

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

1101

4424/89

A

Eljárás ~~us~~ poli(amino-triazin)-vegyületek előállítására

Vyskumny Ustav Chemickej technológie ^{vyskumná a vyvojová} ~~V. Bratislava,~~
organizácia, Bratislava, Csehszlovákia

Bejelentés napja: 1989.08.28.

Elsőbbsége: 1988.08.20. (PV 5817) Csehszlovákia

51312--

KIVONAT

szerinti eljárás során az

A találmány ~~olyan, új~~ (I) általános képletű vegyületeket,
~~poli(amino-triazin)-vegyületek előállítási eljárására~~
~~vonatkozik - amelyben~~ a képletben

Q, A¹ és A² jelentése egymástól függetlenül olyan

- N R¹ R² csoport, amelyben az

R¹ jelentése 1-18 szénatomos alkilcsoport,
ciklohexilcsoport vagy 2,2,6,6-tetrametil-
-4-piperidil-csoport; és az

R² jelentése hidrogénatom, 1-12 szénatomos
alkilcsoport vagy ciklohexilcsoport; és

a Q jelentése lehet 1-piperidil - vagy 1-pirrolidinilcsoport
is;

x értéke 2-12 egész szám; és

n értéke 2-20 egész szám, ^{úgy állítják elő, hogy a (II) általános képletű}
~~Az eljárás során a megfelelő~~ N,N-bisz(2,2,6,6-tetra-

metil-4-piperidil)-alkán-diamin-vegyületet 1-10 mól%

feleslegben alkalmazott ^{(III) általános képletű} helyettesített 2,4-diklór-1,3,5-
-triazinnal reagáltatják. A reagáltatást 140-220°C-on,

szénhidrogén oldószerben, alkálifém-hidroxid vizes oldat

vagy alkálifém-hidroxid por jelenlétében, atmoszférikus nyomáson, 1-12 órán át végzik, majd az így kapott, klór-atommal helyettesített oligomert a fentiekben ismertetett körülmények között a megfelelő aminvegyületté reagáltatják.

~~A találmány szerinti eljárással előállított vegyületek különböző polimerek fénystabilizátoraként alkalmazhatók.~~



67536-412-TEL

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

Képviselő:

DANUBIA SZABADALMI ÉS VÉDJEGYIRODA

Budapest

51312--

NS205: C08K 5/3482

C08 G 73/06

C07 D 251/42

Eljárás ~~új~~ poli(amino-triazin)-vegyületek előállításáraVyskumny Ustav Chemickej technologie vyskumna a vyvojová
organizácia, Bratislava, ~~Csehszlovákia~~ Pozsony C'S

Feltalálók:

VASS Frantisek Bratislava,

DANKO Peter Bratislava,

POVAZANCOVÁ Marta Bratislava,

KARVAS Milan Bratislava,

CAUCIK Pavol Bratislava,

DURMIS Julius Bratislava,

BALOGH Alojz Bratislava,

GÖGHOVÁ Marcela Bratislava,

BENOVIC Bohumil Svit,

ZAK Karol Nitra,

MASEK Jan Bratislava Csehszlovákia

Bejelentés napja: 1989.08.28.

Elsőbbsége: 1988.08.20. (PV 5817) Csehszlovákia

67536-412-TEL

4424/89

A

A találmány új poli(amino-triazin)-vegyületek előállítására vonatkozik. A poli(amino-triazin)-vegyületek nagyon hatásos polimer fénystabilizátorok.

A poli(amino-triazin)-vegyületek a legújabb fénystabilizátorok közé tartoznak. A szabadalmi irodalomban ismertetnek néhány ilyen, az s-triazingyűrűn egy szabad klóratommal vagy egy szabad aminocsoporttal végződő oligomert, amelyeket tetraalkil-piperidin-csoportot tartalmazó, bifunkciós vegyületekből állítanak elő (lásd például a 4086204 számú, amerikai egyesült államokbeli és a 2636144 számú, nyugat-német szabadalmi leírást). A 4331586 számú, amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban olyan oligomer előállítási eljárást ismertetnek, amelyben az s-triazingyűrű egy morfolinocsoporttal helyettesített.

A poli(amino-triazin)-vegyületek, és a bennük lévő N,N-bisz(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-alkán-diamincsoportok úgy állíthatók elő, hogy a cianursav-kloridot a megfelelő feleslegben lévő N,N-bisz(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-alkán-diaminnal reagáltatják, majd beviszik az utolsó, helyettesítő klóratomot (3113455 és 3117964 számú, nyugat-német szabadalmi leírások); vagy a megfelelő, feleslegben lévő N,N-bisz(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-alkán-diamint valamilyen, 6-helyettesítésű 2,4-diklór-1,3,5-triazinnal valamilyen bázis jelenlétében, nyomás alatt vagy atmoszférikus nyomáson közvetlen oligomerizációs reakciónak vetik alá (4331586 számú, amerikai egyesült

államokbeli szabadalmi leírás, 45721 és 93693 számú, európai szabadalmi leírás) A fentiekben ismertetett eljárásokkal előállított ismert poli(amino-triazin)-vegyületek alkalmazása a higiéniai-toxikológiai problémákat okozó, viszonylag nagy aktiv klórtartalmuk miatt meglehetősen hátrányos.

A poli(alkil-piperidin)-csoportokat tartalmazó poli(amino-triazin)-vegyületek nagyon hatásos polimer fénystabilizátorok. Hatásosan gátolják a szénhidrogén polimerek fotooxidációja folyamán bekövetkező, nem kívánatos sugárzási folyamatokat.

Az ilyen vegyületek kis molekulatömegű típusai a felépítésükből következően jelentős mértékű illó vagy extrakciós veszteséget szenvednek, ami a többnyire nagy felületű polimerek (vékony fóliák vagy szálak) hasznos polimertartalmának csökkenését eredményezi. Ez a veszteség gyakorlatilag bekövetkezhet az eljárás vagy később a tárolás (fény sugár hatás), a száraz tisztítás vagy mosás során, valamint az atmoszféra befolyására.

A fentiekben ismertetett hátrányok optimális molekulatömegű ($\bar{M}_n = 2000-5000$) és megfelelő fizikai tulajdonságú poli(alkil-piperidin)-csoportokat tartalmazó amino-triazin oligomerek alkalmazásával jelentős mértékben csökkenthetők, vagy teljesen kiküszöbölhetők.

A találmányunk szerinti eljárás az (I) általános képletű poli(amino-triazin)-vegyületek új előállítási eljárására vonatkozik - a képletben

Q , A^1 és A^2 jelentése egymástól függetlenül olyan, $-NR^1R^2$

általános képletű csoport, amelyben

R^1 jelentése 1-18 szénatomos alkilcsoport, ciklohexilcsoport vagy 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil-csoport;

R^2 jelentése hidrogénatom, 1-12 szénatomos alkilcsoport, ciklohexilcsoport; és

Q jelentése lehet 1-piperidil- vagy 1-pirrolidinil-csoport is;

x értéke 2-12 egész szám; és

n értéke 2-20 egész szám.

Az (I) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy egy (II) általános képletű N,N'-bisz(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil-alkán-diamin-vegyületet - a képletben x értéke azonos a fentiekben meghatározottakkal - olyan, 1-10 mól% feleslegben lévő (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk, amelyben Q jelentése azonos a fentiekben meghatározottakkal. A reakció kivitelezése valamilyen szénhidrogén oldószerben, valamilyen alkálifém-hidroxid vizes oldata jelenlétében, 140-220°C hőmérsékleten, megemelt nyomáson vagy valamilyen porrá tört alkálifém-hidroxid jelenlétében, atmoszférikus nyomáson, 1-12 órán át történik. Így olyan, (I) általános képletű vegyület keletkezik, amelyben Q jelentése és x és n értéke, valamint A^1 és A^2 jelentése azonos a fentiekben meghatározottakkal, és amelyet ezt követően olyan (IV) általános képletű vegyülettel rea-

gáltatunk, amelyben R^1 és R^2 jelentése azonos a fentiekben meghatározottakkal.

A találmányunk szerinti eljárással előállított poli(amino-triazin)-vegyületek hőrelágyuló műanyagok, mint például poliolefin, poliészter, poliéter, poliuretán, polisztirol fóliák, szálak és egyéb anyagok fénystabilizálására alkalmazhatók.

A leírásunkban alkalmazott "poliolefin" meghatározás α -olefinekre, mint például polietilénre, polipropilénre, polibutadiénre, poliizoprénre, polisztirolra; vagy α -olefin kopolimerekre, mint például etilén--propilén, etilén--butilén, etilén--vinilacetát, sztirol--butadién kopolimerekre vagy akril-nitril--butadién--sztirol terpolimerekre vonatkozik.

A találmányunk szerinti eljárással előállított, (I) általános képletű vegyületek egyéb, fényhatásnak kitett, szerves anyagok, például természetes és mesterséges gumik, mint például akrilnitril, butadién, sztirol és ezek keverékei homo-, ko- és terpolimerjei fénystabilizálására is alkalmazhatók.

A találmányunk szerinti eljárással előállított, (I) általános képletű vegyületek elsősorban poliolefinek, mint például polietilén, polipropilén, polibutadién és ezek kopolimerjei fénystabilizálására alkalmazhatók.

A polimerhez társított, (I) általános képletű vegyület mennyisége a nem stabilizált polimer tömegére számolva 0,05-2,0 tömeg%, előnyösen 0,1-1,0 tömeg%.

Az (I) általános képletű poli(amino-triazin)-okkal stabilizált polimerek egyéb adalékanyagokat, mint például oxidációgátló szereket, egyéb fénystabilizáló szereket, égésgátlókat, antisztatizáló szereket, töltőanyagokat, festékeket és lágyító szereket tartalmazhatnak.

Antioxidáló szerként elsősorban sztérikusán gátolt fenolokat, mint például 2,4-di-terc-butil-4-metil-fenolt, oktodecil-2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-propionátot, 1,3,5-trisz(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-benzil-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-triont; tio-dipropionsavésztereket, mint például dilouril-tio-dipropionátot és disztearil-tio-dipropionátot; foszfitokat, mint például trifenil-foszfitot, trionit-foszfitot, diizodecil-penteeritril-difoszfitot vagy difenil-decil-foszfitot, és ezek kombinációit alkalmazzuk.

Fénystabilizáló szerként elsősorban benzo-triazolokat, mint például 2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-oktil-fenil)-benzotriazolt vagy 2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)-5-klór-benzotriozolt; hidroxi-benzo-fenonokat, mint például 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenont vagy 2-hidroxi-4-oktil-oxi-benzofenont; sztérikusán gátolt fenolésztereket, mint például 2,4-di-terc-butil-fenil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzoátot; fémkomplexeket, mint például 4-hidroxi-3,5 di-terc-butil-benzil-foszfonsav-monalkilészter-mikkelsókat.

A találmányunk szerinti eljárással előállított (I) általános képletű poli(amino-triazin)-ok polimerekhez

való társítása bármilyen, a szakterületen ismert eljárással történhet. Ilyen eljárás például a por- vagy granulált polimerbe való száraz bekeverés, majd az ezt követő Banbury keverőben való őrlés, öntés, fröccsöntés vagy extrudálás.

A találmányunk szerinti eljárással előállított, (I) általános képletű oligomer vegyület polimerekhez való társítása történhet por vagy granulált formában vagy megfelelő oldószerben oldva a polimerizálás alatt vagy ezt követően, a polimer feldolgozása előtt.

A találmányunk szerinti eljárással előállított, (I) általános képletű poli(amino-triazin)-vegyületek előnye a kiváló fotostabilizálás, amely nagyobb, mint az eddig ismert fénystabilizátoroké, a polimerekkel való jó kompatibilitás, a polimerek mosása vagy száraz tisztítása folyamán bekövetkező, kis mértékű párologás és extrakció, és a kiváló, hosszutávú hőstabilizálás. Az aktiv klór aránya miatt higiéniai-toxikológiai jellemzőik is kiválóak, gyakorlatilag nem mérgezőek, nem irritálják a bőrt, szemirritációs hatásuk is rövid idejű, és minimális mértékű.

A találmányunk szerinti eljárással ezeket a vegyületeket nagy tisztasággal és kitermeléssel állíthatjuk elő (99% felett).

A következő példákat a találmányunk szerinti eljárás részletesebb ismertetésére mutatjuk be, nem korlátozó jelleggel.

1.példa(I) általános képletű poli(amino-triazin)előállítás, amelyben

Q , A^1 és A^2 jelentése tercoktil-amino-csoport, és x értéke 6.

100 ml-es nyomásálló edénybe betöltöttünk 7,9g (0,02 mól) N,N-bisz(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexán-diamint, 5,95g (0,0215 mól) 6-terc-oktil-amino-2,4-diklór-1,3,5-triazint, 3,85g, 40%-os nátrium-hidroxid vizes oldatot és 20 ml xilolt. A nyomásálló edényt lezártuk, tartalmát keverés mellett, 8 órán át, 180°C -on melegítettük, mialatt a nyomás 0,7 MPa-ra emelkedett. A nyomástartó edényt lehűtöttük, és a reakcióelegyhez 0,6 g (0,004 mól) terc-oktil-amint, 0,45, 40%-os nátrium-hidroxid vizes oldatot és 5 ml xilolt adtunk, majd ismét 180°C -on melegítettük 2 órán át, erőteljes keverés mellett. Ez alatt az idő alatt a nyomás újra elérte az előbbi értéket. A reakció befejezése után a reakcióelegyet 50 ml xilollal higitottuk, és a vizet azeotroposan leszűrtük, és így olyan, oligomert tartalmazó, tiszta oldatot kaptunk, amelyből az oldószert vákuumdesztillálással távolítottuk el. A maradékot lehűtöttük, és így 11,9g (99,3%), fehér, üveges, könnyen poritható, cím szerinti terméket kaptunk, amelynek olvadáspontja $119-134^{\circ}\text{C}$, molekulatömege 3800 /gőznyomás ozmometriás méréssel meghatározva).

A termék elemzési eredményei:

A $C_{35}H_{66}N_8$ összegképletű vegyület

számolt N tartalma: 18,78%

kapott N tartalma: 18,87%

klórtartalma: 0,00%

LR spektrum $/CCl_4/$:

3 440 - γ/NH , szabad/; 2 950, 2860 - $\gamma_{as}/C-H/$, $\gamma_s/C-H/$;
1 560 $\delta/N-H/$; 1 480 - $\delta/C-H/$; 1 370 + 1 360 kettős - δ_{as}
/gem. $CH_3/$; 1 310 - $\gamma/C-N/$ cm^{-1} .

1H - NMR spektrum $/CDCl_3/$:

0,96 - egyes /9 H, terc-butyl/; 1,1, 1,17 - kettős
/24 H, gem. $CH_3/$; 1,27 - egyes /H, - az alifás
láncból/; 1,46 - egyes /14 H, $-CH_2-$ gyűrű,
 $CH_3-C-CH_3/$;
0,5 - 2,1 - többes / /2 H, N - H gátolt/; 3,25 - széles sáv
/4 H, - CH_2- 1,3,5 triazin/;
4,75 - egyes /1 H - NH - 1,3,5-triazin/; 5,17 - széles sáv
/2 H, CH - N a gyűrűből/ ppm.

2.példa

(I) általános képletű poli(amino-triazin)
előállítás, amelyben

Q jelentése diciklohexil-amino-csoport,

A^1 és A^2 jelentése ciklohexil-amino-csoport, és

x értéke 6.

200 ml-es, nyomásálló edénybe betöltöttünk 11,8 g (0,03 mól) N,N-bisz(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexán-diamint és 6,2g, 50 tömeg%-os, kálium-hidroxid vizes oldatot. A nyomásálló edényt lezártuk, és erőteljes keverés mellett 0,5 óra alatt, 190°C-on szivattyúval 10,6g (0,03225 mól) 6-diciklohexil-amino-2,4-diklór-1,3,5-triazint vezettünk bele. A reakcióelegyet ezen a hőmérsékleten kevertük 6 órán át. Ezalatt az idő alatt a reakció edény nyomása 1,0 MPa-ról 1,2 MPa-ra nőtt. Ezután 0,65g, 50 tömeg%-os kálium-hidroxid vizes oldatot és 5 ml toluolban 0,57g (0,0045 mól) ciklohexil-amint töltöttünk szivattyúval az edénybe. A reakció a fenti körülmények között 2 óra alatt fejeződött be. A reakcióelegyet lehűtöttük, és a terméket az 1.példában ismertetett eljárással nyertük ki. Így 19,5g (99,7%), fehér, üveges, könnyen poritható, szilárd, cím szerinti terméket kaptunk, amelynek olvadáspontja 170-198°C, molekulatömege 3900 (gőznyomás ozmometriás méréssel).

A termék elemzési eredményei:

A $C_{39}H_{70}N_8$ összegképletű vegyület:

Számolt nitrogéntartalma: 17,21% N

kapott nitrogéntartalma: 17,44% N

Klórtartalma: 0,00% N

I.R. spektrum /CCl₄/:

3 400 - ν /NH, szabad/; 2 930, - ν_{as} /C-H/, ν_s /C-H/- 2 860,

1 530 - δ /N-H/; 1 470 - δ /C-H/; 1 370 + 1 360 kettős-

- δ_s /gem. CH_3 /; 1 310 - /C-N/ cm^{-1} .

^1H - N.M.R. spektrum / CDCl_3 /:

1,11, 1,16 -kettős /24 H,gem, CH_3 /; 1,26 -egyes /8 H,
- CH_2 - az alifás láncból;

0,5 - 2,3 - többes /20 H, N-H gátolt, - CH_2 - a piperidin-
gyűrűből;

3,25 - széles sáv /4 H, - CH_2 -N-1,3,5-triazin/; 3,75 -
széles sáv /1 H, - N - HC a ciklohexángyűrűből

4,5 - egyes /1 H, -NH-1,3,5-triazin/; 5,2 - széles sáv
/2 H, CH-N a piperidingyűrűből/ ppm.

3.példa

(I) általános képletű poli(amino-triazin)

előállítás, amelyben

Q, A^1 és A^2 jelentése ciklohexil-amino-csoport,
és x jelentése 6.

250 ml-es,kondenzátorral, keverővel és KPG dugóval felszerelt háromnyaku gömblombikba betöltöttünk 15,7g /0,04 mól/ N,N-bisz(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexán-diamint, 10,4g /0,042 mól/ 6-ciklohexil-amino-2,4-diklór-1,3,5-triazint; 30,8g, porított nátrium-hidroxidot és 60 ml tetralint. A reakcióelegyet 12 órán át visszafolyatás mellett melegítettük, és kevertük. A képződött oligomer továbbreagáltatásához 0,4g /0,0045 mól/ ciklohexil-amint és 0,18g /0,0045 mól/ nátrium-hidroxidot és 10 ml tetra-

lint adtunk az elegyhez, majd a fentiekben ismertetett körülmények között hagytuk reagálni 2 órán át. A lehűtött reakcióelegyet vákuumszűrővel leszűrtük, és a tetralint vákuumban ledesztilláltuk. Így 22,55g (99,12%/, barnás, üveges, könnyen poritható, cím szerinti terméket kaptunk, amelynek olvadáspontja 168-186⁰C, molekulatömege 4800 (gőznyomás ozmometriás méréssel meghatározva).

A termék elemzési eredményei:

A C₃₃H₆₀N₈ összegképletű vegyület

Számolt nitrogéntartalma: 19,69% N

Kapott nitrogéntartalma: 19,77% N

Klórtartalma: 0,00% N

I.R. Spektrum /CCl₄/:

3 440 - ν /N-H, szabad/; 2 930, 2 860 - γ_{as} /C-H/; γ_s /C-H/;
1 520 - δ /N-H/; 1 480 - δ /C-H/; 1 390- 1 370 kettős -
- δ_s /gem.CH₃/; 1 310 - γ /C-N/ cm⁻¹.

¹H - N.M.R. Spektrum /CDCl₃/:

1,12, 1,17 - kettős /24 H, gem.CH₃/; 1,26 - egyes /8 H,
-CH₂- az alifás láncból;

0,5 - 2,8 - többes /20 H. -NH gátolt, -CH₂- a piperidin-
gyűrűből;

3,28 - széles sáv /4 H, -CH₂-N- 1,3,5-triazin/; 3,75 -
széles sáv /1 H, -N- $\overset{\curvearrowright}{\text{CH}}$ a ciklohexángyűrűből;

5,2 széles sáv /2 H, CH -N a piperidingyűrüből/ ppm.

A fentiekben ismertetett példák szerinti eljárással előállított, további, (I) általános képletű poli(amino-triazin)-vegyületek jellemzőit az 1 táblázatban foglaltuk össze:

1. táblázat

Példák	Q	"X"	A ¹	A ²	az alkalmazott eljárás száma	helyettesített 2,4-diklor-1,3,5- triazin feles- leg /mol%	Olvasás- pont /°C/	M _n	Kitermelés /%/	Elementár elemzés		
										számolt % N	kapott % N	kapott % Cl
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
4	terc-oktil- -amino	6	n-oktil-2,2- 6,6-tetrametil- -4-piperidil- -amino	n-oktil-2,2- 6,6-tetrametil- -4-piperidil- -amino	1	7,5	125-140	3 350	99,4	18,78	18,89	0,0
5	terc-oktil- -amino	6	terc-oktil- -amino	n-oktadecil- -amino	2	5	118-134	4 670	99,5	18,78	18,92	0,0
6	terc-oktil- -amino	2	terc-oktil- -amino	terc-oktil- -amino	1	7,5	231-251	3 420	98,7	20,64	20,94	0,0
7	terc-oktil- -amino	4	terc-oktil- -amino	terc-oktil- -amino	1	7,5	187-200	3 420	98,9	19,62	19,91	0,0
8	terc-oktil- -amino	8	terc-oktil- -amino	ciklohexil- -amino	1	7,5	204-220	3 700	99,4	17,87	18,02	0,0
9	terc-oktil- -amino	10	terc-oktil- -amino	terc-oktil- -amino	1	7,5	153-162	3 900	98,6	17,11	17,45	0,0
10	terc-oktil- -amino	12	terc-oktil- -amino	n-butyl-amino	1	7,5	65-72	4 160	97,5	16,40	16,59	0,0
11	ciklohexil- -amino	6	n-oktil-2,2- 6,6-tetrametil- -4-piperidil- -amino	n-oktil-2,2- 6,6-tetrametil- -4-piperidil- -amino	2	5	180-196	4 800	99,5	19,69	19,91	0,0

1. táblázat folytatása

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
12	ciklohexil- -amino	6	2,2,6,6-tetra- metil-4-piperi- dil-amino	2,2,6,6-tetra- metil-4-piperi- dil-amino	3	7,5	170-188	3 500	98,4	19,69	19,75	0,0
13	ciklohexil- -amino	6	ciklohexil- -amino	ciklohexil- -amino	1	5	172-186	4 750	99,3	19,69	19,83	0,0
14	ciklohexil- -amino	6	ciklohexil- -amino	1,6-bisz/2,2,6,6- tetranetil-4-piperi- dil-amino/hexa-N-il	1	2,5	170-176	6 200	98,9	19,69	19,91	0,0
15	etil-ciklo- -hexil-amino	4	ciklohexil- -amino	n-butyl-2,2,6,6- tetranetil-4-piperi- dil-amino	3	5	159-171	4 960	98,3	19,69	19,86	0,0
16	izopropil-ciklo- -hexil-amino	8	ciklohexil- -amino	diethyl-amino	1	7,5	140-159	4 100	99,1	17,81	18,09	0,0
17	izopropil- -amino	6	izopropil-amino	izopropil- -amino	1	7,5	137-151	3 400	99,2	21,19	21,65	0,0
18	diethyl-amino	6	diethyl-amino	diethyl-amino	1	5	161-184	4 700	99,4	20,64	20,89	0,0
19	n-oktil-amino	6	n-oktil-amino	n-oktil-amino	1	7,5	114-125	3 700	99,1	18,78	18,97	0,0
20	n-oktadecil- -amino	6	n-oktadecil- -amino	n-oktadecil- -amino	3	10	70-89	3 300	98,9	15,16	15,41	0,0
21	dizopropil- -amino	6	ciklohexil- -amino	ciklohexil- -amino	1	7,5	122-140	3 600	98,4	19,62	19,85	0,0

1. táblázat folytatása

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
22	terc-butil-amino	6	terc-butil-amino	terc-butil-amino	3	5,0	180-191	4 400	98,4	20,64	20,92	0,0
23	1-pirrolidil	6	ciklohexil-amino	ciklohexil-amino	1	7,5	169-182	3 300	98,1	20,81	21,30	0,0
24	1-piperidil	6	ciklohexil-amino	ciklohexil-amino	1	7,5	178-194	3 200	98,6	20,28	20,73	0,0

25.példaStabilizátor hatásvizsgálat

Stabilizálatlan HPF típusu polipropilénhez (ömledék folyásó mutató száma $MFI_{230} = 11g / 10 \text{ perc}$) a készítmény tömegére számolva 0,1 tömeg% 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenolt, 0,15 tömeg% kalcium-sztearátot és 0,2 tömeg% vizsgálandó stabilizátort adtunk. A készítményeket Brabender Plastograph kamrában, nitrogénatmoszférában, 190°C -on, 10 percig homogenizáltuk, majd 260°C -on 0,5 mm-es fóliákat öntöttünk belőlük. Hasonló fóliát készítettünk ugyanebből a stabilizálatlan polipropilénből, valamint fénystabilizátort nem tartalmazó polipropilénből. Az ebben és az egyéb példákban bemutatott kísérletekben /24-28.példa/ fénystabilizátorként a 93 639 számú, európai szabadalmi eljárásban ismerttetett, kereskedelemben forgalmazott, 0,4 tömeg% klórtartalmu poli[[6-terc-oktil-amino-1,3,5-triazin-2,4-diil]-2-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-imino-[4 - [2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil] - imino-hexametilént alkalmaztuk összehasonlítás céljára. A minták termooxidációs stabilitását levegővel átáramoltatott kemencében vizsgáltuk 110°C -on.

A kapott eredményeket a 2.táblázatban foglaljuk össze.

2.táblázat

Vizsgált stabilizátor	Termooxidatív stabilizálás /óra/
Az egyedi stabilizálatlan polipropilén	40
polipropilén fénystabilizátor nélkül,	120
Az 1 példa szerinti fénystabilizátorral	1 600
4 "	1 800
6 "	1 900
7 "	2 050
8 "	2 140
9 "	1 970
10 "	1 700
12 "	2 200
13 "	2 750
A 93 639 sz., európai szabadalmi leírás szerinti fénystabilizátorral	1 600

27.példaStabilizátor hatásvizsgálat

Stabilizálatlan HPF típusu polipropilénhez (ömledék folyási mutató szám $MFI_{230} = 9,2g / 10 \text{ perc}$) hozzáadtuk a vizsgálandó stabilizátort, majd kettős extruderben,

230°C-on, 35 mm átmérőjű granulátumot állítunk elő belőle. Az így kapott készítményből "Plasticizer" berendezésben, 250°C-on, 50 μ m-es fóliát extrudálunk. A fólia 0,1 tömeg% 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenolt, 0,05-2 tömeg% fénystabilizátort és 0,15 tömeg% kalcium-sztearátot tartalmazott. A fóliák fotooxidációs stabilitását Xenotest 450 berendezésben való öregítéssel és a karbonilcsoportok növekedésének infravörös mérésével ΔA_{CO} / határoztuk meg. A vizsgálatot a $\Delta A_{CO} = 0,3$ érték elérésekor fejeztük be. A kapott eredményeket a 4.táblázatban foglaljuk össze.

4.táblázat

Vizsgált stabilizátor	Fotooxidációs stabilitás	
	tömeg%	$\Delta A_{CO} = 0,3$ /óra/
Polipropilén fénystabilizátor nélkül	-	600
Az 1.példa szerinti fénystabilizátorral	0,20	4 000
13. "	0,05	1 050
13. "	0,10	2 100
13. "	0,10	3 300
13. "	0,50	6 700
13. "	1,00	10 400
13. "	2,00	>12 000
A 93 639 számú, európai szabadalmi leírás szerinti fénystabilizátorral	0,20	2 900

28.példaStabilizátor hatásvizsgálat

Stabilizálatlan HPF típusu polipropilén porból (ömladék folyási mutató szám: $MFI_{230} = 9,2 \text{ g /10 perc}$) a 25.példa szerinti készítményt állítottuk elő, granuláltuk, majd laboratóriumi extruderben, $270-320^{\circ}\text{C}$ -on 32 mm átmérőjű szállá extrudáltuk. Az így kapott szál as anyag 0,1 tömeg% 2,6-di-terc-butyl-4-metil-fenolt, 0,2 tömeg% fénystabilizátort és 0,15 tömeg% kalcium-sztearátot tartalmazott. A szálakat Xenotest 450 berendezésben besugároztuk, és meghatároztuk a szilárdság csökkenését. Az értékelés kritériuma az a besugárzási idő /óra/, amennyi alatt az eredeti szál-erősség 50%-kal csökken. A kapott eredményt az 5. táblázatban foglaljuk össze.

5.táblázat

Vizsgált stabilizátor	Fotooxidációs stabilitás /óra/ Xenotest 450
Az 1.példa szerinti fénystabilizátorral	1 200
A 13.példa szerinti fénystabilizátorral	1 050
A 93 693 számú, európai szabadalmi leírás szerinti fénystabilizátorral	900

29.példaStabilizátor hatásvizsgálat

Stabilizálatlan MPD típusu polipropilén port (ömledék folyási mutató szám: $MFI_{230} = 2,4 \text{ g / 10 perc}$) összekevertük 0,1 tömeg% 2,6-di-terc-butyl-4-metil-fenollal, 0,2 tömeg% fénystabilizátorral, 0,1 tömeg% kalcium-sztearáttal és 0,05 tömeg% 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butyl-peroxi-hexánnal /degradáló szer/, és az így kapott keverékből a 27.példa szerinti eljárással granulátumot állítottunk elő. A granulátum egy részét laboratóriumi extruderen 220°C -on $50 \mu\text{m}$ vastag fóliává, más részét $240\text{-}250^{\circ}\text{C}$ -on 32 mm átmérőjű szállá extrudáltuk. A fóliákat és szálakat Xenotest 450 berendezésben besugároztuk, és meghatároztuk az élettartamukat. A kapott eredményeket a 6.táblázatban foglaljuk össze.

6.táblázat

Vizsgálandó stabilizátor	Extrudált fólia $\Delta A_{CO} = 0,2 \text{ /óra/}$	Szál az eredeti szilárdság 50%-a /óra/
3.példa szerinti stabilizátorral	4 100	1 200
13.példa szerinti stabilizátorral	4 200	1 250
14.példa szerinti stabilizátorral	4 000	1 150
A 93 693 számú, európai szabadalmi leírás szerinti stabilizátorral	4 000	1 000

30.példaStabilizátor hatásvizsgálat

Stabilizálatlan, kissűrűségű polietilént(ömledék folyási mutató szám: MFI = 2 g /10 perc) Brabender Plastgraph berendezésben 10 perc alatt, 160°C-on, nitrogénatmoszférában összekevertünk 0,05-0,5 tömeg% vizsgálandó stabilizátorral és 0,1 tömeg% kalcium-sztearáttal. Az így kapott keverékből 0,5 mm vastag fóliát állítottunk elő. A stabilizálatlan polietilénből ugyanilyem fóliát állítottunk elő. A fóliákat Xenotest 450 berendezésben besugároztuk. Az élettartamuk kritériumaként azt az időt vettük alapul /órában/, amely alatt a karbonilcsoport abszorpció növekedése 0,5 érték lett. A kapott eredményeket a 7.táblázatban foglaltuk össze.

7.táblázat

Vizsgálandó stabilizátor	tömeg%	Xenotest 450 $\Delta A_{CO} = 0,5$ /óra/
Stabilizálatlan polietilén	-	1 700
Az 1.példa szerinti stabilizátorral	0,20	4 600
3. "	0,20	3 500
11. "	0,20	3 300
12. "	0,20	3 450
13. "	0,05	1 800
13. "	0,10	2 300
13. "	0,20	4 000
13. "	0,50	6 000
A 93 693 számú, európai szabadalmi leírás szerinti stabilizátorral	0,20	3 350

31.példaStabilizátor hatásvizsgálat

Stabilizálatlan, kissűrűségű polietilént (ömledék folyási mutató szám: $MFI_{190} = 2 \text{ g /10 perc}$) planetáris keverő berendezésben összekevertünk 0,2 tömeg%, vizsgálandó stabilizátorral és 0,1 tömeg% kalcium-sztearáttal. Az így kapott keveréket csigás Brabender Plastograph berendezésben, 160, 170, 180, 175°C hőmérsékleten, percenként 50 fordulatszámmal granulátummá extrudáltunk, majd a granulátumból ugyanezzel a berendezéssel 200, 210, 220, 215°C -on percenként 40 fordulatszámmal fóliát fújtunk. Ezután meghatároztuk élettartamukat, amelynek kritériumaként azt az időt vettük alapul /órában/, amely alatt a karbonilcsoport abszorpció növekedés 1,0 érték lett. A kapott eredményeket a 8.táblázatban foglaljuk össze.

8.táblázat

Vizsgálandó stabilizátor	Xenotest 450 $\Delta A_{CO} = 1,0 \text{ /óra/}$
2-hidroxi-4-oktiloxi-benzofenon	3 600
A 9.példa szerinti stabilizátorral	4 700
13. "	5 900
18. "	5 300
22. "	5 100

32.példa

Stabilizátor hatásvizsgálat

Stabilizálatlan, nagysűrűségű polietilént (ömladék folyási mutató szám: $MFI_{190} = 6 \text{ g /10 perc}$) Brabender Plastograph kamrában, 175°C -on, 10 perc alatt, nitrogén-atmoszférában összekevertünk 0,05 tömeg% 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenollal, 0,05 tömeg% vizsgálandó stabilizátorral és 0,1 tömeg% kalcium-sztearáttal. Az így kapott készítményből 200°C -on 0,1 mm vastag fóliát öntöttünk. A fóliákat Xenotest 450 berendezésben addig sugároztuk /óra/, amíg a karbonilcsoport abszorpció növekedés 0,1 érték lett. A kapott eredményeket a 9. táblázatban foglaljuk össze.

		<u>9. táblázat</u>	
Vizsgálandó stabilizátor		tömeg%	Xenotest 450 $\Delta A_{CO} = 0,1 \text{ /óra/}$
Egyedi stabilizálatlan polietilén	-		800
Polietilén fénystabilizátor nélkül	-		1 100
Az lpélda szerinti stabilizátorral	0,20		5 300
11. "	0,05		1 800
11. "	0,20		4 900
11. "	0,80		6 800
11. "	2,00		10 000
12. "	0,20		4 850
13. "	0,20		4 700
13. "	1,00		7 600
19. "	0,20		4 600
20. "	0,20		4 400
21. "	0,20		4 500

33.példaStabilizátor hatásvizsgálat

Stabilizálatlan, nagysűrűségű polietilént(ömledék folyási mutató szám: $MFI_{190} = 0,14 \text{ g /10 perc}$) Brabender Plastograph kamrában, 190°C -on, nitrogénatmoszférában, 10 perc alatt összekevertük 0,2-0,5 tömeg% vizsgálandó stabilizátorral és 0,1 tömeg% kalcium-sztearáttal. Az így kapott készítményből 220°C -on 0,1 mm vastag fóliát öntöttünk. A fóliákat levegővel átáramoltatott kemencében, majd Xenotest 450 berendezésben besugározásnak vetettük alá, és megmértük élettartamukat. Az élettartam kritériumaként azt az időt /órában/ vettük alapul, amely alatt a karbonil-csoport abszorpció növekedés a levegővel átáramoltatott kemencében végzett vizsgálatnál 0,1 érték, a Xenotest 450 berendezésben végzett vizsgálatnál 0,3 érték lett. A kapott eredményeket a 10.táblázatban foglaljuk össze.

Vizsgálandó stabilizátor	10.táblázat		
	tömeg%	Levegős kemencében 100°C -on $\Delta A_{CO} = 0,1 \text{ /óra/}$	Xenotest 450 $\Delta A_{CO} = 0,3 \text{ /óra/}$
Polietilén stabilizátor nélkül	-	150	800
A 2.példa szerinti stabilizátorral	0,2	1 000	4 700
7. "	0,2	1 500	5 000
13. "	0,2	3 000	5 200
13. "	0,5	> 5 000	> 8 000
19. "	0,2	4 700	5 600
20. "	0,3	5 200	6 100

34.példaStabilizátor hatásvizsgálat

Stabilizálatlan, lineáris kissűrűségű polietilént (ömledék folyási mutató szám: $MFI_{190} = 1,4 \text{ g /10 perc}$) összekevertük a vizsgálandó stabilizátorokkal, és az így kapott készítményből "Werner Pfleiderer ZSK 30" berendezéssel 165, 175, 185, 180°C-on, percenként 200 fordulatszámmal granulátumot extrudáltunk. A granulátumot "Buzuluk" berendezésben 165-180°C-on, percenként 100 fordulatszámmal 0,1 mm vastag, 32 mm átmérőjű fóliává dolgoztuk fel. A fóliákat annyi ideig sugároztuk Xenotest 450 berendezésben, amely alatt a karbonilcsoport abszorpció növekedés 1,0 érték lett. A kapott eredményeket a 11. táblázatban foglaljuk össze.

11.táblázat

Vizsgálandó stabilizátor	tömeg%	Xenotest 450, ΔA_{CO} /óra/
Politilén stabilizátor nélkül	-	1 500
A 13.példa szerinti stabilizátorral	0,05	2 000
13. "	0,25	5 700
13. "	1,00	>8 000
1. "	0,20	5 300
18. "	0,20	4 900

35.példaStabilizátor hatásvizsgálat

Stabilizálatlan etilén--vinil-acetát kopolimert /5 tömeg% vinil-acetát/ (ömledék folyási mutató szám: $MFI_{190} = 2 \text{ g} / 10\text{perc}$) összekevertük a vizsgálandó stabilizátorokkal, és a készítményt "Werner-Pfleiderer" berendezésben $175-195^{\circ}\text{C}$ -on, percenként 100 fordulatszámmal granulátummá extrudáltuk. A granulátumot "Buzuluk" berendezésben dolgoztuk fel. A fóliák fotostabilizását Xenotest 1200 berendezésben, valamint az időjárásnak kitett környezetben való besugárzással határoztuk meg. Az értékelés kritériuma az az idő volt, amely alatt a fólia törésnél mért nyulása a besugárzás hatására az eredeti érték 50%-ára csökkent (t_{50}). Az eredményeket a 12.táblázatban foglaljuk össze.

12.táblázat

Vizsgálandó stabilizátor	tömeg%	Xenotest 1200 t_{50} /óra/	Külső besugárzás t_{50} /hónap/
EVA-kopolimer stabilizátor nélkül	-	760	2,5
A 13.példa szerinti stabilizátorral	0,1	1 100	6
13. "	0,2	1 300	8
13. "	0,3	1 600	9,5
Poli /N-béta-hidroxi-etil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidil/-szukcinát	0,2	860	4

36.példa

Stabilizátor hatásvizsgálat

Polisztírolból (ömledék folyási mutató szám: $MFI_{200} = 16,5$ g/10 perc) 5 tömeg%-os, kloroformos oldatot készítettünk, és ehhez 0,5 tömeg%, vizsgálandó stabilizátort adtunk, és az anyagokat összekevertük, majd Petri csészébe öntöttük. A Petri csészékből a kloroformot elpárologtattuk, és az így kapott 0,05 mm-es fóliákat Xenotest 450 berendezésben addig sugároztuk, amíg elbomlottak. A minták elbomlásához szükséges időt a 13.táblázatban foglaltuk össze /t(óra)/.

13.táblázat

Vizsgálandó stabilizátor	tömeg%	Xenotest 450 t /óra/
Polisztírol stabilizátor nélkül	-	500
A 3. példa szerinti stabi- lizátorral	0,5	1 200
17. "	0,5	1 400
18. "	0,5	1 500
21. "	0,5	1 550
22. "	0,5	1 480

37.példaStabilizátor hatásvizsgálat

ABS kopolimert (ömledék folyási mutató szám: $MFI_{220} = 1\,812$ g/10 perc) összekevertük 0,5 tömeg% vizsgálandó stabilizátorral. A készítményből előállított, 0,1 mm vastag fóliát Pyrex szűrővel ellátott 400 W-os higanygőz lámpával sugároztuk. Az A 1745/A 1940 infravörös spektroszkópiás indukciós periódusokat (τ (óra)/ a 14.táblázatban foglaljuk össze.

14.táblázat

Vizsgálandó stabilizátor	τ /óra/
ABS kopolimer stabilizátor nélkül	30
A 12.példa szerinti stabilizátorral	80
A 13.példa szerinti stabilizátorral	100
2-/2-hidroxi-5-metil-fenil-/benzotriazollal	60

38.példaStabilizátor hatásvizsgálat

Stabilizálatlan polikarbonáthoz (ömledék folyási mutató szám: $MFI_{300} = 8,6$ g/10 perc) 0,1 tömeg% di-terc-butil-4-hidroxi-fenil-oktodecil-propionátot, 0,1 tömeg %

trisz(2,4-di-terc-butil-fenil)-foszfitot és 0,3 tömeg% fénystabilizátort adtunk. A készítményt "Werner Pfleiderer" berendezéssel 248, 275, 258, 225, 256°C-on, percenként 187 fordulatszámmal granulátummá extrudáltuk, és ebből 0,5 mm vastag fóliát öntöttünk. A sárgulási tényezőt /YF/ a következő egyenlettel számoltuk ki:

$$YF = \frac{\Delta T_{(420)} - \Delta T_{(680)}}{T_{560}} \times 100,$$

ahol

ΔT : a Xenotest 450 berendezésben való besugárzás hatására bekövetkező transzmisszió %/ csökkenés a megadott hullámhosszon; és

T_{560} : a nem besugárzott minta transzmissziója %/-ban.

A kapott eredményeket a 15.táblázatban foglaljuk össze.

15.táblázat

Vizsgálandó stabilizátor	A YF érték a Xenotest 450-be való besugárzás után	
	5 000 óra után	9 000 óra után
2-/2-hidroxi-5-metil-fenil/-benztriazollal	2,5	5,2
Az 1. példa szerinti stabilizátorral	2,4	5,3
A 13. példa szerinti stabilizátorral	2,2	5,0
Polikarbonát stabilizátor nélkül	5,2	11,0

SZABADALMI IGÉNYPONT

Eljárás (I) általános képletű, új poli(amino-triazin)-
-vegyületek előállítására - a képletben

Q, A¹ és A² jelentése egymástól függetlenül olyan

- N R¹ R² csoport, amelyben az

R¹ jelentése 1-18 szénatomos alkilcsoport,
ciklohexilcsoport vagy 2,2,6,6-tetrametil-
-4-piperidil-csoport; és az

R² jelentése hidrogénatom, 1-12 szénatomos
alkilcsoport vagy ciklohexilcsoport; és

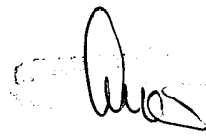
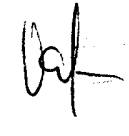
a Q jelentése lehet 1-piperidil - vagy 1-pirrolidinilcsoport
is;

x értéke 2-12 egész szám; és

n értéke 2-20 egész szám - a z z a l j e l l e m e z v e ,
hogy olyan, (II) általános képletű N,N'-bisz(2,2,6,6-tetra-
-metil-4-piperidil)-alkán-diamint, amelyben az x értéke
azonos a fentiekben meghatározottakkal, 1-10 mól% felesleg-
ben alkalmazott, olyan (III) általános képletű helyettesi-
tett 2,4-diklór-1,3,5-tri zin-vegyülettel reagáltatunk,
amelyben Q jelentése azonos a fentiekben meghatározottakkal;
a reagáltatást 140-220°C-on, valamilyen szénhidrogén oldó-
szerben, alkálifém-hidroxid vizes oldat vagy alkálifém-
-hidroxid por jelenlétében, atmoszférikus nyomáson, 1-12
órán át végezzük, majd az így kapott olyan (I) általános
képletű oligomert, amelyben Q jelentése és x, valamint

n értéke azonos a fentiekben meghatározottakkal, a fentiekben ismertetett körülmények között olyan, (IV) általános képletű aminvegyülettel reagáltatjuk, amelyben R^1 és R^2 jelentése azonos a fentiekben meghatározottakkal.

A meghatalmazott:

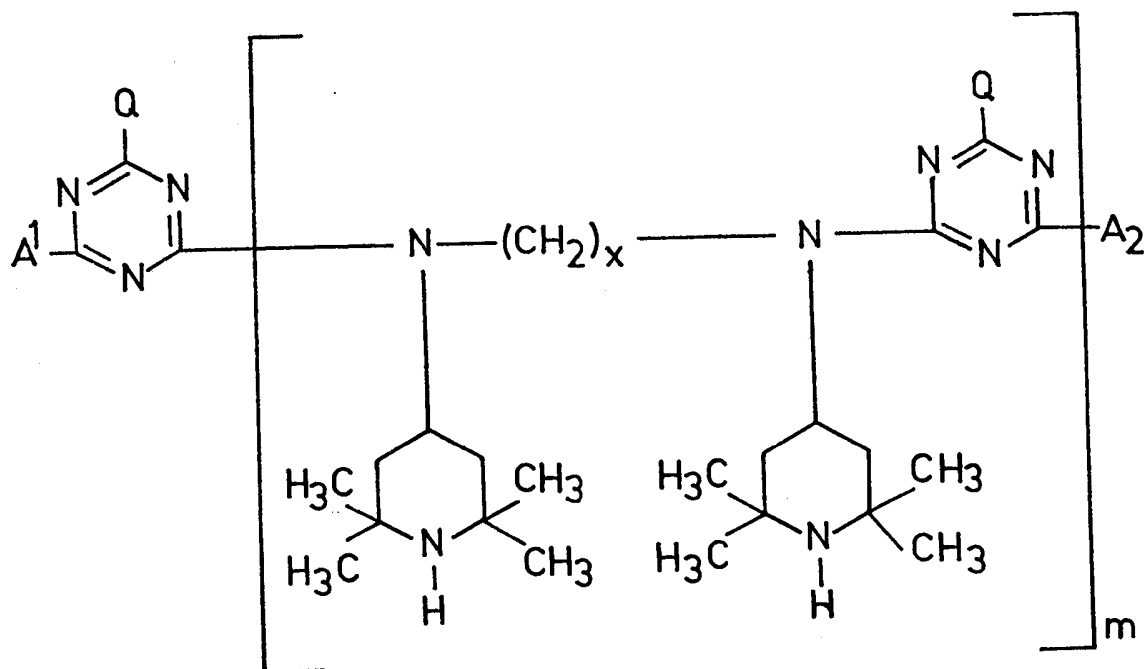
  kft.

-1 oldal rajz-
m'

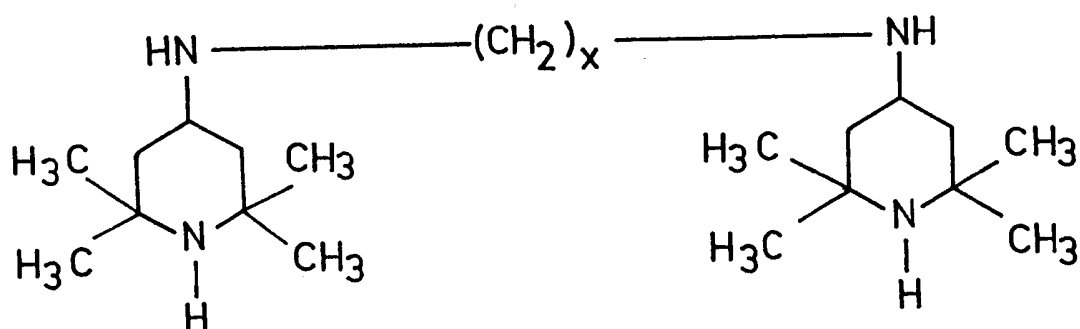
4424/89

A

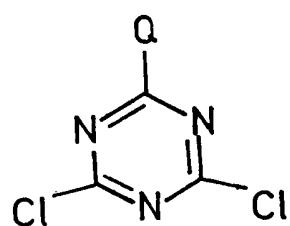
5 13 12 --



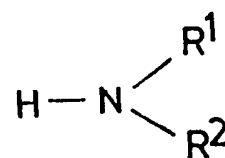
(1) ✓



(11)



(iii)



(IV)

Kft.