



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212235

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 20 06 79
(21) (PV 4246-79)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 20 06 78
(24744 A/78) Itálie
(40) Zveřejněno 30 06 81
(45) Vydáno 15 10 84

(51) Int. Cl.³
C 07 D 255/02
C 07 D 211/04
C 07 D 211/92

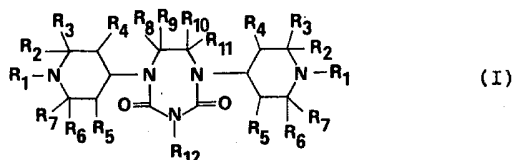
(72) Autor vynálezu CANTATORE GIUSEPPE, CASALECCHIO DI RENO, CASSANDRINI PAOLO, BOLOGNA (Itálie)
(73) Majitel patentu CHIMOSA CHIMICA ORGANICA S. p. A., PONTECCHIO MARCONI (Itálie)

(54) Způsob přípravy derivátů 1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dionů

1

Vynález se týká způsobu přípravy nových sloučenin piperidinu, označovaných jako deriváty 1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dionu. Uvedených sloučenin se může používat jako světelných, tepelných a oxidačních stabilizátorů u syntetických polymerů.

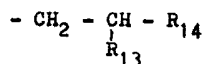
Konkrétně se vynález týká způsobu přípravy nových sloučenin obecného vzorce I,



kde každý ze symbolů

R_1 a R_{12} , které jsou stejné nebo různé, představuje -O-, -CN, vodík, přímou nebo rozvětvenou alkylskupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, alkenyl nebo alkinylskupinu obsahující 2 až 20 atomů uhlíku, benzylskupinu, benzylskupinu substituovanou 1 až 3 alkylskupinami, obsahujícími 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxybenzylskupinu, hydroxybenzylskupinu substituovanou 1 až 3 alkylskupinami obsahujícími 1 až 4 atomy uhlíku, skupinu obecného vzorce $-COR_{15}$, $-COOR_{15}$, nebo $-CONR_{15}R_{16}$, kde každý ze symbolů R_{15} a R_{16} , které jsou stejné nebo různé, představuje přímou nebo rozvětvenou alkylskupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, alkenylskupinu obsahující 2 až 20 atomů uhlíku, cykloalkylskupinu obsahující 5 až 12 atomů uhlíku, arylskupinu obsahující 7 až 12 atomů uhlíku nebo v případě, že jsou vázány k dusíku, mohou předsta-

vovat atomy vodíku nebo společně s atomem dusíku, ke kterému jsou vázány, představují dusíkatý heterocyklický kruh s 5 až 8 členy, nebo R_1 a R_{12} představují skupiny obecného vzorce



kde R_{13} představuje vodík, methyl nebo fenylskupinu a R_{14} představuje skupinu -OH, -CN, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}} - CH_2$, $-OR_{15}$, $-COOR_{15}$, $-COR_{15}$, $-OCOR_{15}$, $-CONR_{15}R_{16}$, $-OCONR_{15}R_{16}$, $-NR_{15}R_{16}$, kde R_{15} a R_{16} mají shora uvedený význam,

každý ze symbolů R_2 , R_3 , R_6 a R_7 ,

které jsou stejné nebo různé, představuje alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku,

každý ze symbolů R_4 a R_5 ,

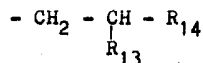
které jsou stejné nebo různé, představuje vodík nebo alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku a

každý ze symbolů R_8 , R_9 , R_{10} a R_{11} ,

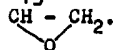
které jsou stejné nebo různé, představuje vodík nebo alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku.

Jako konkrétní příklady různých zbytků lze uvést tyto skupiny:

R_1 , R_{12} : vodík, methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, isobutyl, n-hexyl, n-oktyl, n-decyl, n-dodecyl, n-oktadecyl, allyl, 2-butenyl, 10-undecenyl, oleyl, propargyl, benzyl, 4-methylbenzyl, 4-terc.butylbenzyl, 4-hydroxybenzyl, 3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl, a když představují skupinu obecného vzorce



R_{13} může být zejména vodík, methyl nebo fenyl a R_{14} zejména -OH, -CN nebo



R_{15} , R_{16} : methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, n-hexyl, n-oktyl, n-decyl, n-dodecyl, allyl, 2-butenyl, 10-undecenyl, oleyl, cyklohexyl, 2- nebo 4-methylcyklohexyl, 3,3,5-trimethylcyklohexyl, fenyl, 2- nebo 4-methylfenyl, 2,4- nebo 2,6-dimethylfenyl, 4-terc.butylfenyl, benzyl, 4-methylbenzyl, 4-terc.butylfenyl, benzyl, 4-methylbenzyl, 4-terc-butylbenzyl, nebo když jsou vázány k dusíku, mohou představovat vodík nebo spolu s dusíkem pyrrolidinyl, piperidinyl, morfolinyl, piperazinyl, N-methylpiperazinyl, homopiperazinyl nebo N-methylhomopiperazinylskupiny.

R_2 , R_3 , R_6 , R_7 : methyl, ethyl.

R_4 , R_5 : vodík, methyl.

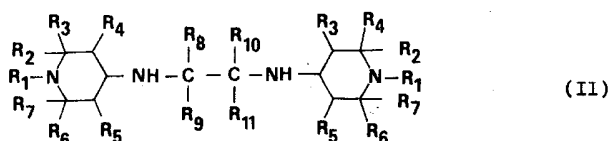
Přednost se dává těmto kombinacím:

a) R_2 , R_3 , R_6 , R_7 = methyl; R_4 , R_5 = vodík;

b) R_2 , R_4 , R_6 = methyl; R_3 , R_7 = ethyl; R_5 = vodík.

R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} představují přednostně vodík nebo methyl.

Nové deriváty 1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dionu obecného vzorce I, definované shora, se podle vynálezu připravují reakcí N,N'-bis(polyalkyl-4-piperidyl)ethylendiaminu obecného vzorce II,



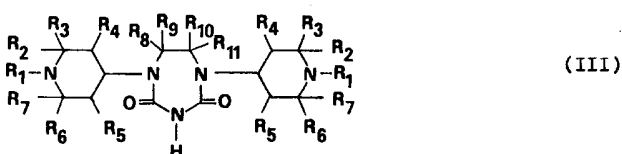
kde

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$

mají shora uvedený význam, s močovinou nebo biuretem. Když se používá močoviny je molární poměr sloučeniny obecného vzorce II k močovině v rozmezí od 1:3 do 1:1,5 a přednostně od 1:2,25 do 1:1,75. Když se používá biuretu, je molární poměr sloučeniny obecného vzorce II k biuretu od 1:1,25 do 1:0,75, přednostně od 1:1,1 do 1:0,9.

Reakce se může provádět buď v přítomnosti, nebo v nepřítomnosti rozpouštědla, při teplotě 50 až 250 °C, přednostně 100 až 200 °C, za tlaku od 0,05 do 1 MPa. Jako reakčního rozpouštědla se může použít anorganického inertního rozpouštědla, jako dimethylformamidu, dimethylacetamidu, dimethylsulfoxidu, chlorbenzenu, dichlorbenzenu, n-butanolu, n-pentanolu, n-hexanolu, 2-ethoxyethanolu, 2-butoxyethanolu, ethylenglykolu, toluenu, xylenu, ethylbenzenu, diethylbenzenu nebo dekahydronaftalenu.

Reakcí bispiperidylaminů obecného vzorce II s močovinou nebo biuretem se získají sloučeniny obecného vzorce III,



kde

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ mají shora uvedený význam.

Mají-li se připravit sloučeniny, ve kterých $R_{12} = H$, mohou být sloučeniny obecného vzorce III konečnými produkty.

Mají-li se připravit sloučeniny obecného vzorce I, ve kterých R_{12} má jiný význam než vodík, nechají se sloučeniny obecného vzorce III reagovat se sloučeninami obecného vzorce IV,



kde

R_{12} má shora uvedený význam, s výjimkou vodíku, a
X představuje halogen, přednostně chlor, brom nebo jod.

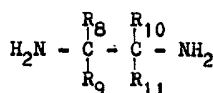
Když má R_1 ve sloučenině obecného vzorce III jiný význam než vodík, pak může substituce probíhat pouze na imidoskupině NH cykloheptanového kruhu.

Když R_1 ve sloučenině vzorce III znamená vodík, musí se použít různých způsobů výroby v závislosti na tom, mají-li se zavést stejné zbytky do tří dostupných NH-skupin, nebo má-li se zavést zbytek pouze do imidové NH-skupiny.

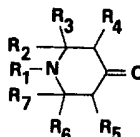
V prvním případě se pracuje za poměrně ostrých reakčních podmínek a používá se velmi energických reakčních činidel, tj. sloučenin obecného vzorce IV, kde X znamená velmi reaktivní halogen.

Pro selektivní substituci pouze imidoskupiny v cykloheptanovém kruhu se používá mírnějších podmínek, spolu s méně reaktivními sloučeninami obecného vzorce IV.

Sloučeniny obecného vzorce II, které jsou výchozími látkami pro způsob podle vynálezu, se připravují, za použití způsobu popsaného v patentu USA č. 3 480 635, redukční alkylací diaminů obecného vzorce



s polyalkyl-4-piperidony obecného vzorce



v přítomnosti vodíku a platiny jako katalyzátoru.

Když $R_1 = R_{12} = \text{H}$ ve sloučeninách obecného vzorce III, je možno zavést methylskupinu jen do piperidinových NH-skupin pomocí Eschweiler-Clarkeovy reakce (Organic Reactions Vol. V - str. 307, Wiley and Sons 1962).

Přednostními příklady sloučenin podle vynálezu jsou tyto látky:

1,5-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-6-methyl-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-6-methyl-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1-ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(2,6-diethyl-1,2,3,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1-n-propyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1-n-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1-n-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-6-methyl-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1-n-hexyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1-n-oktyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1-benzyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1-ethoxykarbonylmethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis[1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl]-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis[1-(2-kyanethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl]-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-6-methyl-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-3-methyl-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-3-ethyl-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-3-n-butyl-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,

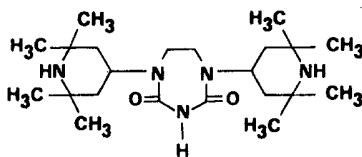
1,5-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-3-methyl-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-3,6-dimethyl-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-3-n-butyl-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion,
 1,5-bis(1-n-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-3-n-butyl-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion.

Následující příklady slouží pro bližší osvětlení vynálezu. Příklady mají pouze ilustrační charakter. Rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

P ř í k l a d 1

338 g (1 mol) N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)ethylendiaminu, 120 g (2 moly) močoviny a 500 ml dimethylformamidu se zahřívá pod slabým proudem dusíku dvě hodiny na 130 °C a pak 16 hodin na 140 až 145 °C.

Směs se ochladí na teplotu okolí a získá se krystalická sraženina, která se odfiltruje, promyje malým množstvím acetonu, vysuší a překrystaluje z ethanolu. Získá se sloučenina vzorce



Teplota tání 270 až 274 °C.

Analýza pro $C_{22}H_{41}N_5O_2$

vypočteno: C 64,83, H 10,14, N 17,18 %;
 nalezeno: C 64,61, H 10,21, N 17,06 %.

Stejným způsobem se připraví 1,5-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-6-methyl-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dion o teplotě tání 305 až 308 °C.

P ř í k l a d 2

Produkt popsáný v příkladu 1 se připraví zahříváním 338 g (1 molu) N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)ethylendiaminu, 103 g (1 molu) biuretu a 500 ml dimethylformamidu 10 hodin na 140 až 145 °C.

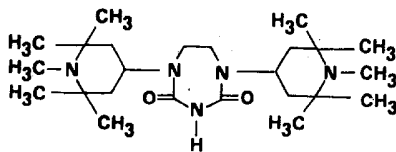
Po krystalizaci z ethanolu se získá produkt s teplotou tání 271 až 274 °C.

P ř í k l a d 3

40,7 g (0,1 molu) 1,5-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dionu připraveného podle příkladu 1, 50 ml 85% kyseliny mravenčí a 100 ml 37% formaldehydu se vaří 8 hodin pod zpětným chladičem.

Po ochlazení na teplotu okolí se reakční směs zředí 200 ml vody a zalkalizuje 10% vodným hydroxidem sodným.

Získaná sraženina se odfiltruje, promyje vodou, vysuší a překrystaluje z methanolu. Získá se sloučenina vzorce



Teplota tání 248 až 251 °C.

Analýza pro $C_{24}H_{45}N_5O_2$

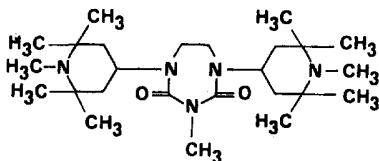
vypočteno: C 66,17, H 10,41, N 16,07 %;
nalezeno: C 65,92, H 10,32, N 15,95 %.

P ř í k l a d 4

40,7 g (0,1 molu) 1,5-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacycloheptan-2,4-dionu, 70,95 g (0,5 molu) methyljodidu, 250 ml xylenu, 40 g 50% vodného hydroxidu sodného a 3,5 g lauryldimethylbenzylamoniumchloridu se 5 hodin vaří pod zpětným chladičem. K reakční směsi se přidá 20 ml vody, vodná vrstva se oddělí, organická vrstva se úplně zbaví vody azeotropickou destilací, za horka se odfiltruje a ochladí.

Získá se krystalická sraženina, která se odfiltruje a překrystaluje z acetonu.

Získá se sloučenina vzorce



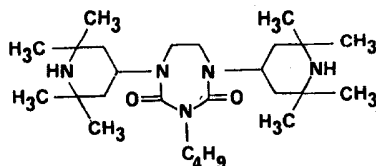
Teplota tání 201 až 203 °C.

Analýza pro $C_{25}H_{47}N_5O_2$

vypočteno: C 66,77, H 10,53, N 15,57 %;
nalezeno: C 66,41, H 10,68, N 15,45 %.

P ř í k l a d 5

40,7 g (0,1 molu) 1,5-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3,5-triazacycloheptan-2,4-dionu, 20,55 g (0,15 molu) n-bytylbromidu, 250 ml xylenu, 40 g 50% vodného hydroxidu sodného a 3,5 g lauryldimethylbenzylamoniumchloridu se vaří 6 hodin pod zpětným chladičem. K reakční směsi se přidá 20 ml vody, vodná vrstva se oddělí a organická fáze se odpaří do sucha. Voskovitý zbytek, který se získá, se překrystaluje z n-hexanu. Získá se sloučenina vzorce



Teplota tání 151 až 152 °C.

Analýza pro $C_{26}H_{49}N_5O_2$

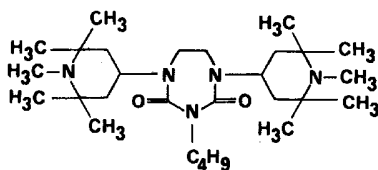
vypočteno: C 67,34, H 10,65, N 15,10 %;
nalezeno: C 67,05, H 10,52, N 14,93 %.

Příklad 6

46,3 g (0,1 molu) 1,5-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-3-n-butyl-1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dionu, připraveného podle příkladu 5, 42,6 g (0,3 molu) methyljodidu, 27,6 g (0,2 molu) bezvodého uhličitanu draselného a 200 ml xylenu se 4 hodiny vaří pod zpětným chladičem.

Anorganické produkty se odfiltrují a filtrát se vysuší do sucha. Zbytek se překrystaluje z oktanu.

Získá se sloučenina vzorce



Teplota tání 172 až 174 °C.

Analýza pro $C_{28}H_{53}N_5O_2$

vypočteno: C 68,39, H 10,86, N 14,24 %;
nalezeno: C 68,18, H 10,71, N 14,17 %.

Jak již bylo uvedeno na začátku, sloučeniny obecného vzorce I jsou velmi účinné pro zvyšování odolnosti syntetických polymerů proti světlu, teplu a oxidaci. Jako příklady syntetických polymerů lze uvést polyethylen s vysokou a nízkou hustotou, polypropylen, ethylen-propylenové kopolymery, ethylen-vinylacetátové kopolymery, polybutadien, polyisopren, polystyren, butadien-styrenové kopolymery, akrylonitril-butadien-styrenové kopolymery, polymery a kopolymery vinylchloridu a vinylidenchloridu, polyoxymethylen, polyuretany, nenasycené polyester, polyamidy, polykarbonáty, polyakryláty, alkydové pryskyřice a epoxidové pryskyřice.

Sloučenin obecného vzorce I lze používat ve směsi se syntetickými polymery v různých poměrech, v závislosti na druhu polymeru, jeho aplikaci a přítomnosti jiných přísad.

Obvykle je vhodné používat 0,01 až 5 % hmotnostních sloučenin obecného vzorce I, vztaženo na hmotnost polymerů. Přednostní obsah těchto látek je 0,1 až 1 %.

Sloučeniny obecného vzorce I se mohou zavádět do polymerních materiálů různými způsoby, jako mísením v suchém stavu ve formě prášku nebo mísením za vlhka ve formě roztoku nebo suspenze nebo ve formě předběžného koncentrátu (masterbatch). Při těchto postupech se může syntetického polymeru používat ve formě prášku, granulátu, roztoku, suspenze nebo emulze. Polymerů stabilizovaných sloučeninami obecného vzorce I se může používat pro výrobu tvarovaných předmětů, fólií, pásů, vláken, monofilů, laků apod.

Směsi sloučenin obecného vzorce I se syntetickými polymery jsou kompatibilní s jinými přísadami pro polymery, jako s antioxidanty, UV absorbéry, niklovými stabilizátory, pigmenty, plnivy, změkčovadly, antistatickými činidly, činidly tlumícími vzplanutí, mazadly, protikorozivními přísadami a deaktivátory kovů.

Jako příklady přísad, kterých lze používat ve směsi se sloučeninami obecného vzorce I, lze uvést tyto látky:

Fenolické antioxidanty, jako 2,6-di-terc.butyl-p-kresol, 4,4'-thiobis(3-methyl-6-terc.butylfenol), 1,1,3-tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-terc.butylfenyl)butan, okta-decyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát, pentaerythritoltetra-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát, tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanát, tris-(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isokyanát.

Sekundární antioxidanty, jako estery thiodipropionové kyseliny jako di-n-dodecylthiopropionát, di-n-okta-decylthiopropionát.

Sekundární antioxidanty, jako alifatické sulfidy a disulfidy, jako di-n-dodecylsulfid, di-n-okta-decylsulfid, di-n-okta-decyldisulfid.

Sekundární antioxidanty jako alifatické, aromatické nebo alifaticko-aromatické fosfity a thiofosfity, jako tri-n-dodecylfosfit, tris-nonylfenylfosfit, tri-n-dodecyltrithiofosfit, fenyl-di-n-decylfosfit, di-n-okta-decylpentaerythritoldifosfit, tris-(2,4-di-terc.butylfenyl)fosfit, tetrakis-(2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4'-difenylendifosfit.

UV absorbéry, jako 2-hydroxy-4-n-oktoxybenzofenon, 2-hydroxy-4-n-dodecoxybenzofenon, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-terc.butylfenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-terc.amylfenyl)benzotriazol, 2,4-di-terc-butylfenyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoát, fenylsalicylát, p-terc.butylfenylsalicylát, 2,2'-di-n-oktoxy-5,5'-di-terc.butylloxanilid, 2-ethoxy-5-terc.butyl-2'ethoxyanilid, ethyl- α -kyan- β , β -difenyl-akrylát, methyl- α -kyan- β -methyl-4-methoxykyanamát.

Niklové světelné stabilizátory, jako Ni-monoethyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, butylamin-Ni-2,2'-thiobis-(4-t-oktylfenolát)ový komplex, Ni-2,2'-thiobis-4-terc-oktylfenolfenolát), Ni-dibutyldithiokarbamat, Ni-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoát, Ni komplex 2-hydroxy-4-n-oktoxybenzofenonu.

Organociničité stabilizátory, jako dibutylstannimaleát, dibutylstannilaurát, dioktylstannimaleát.

Kovové soli vyšších mastných kyselin, jako stearan vápenatý, barnatý, kademnatý, zinečnatý, olovnatý, nikelnatý, lauran vápenatý, kademnatý, zinečnatý a barnatý.

Organické a anorganické pigmenty, jako Color Index Pigmentová žluť 37, Color Index Pigmentová žluť 83, Color Index Pigmentová červen 144, Color Index Pigmentová červen 48:3, Color Index Pigmentová modř 15, Color Index Pigmentová zelen 7, oxid titaničitý, oxid železitý apod.

Účinnost produktů, vyrobených podle vynálezu, jako stabilizátorů je ilustrována

v následujících příkladech, ve kterých je popsáno použití některých produktů získaných v preparačních příkladech v polymerních směsích obsahujících syntetické polymery a ve kterých jsou též popsány výsledky zkoušek stability těchto směsí.

Výsledky jsou porovnány s výsledky získanými při přidání známých obchodně dostupných stabilizátorů.

Příklad 7

2 g každé ze sloučenin uvedených v tabulce 1 a 1 g 2,6-diterc.butyl-p-kresolu (jako antioxidantu) rozpuštěných ve 100 ml methanolu se smísí s 1 000 g polypropylenem o indexu toku taveniny 3,2 g/10 min a 1 g stearanu vápenatého.

Rozpouštědlo se ze směsi odstraní v sušárně za vakua při teplotě 50 °C. Sušení se provádí dobu 4 hodin.

Získaná suchá směs se pak vytlačuje při teplotě 200 až 230 °C a vytlačená hmota se granuluje. Z granulátu se vyrobí šterbinovým litím při 200 °C listy o tloušťce 0,2 mm. Listy se vystaví účinkům 65 WR Weatherometru (ASTM G 27-70) s teplotou černého panelu 63 °C. Periodicky se zjišťuje vzrůst obsahu karbonylových skupin (ΔCO), přičemž neexponovaných vzorků se použije ke kompenzaci počáteční absorpce polymeru. Vypočítá se doba ($T_{0,1}$) potřebná pro dosažení $\Delta CO = 0,1\%$ při 5,85 μm .

Pro srovnání se vyrobí list z polymeru, ke kterému nebyl přidán žádný stabilizátor podle vynálezu, a list z polymeru, ke kterému byly přidány 2 g 2-hydroxy-4-n-oktoxybenzofenonu jako světelného stabilizátoru. Listy se vyrobí za stejných podmínek.

Naměřené výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Stabilizátor	$T_{0,1}$ (h)
bez světelného stabilizátoru	210
2-hydroxy-4-n-oktoxybenzofenon	650
sloučenina z příkladu 1	1 580
sloučenina z příkladu 3	1 950
sloučenina z příkladu 4	2 320
sloučenina z příkladu 5	1 830
sloučenina z příkladu 6	1 970

Příklad 8

Z polypropylenových granulí, vyrobených jako v příkladu 7, se vytlačováním vyrobí pásy o tloušťce 40 μm a šířce 3 mm. Pracovní podmínky jsou tyto:

teplota vytlačovacího stroje	230 až 240 °C
teplota vytlačovací hlavy	240 °C
poměr dloužení	1:6

Vyrobené pásy se vystaví účinkům stárnutí v 65 WR Weatherometru za podmínek uvedených v příkladu 7. Vzorky se z Weatherometru periodicky vyjímají a měří se jejich tuhost pomocí dynamometru o konstantní rychlosti. Určuje se doba expozice potřebná pro snížení původní tuhosti na polovinu (T_{50}). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

T a b u l k a 2

Stabilizátor	T ₅₀ (h)
2-hydroxy-4-n-oktoxybenzofenon	300
sloučenina z příkladu 1	1 020
sloučenina z příkladu 3	1 370
sloučenina z příkladu 4	1 530
sloučenina z příkladu 5	1 290
sloučenina z příkladu 6	1 450

P ř í k l a d 9

2 g každé ze sloučenin uvedených v taulce 3, rozpuštěné ve 100 ml methanolu, se smísí s 1 000 g polyethylenem s vysokou hustotou s indexem toku taveniny 0,32 g/10 min, 0,5 g tris(3,5-diaterc.butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanátu, jako antioxidantu a 1 g stearanu vápenatého. Rozpouštědlo se odstraní v sušárně za vakua při teplotě 50 °C během 4 hodin.

Suchá směs se pak vytlačuje při 190 °C a vytlačená hmota se granuluje. Z granulátu se vyrobí šterbinovým litím při 200 °C listy o tloušťce 0,2 mm. Listy se vystaví účinkům 65 WR Weatherometru (ASTM G 27-70) s teplotou černého panelu 63 °C. Periodicky se zjišťuje vzrůst obsahu karbonylových skupin (ΔCO), přičemž se neexponovaných vzorků použije ke kompenzaci počáteční absorpce polymeru. Vypočítá se doba (T_{0,1}) potřebná pro dosažení ΔCO = 0,1 % při 5,85 μm.

Pro srovnání se vyrobí list z polymeru, ke kterému nebyl přidán žádný stabilizátor podle vynálezu, a list z polymeru, ke kterému byly přidány 2 g 2-hydroxy-4-n-oktoxybenzofenonu jako světelného stabilizátoru. Listy se vyrobí za stejných podmínek.

Naměřené výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

T a b u l k a 3

Stabilizátor	T _{0,1} (h)
bez světelného stabilizátoru	320
2-hydroxy-4-n-oktoxybenzofenon	1 000
sloučenina z příkladu 1	>4 000
sloučenina z příkladu 3	>4 000
sloučenina z příkladu 4	>4 000
sloučenina z příkladu 5	>4 000
sloučenina z příkladu 6	>4 000

P ř í k l a d 10

2 g každé ze sloučenin uvedených v tabulce 4 se smísí v pomaloběžném mísiči s 1 000 g polyethylenem s nízkou hustotou a indexem toku taveniny 0,26 g/10 min, 0,5 g 2,6-diaterc.butyl-p-kresolu (jako antioxidantu) a 1 g stearanu hořečnatého.

Směs se pak vytlačuje při 190 °C a vytlačená hmota se granuluje. Z granulátu se vyrobí šterbinovým litím při 200 °C listy o tloušťce 0,2 mm. Listy se vystaví účinkům stárnutí ve

Xenotestu 150 (teplota černého panelu 60 °C - DIN 54 004).

Určuje se doba (T 0,5) potřebná pro dosažení přírůstku obsahu karbonylskupin ΔCO 0,5 % při 5,85 μm .

Pro srovnání se za stejných podmínek vyrobí listy polymeru, které

a) neobsahují žádný světelný stabilizátor a

b) obsahují přídavek 2 g 2-hydroxy-4-n-oktoxybenzofenonu jako světelného stabilizátoru.

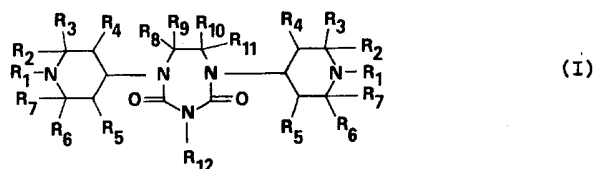
Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

T a b u l k a 4

Stabilizátor	T 0,5 (h)
bez světelného stabilizátoru	860
2-hydroxy-4-n-oktoxybenzofenon	1 600
sloučenina z příkladu 1	>4 000
sloučenina z příkladu 3	>4 000
sloučenina z příkladu 4	>4 000
sloučenina z příkladu 5	>4 000
sloučenina z příkladu 6	>4 000

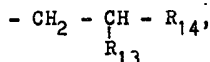
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy derivátů 1,3,5-triazacykloheptan-2,4-dionů obecného vzorce I,



kde každý ze symbolů

R_1 a R_{12} , které jsou stejné nebo různé, představuje -O, -CN, vodík, přímou nebo rozvětvenou alkylskupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, alkenyl nebo alkynylskupinu obsahující 2 až 20 atomů uhlíku, benzylskupinu, benzylskupinu substituovanou 1 až 3 alkylskupinami, obsahujícími 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxybenzylskupinu, hydroxybenzylskupinu substituovanou 1 až 3 alkylskupinami, obsahujícími 1 až 4 atomy uhlíku, skupinu obecného vzorce $-COR_{15}$, $-COOR_{15}$, nebo $-CONR_{15}R_{16}$, kde každý ze symbolů R_{15} a R_{16} , které jsou stejné nebo různé, představuje přímou nebo rozvětvenou alkylskupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, alkenylskupinu obsahující 2 až 20 atomů uhlíku, cykloalkylskupinu obsahující 5 až 12 atomů uhlíku, arylskupinu obsahující 7 až 12 atomů uhlíku, nebo v případě, že jsou vázány k dusíku, mohou představovat atomy vodíku nebo společně s atomem dusíku, ke kterému jsou vázány, představují dusíkatý heterocyklický kruh s 5 až 8 členy, nebo R_1 a R_{12} představují skupiny obecného vzorce



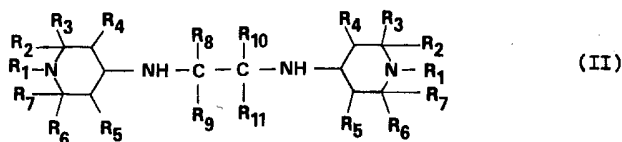
kde R_{13} představuje vodík, methyl nebo fenylskupinu a R_{14} představuje skupinu -OH, CN, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$, $-\text{OR}_{15}$, $-\text{COOR}_{15}$, $-\text{COR}_{15}$, $-\text{OCOR}_{15}$, $-\text{CONR}_{15}\text{R}_{16}$, $-\text{OCONR}_{15}\text{R}_{16}$, $-\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$, kde R_{15} a R_{16} mají shora uvedený význam,

každý ze symbolů R_2 , R_3 , R_6 a R_7 , které jsou stejné nebo různé, představuje alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku,

každý ze symbolů R_4 a R_5 , které jsou stejné nebo různé, představuje vodík nebo alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku a

každý ze symbolů R_8 , R_9 , R_{10} a R_{11} , které jsou stejné nebo různé, představuje vodík nebo alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku,

vyznačený tím, že se N, N'-bis(polyalkyl-4-piperidyl)ethylendiamin obecného vzorce II,



kde

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} a R_{11} mají shora uvedený význam,

nechá reagovat s močovinou nebo biuretem při teplotě 50 až 250 °C a tlaku 0,06 až 1 MPa, přičemž když se připraví sloučenina obecného vzorce I, kde R_{12} představuje vodík a ostatní symboly mají shora uvedený význam, nechá se popřípadě tato sloučenina reagovat se sloučeninou obecného vzorce



kde

X představuje chlor, brom nebo jod a

R_{12} má shora uvedený význam, s výjimkou vodíku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že když se reakce provádí za použití močoviny, pracuje se při molárním poměru sloučeniny obecného vzorce II k močovině v rozmezí od 1:3 do 1:1,5 a přednostně od 1:2,25 do 1:1,75.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že když se reakce provádí za použití biuretu, pracuje se při molárním poměru sloučeniny obecného vzorce II k biuretu v rozmezí od 1:1,25 do 1:0,75, přednostně od 1:1,1 do 1:0,9.

4. Způsob podle bodu 1 pro přípravu sloučenin obecného vzorce I, kde R_1 představuje methylskupinu a ostatní symboly mají význam uvedený v bodě 1, vyznačený tím, že se sloučenina obecného vzorce I, kde R_1 představuje vodík a ostatní symboly mají význam uvedený v bodě 1, nechá reagovat s kyselinou mravenčí a formaldehydem.

5. Způsob podle bodu 1 pro přípravu sloučenin obecného vzorce I definovaných v bodě 1, ve kterých $R_1 = R_{12}$, vyznačený tím, že se sloučenina obecného vzorce II, ve které R_1 představuje vodík a ostatní symboly mají význam uvedený v bodě 1, nechá reagovat s močovinou nebo biuretem a získaný produkt se nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce



kde

X představuje jod a

R_{12} má význam uvedený v bodě 1, s výjimkou vodíku.

6. Způsob podle bodu 1 pro přípravu sloučenin obecného vzorce I, kde $R_1 = H$ a $R_{12} = H$ a ostatní symboly mají význam uvedený v bodě 1, vyznačený tím, že se sloučenina obecného vzorce I, ve které $R_1 = R_{12} = H$ a ostatní symboly mají význam uvedený v bodě 1, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce



kde

X představuje chlor nebo brom a

R_{12} má význam uvedený v bodě 1 s výjimkou vodíku.