

FEDERÁLNÝ ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

273 098
(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 G 73/06

(21) PV 13-89.G
(22) Prihlásené 02 01 89

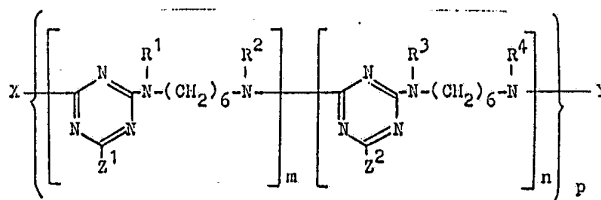
(40) Zverejnené 12 07 90
(45) Vydané 30 03 92

(75) Autor vynálezu

MAŇÁSEK ZDENĚK ing. CSc., BRATISLAVA,
HRDLOVIČ PAVOL RNDr. CSc., MALACKY,
CHMELA ŠTEFAN CSc., MACOV,
RYCHLÝ JOZEF ing. CSc.,
DANKO PETER RNDr.,
KARVAŠ MILAN ing. CSc.,
VAŠS FRANTIŠEK RNDr. CSc.,
DURMIS JÓLIUS ing. CSc.,
MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA

(54) Substituované polyaminotriazíny a spôsob ich prípravy

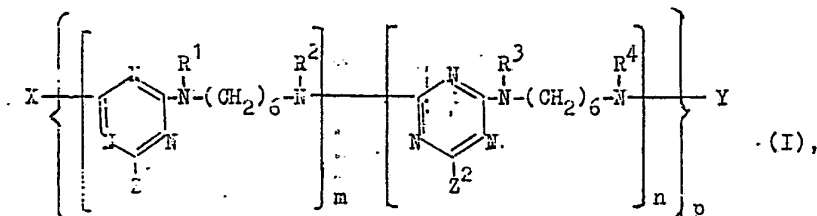
(57) Polyaminotriazíny, použiteľné ako svetelné stabilizátory, obecného vzorca I v ktorom R^1 a R^2 , ktoré môžu byť rovnaké alebo rozdielne, znamenajú vodík, 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylskupinu alebo 1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidylskupinu; R^3 a R^4 znamenajú 1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylskupinu resp. jej 1,2,2,6,6-pentametylanalog, alebo $R^3 = H$; Z^1 a Z^2 ktoré môžu byť rovnaké alebo rozdielne, znamenajú skupiny 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl- amino-, 1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylamino-, C_{1-18} alkylamino-, di(C_{1-18} alkyl)amino-, cyklohexylamino-, dicyklohexylamino-, $N(C_{1-4}$ alkyl)cyklohexylamino- alebo morfoliínoskupinu. Skupina $X = Cl$, $Y = H$, pričom X a Y znamenajú tiež skupiny reakčných zložiek použitých v prebytku. Molekulová hmotnosť M_n je od 1500 do 12000, $m = 1$ až 10, $n = 1$ až 8, $p = 1$ až 5. Podstatu spôsobu prípravy polyaminotriazínov podľa uvedeného vzorca spočíva v tom, že 2,4-dichlór-s-triazín so substituentami Z^1 alebo Z^2 v polohe 6, obsahujúci max. 5 % kyanurchloridu, sa v inertnom rozpúšťadle, za prítomnosti anorganickej bázy kondenzuje postupne s diamínmi $HN(R^1)(CH_2)_6NH(R^2)$ a $HN(R^3)(CH_2)_6NH(R^4)$ použitými v prebytku alebo v deficite 1 až 25 mol. % pri teplote 70 až 210 °C, za prípadného prídavku aminoszlúčeniny ako je C_{1-18} alkylamín, cyklohexylamín, morfolín a 2,2,6,6-tetrametyl-4-aminopiperidín.



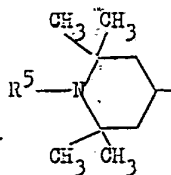
Vynález sa týka substituovaných polyaminotriazínov na báze piperidylových derivátov triazínových kopolymérov, využiteľných ako svetelné stabilizátory.

Stéricky tienené aminy sa v súčasnosti považujú za najúčinnnejšie svetelné stabilizátory polymérov. Sú to rôzne deriváty najmä 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidínu, ktoré inhibujú s vysokou účinnosťou degradačné reakcie polymérov prebiehajúce s kyslíkom a slnečným žiarením. Nevýhodou svetelných stabilizátorov na báze nízkomolekulových derivátov stéricky tienených aminorov je ich prchavosť a extrahovateľnosť z úžitkových polymérov. Po použití oligomérnych stabilizátorov sa eliminujú straty týchto látok prchavosťou a je výhodné, keď sa zníži ich extrahovateľnosť z úžitkových polymérov najmä z polyolefinov. K jednej z najnovších skupín svetelných stabilizátorov patria polyaminotriazíny. Piperidylderiváty triazínových polymérov sú svetelné stabilizátory vyvíjané napr. pre aplikácie do polypropylénových vlákien i ďalších výrobkov z polyolefinov a iných polymérov. Polyaminotriazíny so stabilizujúcim účinkom je možno pripraviť buď predpolymerizáciou kyanurchloridu s príslušným N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)alkándiaminom a následnou substitúciou chlóru v polohe 6 s-triazínu, alebo priamo oligomerizáciou derivátu piperidylalkándiamínu s derivátom 6-substituovaného 2,4-dichlór-1,3,5-triazínu, po použití beztlakových a tlakových postupov (DE 2 636 144, 3 113 455, 3 117 694, US 4 086 204, 4 331 586, EP 24 338, 45 721, 93 693). Pri beztlakových postupoch aj pri dlhodobej reakcii sú výťažky nižšie v porovnaní s tlakovým postupom. Nevýhodou týchto postupov najmä beztlakových je tvorba nerozpuštných podielov, ktoré sú príčinou významného zníženia výťažkov. Vyšší obsah nezreagovaného chlóru v oligomérnom stabilizátore môže spôsobiť problémy pri spracovaní stabilizovaných polymérnych systémov pri vyšších teplotách a pri ich použití. Ďalej je žiaduce zlepšiť kompatibilitu týchto stabilizátorov s úžitkovými polymérmi.

Uvedené nedostatky odstraňujú doteraz z literatúry neznáme substituované polyaminotriazíny podľa vynálezu všeobecného vzorca I

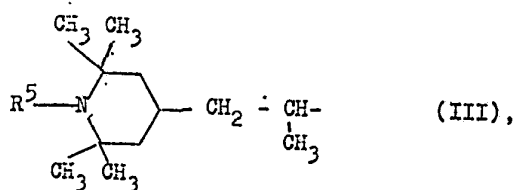


v ktorom R^1 a R^2 , ktoré môžu byť rovnaké alebo rozdielne, znamenajú vodík alebo skupinu všeobecného vzorca II



(II),

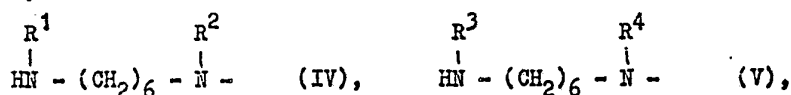
kde R^5 znamená vodík alebo metylekupínu,
 R^3 znamená vodík alebo skupinu všeobecného vzorca III



kde R^5 má už uvedený význam,

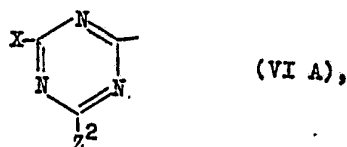
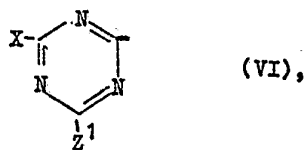
R^4 znamená skupinu všeobecného vzorca III,

Z^1 a Z^2 , ktoré môžu byť rovnaké alebo rozdielne, znamenajú 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylaminoskupinu, N-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl) C_{1-4} alkylaminoskupinu, morfolinoskupinu, C_{1-18} alkylamino skupinu, di(C_{1-4} alkyl)aminoskupinu, cyklohexylaminoskupinu, dicyklohexylaminoskupinu alebo N(C_{1-4} alkyl)cyklohexylaminoskupinu. X znamená chlór, C_{1-18} alkylaminoskupinu, 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylaminoskupinu, cyklohexylaminoskupinu, morfolinoskupinu, skupinu všeobecného vzorca IV alebo skupinu všeobecného vzorca V



kde R^1 , R^2 , R^3 a R^4 majú už uvedený význam,

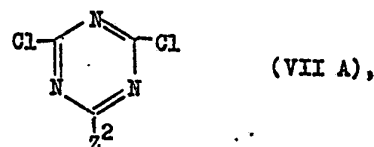
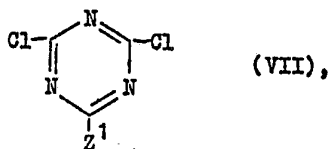
Y znamená vodík, skupinu všeobecného vzorca VI alebo VI A



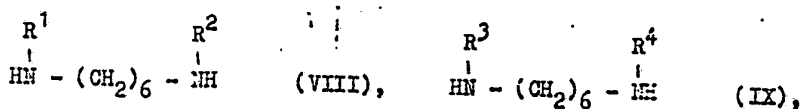
kde X, Z^1 a Z^2 majú už uvedený význam,

m je celé číslo od 1 do 10, n je celé číslo od 1 do 8 a p je číslo od 1 do 5, pričom priemerná číselná molekulová hmotnosť je od 1500 do 12 000.

Súčasne sa zistil spôsob prípravy substituovaných polyaminotriazínov všeobecného vzorca I, ktorého podstata spočíva v tom, že dichlórtriazín všeobecného vzorca VII a/alebo VII A



kde Z^1 a Z^2 majú už uvedený význam, obsahujúci prípadne max. 5 % hmot. kyanurchloridu ako sprievodnej zložky, sa v inertnom organickom rozpúšťadle, za prítomnosti anorganickej bázy polykondenzuje s postupne pridávanými diamínmi všeobecného vzorca VIII a IX



kde R^1 , R^2 , R^3 a R^4 majú už uvedený význam, pri teplote 70 až 210 °C za prípadného prídavku aminozlúčeniny vybratej zo skupiny zahrňujúcej C_{1-18} alkylamín, 2,2,6,6-tetrametyl-4-aminopiperidín, cyklohexylamín a morfolín. Uvedený všeobecný spôsob prípravy je možno modifikovať nasledujúcimi variantami:

Variant A: Dichlórtriazín všeobecného vzorca VII a/alebo VII A obsahujúci max. 5 % hmot. kyanurchloridu sa polykondenzuje s postupne pridávanými diamínmi všeobecného vzorca VIII a IX v inertnom organickom rozpúšťadle za prítomnosti ekvivalentného množstva anorganickej bázy, alebo jej prebytku 1 až 5 % molárnych vzhľadom na obsah chlóru v derivátoch dichlórtriazínu a kyanurchloridu ako sprievodnej zložky, pri teplote 80 až 205 °C počas 4 až 20 h. Molový pomer diamínu VIII k diamínu IX je 0,95:0,05 až 0,15:0,85, sumárne množstvo dichlórtriazínu VII a/alebo VII A je v prebytku 1 až 25 % molárnych voči sumárnemu mólovému množstvu diamínov VIII a IX. Nezreagovaný chlór v triazínových jednotkách kopolyméru sa eliminuje na hodnotu po 0,1 % hmot. prídavkom aminozlúčeniny v množstve 5 až 35 % molárnych vzhľadom na použité deriváty dichlórtriazínu pri teplote 140 až 210 °C počas 2 až 8 h.

Variant B: V prvej fáze sa dichlórtriazín VII obsahujúci max. 5 % hmot. kyanurchloridu polykondenzuje s diamínom VIII vo vzájomnom mólovom pomere 1:1,1 až 2, v inertnom organickom rozpúšťadle, za prítomnosti ekvivalentného množstva anorganickej bázy vzhľadom na obsah chlóru v dichlórtriazíne VII a kyanurchloride pri teplote 120 až 200 °C. V druhej fáze sa pridá dichlórtriazín VII alebo VII A, potom sa pridá naraz alebo postupne diamín IX a ekvimolárne množstvo anorganickej bázy alebo jej prebytku 1 až 5 % molárnych voči dichlórtriazínu pridaného v druhej fáze a polykondenzácia sa dokončí pri teplote v rozmedzí 150 až 210 °C. Celkové množstvo diamínov VIII a IX je v prebytku 1 až 25 % molárnych voči sumárnemu použitému množstvu dichlórtriazínov vzorca VII alebo VII A + VII. Zistilo sa, že je výhodné, ak sa ako inertné rozpúšťadlo použije toluén alebo xylén a ako anorganická báza hydroxid sodný alebo draselný.

Variant C: Dichlórtriazín VII a) alebo VII A obsahujúci max. 5 % hmot. kyanurchloridu sa polykondenzuje postupne so zložkami systému tvoreného diamínom VIII, diamínom IX, ktoré sú v mólovom pomere 0,9:0,1 až 0,15:0,85 a aminozlúčeninou o koncentrácii 1 až 20 % molárnych voči sumárnej koncentrácii diamínov v inertnom organickom rozpúšťadle, za prítomnosti ekvivalentného množstva anorganickej bázy vzhľadom na obsah chlóru v derivátoch dichlórtriazínu a kyanurchloride, pri teplote 120 °C až 210 °C počas 4 až 15 h. Sumárne množstvo diamínov VIII a IX a aminozlúčeniny je v 1 až 25 mol %-nom prebytku voči sumárnemu množstvu dichlórtriazínu VII a) alebo VII A. Zistilo sa tiež, že je možno použiť prebytok 1 až 5 % molárnych anorganickej bázy vzhľadom na obsah chlóru v použitých derivátoch dichlórtriazínu.

Pri príprave polyaminotriazínov podľa tohto vynálezu sa zistilo, že ako inertné organické rozpúšťadlá sú vhodné aromatické uhlovodíky a ako akceptory chlorovodíka anorganické bázy ako sú hydroxidy alkalických kovov najmä hydroxid sodný alebo hydroxid draselný. Po ukončení reakcie sa filtráciou separuje chlorid sodný alebo chlorid draselný výhodne po azeotropickom oddestilovaní vody. Odparením rozpúšťadla sa získa finálny produkt, z ktorého je možno odstrániť nízkomolekulové látky extrakciou napr. acetónom, obsahujúcim malé množstvo vody a potom acetónom za prípadného chladenia.

Dichlórtriazíny VII a VII A sa syntetizujú využitím reakcie primárnych alebo sekundárnych amínov s kyanurchloridom v ekvimólovom pomere, v prítomnosti anorganickej bázy. Ako deriváty amínov sa využili napr.: dietylamin, n-propylamin, izopropylamin, diizopropylamin, n-butylamin, di-n-butylamin, diizobutylamin, terc.butylamin, 2-amino-2,4,4-trimetylpentán, n-oktylamin, n-dodecylamin, n-oktadecylamin, morfolín, cyklohexylamin, dicyklohexylamin, N-metylaminocyklohexán, N-etylaminocyklohexán, N-izopropylaminocyklohexán, 2,2,6,6-tetrametyl-4-aminopiperidín, 2,2,6,6-tetrametyl-4-(n-butylamino)-piperidín, 1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylamin (doteraz ne-

použitý derivát). Substituované dichloridy s-triazínu sa môžu použiť keď obsahujú ako nečistotu kyanurchlorid a to max. 5 % hmot. Pri čistení derivátov dichlórtriazínu destiláciou je potrebné zvládnuť potiaže zanášania zariadenia kyanurchloridom (t.t. 145 °C).

Diamíny VIII alebo IX sa pripravia využitím postupu redukčnej alkylácie 2,2,6,6-tetrametyl-4-oxopiperidínu, alebo 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylidénacetónu, za použitia hexametyléndiamínu a vodíku v prítomnosti kovového katalyzátora ako je platina alebo paládium. Pri použití príslušného derivátu piperidínu a hexametyléndiamínu v mólovom pomere 1:1 sa pripraví požadovaný 1-amino-6-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexán, alebo dosiaľ nevyužitý 1-amino-6-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylamino]hexán a pri mólovom pomere 2:1 sa získajú disubstituované deriváty hexametyléndiamínu, ktoré reprezentuje požadovaný 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexán a dosiaľ nevyužitý 1,6-bis-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylamino]hexán.

Substituované polytriazíny podľa vynálezu majú výbornú stabilizačnú účinnosť, sú bez problémov spracovateľné s termoplastickými polymérmi ako sú polyolefíny, kopolyméry a homopolyméry styrenu, polyétery, polyuretany, polyester, kopolyméry butadiénu, vinylacetátu a akrylonitrilu. Vykazujú dobrú kompatibilitu s polymérnou maticou, nie sú prchavé, pričom sa vyznačujú dobrou termickou stabilitou, nízkou migráciou a extrahovateľnosťou z úžitkových polymérov. Výhodné je ich použitie do polyetylénu a polypropylénu, najmä vo forme filmov a vlákien. Pre stabilizáciu sú vhodné zmesi obsahujúce 0,05 až 3 % hmot. týchto stabilizátorov, výhodne v rozmedzí 0,1 až 0,7 % hmot. a to i v polymérnych systémoch obsahujúcich antioxidanty fenolického, fosfitového a iného typu, svetelné stabilizátory 2-hydroxybenzofenónového, benzotriazolového a iného typu, retardéry horenia, pigmenty, farbivá a rôzne plastifikátory, plnivá a pod. Antioxidanty sú zo skupiny stericky tienených fenolov zahrňujúcej 2,6-di-terc. butyl-4-metylphenol, 4,4'-butylidén-bis-(2,6-di-terc.butylphenol), 4,4'-tio-bis-(2-terc.butyl-5-metylphenol), fenolické deriváty triazínových zlúčenín, estery kys. tiodipropionovej. Zo skupiny fosfitov sú to dialkyl pentaerytrityl difosfity, trinonylfosfit, trifenyľfosfit a ich kombinácie. Zo skupiny svetelných stabilizátorov sú to 2-hydroxy-4-alkyloxybenzofenóny, 2-(2'-hydroxy-5'-metylphenyl)benzotriazol, oktylfenylsacilcylát, nikel-ditiokarbamát, nikelnaté soli 4-hydroxy-3,5-diterc.butylbenzylfosfónovej kyseliny. Oligomérne kopolyméry podľa vzorca I môžu byť pridávané v práškovitej alebo granulovanej forme pri miešaní, tepelnom spracovaní a tvarovaní polymérov alebo pri príprave predstabilizovaných polymérnych koncentrátov s pigmentami alebo pri príprave disperzných latexových systémov.

Uvedené príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

V tomto príklade je uvedený postup prípravy kopolyméru s opakujúcimi sa jednotkami podľa všeobecného vzorca I, kde R^1 a R^2 sú 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylskupiny, R^3 a R^4 sú 1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etyl skupiny, Y = vodík, $Z^1 = Z^2 =$ cyklohexylaminoskupina, X je skupina všeobecného vzorca V, $m=3$, $n=1$, priemerná hodnota $p=1,82$ podľa dosahovaného stupňa konverzie a použitého prebytku diaminozlúčeniny, pričom kopolymér sa pripraví podľa tohto postupu:

Do roztoku 2,96 g (0,0075 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu v 10 ml xylénu sa za miešania pridá 0,4 g práškovitého NaOH a 1,24 g (0,005 mol) čerstvo predestilovaného 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-1,3,5-triazínu v roztoku 5 ml xylénu. Behom 1 h sa reakčná zmes vyhreje na teplotu spätného toku rozpúšťadla a pri tejto teplote za mierneho prítoku dusíka sa reakčná zmes za miešania zahrieva po dobu 6 h. Do reakčnej zmesi sa po ochladení na 70 °C pridá 1,23 g 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-1,3,5-triazínu obsahujúceho 2,5 % hmot. kyanurchloridu ako nečistoty v roztoku 5 ml xylénu a 1,3 g 35 %-ného vodného roztoku NaOH a pri teplote 70 °C sa pokračuje v reakcii po dobu 2 h. Potom sa pridá 1,44 g (0,003 mol) 1,6-bis[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylamino]hexánu v roztoku 5 ml xylénu a reakčná zmes sa v tlakovom reaktore zahrieva 5 h v inertnej atmosfére za miešania pri teplote 195 °C a po ďalšom prídavku

0,1 g (0,0002 mol) tohto diamínu sa po 2 h reakcie pri teplote 195 °C ukončí.

Po oddestilovaní azeotropickej zmesi xylén-voda sa pri teplote 70 °C odfiltruje chlorid sodný, pričom zachytený tuhý podiel na filtri sa výhodne extrahuje horúcim chloroformom, čím sa znížia straty produktu. Po odparení rozpúšťadiel sa získa nažltlý produkt vo výťažku 6,1 g (98 % teor.) s priemernou číselnou molekulovou hmotnosťou $\bar{M}_n$ 3960 (stanovenou metódou VPO) a teplotou topenia v rozmedzí 158 až 167 °C. Opakovanou extrakciou oligoméru malým množstvom acetónu, obsahujúceho 5 % obj. vody, pri teplote 5 °C, izolovaný produkt vo výťažku 5,7 g vykazuje t.t. v rozmedzí 162 až 171 °C a $\bar{M}_n$ 4800.

Príklad 2

Kopolymér všeobecného vzorca I, kde R^1 , R^2 , R^3 a R^4 sú rovnaké skupiny ako v príklade 1, Z^1 značí cyklohexylaminoskupinu, Z^2 znamená morfolinoskupinu, priemerná hodnota m je 9, hodnota n je 1, p má priemernú hodnotu 1,01, Y značí vodík, X je 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylaminoskupina, pričom kopolymér sa pripraví podľa postupu:

Do roztoku 3,552 g (0,009 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu v 8 ml xylénu sa za miešania pridá 1,7 g 50 %-ného vodného roztoku NaOH a 1,977 g (0,008 mol) 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-1,3,5-triazínu v 8 ml xylénu. Reakčná zmes sa vyhrieva 5 h pri teplote spätného toku a po ochladení na 100 °C sa pridá 0,247 g (0,001 mol) 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-1,3,5-triazínu v 4 ml xylénu a po 1 h sa pridá na 100 °C vyhriaty roztok reakčnej zmesi 0,479 g (0,001 mol) 1,6-bis-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylaminu] hexánu, 0,031 g (0,0002 mol) 2,2,6,6-tetrametyl-4-aminopiperidínu a 0,235 g (0,001 mol) 2,4-dichlór-6-morfolino-1,3,5-triazínu v 4 ml xylénu. Potom sa reakčný systém za miešania v tlakovom reaktore zahrieva pod inertnou atmosférou 6 h pri teplote 195 °C a po ďalšom prídavku 0,094 g (0,0006 mol) 2,2,6,6-tetrametyl-4-aminopiperidínu sa reakcia po 2 h pri teplote 195 °C ukončí. Kopolymér sa izoluje podľa postupu uvedeného v príklade 1. Nažltlý produkt s t.t. v rozmedzí 175 - 183 °C, získaný po extrakcii s výťažkom 5,3 g (91 % teor.) vykazuje priemernú číselnú molekulovú hmotnosť 5980.

Príklad 3

Kopolymér všeobecného vzorca I, kde R^1 , R^2 , R^3 a R^4 sú rovnaké skupiny ako v príklade 1, Z^1 = cyklohexylaminoskupina, Z^2 značí n -oktylaminoskupinu, $m=4$, $n=1$, p má priemernú hodnotu 1,04, X = okta-decylaminoskupina, Y znamená skupinu všeobecného vzorca VI A, kde X má už uvedený význam, pričom kopolymér sa pripraví podľa nasledovaného postupu:

Do roztoku 3,16 g (0,008 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu v 10 ml xylénu sa pridá za miešania 2,36 g 50 %-ného vodného roztoku KOH, 1,48 g (0,006 mol) 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-1,3,5-triazínu v 5 ml xylénu a po zahrievaní 5 h za refluxu sa pridá ešte 0,49 g (0,002 mol) tohto dichloridu v 2 ml xylénu. Reakčný systém sa ochladí na 100 °C a potom sa pridá na 100 °C vyhriaty roztok obsahujúci reakčný systém 0,69 g (0,0025 mol) 2,4-dichlór-6-oktylamino-1,3,5-triazínu a 0,96 g (0,002 mol) 1,6-bis-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylaminu] hexánu v 5 ml xylénu a reakčná zmes sa v tlakovom reaktore za miešania zahrieva 5 h pri 200 °C v inertnej atmosfére. Po ochladení na 100 °C sa za miešania pridá 0,39 g (0,0014 mol) 2,4-dichlór-6-oktylamino-1,3,5-triazínu a po 1 h sa pridá 0,94 g (0,0035 mol) okta-decylamínu a zmes sa potom ďalej vyhrieva v inertnej atmosfére za miešania v tlakovom reaktore pri teplote 200 °C po dobu 3 h. Po ukončení reakcie sa voda zo zmesi odstráni vo forme azeotropickej zmesi s rozpúšťadlom. Produkt sa izoluje podľa postupu uvedeného v príklade 1. Získaný nažltlý produkt po extrakcii vo výťažku 6,7 g (92 % teor.) vykazuje t.t. v rozmedzí 148 - 157 °C pričom jeho priemerná číselná molekulová hmotnosť stanovená metódou VPO, má hodnotu 3860. Izolovaný oligomérny produkt neobsahuje chlór.

Príklad 4

Kopolymér podľa všeobecného vzorca I, kde R^1 a R^2 sú 1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidylskupiny, R^3 a R^4 sú 1-metyl-2-(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)etyl skupiny, Z^1 označuje N(etyl)cyklohexylaminoskupinu, Z^2 znamená N(metyl)-1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidylaminoskupinu, $m=4$, $n=1$, priemerná hodnota p je 1,01, Y je metyl, X znamená morfolinoskupinu, pričom kopolymér sa pripraví z medziproduktu využitím metylácie -NH skupín podľa nasledovného postupu:

Do roztoku obsahujúceho 9,472 g (0,024 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu, 4,95 g (0,018 mol) 2,4-dichlór-6-N(etyl)cyklohexylamino-1,3,5-triazínu v 30 ml toluénu sa pridá 5,1 g 50 %-ného vodného roztoku NaOH a po zahrievaní 5 h za refluxu sa pridá ešte 1,65 g (0,006 mol) tohto dichloridu v 5 ml toluénu. Potom sa pridá na 80 °C vyhriaty roztok obsahujúci reakčný systém 2,87 g (0,006 mol) 1,6-bis-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylamino] hexánu 0,13 g (0,0015 mol) morfolínu a 1,83 g (0,006 mol) 2,4-dichlór-6-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)-1,3,5-triazínu v 15 ml toluénu. Reakčná zmes sa v inertnej atmosfére za miešania zahrieva v tlakovom reaktore po dobu 15 h pri teplote 190 °C a po ďalšom prídavku 0,37 g (0,0042 mol) morfolínu sa reakcia po 2 h pri teplote 190 °C ukončí. Produkt izolovaný podľa postupu v príklade 1 vo výťažku 18,6 g (97,5 % teor.) vykazuje t.t. v rozmedzí 155-165 °C a $\bar{M}_n$ 3190. Po vyextrahovaní frakcie 15,6 % hmot. a $\bar{M}_n$ 2050, produkt vykazuje $\bar{M}_n$ 3650 a t.t. v rozmedzí 160-172 °C. Ďalšia modifikácia tohto oligoméru sa uskutoční metyláciou sekundárnych aminoskupín derivátov piperidínu, cyklohexylaminoskupín a koncových skupín diaminoderivátu podľa postupu: Pripravený kopolymér v množstve 7,5 g sa pridá do roztoku obsahujúceho 4,5 g kys. mravčej o koncentrácii 90 % hmot., 7,5 g vodného roztoku formaldehydu o konc. 35 % hmot. a 6 ml vody. Zmes sa zahrieva za miešania a za refluxu po dobu 15 h. Viskózný produkt sa po ochladení zriedi 60 ml vody a produkt sa vyzráža prídavkom vodného roztoku NaOH o konc. 5 % hmot. Produkt separovaný filtráciou po opakovanom premytí vodou a vysušení vykazuje teplotu topenia v rozmedzí 188-198 °C a $\bar{M}_n$ 3980.

Príklad 5

Kopolymér podľa všeobecného vzorca I, kde $R^1 = H$, alebo 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylskupina, R^2 , R^3 a R^4 sú rovnaké skupiny ako v príklade 1, Z^1 znamená N(metyl)cyklohexylaminoskupinu, Z^2 označuje dicyklohexylaminoskupinu, $X = Cl$, alebo skupina V, $m=3$, $n=1$ a p má priemernú hodnotu 1,32, pričom kopolymér sa pripraví podľa nasledovného postupu:

Do roztoku 1,973 g (0,005 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu a 0,639 g (0,0025 mol) 1-amino-6-(2,2,6,6-tetrametyl)piperidylamino)hexánu v 10 ml xylénu sa pridá 0,42 g práškovitého NaOH a 1,306 g (0,005 mol) 2,4-dichlór-6-N(metyl)cyklohexylamino-1,3,5-triazínu v roztoku 5 ml xylénu. V priebehu 30 min sa reakčná zmes vyhreje na teplotu varu rozpúšťadla a za miešania sa zahrieva pri tejto teplote 3 h. Do reakčnej zmesi sa potom pridá 0,653 g (0,0025 mol) 2,4-dichlór-6-N(metyl)cyklohexylamino-1,3,5-triazínu v 5 ml xylénu. Po 1 h zahrievania za refluxu sa pridá 1,3 g 35 %-ného roztoku NaOH a za miešania sa potom pridá na 130 °C vyhriata reakčná zmes, 0,823 g (0,0025 mol) 2,4-dichlór-6-dicyklohexylamino-1,3,5-triazínu a 1,437 g (0,003 mol) 1,6-bis-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylamino] hexánu v roztoku 5 ml xylénu. Polykondenzácia sa dokončí v tlakovom reaktore zahrievaním pri teplote 190 °C po dobu 6 h. Po odstránení anorganického zložky a rozpúšťadla sa získa 5,9 g (96,7 % teor.) nažltlého produktu o $\bar{M}_n$ 3300, pričom t.t. oligoméru je v rozmedzí 155 - 166 °C.

Príklad 6

Kopolymér podľa vzorca I, kde R^1 , R^2 , R^3 a R^4 sú rovnaké skupiny ako v príklade 1, Z^1 označuje cyklohexylaminoskupinu, Z^2 je 1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylaminoskupina, $m=4$, $n=1$, priemerná hodnota $p=1,1$, X je 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylaminoskupina, Y je skupina vzorca VI A, pričom kopolymér sa pripraví podľa nasledu-

júceho postupu:

Do roztoku 3,158 g (0,008 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu v 10 ml xylénu sa pridá 0,85 g práškovitého NaOH a roztok obsahujúci 1,483 g (0,006 mol) 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-1,3,5-triazínu v 5 ml xylénu. Zmes sa za miešania postupne behom 1 h vyhreje na teplotu spätného toku rozpúšťadla a po 5 h zahrievania sa pridá ešte 0,949 g (0,002 mol) tohto dichlórderivátu v 5 ml xylénu. Potom sa pridá na 130 °C vyhriatá reakčná zmes 0,958 g (0,002 mol) 1,6-bis-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etyl-amino] hexánu a 0,863 g (0,0025 mol) 2,4-dichlór-6-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyletylamino)]-1,3,5-triazínu v 5 ml xylénu a po prídavku 0,8 ml vody sa reakčný systém zahrieva v autokláve pri 195 °C po dobu 4 h a po ďalšom prídavku 0,45 g (0,0013 mol) tohto dichlórderivátu sa pokračuje v reakcii 1 h pri 195 °C. Na elimináciu nezreagovaných Cl - skupín sa po ochladení do systému pridá 0,55 g (0,0035 mol) 2,2,6,6-tetrametyl-4-aminopiperidínu. Zmes sa potom zahrieva za miešania v tlakovom reaktore v inertnej atmosfére pri teplote 195 °C po dobu 8 h. Produkt sa izoluje podľa postupu uvedeného v príklade 1. Získaný nažltlý produkt po extrakcii vo výťažku 5,9 g (96 % teor.) neobsahuje chlór a vykazuje t.t. v rozmedzí 152 - 164 °C a $\bar{M}_n$ 3860.

Príklad 7

Kopolymér podľa vzorca I, kde $R^1 = R^2 = H$, pričom tieto substituenty znamenajú tiež 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylskupiny, R^3 značí vodík, R^4 je 1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-etyl skupina, Z^1 znamená cyklohexylaminoskupinu, Z^2 je dietylaminoskupina, X znamená skupinu vzorca V, $m=3$, $n=1$, priemerná hodnota p je 1,38, pričom kopolymér sa pripraví podľa nasledovného postupu:

Do roztoku obsahujúceho 1,973 g (0,005 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu a 0,291 g (0,0025 mol) hexametyléndiamínu v 10 ml xylénu sa pridá 1,236 g (0,005 mol) 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-1,3,5-triazínu v roztoku 5 ml xylénu a 0,42 g (0,0105 mol) práškovitého NaOH. Reakčná zmes sa v priebehu 1 h vyhreje na teplotu varu rozpúšťadla a pri tejto teplote sa systém za miešania zahrieva 5 h. Potom sa ešte pridá 0,618 g (0,0025 mol) tohto dichloridu a po 1 h sa pridá na 130 °C vyhriatá zmes 0,553 g (0,0025 mol) 2,4-dichlór-6-dietyl-amino-1,3,5-triazínu a 0,893 g (0,003 mol) 1-amino-6-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etyl-amino]hexánu v roztoku 5 ml xylénu. Po prídavku 1,3 g 35 %-ného vodného roztoku NaOH sa reakčná zmes zahrieva v inertnej atmosfére v tlakovom reaktore pri teplote 200 °C za miešania po dobu 5 h a po ďalšom prídavku 0,1 g (0,0002 mol) tohto diamínu sa po 2 h reakcia pri 200 °C ukončí. Po izolácii podľa postupu ako v príklade 1 sa získa nažltlý produkt s t.t. 158-166 °C vo výťažku 4,6 g (95 % teor.) o molekulovej hmotnosti $\bar{M}_n$ 2880.

Príklad 8

Kopolymér všeobecného vzorca I, kde skupiny R^1 , R^2 , R^3 a R^4 , $Z^1 = Z^2$ a Y sú rovnaké ako v príklade 1, X je skupina všeobecného vzorca IV a na rozdiel od príkladu 1 $m = 1$, $n=3$, priemerná hodnota $p=1,02$, pričom tento kopolymér sa pripraví podľa postupu v príklade 1 použitím 3,591 g (0,0075 mol) 1,6-bis-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etyl-amino] hexánu a 2,471 g (0,01 mol) 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-1,3,5-triazínu v roztoku 10 ml xylénu, za prídavku 0,85 g NaOH a 1,184 g (0,003 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu (A) v 5 ml xylénu. Reakčná zmes sa po pridaní všetkých zložiek zahrieva 5 h pri teplote 195 °C. Nezreagované -Cl skupiny sa eliminujú ďalším prídavkom 0,79 g (0,0020 mol) diamínu A a zahrievaním 2 h pri 195 °C. Nahnedlý produkt v množstve 6,9 g (94,4 % teor.) vykazuje t.t. v rozmedzí 92-103 °C, pričom $\bar{M}_n=2730$.

Príklad 9

Polyaminotriazín pripravený podľa príkladu 2 s tým rozdielom, že sa do roztoku obsahujúceho 3,552 g (0,009 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu, 0,479 g (0,001 mol) 1,6-bis-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylamino]hexánu, 0,063 g (0,0004 mol) 2,2,6,6-tetrametyl-4-aminopiperidínu a 8 ml toluénu, pridá 1,7 g 50 %-ného vodného roztoku NaOH a za miešania sa pridá roztok obsahujúci 1,978 g (0,008 mol) 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-1,3,5-triazínu a 0,47 g (0,002 mol) 2,4-dichlór-6-morfolino-1,3,5-triazínu v 8 ml toluénu. Reakčný systém sa v tlakovom reaktore za miešania zahrieva pri teplote 205 °C po dobu 8 h. Produkt zažltlej farby, v množstve 5,7 g (98 % teor.) izolovaný podľa príkladu 1, vykazuje t.t. v rozmedzí 169-181 °C, pričom $\bar{M}_n=3300$.

Príklad 10

Polyaminotriazín pripravený podľa príkladu 3 s tým rozdielom, že sa do roztoku obsahujúceho 3,16 g (0,008 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu, 0,96 g (0,002 mol) 1,6-bis-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylamino]hexánu a 8 ml toluénu sa pridá 1,7 g 50 %-ného vodného roztoku NaOH a za miešania sa pridá roztok obsahujúci 1,24 g (0,005 mol) 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-1,3,5-triazínu a 1,52 g (0,0055 mol) 2,4-dichlór-6-(1,1,3,3-tetrametyl)butylamino-1,3,5-triazínu a 8 ml toluénu. Polykondenzácia sa uskutoční v tlakovom reaktore za miešania, pri teplote 205 °C po dobu 6 h. Na elimináciu nezreagovaných Cl-skupín sa po ochladení pridá 0,26 g (0,0030 mol) morfolínu a reakcia sa v tlakovom reaktore pri teplote 190 °C ukončí po 5 h. Izolovaný produkt podľa postupu uvedenom v príklade 1 v množstve 6,2 g (97,3 % teor.) vykazuje t.t. v rozmedzí 146-156 °C, pričom $\bar{M}_n=3260$.

Príklad 11

Kopolymér pripravený podľa príkladu 7 s tým rozdielom, že do roztoku obsahujúceho 1,97 g (0,005 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu, 0,29 g (0,0025 mol) hexametyléndiamínu, 1,44 g (0,003 mol) 1,6-bis-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylamino]hexánu a 5 ml toluénu sa pridá 1,7 g 50 %-ného vodného roztoku NaOH a za miešania sa pridá roztok obsahujúci 1,24 g (0,005 mol) 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-1,3,5-triazínu, 0,62 g (0,0025 mol) 2,4-dichlór-6-diizopropylamino-1,3,5-triazínu, 0,69 g (0,0025 mol) 2,4-dichlór-6-(1,1,3,3-tetrametyl)butylamino-1,3,5-triazínu a 5 ml toluénu. Reakčný systém sa v tlakovom reaktore za miešania zahrieva pri teplote 205 °C po dobu 8 h. Izolovaný produkt podľa postupu v príklade 1 v množstve 5,4 g (97,8 % teor.) vykazuje t.t. v rozmedzí 123-134 °C, pričom $\bar{M}_n=2850$.

Príklad 12

Kopolymér pripravený podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že do zmesi 2,96 g (0,0075 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu a 1,44 g (0,003 mol) 1,6-bis-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etylamino]hexánu sa pridá 5 ml toluénu, 1,7 g 50 %-ného vodného roztoku NaOH a za miešania sa pridá roztok obsahujúci 2,42 g (0,0098 mol) 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-1,3,5-triazínu, 0,03 g (0,00017 mol) kyanurchloridu a 5 ml toluénu. Reakčný systém v tlakovom reaktore za miešania sa zahrieva pri teplote 195 °C po dobu 10 h. Izolovaný produkt v množstve 5,9 g (96,2 % teor.) má t.t. v rozmedzí 153-161 °C a $\bar{M}_n=3540$.

Príklad 13 až 16

Kopolyméry pripravené podľa príkladu 3 s tým rozdielom, že do zmesi 3,16 g (0,008 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu, 0,38 g (0,0008 mol) 1,6-bis-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etyl-amino]hexánu a 0,09 g (0,0008 mol) hexametyléndiamínu sa pridá 5 ml toluénu, 1,7 g 50 %-ného vodného roztoku NaOH a za miešania sa pridá roztok obsahujúci 0,055 g (0,0003 mol) kyanurchloridu, 1,48 g (0,006 mol) 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-1,3,5-triazínu a 0,004 mol ďalšieho 2,4-dichlór-s-triazínu VII A so substituentom Z^2 (podľa tab. 1) v 5 ml toluénu. Pri teplote 205 °C sa reakčná zmes zahrieva 5 h, potom sa do ochladenej zmesi pridá 0,01 mol aminozlúčeniny (podľa tab. 1) a zahrievaním pri teplote 205 °C počas 4 h sa eliminujú nezreagované -Cl skupiny. Molekulové hmotnosti a teploty topenia izolovaných produktov sú v nasledujúcej tabuľke 1.

Tab. 1

Príklad č.	VII A (0,004 mol) skupina Z^2 =	amino zlúčenina	teplota topenia °C	$\bar{M}_n$
13	N(etyl)cyklohexylamino	2,2,6,6-tetrametyl-4-aminopiperidín	162-170	2190
14	N(izopropyl)cyklohexylamino	terc.butylamín	167-176	2710
15	dicyklohexylamino	oktadecylamín	147-155	1970
16	dietyl-amino	morfolín	158-167	2630

Príklad 17 a 18

Kopolyméry pripravené podľa príkladu 3 s tým rozdielom, že do roztoku obsahujúceho 0,479 g (0,001 mol) 1,6-bis-[1-metyl-2-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etyl-amino]hexánu, 0,275 g (0,001 mol) 2,4-dichlór-6-(N-etyl)cyklohexylamino-1,3,5-triazínu a 4 ml toluénu sa pri 70 °C pridá 1,7 g 50 %-ného vodného roztoku NaOH a ďalej sa za miešania pridá 3,552 g (0,009 mol) 1,6-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino)hexánu a 2,633 g (0,0095 mol) 2,4-dichlór-6-oktylamino-1,3,5-triazínu (DOAT) alebo 2,233 g (0,0095 mol) 2,4-dichlór-6-morfolino-1,3,5-triazínu (DCMT) v 6 ml toluénu (tab.3). Pri teplote 195 °C sa reakčná zmes zahrieva počas 5 h, potom do ochladenej zmesi sa pridá 0,01 mol aminozlúčeniny (podľa tab. 2) a zahrievaním pri teplote 95 °C počas 4 h sa eliminujú nezreagované -Cl skupiny. Variabilné reakčné zložky, teploty topenia a molekulové hmotnosti produktov sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2

Príklad č.	dichlorid (0,0095 mol)	aminozlúčenina	g	$\delta \cdot t \cdot$ °C	$\bar{M}_n$
17	DOAT	cyklohexylamín	1,0	142-155	3650
18	DCMT	oktylamín	1,3	168-180	2920

Príklad 19

Z nestabilizovaného práškoveho polypropylénu typu HPF s indexom toku $IT_{230} = 8$ g/10 min sa pripravili zmesi obsahujúce 0,1 % hmot. 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenolu, 0,15 % hmot. stearátu vápenatého, 0,05 % hmot. tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxy-benzyl) izokyanátu a 0,3 % hmot. skúšaného stabilizátora. Jednotlivé zmesi sa zhomogenizovali v komore plastografu Brabender v atmosfére dusíka pri teplote 190 °C počas 10 min. a vylisovali sa z nich fólie o hrúbke 0,1 mm pri teplote 260 °C. Rovnakým postupom sa pripravili fólie zo samotného nestabilizovaného polypropylénu a z polypropylénu bez svetelného stabilizátora. Na porovnanie sa v tomto ako i v ďalších testoch (príklady 20 a 21) použil komerčný svetelný stabilizátor podľa EP 93 693 poly {[6-terc.oktylamino-1,3,5-triazin-2,4-diyl]-2(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperadyl)amino} - [4-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)imino]-hexametylén} s obsahom 0,3 % chlóru. Fólie sa porovnávali na fotooxidačnú stabilitu v Xenoteste 1200 (firma Original Hanau 1200, NSR). V polypropylénových fóliách sa sledoval prírastok absorbancie karbonylových skupín (ΔA_{CO}) na IČ spektrometrii. Hodnotenie sa ukončilo pri náraste absorbancie o hodnotu 0,3 ($\Delta A_{CO} = 0,3$). Namerané hodnoty sú v tabuľke 3.

Tab. 3

Skúšaný stabilizátor	Fotooxidačná stabilita Xenotest 1200 $\Delta A_{CO} = 0,3$ (h)
samotný nestabilizovaný polypropylén	200
polypropylén bez svetelného stabilizátora	400
zlúčenina podľa príkladu 1	1750
zlúčenina podľa príkladu 3	1830
zlúčenina podľa príkladu 5	1780
zlúčenina podľa príkladu 6	1920
zlúčenina podľa príkladu 10	1780
zlúčenina podľa príkladu 12	1950
svetelný stabilizátor podľa EP 93 693	1750

Príklad 20

Pri polypropylénových zmesiach, pripravených postupom podľa príkladu 19 sa sledovala termooxidačná stabilita v sušiarňi, pri teplote 110 °C lisovaných fólií o hrúbke 0,1 mm, pripravených prelisovaním 0,5 mm fólií pri teplote 200 °C.

Získané výsledky sú v tabuľke 4.

Tab. 4

Skúšaný stabilizátor	Termooxidačná stabilita (h)
samotný nestabilizovaný polypropylén	40
polypropylén bez svetelného stabilizátora	120
zlúčenina podľa príkladu 1	1600
zlúčenina podľa príkladu 4	1800
zlúčenina podľa príkladu 6	2050
zlúčenina podľa príkladu 7	1850
zlúčenina podľa príkladu 8	1700
zlúčenina podľa príkladu 10	1820
zlúčenina podľa príkladu 12	1950
svetelný stabilizátor podľa EP 93 693	1600

Príklad 21

Nestabilizovaný, práškovitý polypropylén, typ HPF, s indexom toku $IT_{230} = 11,2$ g/10 min sa zmiešal s 0,1 % hmot. 2,6-di-terc.-butyl-4-metylfenolu, 0,05 % hmot. tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurátu, 0,15 % hmot. stearátu vápenatého

a 0,2 % hmot. kopolyméru podľa tohto vynálezu. Na granulačnom extruderi pri teplote 230 °C pripravený granulát sa použil na zvláknenie v zariadení s priemerom závitovky 32 mm. Pri dávkovaní zmesi 23 g/min pri teplote vyhrievaných zón 260 °C a teplote hubicového bloku 270 °C (typ 20/0,5) sa pri navíjacej rýchlosti 600 m/min pripravili stabilizované vlákna, ktoré sa podrobili dĺženiu pri teplote 120 °C na dĺžiaci pomer 1:3,5. Pripravené vlákna jemnosti 124 dtex vykazovali pevnosť 436 cN (3,57 cN/dtex) a ťažnosť 42 %. Vlákna sa podrobili expozícii na zariadení Xenotest 450 (Firma Originál Hanau, NSR), pričom sa registrovala doba (h), potrebná na dosiahnutie poklesu pevnosti na 50 % pôvodnej hodnoty (t_{50}). Výsledky sú uvedené v tab. 5.

Tab. 5

Stabilizátor	Xenotest 450 t_{50} (hodín)
zlúčenina podľa príkladu 1	1160
zlúčenina podľa príkladu 2	920
zlúčenina podľa príkladu 7	980
zlúčenina podľa príkladu 9	960
zlúčenina podľa príkladu 11	940
zlúčenina podľa príkladu 17	1100
svetelný stabilizátor podľa EP 93 693	1020

Príklad 22

Do nestabilizovaného nízkohustotného polyetylénu s indexom toku $IT_{190} = 2\text{g}/10\text{ min}$ sa v komore plastografu Brabender vmiešalo počas 10 min., pri teplote 160 °C, v atmosfére dusíka 0,05 až 0,5 % hmot. skúšaného stabilizátora a 0,1 % hmot. stearátu vápenatého a z takto pripravených zmesí sa pri teplote 180 °C vylisovali fólie o hrúbke 0,5 mm. Rovnakým spôsobom sa spracoval nestabilizovaný polyetylén. Fólie sa vystavili ožarovaniu v Xenoteste 450. Ako kritérium ich životnosti sa počítala doba (h) potrebná na dosiahnutie prírastku absorpcie CO skupín o hodnotu 0,5. Získané hodnoty sú zhrnuté v tab. 6

Tab. 6

Stabilizátor	% hmot.	Doba expozície (h) (pre $\Delta A_{CO} = 0,5$)
nestabilizovaný polyetylén	-	1700
zlúčenina podľa príkladu 3	0,2	3550
zlúčenina podľa príkladu 3	0,3	4150
zlúčenina podľa príkladu 7	0,05	1850
zlúčenina podľa príkladu 11	0,1	2900
zlúčenina podľa príkladu 11	0,2	3700
zlúčenina podľa príkladu 15	0,2	3650
zlúčenina podľa príkladu 15	0,5	5500
zlúčenina podľa príkladu 18	0,2	3500
zlúčenina podľa príkladu 18	0,5	6000
svetelný stabilizátor pripravený podľa EP 93 693	0,2	3450
	0,3	4000

Príklad 23

Do nestabilizovaného vysokohustotného polyetylénu s indexom toku $IT_{190} = 6\text{g}/10\text{ min}$ sa v komore plastografu Brabender vmiešalo pri teplote 175 °C; počas 10 min., v atmosfére dusíka 0,05 % hmot. 2,6-di-terc.butyl-4-metylphenolu, 0,05 % až 2 % hmot. skúšaného stabilizátora a 0,1 % hmot. stearátu vápenatého a z takto pripravených zmesí sa pri teplote 200 °C vylisovali fólie o hrúbke 0,1 mm. Fólie sa exponovali v Xenoteste 450 do zvý-

šenia absorbcie CO skupín o hodnotu 0,1 (h). Zistené hodnoty sú v tab. 7.

Tab. 7

Stabilizátor	% hmot.	Doba expozície (h) (pre $\Delta A_{CO} = 0,1$)
samotný nestabilizovaný polyetylén	-	800
polyetylén bez svetelného stabilizátora	-	1100
zlúčenina podľa príkladu 1	0,20	5300
zlúčenina podľa príkladu 6	0,05	1800
zlúčenina podľa príkladu 6	0,20	4950
zlúčenina podľa príkladu 9	0,20	4850
zlúčenina podľa príkladu 9	0,50	5800
zlúčenina podľa príkladu 11	0,20	4050
zlúčenina podľa príkladu 11	2,00	10000
zlúčenina podľa príkladu 16	0,20	4880
zlúčenina podľa príkladu 16	1,00	7500
svetelný stabilizátor pripravený podľa EP 93 693	0,20	4700

Príklad 24

Do nestabilizovaného vysokomolekulárneho polyetylénu s indexom toku $IT_{190} = 0,14$ g/10 min. sa v komore plastografu Brabender vmiešalo počas 10 minút pri teplote 190°C v atmosfére dusíka 0,2 až 0,5 % hmot. skúšaného stabilizátora a 0,1 % hmot. stearátu vápenatého. Z takto pripravených zmesí sa pri teplote 220°C vylisovali fólie o hrúbke 0,1 mm. Fólie sa exponovali v sušiarňi pri teplote 100°C a v Xenoteste 450 a sledovala sa doba (h) potrebná na dosiahnutie prírastku absorbcie karbonylových skupín o hodnotu 0,1 v sušiarňi a o hodnotu 0,3 v Xenoteste 450. Získané hodnoty sú zhrnuté v tabuľke 8.

Tab. 8

Stabilizátor	% hmot.	Sušiareň 100°C $\Delta A_{CO} = 0,1$ (h)	Doba expozície (h) (pre $\Delta A_{CO} = 0,3$)
polyetylén bez stabilizátora	-	150	600
zlúčenina podľa príkladu 3	0,2	2800	5600
zlúčenina podľa príkladu 13	0,2	3050	5750
zlúčenina podľa príkladu 13	0,5	5000	8000
zlúčenina podľa príkladu 17	0,2	2900	5550
zlúčenina podľa príkladu 18	0,5	5000	8000
svetelný stabilizátor podľa EP 93 693	0,2	2750	5200

Príklad 25

Do nestabilizovaného lineárneho nízkohustotného polyetylénu s indexom toku $IT_{190} = 1,4$ g/10 min. sa vmiešali stabilizátory a u takýchto zmesí sa pomocou extrúdera Werner Pfleiderer ZSN pripravili pri teplotách $165/175/180/185/190^{\circ}\text{C}$ a 200 otáčkach/min. granuláty, ktoré sa na zariadení Buzlak o priemere 32 mm spracovali pri teplotách 165 až 185°C a 100 otáčkach/min. na fólie o hrúbke 0,1 mm. Fólie sa exponovali v Xenoteste 450, pričom sa sledovala doba (h) potrebná na dosiahnutie prírastku absorbcie CO skupín o hodnotu 1,0. Zistené hodnoty sú uvedené v tab. 9.

Tab. 9

Stabilizátor	% hmot.	Doba expozície (h) (pre $\Delta A_{CO} = 1$)
polystylén bez stabilizátora		1500
zlúčenina podľa príkladu 3	0,05	2200
zlúčenina podľa príkladu 12	0,20	4400
zlúčenina podľa príkladu 12	1,00	8000
zlúčenina podľa príkladu 14	0,20	4650
zlúčenina podľa príkladu 14	0,50	6800

Príklad 26

Do nestabilizovaného etylén-vinylacetátového (EVA) kopolyméru (5 % hm. vinylacetátu) s indexom toku $IT_{150} = 2 \text{ g / 10 min.}$ sa vmiešali skúšané stabilizátory a získané zmesi sa na extrúderi Werner-Pfleiderer spracovali pri teplotách 175 až 195 °C a 100 otáčkach/min. na granuláty, z ktorých sa na zariadení Buzuluk o priemere závitovky 32 mm zhotovili pri teplotách 175 až 195 °C a 120 otáčkach/min. fólie o hrúbke 0,08 mm. Svetelná stabilita fólií sa hodnotila v Xenoteste 1200 a v prírodnom poveternostnom stárnutí (PPS). Ako kritérium hodnotenia sa použil pokles fažnosti fólií vplyvom žiarenia na 50 % pôvodnej hodnoty (t_{50}). Namerané hodnoty sú zhrnuté v tab. 10.

Tab. 10

Stabilizátor	% hmot.	Xenotest 1200 t_{50} (h)	PPS t_{50} (mesiace)
EVA-kopolymér bez stabilizátora	-	760	2,5
zlúčenina podľa príkladu 3	0,2	1100	6
zlúčenina podľa príkladu 16	0,2	1250	7,5
zlúčenina podľa príkladu 16	0,3	1600	9,5
zlúčenina podľa príkladu 18	0,2	1200	8
poly-(N-2-hydroxyetyl-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxy-piperidyl)sukcinát	0,2	860	4,5

Príklad 27

K 5 %-nému roztoku polystyrénu s indexom toku $IT_{200} = 16,5 \text{ g / 10 min.}$ v chloroforme sa pridali skúšané stabilizátory v množstve 0,5 % hmot. Získané roztoky sa po premiešaní vyliali na Petriho misky. Odparením chloroformu sa získali fólie o hrúbke 0,05 mm, ktoré sa exponovali v Xenoteste 450 až do zdegradovania. Doba, potrebná na zdegradovanie vzoriek (h) je uvedená v tabuľke 11.

Tab. 11

Stabilizátor	% hmot.	Xenotest 450 t (h)
polystyrén bez stabilizátora	-	500
zlúčenina podľa príkladu 6	0,5	1300
zlúčenina podľa príkladu 12	0,5	1500
zlúčenina podľa príkladu 14	0,5	1400
zlúčenina podľa príkladu 15	0,5	1550
zlúčenina podľa príkladu 18	0,5	1470

Príklad 28

Do ABS kopolyméru s indexom toku $IT_{220} = 1 \text{ 812 g / 10 min.}$ sa vmiešali skúšané stabilizátory v množstve 0,5 % hmot. a zo zmesi sa vyhotovili fólie o hrúbke 0,1 mm, ktoré sa ožarovali 400 W Hg-lampou opatrenou filtrom Pyrex. Indukčná perióda τ (h) zodpovedá A 1745/A 1940 IČ spektroskopie. Zistené hodnoty sú uvedené v tabuľke 12.

Tab. 12

Stabilizátor	(h)
ABS kopolymér bez stabilizátora	30
zlúčenina podľa príkladu 2	80
zlúčenina podľa príkladu 3	100
zlúčenina podľa príkladu 11	95
2-(2-hydroxy-5-metylfenyl)benzotriazol	60

Príklad 29

K nestabilizovanému polykarbonátu s indexom toku $IT_{300} = 8,6$ g/10 min. sa pridalo 0,1 % hmot. 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyloktadecylpropionátu, 0,1 % hmot. tris-(2,4-terc.butylfenyl)fosfitu a 0,3 % hmot. svetelného stabilizátora. Zmesi sa spracovali na extrúderi Warner-Pfleiderer pri teplotách 245/275/258/226/256 °C a 187 otáčkach/min. a vylisovali sa z nich fólie s hrúbkou 0,5 mm. Vyhodnotil sa faktor žltnutia (FZ) podľa vzťahu

$$FZ = \frac{\Delta T_{(420)} - \Delta T_{(480)}}{T_{560}} \cdot 100$$

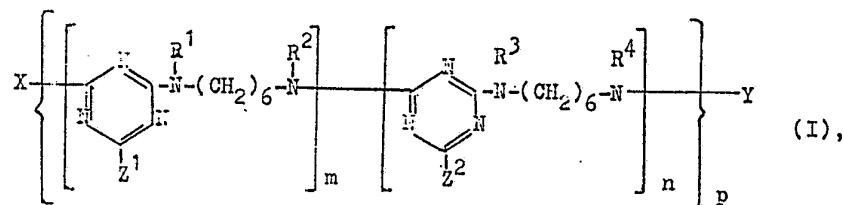
kde ΔT = úbytok transmisie počas ožarovania v Xenoteste 450 pri uvedených vlnových dĺžkach. T_{560} je hodnota transmisie (%) neožiarenej vzorky. Zistené hodnoty sú uvedené v tabuľke 13.

Tab. 13

Stabilizátor	FZ po ožarovaní v Xenoteste 450	
	po 3000 h	po 9000 h
polykarbonát bez svetelného stabilizátora	5,2	11,0
2-(2-hydroxy-5-metylfenyl)benzotriazol	2,5	5,8
zlúčenina podľa príkladu 6	2,2	5,3
zlúčenina podľa príkladu 7	2,1	5,0
zlúčenina podľa príkladu 13	2,3	5,5
zlúčenina podľa príkladu 17	2,2	5,2

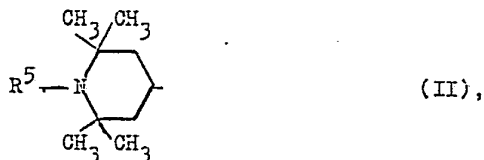
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Substituované polyaminotriazíny všeobecného vzorca I

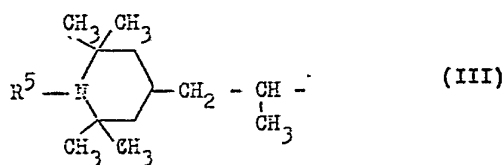


v ktorom

R^1 a R^2 , ktoré môžu byť rovnaké alebo rozdielne, znamenajú vodík, alebo skupinu všeobecného vzorca II



kde R^5 znamená vodík, alebo metylskupinu, R^3 znamená vodík, alebo skupinu všeobecného vzorca III

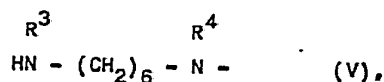
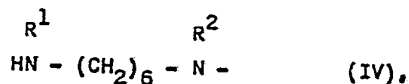


kde R^5 má už uvedený význam,

R^4 znamená skupinu všeobecného vzorca III,

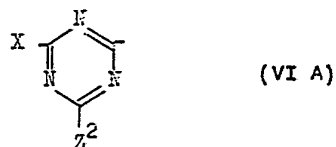
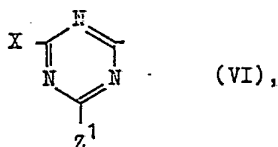
Z^1 a Z^2 , ktoré môžu byť rovnaké alebo rozdielne znamenajú 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylaminoskupinu, N(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl) C_{1-4} alkylaminoskupinu, morfolinoskupinu, C_{1-18} alkylaminoskupinu, di(C_{1-4} alkyl)aminoskupinu, cyklohexylaminoskupinu, dicyklohexylaminoskupinu alebo N(C_{1-4} alkyl)-cyklohexylaminoskupinu.

X znamená chlór, C_{1-18} alkylaminoskupinu, 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylaminoskupinu, cyklohexylaminoskupinu, morfolinoskupinu, skupinu všeobecného vzorca IV alebo skupinu všeobecného vzorca V



kde R^1 , R^2 , R^3 a R^4 majú už uvedený význam,

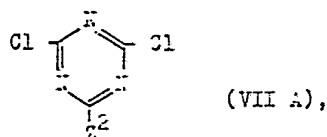
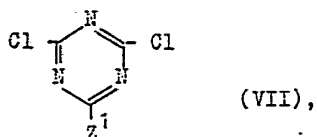
Y znamená vodík, skupinu všeobecného vzorca VI alebo VI A



kde X, Z^1 a Z^2 majú už uvedený význam,

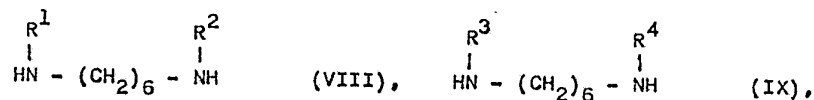
m je celé číslo od 1 do 10, n je celé číslo od 1 do 8 a p je číslo od 1 do 5, pričom priemerná číselná molekulová hmotnosť je od 1500 do 12000.

2. Spôsob prípravy substituovaných polyaminotriazínov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že dichlórtriazín všeobecného vzorca VII a) alebo VII A



kde Z^1 a Z^2 majú už uvedený význam,

prípadne obsahujúci max. 5 % hmot. kyanurchloridu sa v inertnom rozpúšťadle, za prítomnosti anorganickéj bázy polykondenzuje s postupne pridávanými diamínmi všeobecného vzorca VIII a IX



kde R^1 , R^2 , R^3 a R^4 majú už uvedený význam, pri teplote 70 až 210 °C za prípadného prídavku aminozlúčeniny vybratej zo skupiny zahrňujúcej C_{1-18} alkylamín, 2,2,6,6-tetrametyl-4-aminopiperidín, cyklohexylamín a morfolín.

3. Spôsob prípravy podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že dichlórtriazín všeobecného vzorca VII a) alebo VII A s obsahom kyanurchloridu max. 5 % hmot. sa polykondenzuje s postupne pridávanými diamínmi všeobecného vzorca VIII a IX v inertnom organickom rozpúšťadle za prítomnosti ekvivalentného množstva anorganickéj bázy alebo jej prebytku 1 až 5 % molárnych vzhľadom na obsah chlóru v derivátoch dichlórtriazínu a kyanurchloride pri teplote 80 až 205 °C počas 4 až 20 h, pričom mólový pomer diamínu všeobecného vzorca VIII ku diamínu všeobecného vzorca IX je 0,95:0,05 až 0,15:0,85.

4. Spôsob prípravy podľa bodov 2 a 3 vyznačujúci sa tým, že sumárne množstvo dichlórtriazínu všeobecného vzorca VII a) alebo VII A je voči sumárnemu mólovému množstvu diamínov všeobecného vzorca VIII a IX v prebytku 1 až 25 % molárnych a nezreagovaný chlór v triazínových jednotkách kopolyméru sa eliminuje na hodnotu pod 0,1 % hmot. prídavkom aminozlúčeniny v množstve 5 až 35 % molárnych, vzhľadom na množstvo dichlórtriazínu všeobecného vzorca VII a) alebo VII A, pri teplote 140 až 210 °C počas 2 až 8 h.

5. Spôsob prípravy podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že v prvej fáze sa pri teplote v rozmedzí 120 až 200 °C polykondenzuje dichlórtriazín všeobecného vzorca VII s diamínom všeobecného vzorca VIII, vo vzájomnom mólovom pomere 1:1,1 až 2, v inertnom organickom rozpúšťadle za prítomnosti ekvivalentného množstva anorganickéj bázy vzhľadom na obsah chlóru v dichlórtriazíne všeobecného vzorca VII a kyanurchloride a v druhej fáze sa pridá dichlórtriazín všeobecného vzorca VII alebo VII A, potom sa pridá naraz alebo postupne diamín všeobecného vzorca IX, pričom celkové množstvo diamínov všeobecného vzorca VIII a IX je v prebytku 1 až 25 % molárnych voči použitému sumárnemu množstvu dichlórtriazínov všeobecného vzorca VII alebo VII A a VII a po prídavku ekvimolárneho množstva anorganickéj bázy alebo jej prebytku 1 až 5 % molárnych voči dichlórtriazínu pridaného v druhej fáze, sa polykondenzačná reakcia dokončí pri teplote v rozmedzí 150 až 210 °C.

6. Spôsob prípravy podľa bodu 2 vyznačujúci sa tým, že dichlórtriazín všeobecného vzorca VII a) alebo VII A s obsahom kyanurchloridu max. 5 % hmot. sa polykondenzuje postupne so zložkami systému vytvoreného diamínmi všeobecného vzorca VII a IX, pričom diamíny sú vo vzájomnom mólovom pomere 0,9 : 0,1 až 0,15 : 0,85 a aminozlúčeninou v množstve 1 až 20 % molárnych voči sumárnemu množstvu použitých diamínov, v inertnom organickom rozpúšťadle za prítomnosti ekvivalentného množstva anorganickéj bázy, vzhľadom na obsah chlóru v derivátoch dichlórtriazínu a kyanurchloride, pri teplote 120 až 210 °C počas 4 až 15 h.

7. Spôsob prípravy podľa bodu 2 a 6, vyznačujúci sa tým, že sumárne množstvo diamínov všeobecného vzorca VII a IX a aminozlúčeniny je voči sumárnemu množstvu dichlórtriazínu všeobecného vzorca VII a) alebo VII A v prebytku 1 až 25 % molárnych a anorganická báza je vzhľadom na obsah chlóru v použitých derivátoch dichlórtriazínu v prebytku 1 až 5 % molárnych.