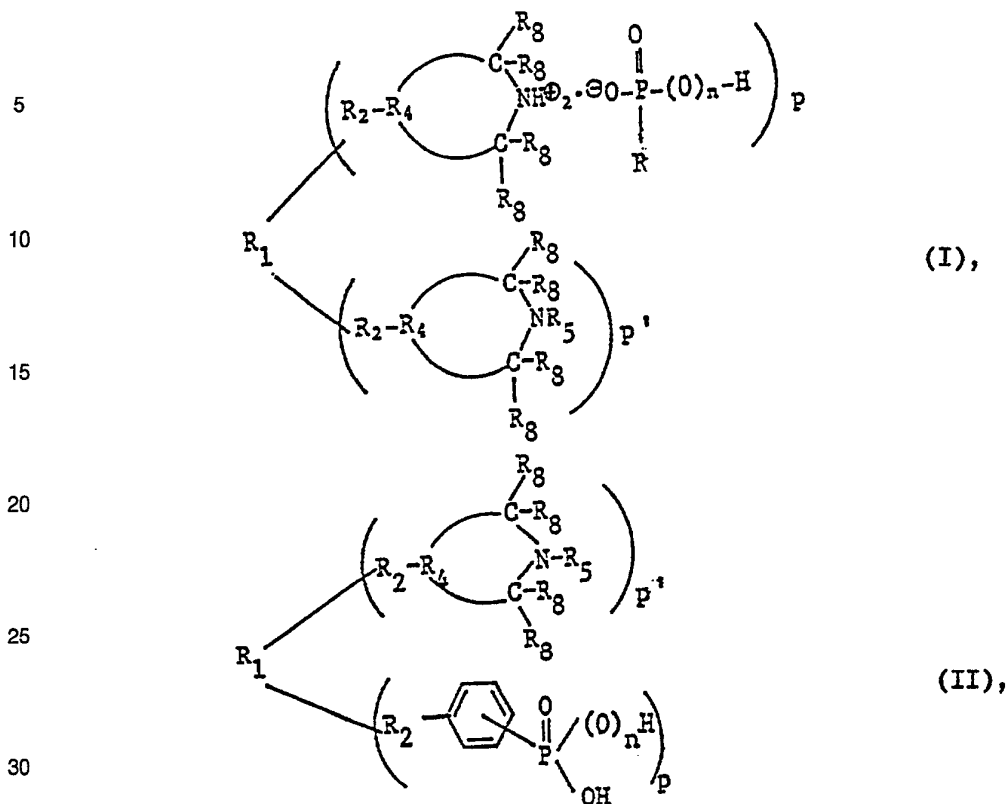
Das Verfahren zum Stabilisieren von Kunststoffen gegen den Abbau durch Licht, Oxidation und Wärme ist dadurch gekennzeichnet, dass man den zu stabilisierenden Kunststoffen eine oder mehrere der genannten Verbindungen in einer Konzentration von 0,2 bis 5 Gewichtsprozenten, vorzugsweise 0,5 bis 2, insbesondere um 1,0 Gewichtsprozenten vor, während oder nach der Polymerbildung in der Masse setzt.

50 Bevorzugt sind, wie schon erwähnt, insbesondere für die Modifikation von synthetischen Polyamiden, mono-, bi- oder tri-carbocyclische Phosphin- und Phosphonsäureverbindungen, die einen gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktiven Rest und mindestens eine, vorzugsweise zwei Gruppen mit sterisch gehindertem Amin enthalten. Solche Verbindungen entsprechen z.B. den Formeln I und II

55

60

65



worin in diesen Formeln

R einen gegebenenfalls ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, C₁₋₄-Alkyl oder Al-

koxy tragenden mono-, bi- oder tri-carbocyclischen Rest, vorzugsweise einen Phenylrest,

R₁ den Rest einer gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktiven Verbindung

R₂ ein -NR₃- oder -O-Brückenglied,

R₃ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl,

R₄ die zur Vervollständigung eines 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ringes, der gegebenenfalls weitere, nicht

wasserlöslichmachende Substituenten tragen und/oder einen weiteren Ring in Spiro-Bindung enthalten

kann, notwendige Atomgruppe,

R₅ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder Acyl,

alle R₈ C₁₋₅-Alkyl, vorzugsweise Methyl

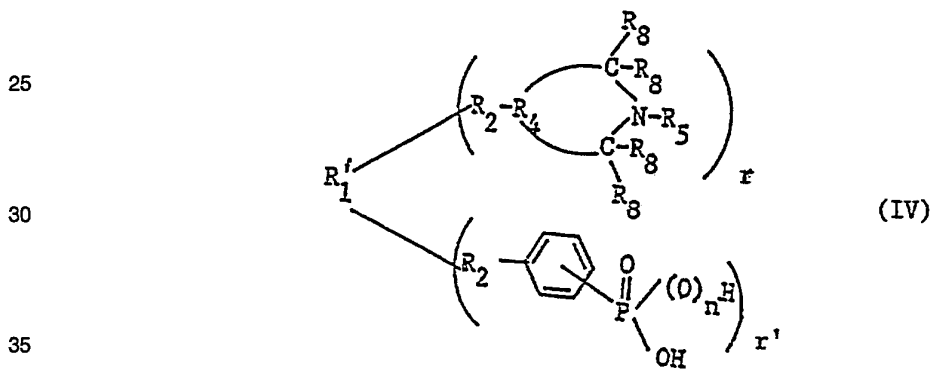
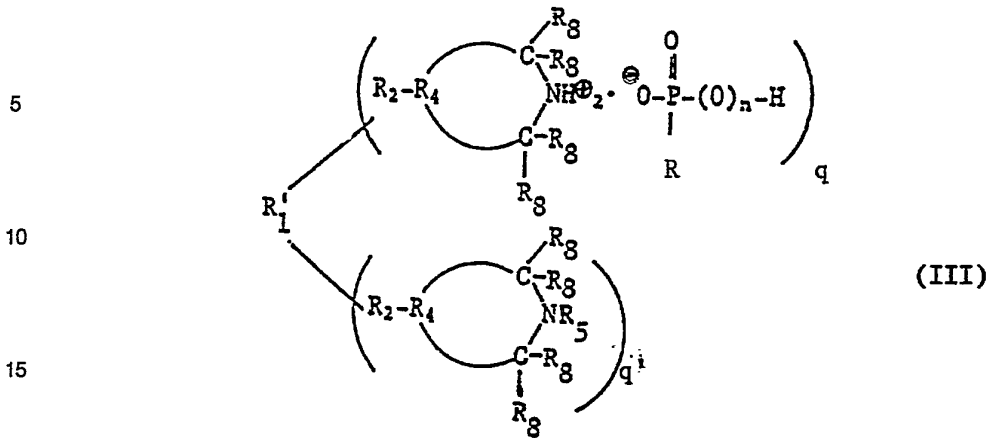
n null oder 1,

p 1, 2 oder 3 und

p' 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei die Summe p + p' 1, 2 oder 3 ist.

Sehr vielseitig sind auch die Möglichkeiten für die Anwendung von Verbindungen der Formel III oder

IV



worin in diesen Formeln

R einen gegebenenfalls ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, C₁₋₄-Alkyl oder Alkoxy tragenden mono-, bi- oder tri-carbocyclischen Rest, vorzugsweise einen Phenylrest,

R₁' den Rest einer amid- oder esterartig gebundenen Benzol-, di-, tri- oder tetracarbonsäure,

R₂ ein -NR₃- oder -O-Brückenglied,

R₃ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl,

R₄ die zur Vervollständigung eines 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ringes, der gegebenenfalls weitere, nicht wasserlöslichmachende Substituenten tragen und/oder einen weiteren Ring in Spiro-Bindung enthalten kann, notwendige Atomgruppe,

R₅ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder Acyl,

alle R₈ C₁₋₅-Alkyl, vorzugsweise Methyl

n null oder 1,

q 1, 2, 3 oder 4,

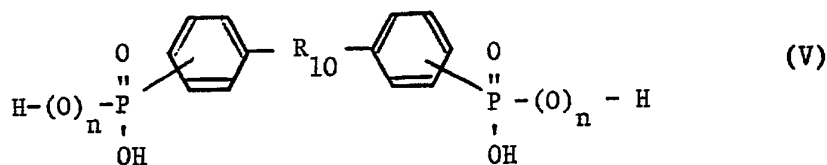
q' 0, 1, 2 oder 3,

r und r' jeweils 1, 2 oder 3 bedeuten

und die Summe q + q', sowie r + r' = 2, 3 oder 4 ist.

Als mono-, bi- oder tri-carbocyclische Reste (ein-, zwei- oder dreikernige, carbocyclische Reste) kommen z.B. C₅₋₇-Cycloalkyl-, insbesondere Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl-, Tetrahydronaphthyl-, Acenaphthen- oder Acenaphthylenreste in Betracht, die (insbesondere die einkernigen Reste) gegebenenfalls nicht wasserlöslich machende Substituenten, z.B. Halogenatome, (insbesondere Chlor oder Brom), Hydroxyl-, C₁₋₄-Alkyl- (z.B. tert. Butyl), Phenyl-, C₁₋₂-Alkoxy- und/oder C₁₋₂-Alkoxy-carbonylgruppen tragen können, sie sind aber vorzugsweise unsubstituiert.

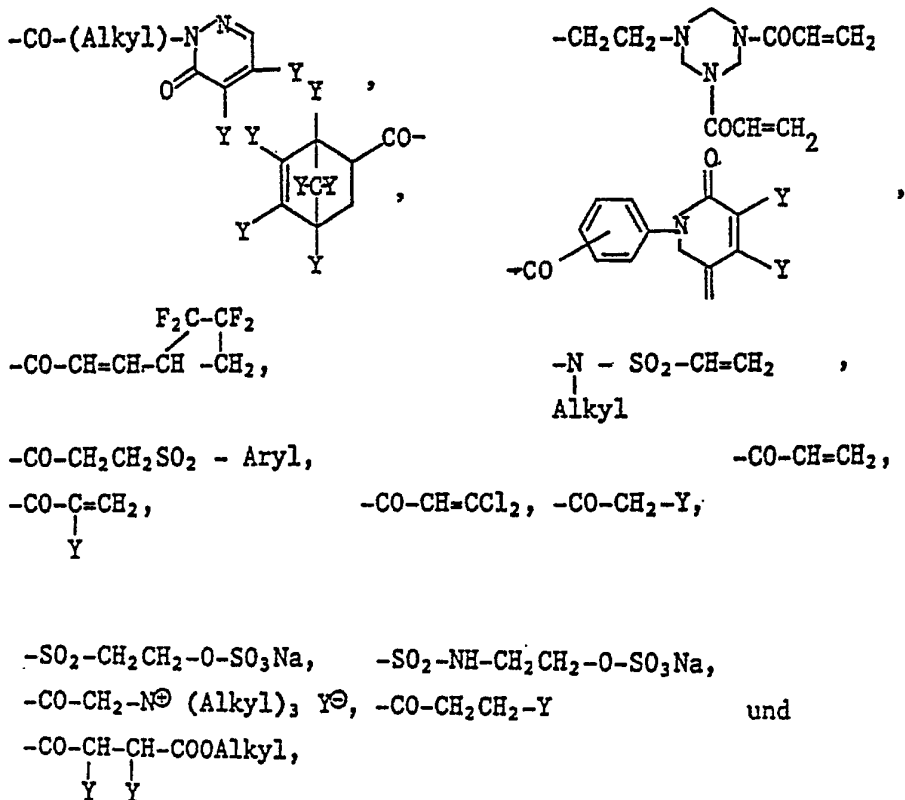
Als Phosphin- bzw. Phosphonsäurekomponenten kommen auch Verbindungen der Formel V in Betracht



worin R₁₀ die direkte Bindung, Sauerstoff, C₁₋₃-Alkylen oder -CH=CH- bedeutet.

10 Mehrkernige carbocyclische Reste können auch mehr als eine Phosphin- oder Phosphonsäuregruppe tragen. Bevorzugte Verbindungen enthalten pro Phosphin- und/oder Phosphonsäuregruppe mindestens eine Gruppe mit sterisch gehindertem Amin. Besonders bevorzugt sind die Phenylphosphin- und Phenylphosphonsäuren.

15 Unter Resten von Verbindungen, die gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktiv sind, sind alle in der Chemie der Reaktivfarbstoffe bekannten Reaktivgruppen zu verstehen. Vorzugsweise sind hier cyclische Gruppen, mit mindestens zwei Stickstoffatomen (die durch ein oder zwei Kohlenstoffatome getrennt sind) zu verstehen, z.B. Triazinyl-, Pyrimidyl-, Chinoxalyl- und Chinazolylgruppen, aber auch Phthalazinyl, Benzoxazolyl- und Benzthiazolylgruppen sowie auch Gruppen der Formeln



wobei Y ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom oder ein Rest der Formel -N[⊕](Alkyl)₃ oder

55 ist [siehe auch die Artikel von K.G. Kleb «Über neue Reaktivfarbstoffe» Angew.Chem. 76, (1964), Nr. 10, p. 423 ff.; E. Siegel «Chemie der Reaktivfarbstoffe», Chemica, Supplement März 1968, 3. Farbensymposium Interlaken, p. 102 ff.; E. Siegel in «The Chemistry of Synthetic Dyes» Vol. VI, Chapter 1, edited by K.Venkataramn, Academic Press (1972)].

60 Bevorzugte reaktive Reste sind z.B. Mono- oder Dichlortriazinyl-, -pyrimidinyl- oder -chinoxalinyreste, insbesondere der Monochlortriazinylrest.

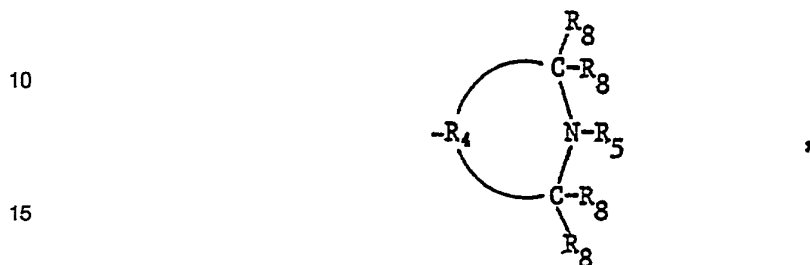
Bevorzugte Acylgruppen (in R₅ und R₆) entsprechen der Formel B-Y₁- oder B'-Z-, darin bedeuten B einen Kohlenwasserstoffrest, der Substituenten tragen und/oder Heteroatome enthalten kann, vorzugsweise einen C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylrest, Y₁ ein Radikal -O-CO-, -SO₂- oder -O-SO₂-,

65

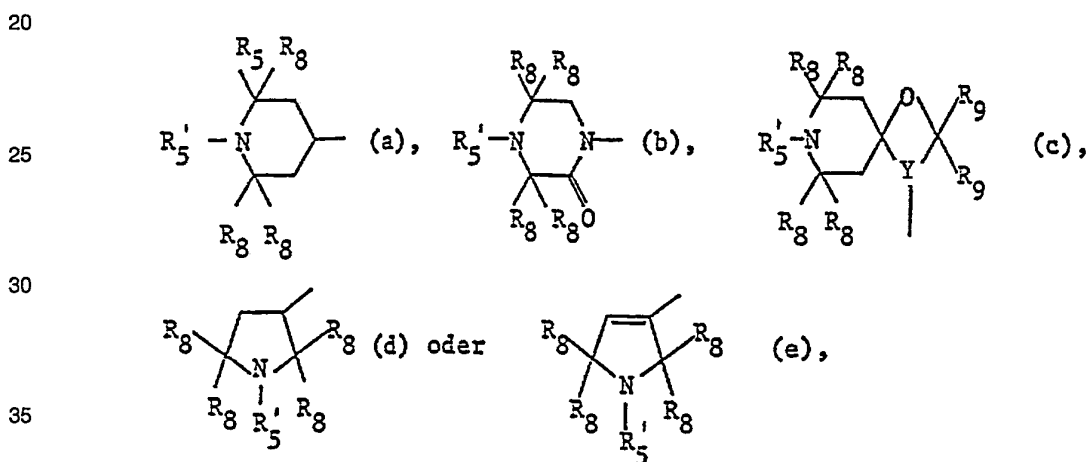
B' ein Wasserstoffatom oder B,
 Z -CO-, -NB'-CO- oder -NB''-SO₂-(B'' nur an das Stickstoffatom gebunden) und
 B'' Wasserstoff oder B.

Besonders bevorzugte Acylreste sind die C₁₋₄-Carbonsäurereste.

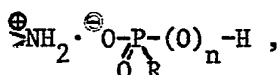
5 Bevorzugte Reste von Verbindungen mit sterisch gehinderter Aminogruppe, der Formel



sind z.B. solche der Formeln a bis e



40 worin alle R₅ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, Acyl oder in Form des Phosphin- oder Phosphonsäuresalzes, zusammen mit dem sterisch gehinderten Stickstoffatom eine Gruppe der Formel,



45 alle R₈ C₁₋₅-Alkyl, vorzugsweise Methyl,
 die beiden R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₂-Alkyl, ein
 R₉ auch Phenyl, oder beide R₉ zusammen eine Gruppe der Formel -(CH₂)₁₁- und
 Y eine Gruppe der Formel -N-CO- oder -CO-N- bedeuten.

50 Die Reste der Formeln a, c, d und e sind vorzugsweise über eine -NH- oder -O-Brücke amid- oder esterartig an das Molekül gebunden.

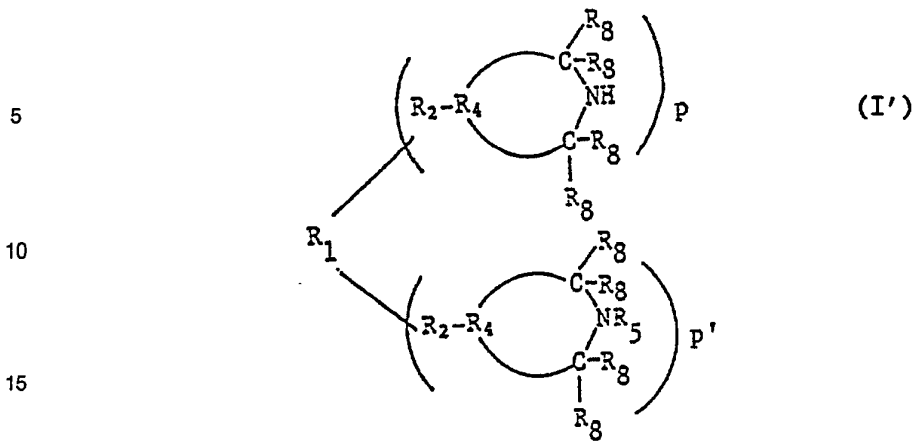
Unter Alkyl sind, falls nicht anders angegeben, vorzugsweise Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Die Herstellung der neuen Verbindungen erfolgt in Analogie zur Herstellung ähnlicher, bekannter Verbindungen. Sie liegt im Bereich des Wissens eines Fachmannes. Das Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man

55 i ein Mol einer Verbindung mit m gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktiven Atomen oder Atomgruppen mit m' Mol einer eine reaktionsfähige Hydroxyl- oder Aminogruppe enthaltenden monobi- oder tri-carbocyclischen Phosphin- oder Phosphonsäureverbindung kondensiert, wobei m 2 oder 3 und m' 1, 2 oder 3 bedeutet, oder

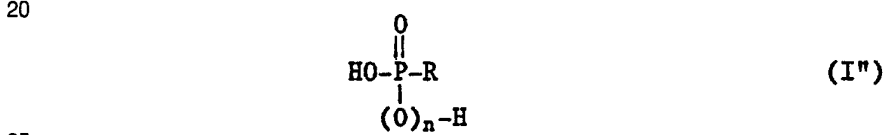
60 ii eine gegebenenfalls einen gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktiven Rest enthaltende Verbindung mit mindestens einem sterisch gehinderten Amin, mit einer mono-, bi- oder tricarbocyclischen Phosphin- oder Phosphonsäure umsetzt.

So werden z.B. die Verbindungen der Formel I dadurch hergestellt, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel I'

65

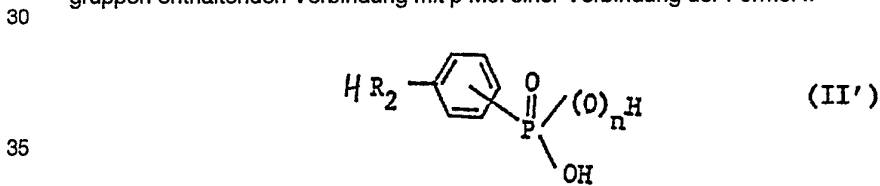


mit p Mol einer Phosphin- oder Phosphonsäure der Formel I''

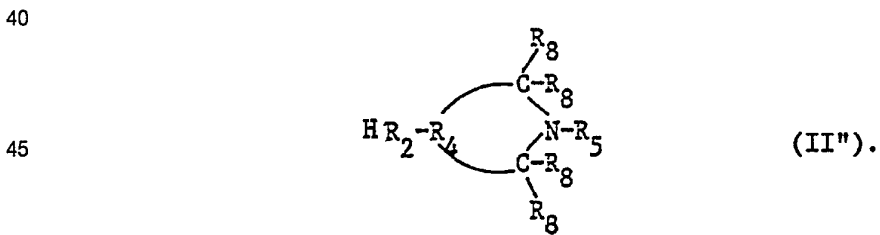


umsetzt (neutralisiert).

Die Verbindungen der Formel II erhält man durch Kondensation eines Mol einer p + p' + gegebenenfalls 1 (wenn p + p' = 1 oder 2 und wenn ein reaktiver Rest zurückbleiben soll) reaktive Atome oder Atomgruppen enthaltenden Verbindung mit p Mol einer Verbindung der Formel II'



und p' Mol einer Verbindung der Formel (II'')

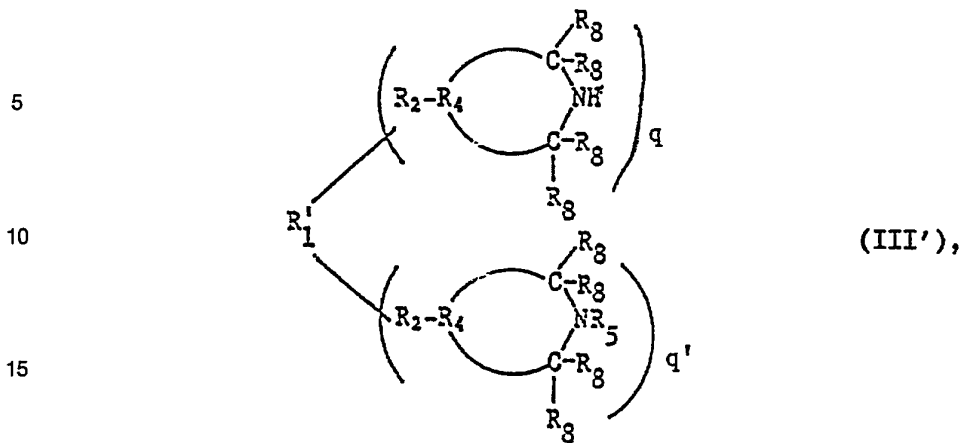


50 Die Verbindungen der Formel III werden z.B. durch Salzbildung von einem Mol einer Verbindung der Formel III'

55

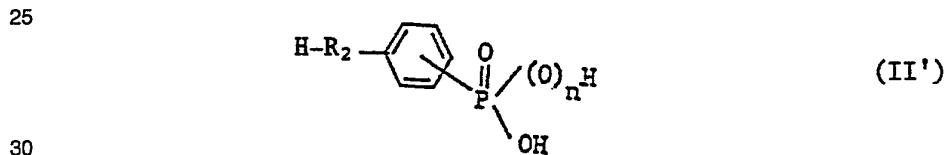
60

65

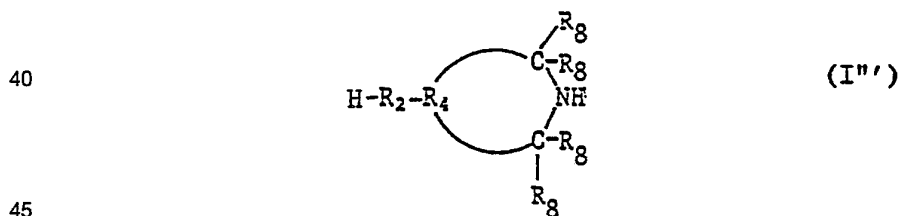


mit q Mol einer mono-, di- oder tri-carbocyclischen Phosphin- oder Phosphonsäure erhalten.

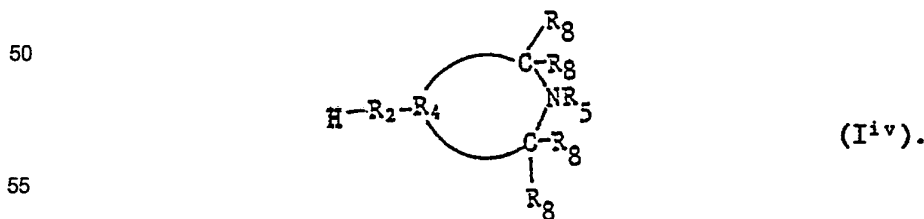
20 Die Verbindungen der Formel IV erhält man durch Umsetzung (Veresterung oder Amidbildung) eines Mol einer Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure (bzw. einem funktionellen Derivat einer solchen Säure, vorzugsweise dem Säurechlorid) mit r Mol einer Verbindung der Formel II'' (oben) und q' Mol einer Verbindung der Formel II'.



35 Die Verbindungen der Formel I' erhält man durch Kondensation eines Mol einer p + p' + gegebenenfalls 1 (wenn p + p' = 1 oder 2 und wenn ein reaktiver Rest zurückbleiben soll) gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktive Atome oder Atomgruppen enthaltenden Verbindung mit p Mol einer Verbindung der Formel I''



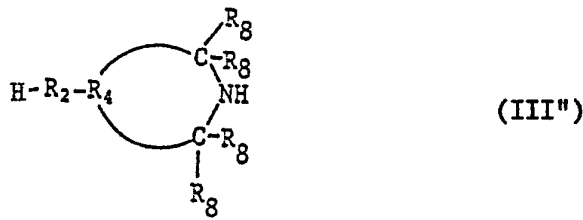
und p' Mol einer Verbindung I''



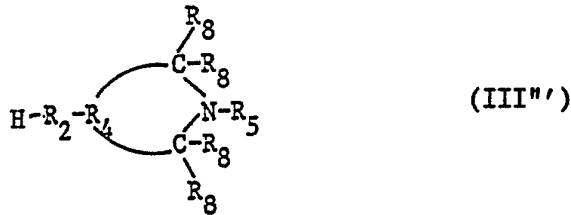
60 Die Kondensation der Verbindungen II', II'', I'' und I'' erfolgt auf allgemein bekannte Weise, z.B. in wässrigem, gegebenenfalls (soda)alkalischem Milieu, bei Temperaturen bis etwa 100°C, unter Rühren, gegebenenfalls unter Erhöhung des pH durch Alkalizusatz.

Die Verbindungen der Formel III' werden durch Kondensation eines Mol einer Benzol- di-, tri- oder tetracarbonsäure, oder eines funktionellen Derivats einer solchen Säure, vorzugsweise dem Säurechlorid, mit q Mol einer Verbindung der Formel III''

65



10 und q' Mol einer Verbindung der Formel (III''')



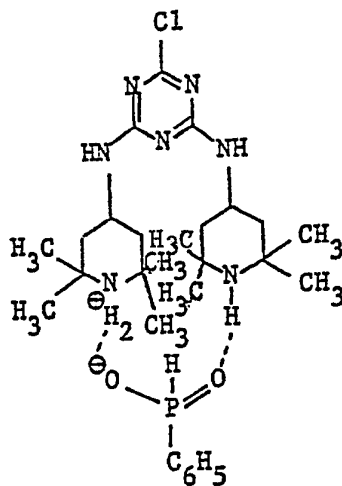
hergestellt. Diese Kondensationen (Amid- oder Esterbildung) der Säurederivate mit den Verbindungen der Formeln III'', III''', IV' und IV'' erfolgen auf allgemein bekannte Weise.

25 In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

30 423,5 Teile 2-Chlor-4,6-bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-triazin (bekannt aus DE-PS 2 319 816) werden in 1500 Teilen Wasser suspendiert und die Mischung mit 142,0 Teilen Phenylphosphin-säure versetzt, auf 50° erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Man filtriert das unlösliche Salz ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es im Vakuum. Das hygroskopische Produkt schmilzt bei 218-220°.

Das Produkt entspricht der Formel



Elementaranalyse:

C 56,6 (57,2)%, H 8,3 (8,0)%, Cl 6,3 (6,3)%
N 17,1 (17,3)%, P 5,3 (5,5)%, O 6,9 (5,7)%

60 Beispiel 2

184,5 Teile 2,4,6-Trichlortriazin und 314 Teile 4-Amino-phenylphosphinsäure werden in 1300 Teile Wasser eingerührt und 2 Stunden bei 50° gerührt. Das ungelöste Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser säurefrei gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält so 2-Chlor-4,6-bis-(4'-phosphin-säure-phenylamino)-triazin mit einem Schmelzpunkt von > 300°.

65

An Stelle der in Beispiel 1 eingesetzten Phosphinsäure können auch 158 Teile Phenylphosphonsäure (Bsp. 3), und an Stelle der in Beispiel 2 eingesetzten Phosphinsäure können 346,0 Teile 4-Amino-phenylphosphonsäure (Bsp. 4) eingesetzt werden.

5 Beispiele 5 bis 9

Verfährt man wie im Beispiel 1 angegeben, setzt aber an Stelle der angegebenen 142,0 Teile Phenylphosphinsäure 284,0 Teile Phenylphosphonsäure (Bsp. 5) oder 316,0 Teile Phenylphosphonsäure (Bsp. 6) ein, erhält man Verbindungen, die hydrophobe Kunststoffe merklich leichter anfärbbar machen und diese Kunststoffe, gefärbt oder ungefärbt, ausgezeichnet gegen die schädigenden Einflüsse von Licht und Wärme schützen.

Verfährt man gemäss der Vorschrift des Beispiels 1, setzt jedoch 544,0 Teile 2,4,5-Tris-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-triazin (hergestellt gemäss DE-PS 2 319 816) und 284,0 Teile Phenylphosphinsäure (Bsp. 7) oder 316,0 Teile Phenylphosphonsäure (Bsp. 8), erhält man ähnlich wirksame Verbindungen.

Mit 556,0 Teilen 2-(1',2',6',6'-Pentamethylpiperidyl-4'-amino)-4,6-bis-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidyl-4-amino)-triazin (analog zu der in der DE-PS 2 319 816 beschriebenen Arbeitsweise erhältlich) und 284,0 Teilen Phenylphosphonsäure (Bsp. 9) oder 316,0 Teilen Phenylphosphonsäure, analog Beispiel 1 umgesetzt, erhält man ebenso wirksame Verbindungen.

20 Beispiel 10

2-(Phenylphosphonsäure-4'-amino)-4,6-bis-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-triazin wird hergestellt durch Kondensation von 423,5 Teilen 2-Chlor-4,6-bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4-amino)-triazin mit 157 Teilen 4-Aminophosphinsäure, in 25-prozentiger, wässriger Sodalösung durch 5-8stündiges Rühren bei 80°, Ansäuern des Reaktionsgemisches mit verdünnter HCl bis zu einem pH von etwa 2, Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen des unlöslichen Produkts.

Auch die so erhaltene Verbindung fördert die Anfärbbarkeit synthetischer Polymeren, insbesondere synthetischer Polyamide, und erhöht die Beständigkeit der Kunststoffe gegen Licht und Hitze.

30 Beispiel 11 bis 14

Analog zur Arbeitsweise des 1. Beispiels setzt man 442,0 Teile Terephthalsäure-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-4)-diamid mit 142,0 Teilen (Bsp. 11) oder 284,0 Teilen (Bsp. 12) Phenylphosphonsäure, oder mit 158,0 Teilen (Bsp. 13) oder 316,0 Teilen (Bsp. 14) Phenylphosphonsäure um.

Beispiele 15 bis 18

Man setzt, analog zur Arbeitsweise des Beispiels 1 442,0 Teile Isophthalsäure-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-4)-diamid mit 142,0 Teilen (Bsp. 15) oder 284,0 Teilen (Bsp. 16) Phenylphosphonsäure, oder mit 158,0 Teilen (Bsp. 17) oder 316 Teilen (Bsp. 18) Phenylphosphonsäure um und erhält so jeweils ein Produkt mit sehr guten licht- und wärmestabilisierenden, sowie die Anfärbbarkeit verbessernden Eigenschaften.

45 Beispiele 19-30

Analog zur Arbeitsweise des 1. Beispiels werden 576,0 Teile Trimesinsäure-tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-4)-triamid (DE-PS 2 040 975) mit 142,0 Teilen (Bsp. 19), 284,0 Teilen (Bsp. 20) bzw. 426,0 Teilen (Bsp. 21) Phenylphosphonsäure, sowie mit 158,0 Teilen (Bsp. 22), 316,0 Teilen (Bsp. 23) bzw. 474,0 Teilen (Bsp. 24) Phenylphosphonsäure unter Salzbildung umgesetzt. Man erhält so wieder Produkte mit sehr guter Wirkung.

Weitere Produkte mit praktisch gleicher Wirkung erhält man, wenn an Stelle der Trimesinsäure dieselbe Menge Trimellitsäure-tris-(2,2,4,4-tetramethylpiperidyl-4)-triamid eingesetzt wird (Beispiele 25 bis 30).

55 Beispiele 31 bis 38

Analog zur Arbeitsweise des Beispiels 1 werden 710,0 Teile Pyromellitsäuretetrakis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-4)-tetramid mit 142,0 Teilen (Bsp. 31), 284,0 Teilen (Bsp. 32), 426,0 Teilen (Bsp. 33) bzw. 568,0 Teilen (Bsp. 34) Phenylphosphonsäure, sowie mit 158,0 Teilen (Bsp. 35), 316,0 Teilen (Bsp. 36), 474,0 Teilen (Bsp. 37), bzw. 632,0 Teilen (Bsp. 38) Phenylphosphonsäure unter Salzbildung umgesetzt, wobei man wieder Produkte mit sehr guter Wirkung als Anfärbbarkeitsverbesserer und als Stabilisatoren erhält.

65

Beispiele 39 und 40

5 Analog zur Arbeitsweise des Beispiels 1 werden 423,5 Teile 2-Chlor-4,6-bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-triazin wie im Beispiel 1 angegeben, mit 282,0 Teilen eines Diphenyl-diphosphinsäuregemisches (Bsp. 39), bzw. 314,0 Teilen eines Diphenyl-phosphonsäuregemisches (Bsp. 40) zu einem Salz umgesetzt, das sich ebenfalls sehr gut als Stabilisator und als Anfärbbarkeitsverbesserer eignet.

Beispiele 41 bis 46

10 442,0 Teile Terephthalsäure-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-4)-diamid werden, analog zur Arbeitsweise des Beispiels 1 mit 282,0 Teilen eines Diphenyl-diphosphinsäuregemisches (Bsp. 41), bzw. 314,0 Teilen eines Diphenyl-diphosphonsäuregemisches (Bsp. 42) zu einem Salz umgesetzt. An Stelle der 442,0 Teile des Terephthalsäurediamids können jeweils auch 442,0 Teile Isophthalsäure-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-4)-diamid (Beispiele 43 und 44), bzw. 576,0 Teile Trimesinsäure-tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-4)-triamid (Beispiele 45 und 46), bzw. 576,0 Teile Trimellitsäure-tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-4)-triamid eingesetzt werden.

Beispiele 47 bis 50

20 710,0 Teile Pyromellitsäure-tetrakis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-4)-tetramid werden, analog zu den Angaben im 1. Beispiel, mit 282,0 Teilen (Bsp. 47), bzw. 564,0 Teilen (Bsp. 48) eines Diphenyldiphosphinsäuregemisches, sowie 314,0 Teilen (Bsp. 49), bzw. 628,0 Teilen (Bsp. 50) eines Diphenyldiphosphonsäuregemisches umgesetzt und isoliert.

Beispiele 51 und 52

25 Analog zu den Angaben im Beispiel 1 werden 423,5 Teile 2-Chlor-4,6-bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-triazin mit 132,0 Teilen eines Naphthalinphosphinsäuregemisches (Bsp. 51), bzw. 148,0 Teilen eines Naphthalinphosphonsäuregemisches (Bsp. 52) umgesetzt, wobei man nach Reindarstellung ein Produkt mit sehr guten, die Anfärbbarkeit und die Licht- und Wärmestabilität von Kunststoffen verbessernden Eigenschaften erhält.

Beispiele 53 und 54

35 Analog zur Arbeitsweise des 2. Beispiels werden 184,5 Teile 2,4,6-Trichlortriazin zuerst mit 108 Teilen 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin und anschliessend mit 157,0 Teilen 4-Amino-phenylphosphinsäure (Bsp. 53), bzw. 173,0 Teilen 4-Amino-phenylphosphonsäure (Bsp. 54) umgesetzt.

Beispiele 55 und 56

40 Analog zu den Angaben im 2. Beispiel werden 218,0 Teile Tetrachlorpyrimidin mit 314 Teilen 4-Amino-phenylphosphinsäure (Bsp. 55), bzw. 346 Teilen 4-Amino-phenylphosphonsäure (Bsp. 56) umgesetzt. Das erhaltene Produkt zeigt praktisch dieselbe Wirkung wie das gemäss Beispiel 2 erhaltene.

Beispiele 57 bis 60

45 Analog zu den Angaben in den Beispielen 11 bis 14 werden 444,0 Teile des Terephthalsäure-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-4)-diesters (hergestellt aus Terephthalsäuredichlorid und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxypiperidin) mit 142,0 Teilen (Bsp. 57), bzw. 284,0 Teilen (Bsp. 58) Phenylphosphinsäure, sowie mit 158,0 Teilen (Bsp. 59), bzw. 316,0 Teilen (Bsp. 60) Phenylphosphonsäure umgesetzt. Auch diese Produkte zeigen eine ausgezeichnete Wirkung als Anfärbbarkeitsverbesserer, Licht- und Wärmestabilisatoren.

Beispiele 61 und 62

55 Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, setzt aber an Stelle der Phenylphosphin-, bzw. Phenylphosphonsäure 200 Teile Acenaphthenyl-phosphinsäure (Bsp. 61), bzw. 216 Teile Acenaphthenyl-phosphonsäure (Bsp. 62) ein und erhält so ebenfalls sehr wertvolle Stabilisatoren.

Applikationsbeispiel

60 99 Teile Poly-ε-caprolactam in Form eines Pulvers werden mit 1 Teil der gemäss Beispiel 1 hergestellten Phosphinsäureverbindung in einem Trommelmischer vermischt. Das Pulver verteilt sich nach kurzer Zeit sehr gleichmässig. Nach ca. 10 Minuten wird das Gemisch 16 Stunden bei 220° getrocknet, in eine Schmelzspinnmaschine eingebracht und nach 8-minütiger Verweilzeit bei 275–280° unter Stickstoffatmosphäre zu Fasern versponnen.

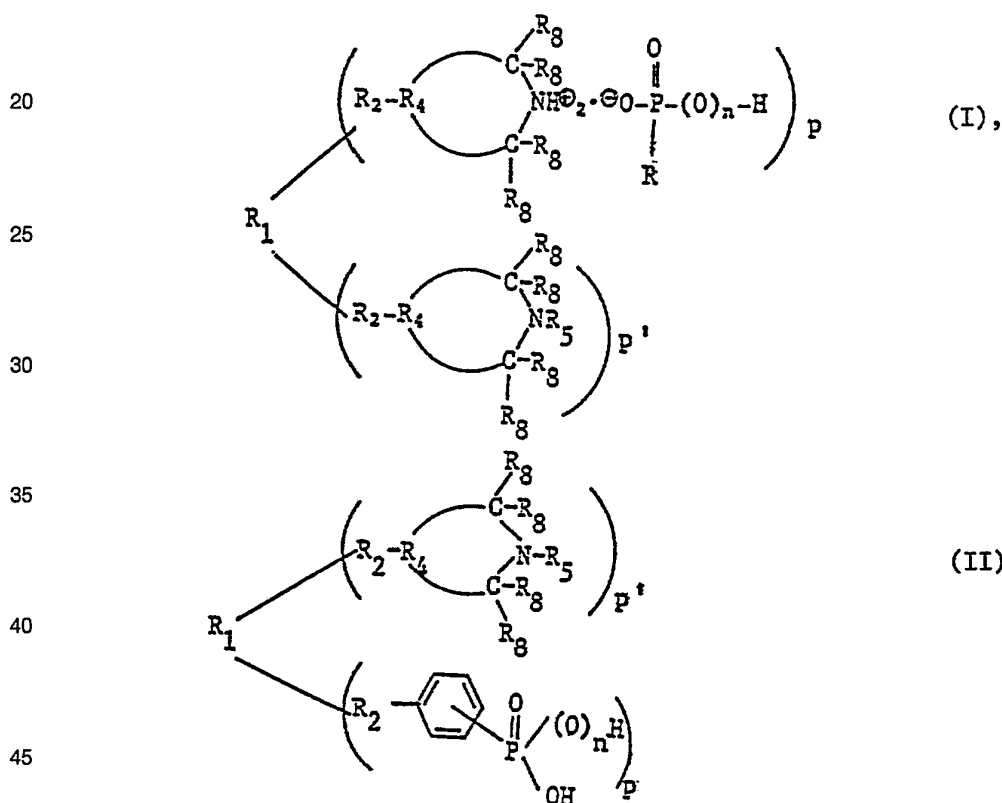
Das so erhaltene Fasermaterial lässt sich mit den üblichen sauren Farbstoffen leicht in tiefen Tönen färben, die erhaltenen Färbungen sind sehr brillant und ausgezeichnet licht-, wasch-, oxidations- und reibecht.

5 **Patentansprüche**

1. Mono-, bi- oder tri-carbocyclische Phosphin- oder Phosphonsäureverbindungen, die im Molekül (i) mindestens einen gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktiven Rest und/oder (ii) eine Gruppe mit sterisch gehindertem Amin enthalten, wobei die einzelnen Komponenten dieser Verbindungen über Stickstoff- oder Sauerstoffatome, amid-, ester- oder salzartig aneinander gebunden sind.

10 2. Mono-, bi- oder tri-carbocyclische Phosphin- oder Phosphonsäureverbindungen gemäss Anspruch 1, die einen gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktiven Rest und mindestens eine, vorzugsweise zwei Gruppen mit sterisch gehindertem Amin enthalten.

15 3. Phosphin- oder Phosphonsäureverbindungen gemäss Anspruch 1, der Formel I oder II



worin in diesen Formeln

50 R einen gegebenenfalls ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, C₁₋₄-Alkyl oder Alkoxy tragenden mono-, bi- oder tri-carbocyclischen Rest, vorzugsweise einen Phenylrest,

R₁ den Rest einer gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktiven Verbindung

R₂ ein -NR₃- oder -O-Brückenglied,

R₃ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl,

55 R₄ die zur Vervollständigung eines 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ringes, der gegebenenfalls weitere, nicht wasserlöslichmachende Substituenten trägt und/oder einen weiteren Ring in Spiro-Bindung enthält, notwendige Atomgruppe,

R₅ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder Acyl,

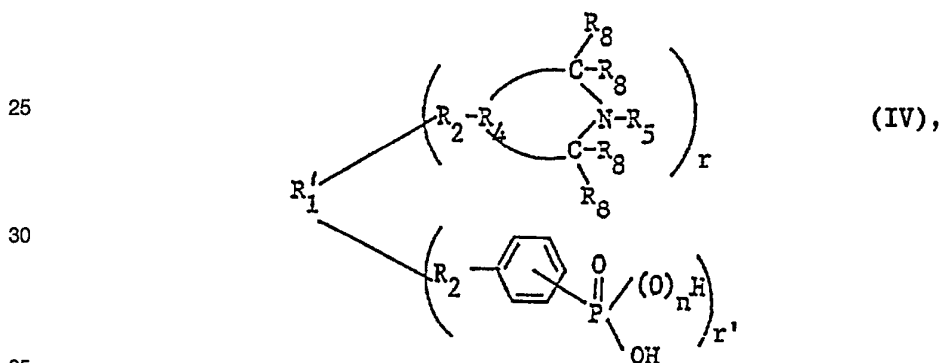
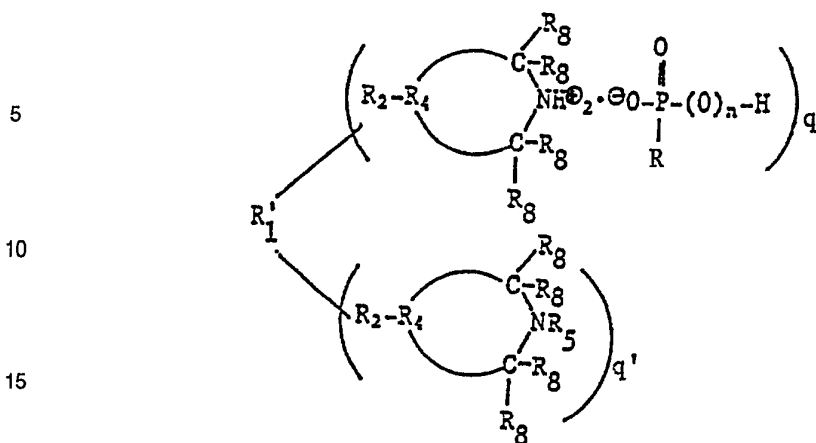
alle R₈ C₁₋₅-Alkyl, vorzugsweise Methyl

60 n null oder 1,
p 1, 2 oder 3 und

p' 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei die Summe p + p' 1, 2 oder 3 ist.

4. Phosphin- oder Phosphonsäureverbindungen gemäss Anspruch 1, der Formel III oder IV

65



worin in diesen Formeln

R einen gegebenenfalls ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, C₁₋₄-Alkyl oder Alkoxy tragenden mono-, bi- oder tri-carbocyclischen Rest, vorzugsweise einen Phenylrest,

R₁' den Rest einer amid- oder esterartig gebundenen Benzol-, di-, tri- oder tetracarbonsäure,

R₂ ein -NR₃- oder -O-Brückenglied,

R₃ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl,

R₄ die zur Vervollständigung eines 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ringes, der gegebenenfalls weitere, nicht wasserlöslichmachende Substituenten trägt und/oder einen weiteren Ring in Spiro-Bindung enthält, notwendige Atomgruppe,

R₅ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder Acyl,

alle R₈ C₁₋₅-Alkyl, vorzugsweise Methyl

n null oder 1,

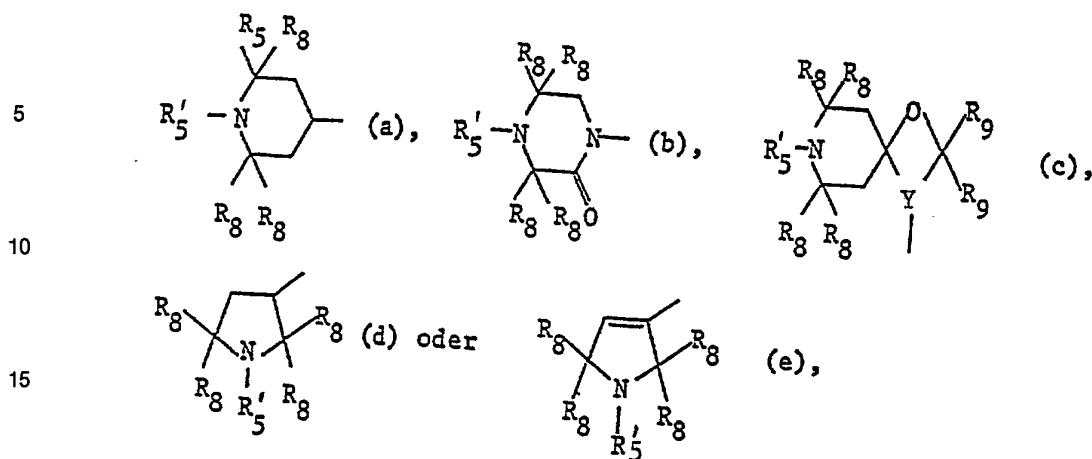
q 1, 2, 3 oder 4,

q' 0, 1, 2 oder 3,

r und r' jeweils 1, 2 oder 3 bedeuten

und die Summe q + q', sowie r + r' = 2, 3 oder 4 ist.

5. Organische Phosphin- und Phosphonsäureverbindungen gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Gruppen mit sterisch gehindertem Amin den Formeln a bis e entsprechen:



20 worin R₅' Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder Acyl oder in Form des Phosphin- oder Phosphonsäuresalzes, zusammen mit dem sterisch gehinderten Stickstoffatom eine Gruppe der Formel



30 R einen gegebenenfalls ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, C₁₋₄-Alkyl oder Alkoxy tragenden mono-, bi- oder tri-carbocyclischen Rest, vorzugsweise einen Phenylrest, alle R₈ C₁₋₅-Alkyl, vorzugsweise Methyl, die beiden R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₂-Alkyl, ein R₉ auch Phenyl, oder beide R₉ zusammen eine Gruppe der Formel -(CH₂)₁₁-, Y eine Gruppe der Formel -N-CO- oder -CO-N- und n 0 oder 1 bedeuten.

35 6. Phosphin- oder Phosphonsäureverbindungen gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktive Rest ein Mono- oder Dichlortriazinylrest, ein Mono- oder Dichlorpirimidinylrest oder ein Mono- oder Dichlorchinoxalinyrest, vorzugsweise ein Mono- oder Dichlortriazinylrest ist.

40 7. Verfahren zur Herstellung der Phosphin- und Phosphonsäureverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mol einer Verbindung mit m gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktiven Atomen oder Atomgruppen mit m' Mol einer reaktionsfähigen Hydroxyl- oder Aminogruppe enthaltenden mono- bi- oder tri-carbocyclischen Phosphin- oder Phosphonsäureverbindung kondensiert, wobei m 2 oder 3 und m' 1, 2 oder 3 bedeutet

45 8. Verfahren zur Herstellung der Phosphin- und Phosphonsäureverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine gegebenenfalls einen gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen reaktiven Rest enthaltende Verbindung mit mindestens einem sterisch gehinderten Amin, mit einer mono-, bi-, oder tri-carbocyclischen Phosphin- oder Phosphonsäure umsetzt.

9. Verwendung der mono-, di- oder tri-carbocyclischen Phosphin- und Phosphonsäureverbindungen gemäss Anspruch 1, zur Verbesserung der Anfärbbarkeit von nicht textilen Kunststoffen und der eine sterisch gehinderte Aminogruppe enthaltenden Verbindungen auch zur Verbesserung der Lichtstabilität der gefärbten und ungefärbten nicht textilen Kunststoffe.

50 10. Verfahren zum Stabilisieren von Kunststoffen gegen den Abbau durch Licht, Oxidation und Wärme, dadurch gekennzeichnet, dass man den zu stabilisierenden, nicht textilen Kunststoffen 0,2 bis 5 Gewichtsprozent einer oder mehrerer Verbindungen gemäss Anspruch 1, vor, während oder nach der Polymerbildung, in der Masse zusetzt.

55

60

65