SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 21.11.94

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 3488/93-0

(32) Dátum priority: 23.11.93

(33) Krajina priority: CH

(43) Dátum zverejnenia: 07.06.95

(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

1402-94

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6] :

C 07 D 251/24
//A 61 K 31/53,
C 08 K 5/3492

(71) Prihlasovateľ: CIBA-GEIGY AG, Basle, CH;

(72) Pôvodca vynálezu: Birbaum Jean-Luc Dr., Fribourg, CH;
Kaschig Jürgen Dr., Freiburg, DE;
Reinehr Dieter Dr., Kandern, DE;
Rembold Manfred Dr., Pfeffingen, CH;
Schmitter André Dr., Hegenhem, FR;
Luther Helmut Dr., Grenzach-Wyhlen, DE;
Herzog Bernd Dr., Bad Säckingen, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **o-Hydroxyfenyl-s-triazíny, spôsob ich prípravy, organické polyméry stabilizované týmito triazínami a kozmetické prípravky obsahujúce tieto triazíny**

(57) Anotácia:
0-hydroxyfenyl-s-triazíny všeobecného vzorca I, kde R^1 znamená H, hydroxyskupinu, atóm halogénu, alkylovú skupinu C_1 až C_{15}, alkoxy-skupinu C_1 až C_{15} alebo skupinu všeobecného vzorca uvedenú v opise, R^2 a R^3 nezávisle jeden od druhého znamenajú H alebo alkoxyskupinu C_1 až C_{15}, kruhy A, B a C môžu obsahovať ďalšie substituenty a uvedená zlúčenina musí obsahovať aspoň dve alkoxy-skupiny C_1 až C_{15}, sú vhodné ako stabilizátory pre textilné vláknité materiály, najmä polyesterové vláknité materiály a pre organické polyméry. Tieto zlúčeniny sú tiež vhodné ako činidlá chrániace pred slnkom v kozmetických prípravkoch.

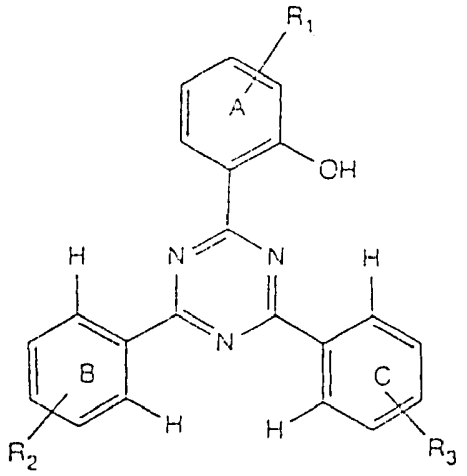
o-Hydroxyfenyl-s-triazíny, spôsob ich prípravy, organické polyméry stabilizované týmito triazínmi a kozmetické prípravky obsahujúce tieto triazíny

Oblasť techniky

Vynález sa týka o-hydroxyfenyl-s-triazínov, spôsobu ich prípravy, organických polymérov stabilizovaných týmito triazínmi a kozmetických prípravkov, ktoré tieto triazíny obsahujú. Vynález sa takto týka o-hydroxyfenyl-s-triazínov, ktoré obsahujú aspoň dva alkoxyfenylové substituenty, spôsobu prípravy týchto zlúčenín, použitia týchto zlúčenín na fotochemickú a tepelnú stabilizáciu farbených a nefarbených polyesterových vláknitých materiálov, použitia týchto zlúčenín vo funkcii stabilizátorov organických polymérov, polymérov stabilizovaných týmito zlúčeninami a použitia týchto zlúčenín vo funkcii kozmetických prípravkov.

Podstata vynálezu

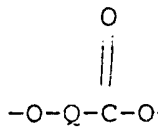
Predmetom vynálezu sú nové o-hydroxyfenyl-s-triazíny všeobecného vzorca 1



(1)

v ktorom

R_1 znamená atóm vodíka, hydroxy-skupinu, atóm halogénu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka, alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka alebo skupinu všeobecného vzorca 1a



(1a)

R_2 a R_3 znamenajú nezávisle jeden na druhom atóm vodíka alebo alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka,

R_4 znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 5 atómov uhlíka alebo alkoxyalkylovú skupinu, v ktorej alkoxy-zvyšok a alkylový zvyšok obsahujú po 1 až 5 atómoch uhlíka, a

Q znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 atómy uhlíka,

pričom kruhy A, B a C môžu niesť ďalšie substituenty a uvedené zlúčeniny musia obsahovať aspoň dve alkoxy-skupiny obsahujúce 1 až 15 atómov uhlíka.

Alkylovou skupinou obsahujúcou 1 až 15 atómov uhlíka a alkoxy-skupinou obsahujúcou 1 až 15 atómov uhlíka sú priame alebo rozvetvené alkylové, prípadne alkoxy-skupiny, akými sú napríklad metylová skupina, etylová skupina, n-propylová skupina, izopropylová skupina, n-butylová skupina, sek.butylová skupina, terc.butylová skupina, amylová skupina, izoamylová skupina alebo terc.amylová skupina, heptylová skupina, oktylová skupina, izooktylová skupina, nonylová skupina, decylová skupina, undecylová skupina, dodecylová skupina, tetradecylová skupina alebo pentadecylová skupina, prípadne metoxy-skupina, etoxy-skupina, propoxy-skupina, butoxy-skupina, pentyloxy-skupina, hexyloxy-skupina, heptyloxy-skupina, oktyloxy-skupina, izooktyloxy-skupina, nonyloxy-skupina, undecyloxy-skupina, dodecyloxy-skupina, tetradecyloxy-skupina alebo pentadecyloxy-skupina.

Dvojmocná skupina Q výhodne obsahuje 2 až 4 atómy uhlíka. Výhodnými dvojmocnými skupinami sú etylénová skupina, etylénpropylénová skupina alebo etylénizopropylénová skupina.

Atóm halogénu znamená atóm chlóru, atóm brómu alebo atóm jódu. Výhodným atómom halogénu je atóm chlóru.

Výhodnými zlúčeninami podľa vynálezu sú zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom

R_1 znamená atóm vodíka, hydroxy-skupinu, atóm halogénu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka, alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka
alebo

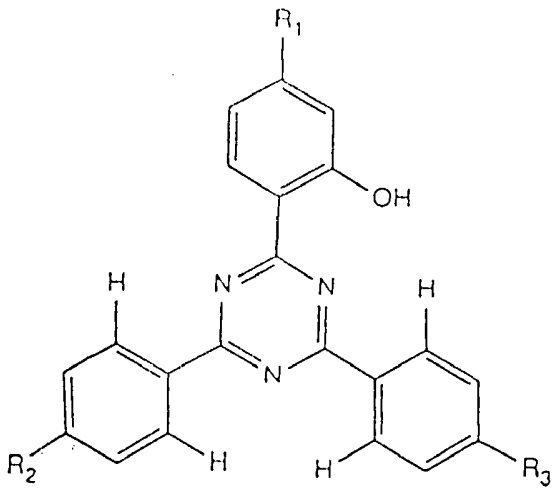
R_2 a R_3 nezávisle jeden na druhom znamenjú atóm vodíka alebo alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka,

pričom kruhy A, B a C môžu niesť ďalšie substituenty, a najmä zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom kruhy A a B už nie sú ďalej substituované alebo sú nezávisle jeden na druhom substituované halogénom, hydroxy-skupinou, alkylovou skupinou obsahujúcou 1 až 15 atómov uhlíka alebo alkoxy-skupinou obsahujúcou 1 až 15 atómov uhlíka.

V popredí záujmu stoja zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom R_2 a R_3 nezávisle jeden na druhom znamenajú alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 5 atómov uhlíka.

Výhodné sú pritom také triazínové zlúčeniny, v ktorých sa substituenty R_2 a R_3 nachádzajú v polohe 4´, a najmä také v ktorých R_2 znamená atóm vodíka.

Obzvlášť dôležité zlúčeniny odpovedajú všeobecnému vzorcu 2



(2)

v ktorom

R_1 znamená atóm vodíka, hydroxy-skupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka, alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka alebo skupinu všeobecného vzorca 1a

a

R_2 a R_3 nezávisle jeden na druhom znamenajú atóm vodíka alebo alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka.

Zo zlúčenín všeobecného vzorca 2 sú výhodné také zlúčeniny, v ktorých

R_2 a R_3 znamenajú metoxy-skupinu alebo etoxy-skupinu,

a najmä také zlúčeniny, v ktorých

R_2 znamená atóm vodíka a

R_3 znamená metoxy-skupinu alebo etoxy-skupinu,

alebo také zlúčeniny, v ktorých

R_1 a R_3 znamenajú metoxy-skupinu a

R_2 znamená atóm vodíka.

Ďalej sú výhodné hydroxyfenyl-s-triazíny všeobecného vzorca 2, v ktorom

R_1, R_2 a R_3 nezávisle jeden na druhom znamenajú alkoxy-skupinu

obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka,
alebo také zlúčeniny , v ktorých

R_1 znamená skupinu všeobecného vzorca 1a a

R_2 a R_3 znamenajú alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka.

Ako príklady zlúčenín všeobecného vzorca 1 sa môžu uviesť:

2-(2´-hydroxyfenyl)-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín,

2-(2´,4´-dihydroxyfenyl)-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín,

2-(2´-hydroxy-3´-metylfenyl)-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín,

2-(2´,3´-dihydroxyfenyl)-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín,

2-(2´-hydroxy-5´-chlórfenyl)-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín,

2-(2´-hydroxy-4-metoxyfenyl)-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín,

2-(2´,4´-dihydroxyfenyl)-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín,

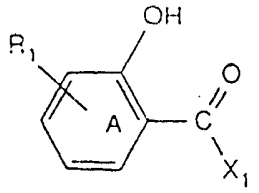
2-(2´-hydroxy-4-hexyloxyfenyl)-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín,

2-(2´-hydroxy-4-hexyloxyfenyl)-4,6-bis-(3-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín,

2-(2-hydroxy-4-metoxyfenyl)-4-(4-metoxyfenyl)-6-fenyl-1,3,5-triazín,

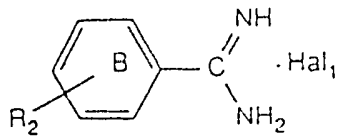
2-(2´-hydroxy-4´-/2-etylhexyloxy)-4,6-bis-(2-etylhexyloxy)-fenyl-1,3,5-triazín.

Zlúčeniny všeobecných vzorcov 1 a 2 sa môžu pripraviť rôznymi spôsobmi. Zlúčeniny všeobecného vzorca 1 a 2 sa môžu napríklad pripraviť s použitím jednostupňového spôsobu reakciou salicylovej zlúčeniny s benzamidínovou zlúčeninou. Tento spôsob prípravy spočíva v tom, že sa salicylová zlúčenina všeobecného vzorca 3 uvedie do reakcie



(3)

s benzamidínovou zlúčeninou všeobecného vzorca 4



(4)

za vzniku triazínovej zlúčeniny všeobecného vzorca I, pričom v uvedených všeobecných vzorcoch 3 a 4

R_1, R_2, A a B majú významy uvedené pre všeobecný vzorec 1,

X_1 znamená atóm halogénu alebo skupinu $-OR_4$,

R_4 znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 3 atómy uhlíka a

Hal_1 znamená atóm halogénu.

Pri východiskových zlúčeninách všeobecného vzorca 3 sa jedná o prípadne substituovaný ester alebo halogenid kyseliny salicylovej, akými sú napríklad metylester kyseliny salicylovej, etylester kyseliny salicylovej alebo propylester kyseliny salicylovej, prípadne chlorid kyseliny salicylovej alebo bromid kyseliny salicylovej, ktoré sa môžu substituovať na fenylovom zvyšku ďalšími zvyškami v súlade s významom všeobecného symbolu A.

Pri uskutočnení tohoto spôsobu podľa vynálezu sa môžu

použiť východiskové zlúčeniny všeobecných vzorcov 3 a 4 v rôznych molárnych pomeroch.

Výhodne je molárny pomer zlúčeniny všeobecného vzorca 3 ku zlúčenine všeobecného vzorca 4 rovný 1:10 až 10:1.

V prípade, že je východisková zlúčenina všeobecného vzorca 3 halogenid kyseliny salicylovej (X_1 = halogén), potom je molárny pomer zlúčeniny všeobecného vzorca 3 ku zlúčenine všeobecného vzorca 4 výhodne rovný 1:3 až 1:2.

V prípade, že sa ako východisková zlúčenina všeobecného vzorca 3 použije ester kyseliny salicylovej (X_1 = $-OR_4$), potom je molárny pomer zlúčeniny všeobecného vzorca 3 ku zlúčenine všeobecného vzorca 4 výhodne rovný 2:1 až 1:2.

Ako benzamidínové zlúčeniny všeobecného vzorca 4 prichádzajú do úvahy benzamidínhydrobromid a výhodne benzamidínhydrochlorid, ktoré sa môžu ďalej substituovať na fenylovom zvyšku v súlade s významom všeobecného symbolu B. Tieto zlúčeniny sa normálne používajú ako pevné produkty s čistotou 90 až 95 %.

V prípade, že sa ako východisková zlúčenina všeobecného vzorca 3 použije halogenid kyseliny salicylovej (X_1 = halogén), potom sa spravidla na neutralizáciu kyseliny, ktorá vznikla pri reakcii, použije aspoň vypočítané množstvo zásady. Ako zásady sa môžu použiť ako organické, tak anorganické zlúčeniny, akými sú napríklad hydroxid alkalického kovu, najmä hydroxid sodný alebo hydroxid draselný, vodný roztok amoniaku, plynný amoniak, uhličitan alkalického kovu, najmä uhličitan sodný alebo uhličitan draselný, octan sodný, terciárne amíny ako pyridín alebo trialkylamíny, najmä trietylamín, N,N-dimetylcyklohexylamín, N,N-dimetylanilín, alkoxidy alkalických kovov, najmä metoxid sodný a metoxid draselný alebo terc.butoxid draselný.

Spôsob podľa vynálezu sa spravidla uskutočňuje tak, že sa salicylová a benzamidínová zlúčenina použije v inertnom roz-

púšťadle.

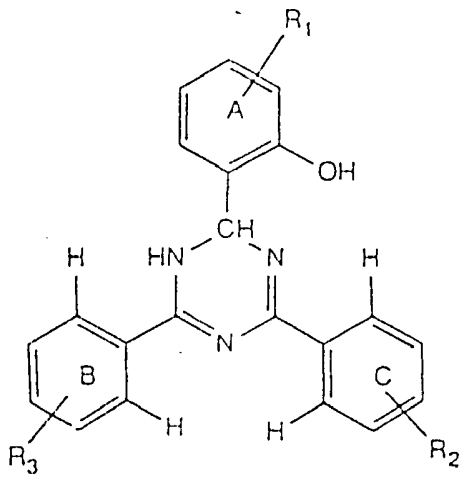
Ako inertné rozpúšťadlá prichádzajú v tomto prípade do úvahy alifatické uhľovodíky a ich zmesi, napríklad cyklohexán, alebo aromatické uhľovodíky, napríklad toluén, alebo dimetylacetamid alebo zmesi týchto rozpúšťadiel.

V prípade, že sa ako východisková zlúčenina všeobecného vzorca 3 použije halogenid kyseliny salicylovej (X_1 = Hal), potom sa môže pridať ešte ďalšie, spravidla polárne, rozpúšťadlo, akým je napríklad acetonitril alebo dioxán.

Reakčná doba spôsobu podľa vynálezu sa všeobecne pohybuje medzi 2 a 30 hodinami. Podľa toho, či sa ako východisková zlúčenina všeobecného vzorca 3 použije halogenid kyseliny salicylovej (X_1 = Hal) alebo ester kyseliny salicylovej (X_1 = $-OR_4$), môžu sa tiež meniť reakčné doby. V prípade, že sa použije ester kyseliny salicylovej, pohybuje sa reakčná doba výhodne medzi 4 a 30 hodinami, najmä medzi 18 a 22 hodinami. V prípade, že sa použije halogenid kyseliny salicylovej, potom sú reakčné doby trochu kratšie. Výhodne sa pohybujú medzi 2 a 20 hodinami, najmä medzi 4 a 8 hodinami.

Uvedené reakcie spravidla prebiehajú mierne exotermne. Reakčná teplota by nemala prekročiť teplotu 95 °C, pretože pri vyšších teplotách môžu vznikať vedľajšie produkty, ako napríklad nitrilové zlúčeniny vytvorené z benzamidínov. V praxi sa reakcia uskutočňuje pri teplote 60 až 95 °C, výhodne pri teplote 80 až 95 °C.

Ďalej sa môžu zlúčeniny podľa vynálezu všeobecného vzorca 1 pripraviť dehydrogenáciou dihydrotriazínových zlúčenín všeobecného vzorca 1b



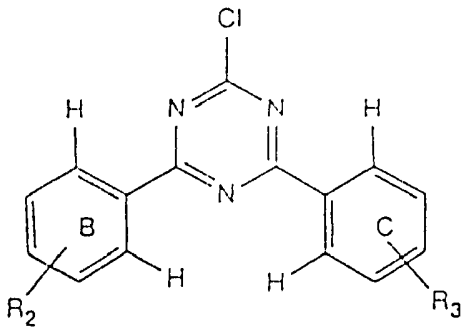
(1b)

v ktorom R_1, R_2, R_3, A, B a C majú významy uvedené pre všeobecný vzorec I.

Ako dehydrogenačné činidlo sa spravidla používa chloranil. Dehydrogenácia dihydrotriazínových zlúčenín na 1,3,5-triazíny pomocou chloranilu je napríklad známa z Khim. Geteritsikl. Soedin.(2), str. 350-353 (1969).

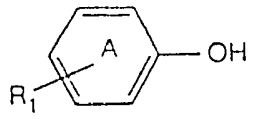
Príprava východiskových zlúčenín všeobecného vzorca 1b prebieha známym spôsobom, pri ktorom sa uvedú do reakcie 2 moly odpovedajúcej benzamidínhydrohalogenidovej zlúčeniny s jedným molom odpovedajúcej ∝-hydroxybenzaldehydovej zlúčeniny.

Ďalší spôsob prípravy triazínových zlúčenín všeobecného vzorca 1 spočíva v reakcii monochlórtriazínovej zlúčeniny všeobecného vzorca 1c



(1c)

s α-hydroxyfenylovou zlúčeninou všeobecného vzorca 5

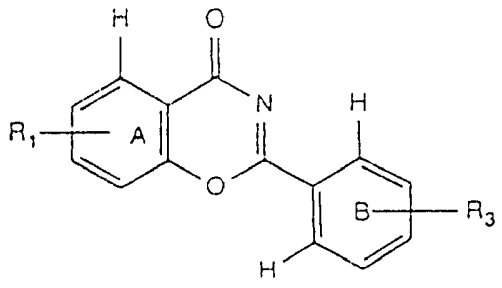


(V)

v prítomnosti Lewisovej kyseliny, najmä v prítomnosti chloridu hlinitého, pričom vo všeobecných vzorcoch 1c a 5 R_1, R_2, R_3, A, B a C majú významy uvedené pre všeobecný vzorec I. Táto reakcia je napríklad známa z J.Am.Chem.Soc. 73(7) (1951).

Východisková zlúčenina všeobecného vzorca 1c sa môže pripraviť známym spôsobom, napríklad reakciou chloridu kyseliny kyanurovej s odpovedajúcimi fenylmagnéziumbromidovými zlúčeninami mechanizmom Grignardovej reakcie. Táto reakcia je napríklad známa z Hirt a kol., Helv.Chim.Acta, 33,1368 (1950).

Triazínové zlúčeniny podľa vynálezu sa môžu pripraviť tiež reakciou areno-oxazinónovej zlúčeniny všeobecného vzorca 6



(6)

s benzamidínovou zlúčeninou všeobecného vzorca 4, pričom v uvedených všeobecných vzorcoch 4 a 6 R_1, R_2, R_3, Hal_1, A, B a C majú vyššie uvedené významy.

Uvedené areno-oxazinónové zlúčeniny všeobecného vzorca 6 a príprava týchto zlúčenín sú známe, napríklad z GB-B-1, 155, 506.

Zlúčeniny všeobecného vzorca 1 sú vhodné ako UV-stabilizátory, tzn. na ochranu organických látok, ktoré sú náchylné k degradácii ultrafialovým žiarením, najmä na ochranu textilných vláknitých materiálov pred škodlivým účinkom ultrafialového žiarenia.

Ďalším predmetom vynálezu je preto spôsob farbenia alebo potlače, fotochemickej a tepelnej stabilizácie materiálov na báze polyesterových vlákien. Podstata tohoto spôsobu spočíva v tom, že sa vláknitý materiál spracuje tak, že sa do vodného farbiaceho kúpeľa alebo do tlačiarskej pasty pridá zlúčenina všeobecného vzorca 1.

Triazínové zlúčeniny podľa vynálezu všeobecného vzorca 1 sa na tento účel používajú v množstve 0,01 až 10 % hmotnosti, výhodne 0,1 až 5 % hmotnosti, vzťahuje sa na hmotnosť vláknitého materiálu.

Triazínové zlúčeniny všeobecného vzorca I sú vo vode málo rozpustné a preto sa používajú v dispergovanej forme. Na tento účel sa rozomelú spoločne s odpovedajúcim dispergačným činidlom v guľovom mlyne s kremennými guľami alebo v rýchlobežnom miešacom zariadení na jemnosť asi 1 až 2 m.

Ako dispergačné činidlá pre zlúčeniny všeobecného vzorca 1 prichádzajú do úvahy:

- kyslé estery alebo ich soli alkyleoxidových aduktov, ako napríklad kyslé estery alebo ich soli polyaduktu 4 až 40 molov etylénoxidu na 1 mol, alebo estery kyseliny fosforečnej aduktov 6 až 30 molov etylénoxidu na 1 mol 4-nonylfenolu, 1 mol dinonylfenolu alebo najmä na 1 mol zlúčenín, ktoré sa pripravia adíciou 1 až 3 molov prípadne substituovaných styrénov na 1 mol fenolu,
- polystyrénsulfonáty,

- tauridy mastných kyselín,
- alkylované difenyloxid-mono- alebo di-sulfonáty,
- sulfonáty esterov polykarboxylových kyselín,
- organickými dikarboxylovými kyselinami alebo anorganickou viacsýtnou kyselinou na kyslý ester prevedené adičné produkty 1 až 60, výhodne 2 až 30 molov, etylénoxidu alebo/a propylénoxidu na mol mastného amínu, amidu mastnej kyseliny, mastnej kyseliny alebo mastného alkoholu vždy s 8 až 22 atómami uhlíka alebo na mol tri- až šesť-mocného alkanolu s 3 až 6 atómami uhlíka,
- ligninsulfonáty a najmä
- formaldehydové kondenzačné produkty, akými sú napríklad kondenzačné produkty ligninsulfonátov alebo/a fenolu a formaldehydu, kondenzačné produkty formaldehydu s aromatickými sulfónovými kyselinami, ako kondenzačné produkty ditolylétersulfonátov a formaldehydu, kondenzačné produkty kyseliny naftalénsulfónovej alebo/a kyselín naftol- alebo naftylamínsulfónových s formaldehydom, kondenzačné produkty fenolsulfónových kyselín alebo/a sulfónovaného dihydroxydifenylsulfónu a fenolov, prípadne krezolov s formaldehydom alebo/a močovinou, ako i kondenzačné produkty derivátov difenyloxiddisulfónovej kyseliny s formaldehydom.

Ako farbivá prichádzajú do úvahy vo vode len málo rozpustné disperzné farbivá. Tieto farbivá sa preto vo farbiacom kúpeli z veľkej časti vyskytujú vo forme jemnej disperzie. Tieto farbivá môžu patriť do rôznych farbivových tried a patria sem napríklad akridónové farbivá, azofarbivá, antrachinónové farbivá, kumarínové farbivá, metínové farbivá, perinónové farbivá, naftochinónimínové farbivá, chinoftalónové farbivá, styrylové farbivá alebo nitrofarbivá. V rámci vynálezu sa môžu použiť tiež zmesi disperzných farbív.

Pod pojmom polyesterový vláknitý materiál, ktorý sa môže zafarbiť alebo potlačiť a spracovať uvedenými triazínovými zlúčeninami, je treba rozumieť napríklad vlákna na báze

esterov celulózy, ako napríklad celulózo-2 1/2-acetátové vlákna a celulózo-2 1/2-triacetátové vlákna a najmä lineárne polyesterové vlákna, ktoré môžu byť prípadne kyslo modifikované, a ktoré sa môžu získať napríklad kondenzáciou kyseliny tereftálovej s etylénglykolom alebo kyseliny izoftálovej alebo tereftálovej s 1,4-bis(hydroxymetyl)cyklohexánom, ako i vlákna zo zmesných polymérov kyseliny tereftálovej a izoftálovej a etylénglykolu. Až doteraz v textilnom priemysle temer výlučne používaný lineárny polyesterový vláknitý materiál pozostáva z kyseliny tereftálovej a etylénglykolu.

Vláknité materiály sa môžu použiť tiež vo forme zmesných tkanín vzájomne medzi sebou alebo s ďalšími typmi vlákien, pričom takéto zmesné tkanivá sú napríklad polyakrylnitril/-polyesterové tkaniny, polyamid/polyesterové tkaniny, polyester/bavlnené tkaniny, polyester/viskózové tkaniny a polyester/vlnené tkaniny, a tieto sa môžu farbiť alebo potlačovať diskontinuálne alebo kontinuálne známymi spôsobmi.

Uvedený textilný vláknitý materiál sa môže v rámci vynálezu použiť v rôznych spracovateľských formách. Napríklad prichádza do úvahy kusový textilný tovar, napríklad pletenina alebo tkanina, alebo tiež priadza na krížových cievkach, osnovné valy a podobne.

Na spôsob podľa vynálezu sú obzvlášť vhodné tiež textilné tkaniny pre vrchné oblečenie, ktoré prepúšťa svetlo. V prípade, že sú takéto textílie spracované spôsobom podľa vynálezu, môžu chrániť pred škodlivým účinkom ultrafialového žiarenia tkaninu spodného prádla, ktoré sa nachádza pod svetlopriepustným vrchným oblečením.

Farbiaci proces prebieha vo vodnom kúpeli kontinuálnym alebo diskontinuálnym spôsobom. Pri diskontinuálnom spôsobe sa môže kúpeľový pomer meniť v širokom rozmedzí, napríklad od 1:4 do 1:100, výhodne od 1:6 do 1:50. Teplota, pri ktorej sa farbenie uskutočňuje, je aspoň 50 °C, pričom táto teplota nie je spravidla vyššia ako 140 °C. Výhodne sa táto teplota pohybuje v rozmedzí od 80 do 135 °C.

Pri kontinuálnom farbiacom procese sa farbiaci kúpeľ, ktorý môže vedľa farbív prípadne obsahovať ešte ďalšie pomocné látky, nanáša na kusový materiál napríklad fularovaním, následne sa vyvíja tepelno-fixačným procesom alebo s použitím prehriatej pary, výhodne pri teplote 190 až 230 °C počas 30 sekúnd až 3 minút.

Lineárne polyesterové vlákna a zmesné polyesterové vlákna sa výhodne farbia s použitím takzvaného vysokoteplotného spôsobu v uzatvorených a tlakovzdorných zariadeniach pri teplotách vyšších ako 100 °C, výhodne pri teplote medzi 110 a 135 °C, a prípadne pod tlakom. Ako uzatvorené nádoby sa obzvlášť hodia napríklad cirkulačné zariadenia, akými sú zariadenia na farbenie krížových cievok a valov, farbiace kade s navijákom, dýzové alebo bubnové farbiace stroje alebo zariadenia pre postup Pad-Jig.

Celulózo-2 1/2-acetátové vlákna sa výhodne farbia pri teplotách 80 až 85 °C.

Použitie UV-stabilizátorov podľa vynálezu pri farbení sa môže uskutočniť pred farbením alebo po farbení alebo tiež výhodne tak, že sa vláknitý materiál spracuje vo farbiacom kúpeli súčasne ako s uvedeným UV-stabilizátorom, tak i farbivom.

Farbiace kúpele môžu obsahovať tiež ďalšie prísady, napríklad farbiace pomocné látky, dispergačné činidlá, nosiče, prostriedky chrániace vlnu, namáčacie prostriedky a odpeňovacie prostriedky.

Tieto farbiace kúpele môžu okrem toho obsahovať minerálne kyseliny, ako napríklad kyselinu sírovú alebo kyselinu fosforečnú, alebo výhodnejšie organické kyseliny, napríklad alifatické karboxylové kyseliny, akými sú kyselina mravčia, kyselina octová, kyselina oxalová alebo kyselina citrónová, alebo/a soli, ako napríklad octan amonný, síran amonný alebo octan sodný. Kyseliny slúžia predovšetkým k nastaveniu hodnoty pH

farbiaceho kúpeľa použitého v rámci vynálezu, výhodne k nastaveniu hodnoty 4 až 5.

Výhodne sa vláknitý materiál ponechá v kúpeli, ktorý obsahuje farbivo, UV-stabilizátor a prípadne ďalšie prísady, nastavené na hodnotu pH 4,5 až 5,5 počas 5 minút pri teplote 40 až 80 °C, následne sa v priebehu 10 až 20 minút zvýši teplota kúpeľa na 125 až 130 °C a vláknitý materiál sa ďalej spracuje pri tejto teplote počas 15 až 90 minút, výhodne počas 30 minút.

Ukončenie farbiaceho procesu sa uskutoční ochladením farbiaceho kúpeľa na teplotu 50 až 80 °C. Zafarbený vláknitý materiál sa opláchne vodou a prípadne sa podrobí čisteniu obvyklým spôsobom v alkalickom prostredí pri redukčných podmienkach. Zafarbený vláknitý materiál sa potom znovu opláchne a vysuší. Pri použití kypových farbív pre celulózový podiel sa vláknitý materiál obvyklým spôsobom najskôr spracuje ditioničitanom pri hodnote pH 6 až 12,5 a potom sa spracuje oxidačným činidlom, následne sa vyperie.

Pri potláčaní sa triazínové zlúčeniny podľa vynálezu primiešajú vo forme vodnej disperzie do tlačiarskej pasty.

Tlačiarska pasta obsahuje odpovedajúcu triazínovú zlúčeninu v množstve 0,1 až 10 %, výhodne 0,1 až 5 %, vzťahuje sa na hmotnosť tlačiarskej pasty.

Množstvo farbiva, ktoré je pridané do tlačiarskej pasty, sa riadi požadovaným farebným odtienom. Všeobecne sa osvedčilo množstvo farbiva 0,01 až 15 % hmotnosti, výhodne 0,02 až 10 % hmotnosti, vzťahuje sa na hmotnosť použitého textilného materiálu.

Tlačiarske pasty obsahujú popri farbivách a vodnej disperzii UV-stabilizátora výhodne voči kyselinám stabilné zhutňovadlá, výhodne prírodného pôvodu, akými sú deriváty výražky, najmä alginát sodný samotný alebo v zmesi s modifikovanou celulózou, najmä v zmesi obsahujúcej výhodne 20 až 25 %

hmotnosti karboxymetylcelulózy. Okrem toho môžu tlačiarske pasty obsahovať tiež prekurzory kyselín, ako butyrolaktón alebo hydrogénfosforečňan sodný, konzervačné činidlá, sekvestračné činidlá, emulgačné činidlá, vo vode nerozpustné rozpúšťadla, oxidačné činidlá alebo odvzdušňovacie činidlá.

Ako konzervačné činidlá prichádzajú do úvahy predovšetkým formaldehyd-poskytujúci činidlá, ako napríklad paraformaldehyd alebo trioxán, predovšetkým vodné, asi 30 až 40 percentné (hmot.) roztoky formaldehydu. Ako sekvestračné činidlá prichádzajú do úvahy napríklad sodná soľ kyseliny nitrilotrioctovej, sodná soľ kyseliny etyléndiamíntetraoctovej, predovšetkým polymetafosforečňan sodný, najmä hexametafosforečňan sodný. Ako emulgačné činidlá prichádzajú do úvahy predovšetkým adukty alkylénoxidu s mastným alkoholom, najmä adukt oleylalkoholu s etylénoxidom. Ako vo vode nerozpustné rozpúšťadlá prichádzajú do úvahy vysokovriace nasýtené uhľovodíky, predovšetkým parafíny s rozmedzím teploty varu asi 160 až 210 °C (tzv. lakové benzíny). Ako oxidačné činidlá prichádzajú do úvahy napríklad aromatické nitrozlúčeniny, predovšetkým aromatické mono- alebo di-nitrokarboxylové alebo nitrosulfonové kyseliny, ktoré majú prípadne formu aduktu s alkylénoxidom, najmä kyselina nitrobenzénsulfonová. Ako odvzdušňovacie činidlá prichádzajú do úvahy napríklad vysokovriace rozpúšťadlá, predovšetkým terpentínové oleje, vyššie alkoholy, výhodne alkoholy obsahujúce 8 až 10 atómov uhlíka, terpénové alkoholy alebo odvzdušňovacie činidlá na báze minerálnych alebo/a silikónových olejov, najmä komerčné formulácie obsahujúce asi 15 až 25 % hmotnosti zmesi minerálneho a silikónového oleja a asi 75 až 85 % hmotnosti alkoholu obsahujúceho 8 atómov uhlíka, napríklad 2-etyl-n-hexanolu.

Pri potlačovaní vláknitého materiálu sa tlačiarska pasta priamo nanáša na vláknitý materiál a to buď celoplošne alebo podľa určitého vzoru, pričom sa k tomu používajú tlačiarske stroje obvyklej konštrukcie, napríklad tlačiarenské stroje pre tlač z hĺbky, rotačné sieťotlačiarenské stroje pre tlač z plochy.

Vláknitý materiál sa po potláčaní vysuší pri teplotách až 150 °C, výhodne pri teplote od 80 do 120 °C.

Potom sa uskutoční fixovanie farbiva tepelným spracovaním potlačeného vláknitého materiálu pri teplote výhodne 100 až 220 °C. Toto tepelné spracovanie sa obvykle uskutočňuje s použitím prehriatej tlakovej vodnej pary. Podľa použitej teploty trvá fixovanie farbiva 20 sekúnd až 10 minút, výhodne 4 až 8 minút.

Ukončenie tlače sa uskutočňuje tiež obvyklým spôsobom tak, že sa vláknitý materiál opláchne vodou, následne sa prípadne zaradí dodatočný čistiaci stupeň v alkalickom prostredí za redukčných podmienok, napríklad s použitím ditioničitanu sodného. V posledne uvedenom prípade sa vláknitý materiál znovu opláche, zbaví vody a vysuší.

S použitím spôsobu podľa vynálezu sa môže dosiahnuť vyfarbenie a potlačovanie polyesterových materiálov, ktoré majú na svetle vysokú stálosť a ktoré sú odolné voči sublimácii. Pri použití spôsobu podľa vynálezu nie je potrebné žiadne cielené predbežné a následné spracovanie vláknitého materiálu.

Zlúčeniny všeobecného vzorca 1 sa môžu výhodne použiť ako stabilizátory organických polymérov proti degradácii spôsobenej účinkom svetla, kyslíka a tepla. Vynález sa preto týka tiež spôsobu stabilizácie organických polymérov proti degradácii spôsobenej svetlom, kyslíkom a teplom, ktorého podstata spočíva v tom, že sa do týchto polymérov primieša aspoň jedna zlúčenina všeobecného vzorca 1.

Ako príklady polymérov, ktoré sa môžu takto stabilizovať, sa dajú uviesť:

1. Polyméry monoolefínov a diolefínov, napríklad polypropylén, polyizobutylén, poly-1-butén, poly-4-metyl-1-pentén, polyizoprén alebo polybutadién, ako aj polyméry

cykloolefínov, napríklad cyklopenténu alebo norbornénu, ďalej polyetylén (prípadne zosietený), napríklad vysokohustotný polyetylén (HDPE), nízkohustotný polyetylén (LDPE), lineárny nízkohustotný polyetylén (LLDPE), rozvetvený nízkohustotný polyetylén (BLDPE).

Polyolefíny, t.j. polyméry monoolefínov, ktorých príklady sú uvedené v predchádzajúcom odstavci, najmä polyetylén a polypropylén, sa dajú pripraviť rôznymi metódami, najmä s použitím nasledujúcich postupov:

a) radikálovej polymerizácie (obvykle za vysokého tlaku a za zvýšenej teploty),

b) katalytickej polymerizácie pri použití katalyzátora, ktorý obvykle obsahuje jeden alebo viac kovov zo skupiny IVb, Vb, VIb alebo VIII periodickej tabuľky. Tieto kovy majú obvykle jeden alebo viac ligandov, ako sú najmä oxidy, halidy, alkoxidy, estery, étery, amíny, alkyly, alkenyly alebo/a aryly, ktoré môžu byť buď π- alebo σ-koordinované. Tieto komplexy kovov môžu byť vo voľnej forme alebo fixované na substrátoch, typicky na aktivovanom chloride horečnatom, chloride titanitom, oxide hlinitom alebo oxide kremičitom. Uvedené katalyzátory môžu byť rozpustné alebo nerozpustné v polymerizačnom prostredí a pri polymerizácii sa môžu používať ako také alebo sa môžu požiť ďalšie aktivátory, ako sú najmä alkyly kovov, hydridy kovov, alkylhalogenidy kovov,alkoxidy kovov alebo alkyloxány kovov, ktoré kovy sú prvky skupiny Ia, IIa alebo/a IIIa periodickej tabuľky. Tieto aktivátory sa môžu vhodne modifikovať ďalšími esterovými, éterovými, amínovými alebo silyléterovými skupinami. Tieto katalytické systémy sa obvykle označujú ako katalyzátory Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metallocenové katalyzátory alebo katalyzátory SSC (single site catalysts).

2. Zmesi polymérov, ktoré sú uvedené v odstavci 1, napríklad zmesi polypropylénu s polyizobutylénom, polypropylé-

nu s polyetylénom (napríklad PP/LDPE) a zmesi rôznych typov polyetylénu (napríklad LDPE/HDPE).

3. Kopolyméry monoolefínov a diolefínov medzi sebou alebo s inými vinylovými monomérmi, napríklad kopolyméry etylénu a propylénu, lineárny nízkohustotný polyetylén (LLDPE) a jeho zmesi s nízkohustotným polyetylénom (LDPE), kopolyméry propylénu a 1-buténu, kopolyméry propylénu a izobutylénu, kopolyméry etylénu a 1-buténu, kopolyméry etylénu a hexénu, kopolyméry etylénu a metylpenténu, kopolyméry etylénu a hepténu, kopolyméry etylénu a okténu, kopolyméry propylénu a butadiénu, kopolyméry izobutylénu a izoprénu, kopolyméry etylénu a alkylakrylátu, kopolyméry etylénu a alkylmetakrylátu, kopolyméry etylénu a vinylacetátu a ich kopolyméry s oxidom uhoľnatým, alebo kopolyméry etylénu a kyseliny akrylovej a ich soli (ionoméry), ako aj terpolyméry etylénu s propylénom a diénom, ako je hexadién, dicyklopentadién alebo etylidén-norbornén, a zmesi týchto kopolymérov medzi sebou a s polymérmi, ktoré sú vyššie uvedené v odstavci 1, napríklad kopolyméry polypropylénu a etylénu s propylénom, kopolyméry LDPE a etylénu s vinylacetátom (EVA), kopolyméry LDPE a etylénu s kyselinou akrylovou (EAA), kopolyméry LLDPE a etylénu s vinylacetátom, kopolyméry LLDPE a etylénu s kyselinou akrylovou a alternujúce alebo statické kopolyméry polyalkylénu a oxidu uhoľnatého a ich zmesi s inými polymérmi, napríklad polyamidmi.

4. Uhľovodíkové živice (napríklad z monomérov, ktoré obsahujú 5 až 9 atómov uhlíka), včítane ich hydrogenovaných modifikácií (napríklad živíc na prípravu lepidiel) a zmesi polyalkylénov a škrobu.

5. Polystyrén, poly(p-metylstyrén), poly(α-metylstyrén).

6. Kopolyméry styrénu alebo α-metylstyrénu s diénmi alebo akrylovými derivátmi, napríklad styrén/butadién, styrén/akrylonitril, styrén/alkyl-metakrylát, styrén/butadién/alkyl-akrylát, styrén/butadién/alkylmetakrylát, styrén/anhydrid kyseliny maleínovej, styrén/akrylonitril/metylakrylát, zmesi s vysokou rázovou húževnatosťou z kopolymérov styrénu

a iného polyméru, napríklad polyakrylátu, diénového polyméru alebo terpolyméru etylén/propylén/dién, a blokové kopolyméry styrénu, ako je styrén/butadién/styrén, styrén/izoprén/styrén, styrén/etylén/butylén/styrén alebo styrén/etylén/propylén/styrén.

7. Vrúbľované kopolyméry styrénu alebo α-metylstyrénu, napríklad styrén na polybutadiéne, styrén na kopolymére polybutadiénu a styrénu alebo na kopolymére polybutadiénu a akrylonitrilu, styrén a akrylonitril (alebo metakrylonitril) na polybutadiéne, styrén, akrylonitril a metyl-metakrylát na polybutadiéne, styrén a anhydrid kyseliny maleínovej na polybutadiéne, styrén, akrylonitril a anhydrid kyseliny maleínovej alebo maleínimid na polybutadiéne, styrén a maleínimid na polybutadiéne, styrén a alkyl-akryláty alebo metakryláty na polybutadiéne, styrén a akrylonitril na terpolyméroch etylén/propylén/dién, styrén a akrylonitril na polyalkyl-akrylátoch alebo polyalkylmetakrylátoch, styrén a akrylonitril na kopolyméroch akrylát/butadién, ako aj ich zmesi s kopolymérmi, ktoré sú uvedené v odstavci 6, napríklad zmesi kopolymérov, známe ako polyméry ABS, MBS, ASA alebo AES.

8. Polyméry, ktoré obsahujú halogén, ako je polychlóroprén, chlórkaučuky, chlórovaný alebo chlórsulfónovaný polyetylén, kopolyméry etylénu a chlórovaného etylénu, homo- a kopolyméry epichlórhydrínu, najmä polyméry vinylových zlúčenín, ktoré obsahujú halogén, napríklad polyvinylchlorid, polyvinylidénchlorid, polyvinylfluorid, polyvinylidénfluorid, ako aj ich kopolyméry, ako sú kopolyméry vinylchloridu a vinylidénchloridu, vinylchloridu a vinylacetátu alebo vinylidénchloridu a vinylacetátu.

9. Polyméry, odvodené od α,β-nenasýtených kyselín a ich derivátov, ako sú polyakryláty a polymetakryláty, polymetylmetakryláty, polyakrylamidy a polyakrylonitrily, ktorých rázová húževnatosť je modifikovaná butyl-akrylátom.

10. Kopolyméry monomérov, ktoré sú uvedené v odstavci 9 medzi sebou alebo s inými nenasýtenými monomérmi, napríklad

kopolyméry akrylonitrilu a butadiénu, kopolyméry akrylonitrilu a akryl-akrylátu, kopolyméry akrylonitrilu a alkoxyalkyl-akrylátu alebo akrylonitrilu a vinylhalogenidu alebo terpolyméry akrylonitrilu, alkyl-metakrylátu a butadiénu.

11. Polyméry, odvodené od nenasýtených alkoholov a amínov alebo ich acylderivátov alebo acetálov, napríklad polyvinyl-alkohol, polyvinyl-acetát, polyvinyl-stearát, polyvinyl-benzoát, polyvinyl-maleinát, polyvinyl-butyral, polyalyl-ftalát alebo polyalyl-melanín, ako aj ich kopolyméry s olefínmi, ktoré sú uvedené v odstavci 1.

12. Homopolyméry a kopolyméry cyklických éterov, ako polyalkylénglykoly, polyetylénoxid, polypropylénoxid alebo ich kopolyméry s bisglycidylétermi.

13. Polyacetály, ako je polyoxymetylén a také polyoxymetylény, ktoré obsahujú ako monomér etylénoxid, polyacetály, modifikované termoplastickými polyuretánmi, akrylátmi alebo MBS.

14. Polyfenylénoxidy a sulfidy, a zmesi polyfenylénoxidov s polymérmi styrénu alebo polyamidmi.

15. Polyuretány, odvodené tak od polyéterov, polyesterov a polybutadiénov, zakončených hydroxylovou skupinou, ako aj od alifatických alebo aromatických polyizokyanátov, rovnako ako aj ich prekurzory.

16. Polyamidy a kopolyamidy, odvodené od diamínov a dikarboxylových kyselín alebo/a od amínokarboxylových kyselín alebo zodpovedajúcich laktámov, napríklad polyamid 4, polaymid 6, polyamid 6/6, 6/10, 6/12, 4/6, 12/12, polyamid 11, polyamid 12, aromatické polyamidy, ktoré sú produktom m-xylén̈diamínu a kyseliny adipovej, polyamidy, pripravené z hexametyléndiamínu a kyseliny izoftalovej alebo tereftalovej s alebo bez elastoméru ako modifikačného činidla, napríklad poly-2,4,4-trimetylhexametylén-tereftalamid alebo poly-m-fenylén-izoftalimid, a tiež blokové kopolyméry vyššie

uvedených polyamidov s polyolefínmi, kopolymérmi olefínov, ionomérmi alebo chemicky viazanými alebo vrúbľovanými elastomérmi, alebo s polyétermi, napríklad s polyetylénglykolom, polypropylénglykolom alebo polytetrametylénglykolom, ako aj polyamidy alebo kopolyamidy, modifikované EPDM alebo ABS, a polyamidy, kondenzované počas spracovania (polyamidové systémy RIM).

17. Polymočoviny, polyimidy, polyamid-imidy a polybenzimidazoly.

18. Polyestery, odvodené od dikarboxylových kyselín a diolov alebo/a hydroxykarboxylových kyselín alebo zodpovedajúcich laktónov, napríklad polyetylén-tereftalát, polybutylén-tereftalát, poly-1,4,-dimetylolcyklohexán-tereftalát a polyhydroxybenzoáty, ako aj blokové kopolyéter-estery, odvodené od polyéterov, zakončených hydroxylovou skupinou, a tiež polyestery, modifikované polykarbonátmi alebo MBS.

19. Polykarbonáty a polyester-karbonáty.

20. Polysulfóny, polyéter-sulfóny a polyéter-ketóny.

21. Zosietené polyméry, odvodené tak od aldehydov, ako aj od fenolov, močovín alebo melamínov, ako sú fenolformaldehydové živice, močovinoformaldehydové živice a melamínformaldehydové živice.

22. Vysychavé a nevysychavé alkydové živice.

23. Nenasýtené polyesterové živice, odvodené od kopolyesterov nasýtených a nenasýtených dikarboxylových kyselín s viacmocnými alkoholmi a vinylových zlúčenín ako sieťovacích činidiel, a tiež ich ťažko horľavé modifikácie, ktoré obsahujú halogény.

24. Zosieťovateľné akrylové živice, odvodené od substituovaných akrylátov, napríklad epoxy-akryláty, uretán-akryláty alebo polyester-akryláty.

25. Alkydové živice, polyesterové živice a akrylátové živice, zosietené s melamínovými živicami, močovinovými živicami, polyizokyanátmi alebo epoxidovými živicami.

26. Zosietené epoxidové živice, odvodené od polyepoxydov, napríklad bisglycidyléterov alebo od cykloalifatických diepoxidov.

27. Prírodné polyméry, ako je celulóza, prírodný kaučuk, želatína a ich chemicky modifikované homológne deriváty, napríklad acetáty celulózy, propionáty celulózy a butyráty celulózy, alebo étery celulózy, ako je metylcelulóza, ako aj prírodné živice a ich deriváty.

28. Zmesi vyššie uvedených polymérov (polyblends), napríklad PP/EPDM, polyamid/EPDM alebo ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/akryláty, POM/termoplastický PUR, PC/termoplastický PUR, POM/akrylát, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6,6 a kopolyméry, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

Obzvlášť výhodné je použiť zlúčeniny podľa vynálezu ako stabilizátory lakov všetkých druhov. To znamená využitie vyššie popísaného spôsobu, pri ktorom organický polymér plní funkciu spojiva laku. U týchto lakov sa môže jednať o pigmentové alebo nepigmentové laky alebo o laky s metalizo- vaným efektom. Tieto laky môžu obsahovať organické rozpúšťadlo alebo môžu byť bez rozpúšťadiel alebo sa môže jednať o vodné laky.

Tieto laky môžu ako spojivo obsahovať aspoň jeden z vyššie uvedených polymérov. Ďalej sú uvedené príklady lakov so špeciálnymi spojivami:

1. laky na báze za studena alebo za tepla zosieťovateľných alkydových, akrylátových, polyesterových, epoxidových alebo melamínových živíc alebo takých živíc, prípadne s prísadou kyslého vytvrdzovacieho katalyzátora,

2. dvojzložkové polyuretánové laky na báze akrylátových, polyesterových alebo polyéterových živíc obsahujúcich hydroxylové skupiny alebo alifatických alebo aromatických polyizokyanátov,

3. jednozložkové polyuretánové laky na báze blokovaných polyizokyanátov, ktoré sú v priebehu vypaľovania odblokované,

4. dvojzložkové laky na báze (poly)ketimínov a alifatických alebo aromatických polyizokyanátov,

5. dvojzložkové laky na báze (poly)ketimínov a nenasýtené akrylátové živice alebo polyacetoacetátové živice alebo metylakrylamidglykolátmetylesteru,

6. dvojzložkové laky na báze polyakrylátov a polyepoxidov obsahujúcich karboxylové alebo amínové skupiny,

7. dvojzložkové laky na báze akrylátových živíc obsahucich anhydridové skupiny a polyhydroxy- alebo polyamino-komponenty,

8. dvojzložkové laky na báze (poly)oxazolidínov a akrylátových živíc obsahujúcich anhydridové skupiny alebo nenasýtených akrylátových živíc alebo alifatických alebo aromatických polyizokyanátov,

9. dvojzložkové laky na báze nenasýtených polyakrylátov a polymalonátov,

10. termoplastické polyakrylátové laky na báze termoplastických akrylátových živíc alebo cudzo-zosieťujúcich akrylátových živíc v kombinácii s eterifikovanými melamínovými živicami,

a

11. lakové systémy na báze siloxánom alebo fluórom modifikovaných akrylových živíc.

Uvedenými lakmi môžu byť tiež laky, ktoré sú vytvrditeľné žiarením. V tomto prípade je spojivo tvorené monomernými alebo oligomernými zlúčeninami, ktoré obsahujú etylenické dvojné väzby a ktoré prechádzajú ožiarením aktinickým žiarením alebo elektrónovým ožiarením do zosieťovanej vysokomolekulárnej formy. Väčšinou sa pritom jedná o zmes takýchto zlúčenín.

Uvedené laky sa môžu aplikovať v jednej alebo dvoch vrstvách, pričom sa stabilizátory podľa vynálezu s výhodou pridávajú do nepigmentovanej vrchnej vrstvy.

Uvedené laky sa môžu na podklad (kov, plastická hmota, drevo atď.) nanášať obvyklým spôsobom, napríklad natieraním, nastriekaním, poliatim, ponorením podkladu do laku alebo prostredníctvom elektroforézy.

Množstvo pridaného stabilizátora všeobecného vzorca 1 bude závisieť na charaktere podkladu a na účelu jeho použitia. Obvykle postačujú množstvá od 0,01 do 5 % hmotnosti, pričom výhodne sa používa 0,05 až 3 % hmotnosti, vzťahuje sa na hmotnosť polyméru určeného na stabilizáciu. V rámci vynálezu sú preto vhodné najmä polyméry obsahujúce 0,01 až 5 % hmotnosti, predovšetkým 0,05 až 3 % hmotnosti, aspoň jednej zlúčeniny všeobecného vzorca 1.

V niektorých prípadoch sa môžu výhodne použiť dve alebo viac zlúčenín všeobecného vzorca 1. Okrem toho sa môžu tiež súčasne použiť i ďalšie stabilizátory alebo/a iné prísady, akými sú napríklad nasledujúce typy zlúčenín.

1. Antioxidanty

1.1.Alkylované monofenoly, napríklad 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenol, 2-terc.butyl-4,6-dimetylfenol, 2,6-di-terc.butyl-4-etylfenol, 2,6-di-terc.butyl-4-n-butylfenol, 2,6-di-terc.butyl--4-izobutylfenol, 2,6-dicyklopentyl-4-metylfenol, 2-(α-metylcyklohexyl)-4,6-dimetylfenol, 2,6-dioktadecyl-4-metylfenol, 2,4,6-tricyklohexylfenol, 2,6-di-terc.butyl-4-metoxymetylfenol, 2,6-dinonyl-4-metylfenol, 2,4-dimetyl-6-(1´-metyl-1´-undecyl)fenol,

2,4-dimetyl-6-(1´-metyl-1´heptadecyl)fenol, 2,4-dimetyl-6-(1´metyl-1´-tridecyl)fenol a ich zmesi.

1.2. Alkyltiometylfenoly, napríklad 2,4-dioktyltiometyl-6--terc.butylfenol, 2,4-dioktyltiometyl-6-metylfenol, 2,4-dioktyltiometyl-6-etylfenol, 2,6-didodecyltiometyl-4-nonylfenol.

1.3. Hydrochinóny a alkylované hydrochinóny, napríklad 2,6-di-terc.butyl-4-metoxyfenol, 2,5-di-terc.butylhydrochinón, 2,5-di-terc.amylhydrochinón, 2,6-difenyl-4-oktadecyloxyfenol, 2,6-di-terc.butylhydrochinón, 2,5-di-terc.butyl-4-hydroxyanizol, 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyanizol, 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylstearát, bis(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-adipát.

1.4. Hydroxylované tiodifenylétery, napríklad 2,2´-tiobis-(6-terc.butyl-4-metylfenol), 2,2´-tiobis(4-oktylfenol), 4,4´-tiobis(6-terc.butyl-3-metylfenol), 4,4´-tiobis(6-terc.butyl-2--metylfenol), 4,4´-tiobis(3,6-di-sek.amylfenol), 4,4´-bis(2,6--dimetyl-4-hydroxyfenyl)disulfid.

1.5.Alkylidénbisfenoly, napríklad 2,2´-metylénbis(6-terc.-butyl-4-metylfenol), 2,2´metylénbis(6-terc.butyl-4-etylfenol), 2,2´-metylénbis[4-metyl-6-(α-metylcyklohexyl)fenol], 2,2´--metylénbis(4-metyl-6-cyklohexylfenol), 2,2´-metylénbis(6-nonyl--4-metylfenol), 2,2´metylénbis(4,6-di-terc.butylfenol), 2,2´-etylidénbis(4,6-di-terc.butylfenol), 2,2´-etylidénbis-(6-terc.butyl-4-izobutylfenol), 2,2´-metylénbis-[6-(α-metylbenzyl)-4-nonylfenol], 2,2´-metylénbis[6-(α,α-dimetylbenzyl)-4-nonylfenol], 4,4´-metylénbis(2,6-di-terc.butylfenol), 4,4´metylénbis(6-terc.butyl-2-metylfenol), 1,1-bis(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)bután, 2,6-bis-(3-terc.butyl-5-metyl-2-hydroxybenzyl)-4-metylfenol), 1,1,3-tris(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)bután, 1,1-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)-3-n-dodecylmerkaptobután, etylénglykol-bis-[3,3-bis(3´-terc.butyl-4´-hydroxyfenyl)butyrát], bis(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-metylfenyl)dicyklopentadién, bis[2-(3´-terc.butyl-2´-hydroxy-5´-metylbenzyl)-6-terc.butyl-4-metylfenyl]-tereftalát, 1,1-bis(3,5-dimetyl-2-hydroxyfenyl)-bután, 2,2-bis(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propán, 2,2-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)-4-n-

dodecylmerkaptobután, 1,1,5,5-tetra(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)pentán.

1.6. O-, N- a S- benzylové zlúčeniny, napríklad 3,5,3´-5´-tetra-terc.butyl-4,4´-dihydroxydibenzyléter, oktadecyl-4--hydroxy-3,5-dimetylbenzylmerkaptoacetát, tris(3,5-di-terc.butyl--4-hydroxybenzyl)amín, bis(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimetylbenzyl)ditiotereftalát, bis(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, izooktyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylmerkaptoacetát.

1.7. Hydroxybenzylované malonáty, napríklad dioktadecyl-2,2--bis-(3,5-di-terc.butyl-2-hydroxybenzyl)malonát, dioktadecyl-2--(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-metylbenzyl)malonát, didodecylmerkaptoetyl-2,2-bis(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonát, bis[4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenyl]-2,2-bis(3,5-di-terc.butyl--4-hydroxybenzyl)malonát.

1.8. Aromatické hydroxybenzylové zlúčeniny, napríklad 1,3,5-tris(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-tri-metylbenzén, 1,4-bis(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetrametylbenzén, 2,4,6-tris(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)fenol.

1.9. Triazínové zlúčeniny, napríklad 2,4-bis(oktylmerkapto)-6-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyanilíno)-1,3,5-triazín, 2-oktylmerkapto-4,6-bis(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyanilíno)-1,3,5--triazín, 2-oktylmerkapto-4,6-bis(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,3,5-triazín, 2,4,6-tris(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,2,3-triazín, 1,3,5-tris(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát, 1,3,5-tris(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6--dimetylbenzyl)izokyanurát, 2,4,6-tris(3,5-di-terc.butyl-4--hydroxyfenyletyl)-1,3,5-triazín, 1,3,5-tris(3,5-di-terc.butyl--4-hydroxyfenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazín, 1,3,5-tris-(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát.

1.10.Benzylfosfonáty, napríklad dimetyl-2,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dietyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dioktadecyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dioktadecyl-5-terc.butyl-4-hydroxy-3-metylbenzyl-

fosfonát, vápenatá soľ monoetylesteru 3,5-di-terc.butyl-4--hydroxybenzylfosfónovej kyseliny.

1.11. Acylaminofenoly, napríklad 4-hydroxylauranilid, 4-hydroxystearanilid, oktyl-N-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-karbamát.

1.12. Estery β-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej kyseliny s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, napríklad s metanolom, etanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, 1,9-nonándiolom, etylénglykolom, 1,2-propándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, trietylénglykolom, pentaerytritolom, tris(hydroxyetyl)izokyanurátom, N,N´-bis(hydroxyetyl)oxamidom, 3-tiaundekanolom, 3-tiapentadekanolom, trimetylhexándiolom, trimetylolpropánom, 4-hydroxymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo-[2,2,2]oktánom.

1.13. Estery β-(5-terc.butyl-4-hydroxy-3-metylfenyl)propiónovej kyseliny s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, napríklad s metanolom, etanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, 1,9-nonándiolom, etylénglykolom, 1,2-propándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom,trietylénglykolom, pentaerytritolom, tris(hydroxyetyl)izokyanurátom, N,N´-bis(hydroxyetyl)oxamidom, 3-tiaundekanolom, 3-tiapentadekanolom, trimetylhexándiolom, trimetylolpropánom, 4-hydroxymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktánom.

1.14. Estery β-(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej kyseliny s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, napríklad s metanolom, etanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, 1,9-nonándiolom, etylénglykolom, 1,2-propándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, trietylénglykolom, pentaerytritolom, tris(hydroxyetyl)izokyanurátom, N,N´-bis-(hydroxyetyl)oxamidom, 3-tiaundekanolom, 3-tiapentadekanolom,trimetylhexándiolom, trimetylolpropánom, 4-hydroxymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktánom.

1.15. Estery 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyloctovej kyseliny s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, na-

príklad s metanolom, etanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, 1,9-nonándiolom, etylénglykolom, 1,2-propándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, trietylénglykolom, pentaerytritolom, tris(hydroxyetyl)izokyanurátom, N,N´-bis(hydroxyetyl)oxamidom, 3-tiaundekanolom, 3-tiapentadekanolom, trimetylhexándiolom, trimetylolpropánom, 4-hydroxymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktánom.

1.16. Amidy β-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej kyseliny, napríklad N,N´-bis(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexametyléndiamín, N,N´-bis(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimetyléndiamín, N,N´-bis(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazín.

2. Látky pohlcujúce UV žiarenie a stabilizátory voči účinkom svetla

2.1. 2-(2´-hydroxyfenyl)benztriazoly, napríklad 2-(2´-hydroxy-5´-metylfenyl)benztriazol, 2-(3´,5´-di-terc.butyl-2´-hydroxyfenyl)benztriazol,2-(5´-terc.butyl-2´-hydroxyfenyl)benztriazol, 2-(2´-hydroxy-5´-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenyl)benztriazol, 2-(3´,5´-di-terc.butyl-2´-hydroxyfenyl)-5-chlórbenztriazol, 2-3´-terc.butyl-2´-hydroxy-5´-metylfenyl)-5-chlórbenztriazol, 2-(3´-sek-butyl-5´terc.butyl-2´hydroxyfenyl)benztriazol, 2-(2´-hydroxy-4´oktyloxyfenyl)benztriazol, 2-(3´,5´-di-terc.amyl-2´-hydroxyfenyl-benztriazol, 2-(3´,5´-bis(α,α-dimetylbenzyl)-2´-hydroxyfenyl)benztriazol, zmes 2-(3´-terc.butyl-2´-hydroxy-5´-(2-oktyloxykarbonyletyl)fenyl)-5-chlórbenztriazolu, 2-(3´-terc.butyl-5´-[2-(2-etylhexyloxy)-karbonyletyl]-2´-hydroxyfenyl)-5-chlórbenztriazolu, 2-(3´-terc.-butyl-3´-hydroxy-5´-(2-metoxykarbonyletyl)fenyl)-5-chlórbenztriazolu, 2-(3´-terc.butyl-2´-hydroxy-5´(2-metoxykarbonyletyl)-fenyl)beztriazolu, 2-(3´-terc.butyl-2´-hydroxy-5´-(2-oktyloxykarbonyletyl)fenyl)benztriazolu, 2-(3´-terc.butyl-5´-[2-(2-etylhexyloxy)karbonyletyl]-2´-hydroxyfenyl)benztriazolu, 2-(3´-dodecyl-2´-hydroxy-5´-metylfenyl)benztriazolu a 2-(3´-terc.butyl-2´-hydroxy-5´-(2-izooktyloxykarbonyletyl)fenyl)benztriazolu, 2,2´-metylén-bis[4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)-6-benztriazol-2-ylfenol], produkt transesterifikácie 2-[3´-terc.butyl-5´-(2-metoxykarbonyl-

etyl)-2´hydroxyfenyl]-2*H*-benztriazolu polyetylénglykolom 300, zlúčenina vzorca $[R\text{-}CH_2CH_2\text{-}COO(CH_2)_3]_2$, kde R predstavuje 3´-terc.butyl-4´-hydroxy-5´-2*H*-benztriazol-2-ylfenylovú skupinu.

2.2. 2-hydroxybenzofenóny, napríklad 4-hydroxy-, 4-metoxy-, 4-oktyloxy-,4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-,4-benzyloxy-, 4,2´,4´-trihydroxy- a 2´-hydroxy-4,4´-dimetoxy- deriváty 2-hydroxybenzofenónu.

2.3. Estery substituovaných a nesubstituovaných benzoových kyselín, napríklad 4-terc.butylfenyl-salicylát, fenyl-salicylát, oktylfenyl-salicylát, dibenzoyl-rezorcinol, bis(4-terc.butylbezoyl)rezorcinol, benzoyl-rezorcinol, 2,4-di-terc.butylfenyl--3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoát, hexadecyl-3,5-di-terc.butyl--4-hydroxybenzoát, oktadecyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoát, 2-metyl-4,6-di-terc.butylfenyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoát.

2.4. Akryláty, napríklad etyl-α-kyán-β,β-difenylakrylát, izooktyl-α-kyán-β,β-difenylakrylát, metyl-α-metoxykarbonylcinamát, metyl-α-kyán-β-metyl-*p*-metoxycinamát, butyl-α-kyán-β--metyl-*p*-metoxycinamát, metyl-α-metoxykarbonyl-*p*-metoxycinamát a N-(β-metoxykarbonyl-β-kyánvinyl)-2-metylindolín.

2.5. Zlúčeniny niklu, napríklad komplexy niklu s 2,2´-tio--bis[4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenolom], ako je komplex 1 : 1 alebo 1 : 2, s alebo bez ďalších ligandov, ako je n-butylamín, trietanolamín alebo N-cyklohexyldietanolamín, dibutylditiokarbamát nikelnatý, soli niklu s monoalkylestermi 4-hydroxy-3,5-di--terc.butylbenzylfosfónovej kyseliny, napríklad s jej metylesterom alebo etylesterom, komplexy niklu s ketoxímami, napríklad s 2-hydroxy-4-metylfenyl-undecylketoxímom, komplexy niklu s 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazolom, s alebo bez ďalších ligandov.

2.6. Stéricky chránené amíny, napríklad bis(2,2,6,6-tetrametyl-piperidyl)sebakát, bis(2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)sukcinát, bis(1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)sebakát, bis(1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)-n-butyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylmalonát, kondenzačný produkt 1-(2-hydroxyetyl)-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny

jantárovej, kondenzačný produkt N,N´-bis(2,2,6,6-tetrametyl--4-piperidyl)hexametyléndiamínu a 4-terc.oktyl-amino-2,6-dichlór--1,3,5-triazínu, tris(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)nitrilotriacetát, tetrakis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-bután--tetrakarboxylát, 1,1´-(1,2-etándiyl)bis-(3,3,5,5-tetrametylpiperazinón), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín, bis(1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-terc.butylbenzyl)-malonát, 3-n-oktyl-7,7,9,9-tetrametyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]-dekán-2,4-dión, bis(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)-sebakát, bis(1-oktyloxy- 2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)sukcinát, kondenzačný produkt N,N´-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-hexametyléndiamínu a 4-morfolíno-2,6-dichlór-1,3,5-triazínu, kondenzačný produkt 2-chlór-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6--tetrametylpiperidyl)-1,3,5-triazínu a 1,2-bis(3-aminopropylamino)etánu, kondenzačný produkt 2-chlór-4,6-di(4-n-butylamino--1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)-1,3,5-triazínu a 1,2-bis(3-aminopropylamino)etánu, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetrametyl-1,3,8--triazaspiro[4,5]dekán-2,4-dión, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetrametyl--4-piperidyl)pyrolidín-2,5-dión, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)pyrolidín-2,5-dión.

2.7. Oxamidy, napríklad 4,4´-dioktyloxyoxanilid, 2,2´-dioktyloxy-5,5´-di-terc.butoxanilid, 2,2´-didodecyloxy-5,5´-di--terc.butoxanilid, 2-etoxy-2´-etoxyanilid, N,N´bis(3-di-metylaminopropyl)oxamid, 2-etoxy-5-terc.butyl-2´-etoxanilid a jeho zmes s 2-etoxy-2´-etyl-5,4´-di-terc.butoxanilidom, zmesi *o*- a *p*--metoxy-disubstituovaných oxanilidov a zmesi *o*- a *p*-etoxy-disubstituovaných oxanilidov.

2.8. 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazíny, napríklad 2,4,6-tris-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5--triazín, 2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis(4-metylfenyl)--1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4--dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3--butyloxypropoxy-fenyl]-4,6-bis(2,4-dimetyl)-1,3,5-triazín,

2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-oktyl-oxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis-(2,4-dimetyl)-1,3,5-triazín.

3. Dezaktivátory kovov, napríklad N,N´-difenyloxamid, N-salicylal-N´-salicyloylhydrazín, N,N´-bis(salicyloyl)hydrazín, N,N´-bis(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazín, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazol, bis(benzylidén)oxalyl-dihydrazid,oxanilid,izoftaloyl-dihydrazid, sebakoyl-bisfenylhydrazid, N,N´-diacetyladipoyl-dihydrazid, N,N´bis(salicyloyl)-oxalyl-dihydrazid, N,N´bis(salicyloyl)tiopropionyl-dihydrazid.

4. Fosfity a fosfonity, napríklad trifenylfosfit, difenyl-alkyl-fosfity, fenyl-dialkyl-fosfity, tris(nonylfenyl)-fosfit, triauryl-fosfit, trioktadecyl-fosfit, distearyl-pentaerytritol-difosfit, tris(2,4-di-terc.butylfenyl)-fosfit, diizodecyl-pentaeytritol-difosfit, bis-(2,4-di-terc.butylfenyl)-pentaerytritol-difosfit, bis(2,6-di-terc.butyl-4-metylfenyl)-pentaerytritol-difosfit, diizodecyloxypentaerytritol-difosfit, bis(2,4-di-terc.butyl-6-metylfenyl)-pentaerytritol-difosfit, bis(2,4,6-tris(terc.butylfenyl)pentaerytritol-difosfit, tristearyl-sorbitol-trifosfit, tetrakis(2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4´-bifenylén-difosfonit, 6-izooktyloxy-2,4,8,10-tetra-terc.-butyl-12*H*-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocín, 6-fluór-2,4,8,10-tetra-terc.butyl-12-metyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocín, bis(2,4-di-terc.butyl-6-metylfenyl)metylfosfit, bis(2,4-di-terc.butyl-6-metylfenyl)-etylfosfit.

5. Zlúčeniny viažúce peroxidy, napríklad estery -tiodipropiónovej kyseliny, napríklad jej laurylester, stearylester, myristylester alebo tridecylester, merkaptobenzimidazol alebo zinočnatá soľ 2-merkaptobenzimidazolu, dibutylditiokarbamát zinočnatý, dioktadecyl-disulfid, pentaerytritol-tetrakis-(-dodecylmerkapto)propionát.

6. Stabilizátory polyamidov, napríklad soli medi v kombinácii s jodidmi alebo/a zlúčeninami fosforu a ďalej soli dvojmocného mangánu.

7. Zásadité ko-stabilizátory, napríklad melamín,

polyvinylpyrolidón, dikyándiamid, trialyl-kyánurát, deriváty močoviny, deriváty hydrazínu, amíny, polyamidy, polyuretány, soli vyšších mastných kyselín s alkalickými kovmi a s kovmi alkalických zemín, napríklad stearát vápenatý, stearát zinočnatý, behenát horečnatý, stearát horečnatý, ricínoleát sodný a palmitát draselný, pyrokatecholát antimónu alebo pyrokatecholát cínu.

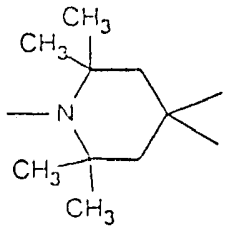
8. Nukleačné činidlá, napríklad kyselina 4-terc.butylbenzoová, kyselina adipová a kyselina difenyloctová.

9. Plnidlá a stužovacie činidlá, napríklad uhličitan vápenatý, silikáty, sklenené vlákna, azbest, mastenec, kaolín, sľuda, síran bárnatý, oxidy a hydroxidy kovov, sadze a grafit.

10. Ďalšie prísady, napríklad plastifikátory, mazivá, emulgátory, pigmenty, optické zjasňovacie prostriedky, činidlá pre nehorľavú úpravu, antistatické činidlá a nadúvadlá.

11. Benzofuranóny a indolinóny, napríklad ako sú látky opísané v US-A-4 325 863 a US-A-4 338 244.

Obzvlášť významné sú stabilizované polyméry, ktoré dodatočne obsahujú prostriedok proti degradácii svetlom zo skupiny sféricky bránených amínov alebo/a z triedy 2-(2-hydroxyfenyl)bentriazolov. Pod sféricky bránenými amínmi je treba rozumieť najmä také zlúčeniny, ktoré v molekule obsahujú jednu alebo viac skupín vzorca



pričom tieto zlúčeniny môžu byť monomérne, oligomérne alebo polymérne. Príklady takýchto zlúčenín je možné nájsť v odstavci 2.6 zoznamu možných dodatočných stabilizátorov.

Pridanie zlúčenín všeobecného vzorca 1 a prípadne ďalších prísad k polymérom sa môže uskutočniť pred tvárniacim spra-

covaním polymérov alebo v priebehu tohoto tvárniaceho spracovania, napríklad primiešaním v práškovej forme alebo pridaním k tavenine alebo k roztoku polymérov, prípadne k vhodnej lakovej formulácii, ktorá obsahuje polymérne spojivo.

Vynález sa preto tiež týka polymérov stabilizovaných pridaním aspoň jednej zlúčeniny všeobecného vzorca 1, pričom tieto polyméry môžu ešte obsahovať ďalšie prísady. Takto stabilizované polyméry sa môžu použiť v rôznych formách, akými sú napríklad vlákna, fólie, zväzky vlákien, profily, duté prvky, dosky, dvojvrstvové lamináty alebo spojivá pre laky, náterové hmoty, lepidlá a gity. Obzvlášť zaujímavé je použitie stabilizovaných polymérov v lakoch.

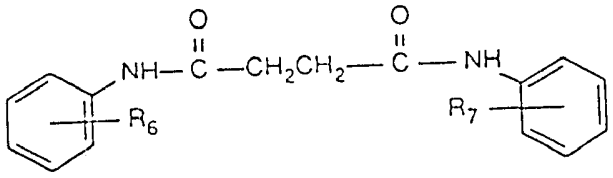
Nové absorbéry ultrafialového svetla sa okrem toho hodia ako prostriedky proti degradácii svetlom v kozmetických prípravkoch.

Ďalším predmetom vynálezu preto je kozmetický prípravok obsahujúci aspoň jednu zlúčeninu všeobecného vzorca 1 a kozmeticky prijateľné nosiče a pomocné látky.

V rámci kozmetického použitia majú prostriedky proti degradácii svetlom podľa vynálezu obvykle strednú veľkosť častíc v rozmedzí od 0,02 do 2, výhodne od 0,05 do 1,5, a najmä výhodne od 0,1 do 1,0 mikrometra. Nerozpustné UV-absorbéry podľa vynálezu sa môžu previesť na požadovanú veľkosť častíc obvyklými spôsobmi, napríklad mletím v dýzovom, guľovom, vibračnom alebo kladivovom mlyne. Výhodne sa mletie uskutočňuje v prítomnosti 0,1 až 30, výhodne 0,5 až 15 % hmotnosti pomocnej mlecej prísady, akou je napríklad alkylovaný vinylpyrrolidonový polymér, vinylpyrrolidón-vinylacetátový kopolymér, acylglutamát najmä fosfolipid, vzťahuje sa na hmotnosť UV-absorbéru.

Uvedené kozmetické prípravky môžu vedľa UV-absorbérov podľa vynálezu obsahovať ešte jeden alebo viac ďalších UV-absorbérov, akými sú oxanilidy, triazoly, amidy obsahujúce vinylové skupiny alebo amidy kyseliny škoricovej.

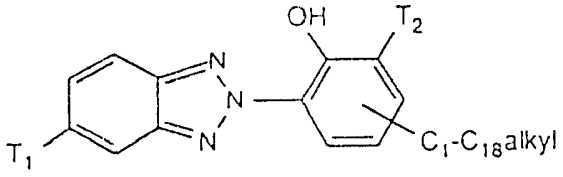
Ako oxanilidy prichádzajú do úvahy napríklad zlúčeniny všeobecného vzorca 7



(7)

v ktorom R_6 a R_7 nezávisle jeden na druhom znamenajú alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 atómov uhlíka alebo alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 18 atómov uhlíka.

Výhodné triazolové zlúčeniny majú všeobecný vzorec 8

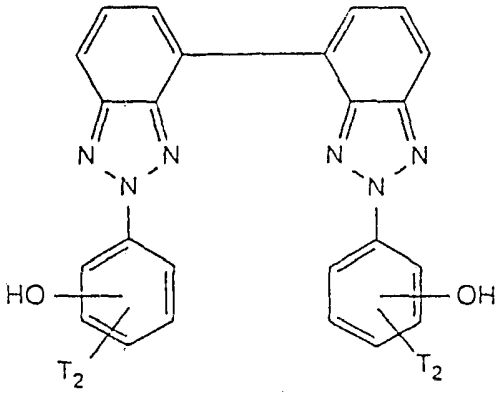


(8)

v ktorom T_1 znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 atómov uhlíka alebo výhodne atóm vodíka a T_2 znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 atómov uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná fenylovou skupinou.

Ďalšia skupina triazolových zlúčenín odpovedá všeobecnému

vzorcu 9



(9)

v ktorom T_2 má význam uvedený pre všeobecný vzorec 8.

Výhodné amidy obsahujúce vinylové skupiny majú všeobecný vzorec 10

$$R_9-(Y)_n-C(=O)-C(R_{10})=C(R_{11})-N(R_{12})(R_{13}) \qquad (10)$$

v ktorom

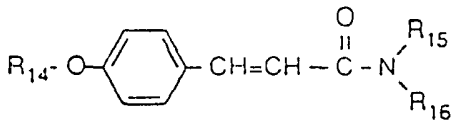
R_9 znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 atómov uhlíka, výhodne alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 5 atómov uhlíka, alebo fenylovú skupinu, pričom fenylová skupina sa môže substituovať dvomi alebo tromi substituentmi zvolenými z množiny zahrňujúcej hydroxy-skupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 atómov uhlíka, alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 18 atómov uhlíka a skupinu $-C(=O)-OR_8$, v ktorej R_8 znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 atómov uhlíka,

R_{10}, R_{11}, R_{12} a R_{13} nezávislé jeden na druhom znamenajú alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 atómov uhlíka,

Y znamená atóm dusíka alebo atóm kyslíka a

n znamená 0 alebo 1.

Výhodné deriváty kyseliny škoricovej majú všeobecný vzorec 11



(11)

v ktorom

R_{14} znamená hydroxy-skupinu alebo alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 4 atómy uhlíka, výhodne metoxy-skupinu alebo etoxy-skupinu,

R_{15} znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 atómy uhlíka, výhodne metylovú skupinu alebo etylovú skupinu,

R_{16} znamená $-(CONH)_n$-fenylovú skupinu a

n znamená 0 alebo 1,

pričom fenylový kruh sa môže substituovať jedným, dvomi alebo tromi substituentmi zvolenými z množiny zahrňujúcej hydroxy-skupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 atómov uhlíka a skupinu $-C(=O)-OR_8$, v ktorej R_8 má vyššie uvedený význam.

Dodatočné UV-absorbéry, ktoré sa môžu použiť vedľa UV-absorbérov podľa vynálezu, sú známe napríklad z Cosmetics and Toiletries (107), 50ff (1992).

Kozmetická kompozícia podľa vynálezu obsahuje 0,1 až 15 % hmotnosti, výhodne 0,5 až 10 % hmotnosti UV-absorbéra alebo zmesi UV-absorbérov, vzťahuje sa na celkovú hmotnosť kozmetickej kompozície, a kozmeticky prijateľnú pomocnú látku.

Uvedený kozmetický prostriedok sa môže pripraviť fyzikálnym zmiešaním UV absorbéra alebo UV-absorbérov s pomocnou látkou, ktoré sa uskutoční obvyklým spôsobom, napríklad jednoduchým spoločným miešaním oboch uvedených materiálov.

Kozmetický prípravok podľa vynálezu môže byť formulovaný ako emulzia typu voda-v-oleji alebo emulzia typu olej-vo-vode, ako alkoholový lotión typu olej-v-oleji, ako vezikulárna disperzia iónového alebo neiónogenného amfifilného lipidu, ako gel alebo ako aerosolová formulácia.

V emulzii voda-v-oleji alebo emulzii olej-vo-vode obsahuje kozmeticky prijateľná pomocná látka výhodne 5 až 50 % olejovej fázy, 5 až 20 % emulgátora a 30 až 90 % vody. Táto olejová fáza môže pritom obsahovať olej vhodný pre kozmetické formulácie, ako napríklad jeden alebo viac uhľovodíkových olejov, vosk, prírodný olej, silikónový olej, ester mastnej kyseliny alebo mastný alkohol. Výhodnými mono- alebo polyolmi sú etanol, izopropanol, propylénglykol, hexylénglykol, glycerín a sorbitol.

Na kozmetické formulácie podľa vynálezu sa môže použiť ľubovoľný konvenčne používaný emulgátor, napríklad jeden alebo viac etoxylovaných esterov prírodných derivátov, ako napríklad polyetoxylované estery hydrogénovaného ricínového oleja, alebo emulgátor na báze silikónového oleja, ako napríklad silikón-polyol, prípadne etoxylované mydlo mastných kyselín, etoxylovaný mastný alkohol, prípadne etoxylovaný sorbitan-ester, etoxylovaná mastná kyselina alebo etoxylovaný glycerid.

Kozmetická formulácia môže tiež obsahovať ďalšie zložky, akými sú napríklad zmäkčovacie prostriedky, stabilizátory emulzie, činidlá udržujúce vlhkosť pokožky, urýchlovače hnednutia pokožky, zhutňovadlá, ako napríklad xantán, prostriedky zadržujúce vlhkosť, ako napríklad glycerín, konzervačné prostriedky, parfumačné látky a farbivá.

Kozmetické formulácie podľa vynálezu poskytujú znamenitú ochranu ľudskej pokožky proti škodlivému vplyvu slnečného svetla pri súčasnom bezpečnom zhnednutí pokožky. Okrem toho sú kozmetické prípravky podľa vynálezu pri nanášaní na pokožku vodovzdorné.

V nasledujúcej časti popisu vynálezu bude vynález bližšie objasnený pomocou konkrétnych príkladov jeho uskutočnenia, pričom tieto príklady majú len ilustračný charakter a nijako neobmedzujú rozsah vynálezu, ktorý je jednoznačne vymedzený formuláciou definície patentových nárokov. V týchto príkladoch sú percentuálne údaje hmotnostnými percentuálnymi údajmi. Uvedené množstvá sa u farbív a triazínových zlúčenín vzťahujú na obsah čistej látky.

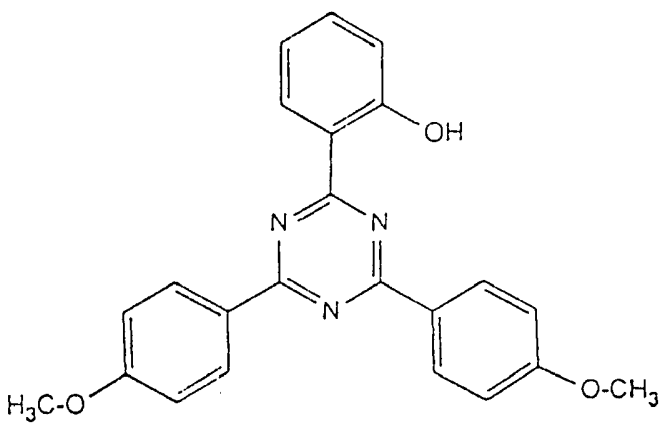
Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

2-(2-Hydroxyfenyl)-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín

Do reakčnej nádobky sa predloží 42 g 4-metoxybenzamidín-hydrochloridu v 100 ml dimetylacetamidu. K obsahu reakčnej nádobky sa potom za miešania pridá 41,2 ml 30% roztoku metoxidu sodného. Po ďalšom prídavku 33 g metylesteru kyseliny salicylovej sa zmes zohreje na teplotu 90 až 95 °C, následne sa pri tejto teplote mieša počas 20 hodín. V prvých troch hodinách sa oddestiluje asi 62 ml zmesi metanolu, dimetylacetamidu a vody. Pridá sa 150 ml metanolu, zmes sa ochladí na teplotu 5 °C a prefiltruje. Po vysušení odfiltrovaného podielu pri teplote 110 °C sa získa 30,6 g svetlohnedého produktu vzorca 101.

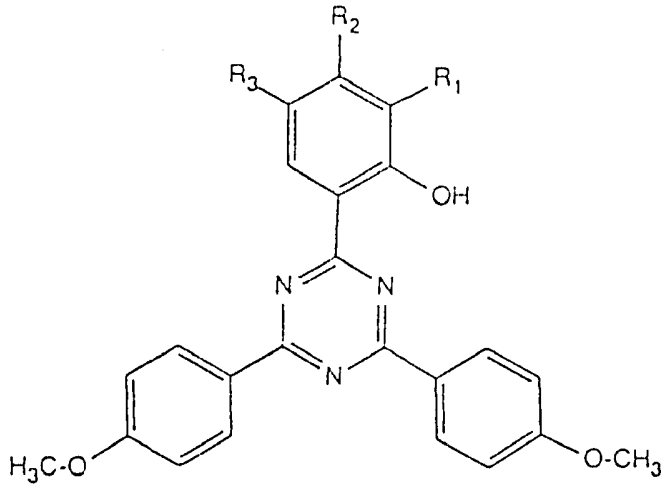
(101)



Teplota topenia: 205 až 206 °C.

Príklady 2 až 5

Analogicky sa pripravia zlúčeniny vzorcov 102 až 105, ktorých významy jednotlivých substituentov sú uvedené v tabuľke 1.



Tabuľka 1

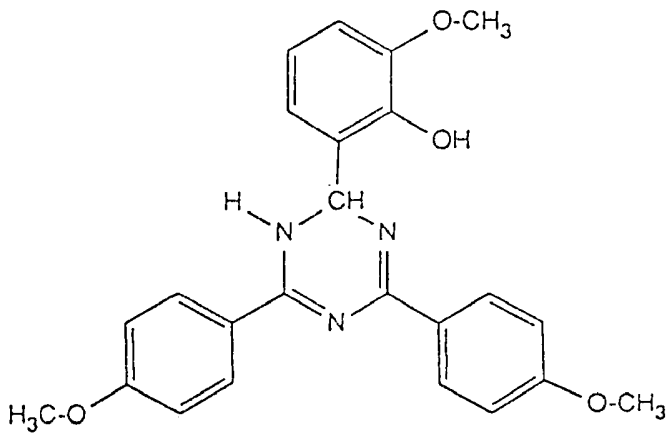
Príklad	Zlúčenina	R_1	R_2	R_3	T.t. [°C]
2	(102)	H	OH	H	251-252
3	(103)	CH_3	H	H	192-194
4	(104)	H	CH_3	H	211-212
5	(105)	H	H	Cl	242-243

Príklad 6a

Do reakčnej nádobky sa predloží 37,2 g 4-metoxybenzamidín-hydrochloridu spoločne so 100 ml metanolu. K obsahu reakčnej nádobky sa potom pridá 36 g 30% roztoku metoxidu sodného v metanole a 15,2 g o-vanilínu. Získaná zmes sa mieša počas 20

hodín pri teplote 50 °C, následne sa ochladí a k takto ochladenej zmesi sa pridá 100 ml vody. Po premytí zmesou metanolu a vody v pomere 1:1 a vysušení pri teplote 100 °C sa získa 34 g svetlobéžového produktu vzorca 106a.

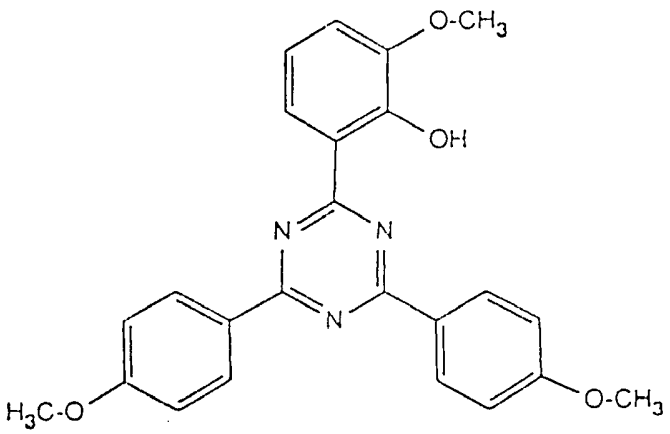
(106a)



Príklad 6b

Do reakčnej nádobky sa predloží 32 g dihydroproduktu (106a) v 600 ml acetónu spoločne s 18,9 g chloranilu a obsah nádobky sa mieša pri teplote okolia počas 20 hodín. Po odfiltrovaní pevného podielu a jeho vysušení sa získa 27,5 g svetlého produktu vzorca 106.

(106)



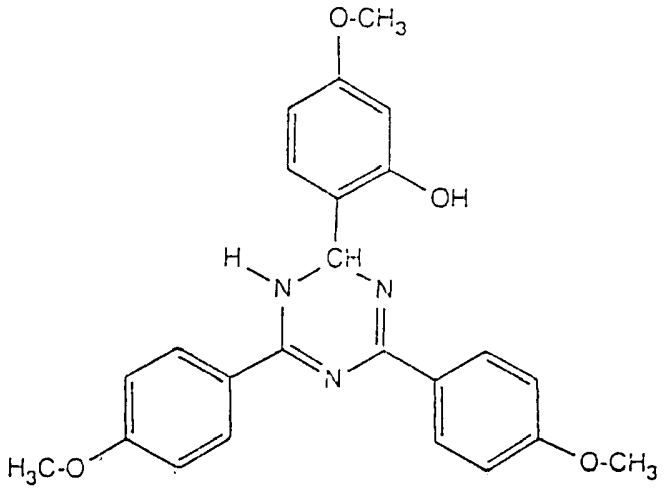
Výťažok: 86,4 % teoretického výťažku,
teplota topenia: 197-198 °C.

Príklad 7

2-(2-Hydroxy-4-metoxyfenyl)-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín

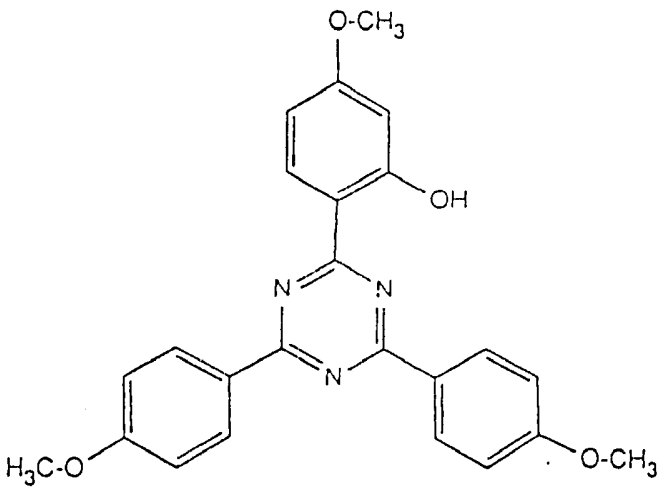
Postupuje sa rovnako ako v príklade 6 s tým rozdielom, že sa namiesto o-vanilínu použije 2-hydroxy-4-metoxybenzaldehyd. Získa sa odpovedajúci dihydro-produkt vzorca 107a

(107a)



vo výťažku, ktorý je rovný 41 % teoretického výťažku. Oxidácia chloranilom poskytne zlúčeninu vzorca 107

(107)



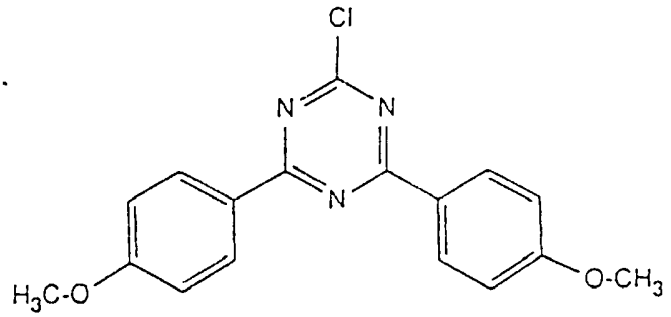
Výťažok 77 % teoretického výťažku,
teplota topenia: 213-214 °C.

Príklad 8a

2-Chlór-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín

K roztoku 31,3 g (0,17 molu) chloridu kyseliny kyanurovej v 100 ml tetrahydrofuranu sa pridá v priebehu 1,5 hodiny Grignardov roztok p-metoxyfenylmagnéziumbromidu (pripravený z 12,2 g (0,05 molu) horčíka a 93,5 g (0,5 molu) p-brómanizolu v 130 ml bezvodého tetrahydrofuranu), pričom sa teplota udržuje v rozmedzí od 0 do 20 °C. Po ukončení tohoto prídavku sa zmes mieša pri teplote okolia počas 1,5 hodiny, následne sa zmes naleje do 150 ml 12% roztoku chlorovodíka na ľadovom kúpeli. Béžový suspendovaný podiel sa odfiltruje a premyje vodou do neutrálnej reakcie a potom metanolom. Surový produkt sa rekryštalizuje z 350 ml toluénu. Získa sa zlúčenina vzorca 108a.

(108a)



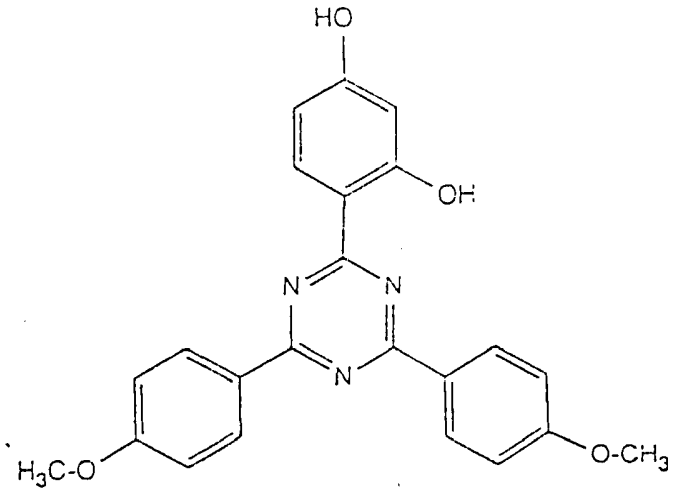
Výťažok: 40 g (72 % teoretického výťažku),
teplota topenia: 193-195 °C.

Príklad 8b

2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín

K zmesi 23,0 g (0,07 molu) 2-chlór-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazínu odpovedajúceho vzorca 108a a 8,5 g (0,077 molu) rezorcínu v 150 ml toluénu sa pridá 10,3 g (0,077 molu) chloridu hlinitého (pri 5 °C). Teplota sa nechá vystúpiť na 20 °C, následne sa zmes zohrieva najskôr na teplotu 50 °C počas 6 hodín a potom na teplotu varu pod spätným chladičom počas 24 hodín. Ochladená zmes sa potom naleje do 150 ml 12% roztoku kyseliny chlorovodíkovej a surový produkt sa odfiltruje, premyje vodou do neutrálnej reakcie a potom metanolom a vysuší. Získa sa tmavožltý produkt vzorca 108b

(108b)



Výťažok: 18,8 g (67 % teoretického výťažku),
teplote topenia: 195-198 °C.

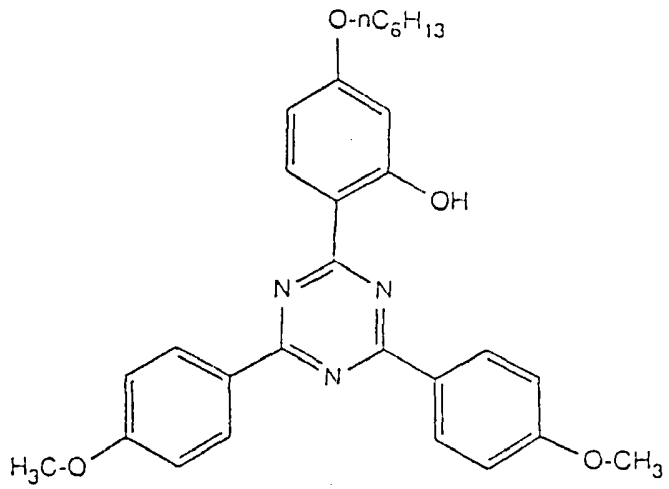
Príklad 9

2-(2-Hydroxy-4-hexyloxyfenyl)-4,6-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín

15,2 g (0,038 molu) 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis-(4-

metoxyfenyl)-1,3,5-triazínu odpovedajúceho vzorca 108b, 5,2 g uhličitanu draselného a 50 mg jodidu draselného v 100 ml 2-etoxyetanolu sa zohrieva počas 45 minút na teplotu 110 °C, následne sa k zmesi v priebehu 15 minút po kvapkách pridá 6,9 g (0,042 molu) 1-brómhexánu. Získaná zmes sa mieša počas 12 hodín pri teplote 110 °C, následne sa ochladí na teplotu 0 °C a prefiltruje. Pevný podiel sa premyje vodou do neutrálnej reakcie a potom metanolom a vysuší. Po rekryštalizácii z 2-etoxyetanolu sa získa čistý svetložltý produkt vzorca 109.

(109)



Výťažok: 4,8 g (26 % teoretického výťažku),
teplota topenia: 123-125 °C.

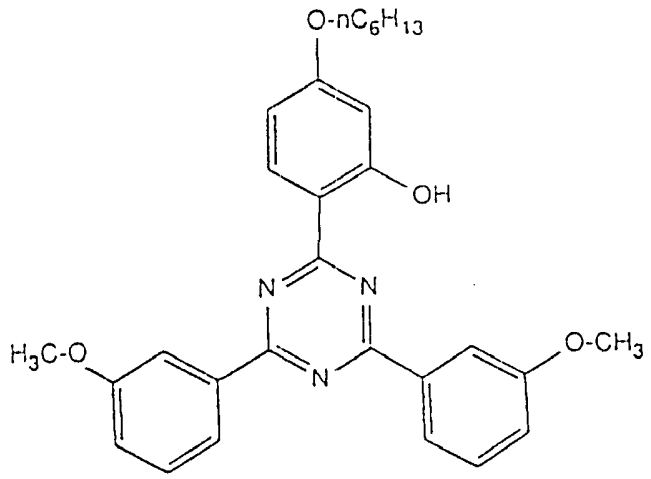
Príklad 10

2-(2-Hydroxy-4-hexyloxyfenyl)-4,6-bis-(3-metoxyfenyl)-1,3,5-triazín

10 g (0,025 molu) 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis-(3-metoxyfenyl)-1,3,5-triazínu (pripraveného analogicky ako v príklade 8 z 3-brómanizolu), 3,8 uhličitanu draselného a 30 mg jodidu draselného v 25 ml 2-etoxyetanolu sa zohrieva počas

jednej hodiny na teplotu 110 °C, následne sa k zmesi po kvapkách pridá 6,7 g (0,041 molu) 1-brómhexánu a zmes sa potom mieša ešte počas 32 hodín pri teplote 110 °C. Po ochladení sa zmes prefiltruje, pevný podiel sa premyje vodou do neutrálnej reakcie a potom metanolom, následne sa vysuší. Tento surový produkt sa prečistí chromatograficky na stípci silikagélu (250 g, 35-70 m) s použitím elučnej sústavy tvorenej zmesou toluénu a petroléteru v objemovom pomere 1:1. Získa sa zlúčenina vzorca 110.

(110)

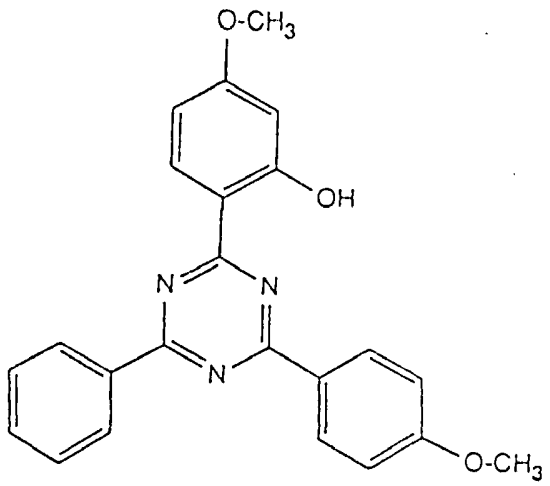


Výťažok: 3,4 g (28 % teoretického výťažku),
teplota topenia: 127-128 °C.

Príklad 11

K suspenzii 2,83 g (10 mmolov) 7-metoxy-2-(4-metoxyfenyl)-4H-1,3-benzoxazín-4-ónu v 48 ml metanolu sa pridá 4,9 g (10,86 mmolu) benzamidín-hydrochloridu (38% v metanole) a potom ešte roztok 1,92 g (10,86 mmolu) metoxidu sodného (30% v metanole). Získaná zmes sa zohreje do varu a zriedi 38 ml metanolu. Po 30 minútovom zohrievaní na teplotu varu pod spätným chladičom sa zrazenina odsaje a dvakrát premyje 10 ml metanolu. Po rekryštalizácii zo zmesi chloroformu a petroléteru sa získa 3,74 g (97 % teoretického výťažku) produktu vzorca 111.

(III)



Teplota topenia: 171-172 °C,
UV-spektrum (2,25.10 $^{-5}$ molu v chloroforme)

$\lambda_{max}/\epsilon_{max}$ = 297/34920
325/inflexia

Príklad 12

2-/4,6-Bis-/4-(2-etylhexyloxy)fenyl/-s-triazín-2-yl/-5-(2-etylhexyloxy)fenol

a) Do sulfonačnej banky s obsahom 1 l, ktorá je vybavená miešadlom, chladičom, kvapkacím lievikom a vnútorným teplomerom sa predloží 61,4 g (0,5 molu) 4-hydroxybenzonitrilu v 500 ml produktu Methylcellosolve. Po zohriati obsahu banky na teplotu 80 °C sa za intenzívneho miešania pomaly prileje 73,3 g 30% roztoku hydroxidu sodného (0,55 molu). Zmes sa mieša počas 15 minút, následne sa k nej v priebehu 30 minút po kvapkách pridá 116,8 g (0,575 molu) 3-brómmetylheptánu. V reakcii sa pokračuje počas asi 12 hodín pri teplote 100 °C. Pomocou chromatografie na tenkej vrstve sa detekuje takmer kvantitatívny priebeh reakcie. Rozpúšťadlo a prebytočný bromid sa odoženú vo vákuu a zvyšok (olej) sa vyberie 500 ml toluénu, trikrát vytrepe s vodou, vysuší nad síranom sodným a odparí do sucha. Po destilácii v hlbokom vákuu cez 10 cm Vigreuxovú kolónu (127-132 °C, 0,15 mm) sa získa 97,5 g (84 % teoretického výťažku) 4-(2-etylhexyloxy)benzonitrilu vo forme zafarbeného

oleja.

b) Do reakčnej nádoby so zabrúseným dnom, vybavenej miešadlom, chladičom, vnútorným teplomerom a trubkou na zavedenie plynu, sa predloží 208,7 g (0,9 molu) 4-(2-etylhexyloxybenzonitril)u a 39,8 g (1,22 molu) metanolu v 400 ml dichlóretánu. Do tejto zmesi sa potom za intenzívneho miešania a chladenia ľadom (0 až 1 °C) zavedie v priebehu 5 hodín 85,4 g (2,37 molu) plynného chlorovodíka. Po 24 hodinovom miešaní pri teplote okolia sa chromatografiou na tenkej vrstve detekuje kvantitatívna konverzia na imidoester. Rozpúšťadlo sa odtiahne vo vákuu a žltý viskózny zvyšok sa za chladenia ľadom (0 až 10 °C) prileje v priebehu 30 minút do dobre rozmiešaného roztoku 34 g (2,0 molu) amoniaku v 800 ml metanolu. Zmes sa potom mieša pri teplote okolia počas jednej hodiny a potom ešte 90 minút pri teplote 50 až 60 °C. Zmes sa potom odparí vo vákuu do sucha, mazľavý zvyšok sa rozmieša v 800 ml teplej zmesi toluénu a etanolu v pomere 8:2 a získaná zmes sa prefiltruje cez silikagél. Tým sa oddelí značný podiel chloridu amonného. Po zahustení filtrátu sa toto čistenie opakuje ešte dvakrát. Získa sa 205 g (80 % teoretického výťažku) amidíniovej soli (teplota topenia: 172-173 °C), ktorá ešte obsahuje nepatrné množstvo chloridu amonného.

c) V sulfonačnej banke s obsahom 2,5 l, ktorá je vybavená miešadlom, chladičom, vnútorným teplomerom, kvapkacím lievikom a pH-elektródou sa 113,9 g (0,4 molu) amidíniovej soli získanej v stupni b) suspenduje v zmesi 1000 ml destilovanej vody a 100 ml acetónu. Potom sa k tejto suspenzii pomaly pridá pri teplote 15 až 20 °C v priebehu 30 minút 106,7 g 30% roztoku hydroxidu sodného (0,8 molu). Potom sa v priebehu jednej hodiny (vnútorná teplota: 15-20 °C) po kvapkách pridá 45,6 g (0,42 molu) etylesteru kyseliny chlórmravčej. V priebehu reakcie klesne hodnota pH z 13 (počiatočná hodnota) na 7,0-7,5 a získa sa zrnitá suspenzia. Po pridaní 500 ml 1,2-dichlórbenzénu sa zmes za miešania zohreje na teplotu 80 °C. Organická fáza sa oddelí v deliacom lieviku a táto fáza sa prevedie do sulfonačnej banky s obsahom 1,5 litra (je vybavená Liebigovým chladičom) a zohrieva sa v miernom vákuu (asi 80

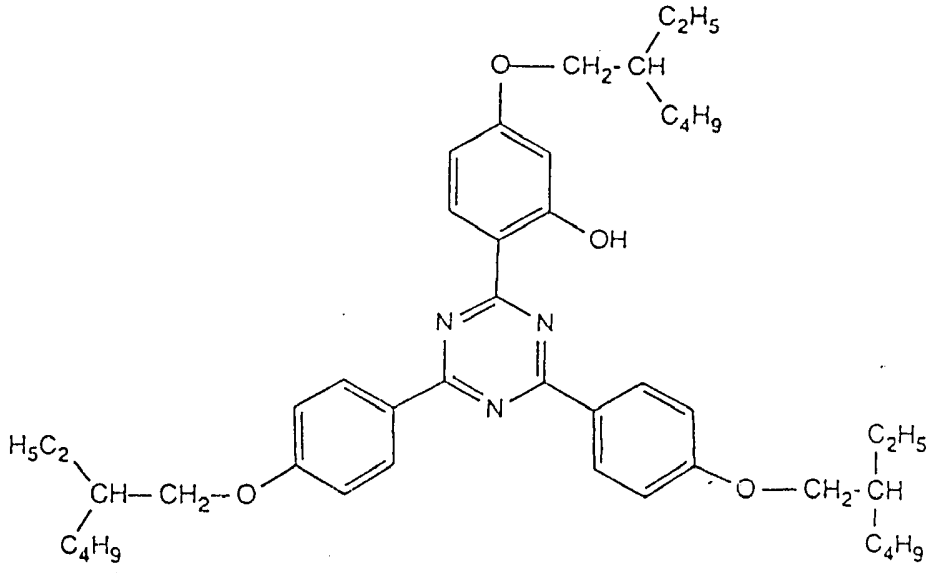
kPa) na teplotu 145 až 175 °C (vnútorná teplota). Uretán, ktorý vznikol kondenzáciou rezultujúcou v uzatvorenom kruhu sa oddestiluje (asi behom 90 minút). Hnedá reakčná masa sa pri teplote 60 °C naleje do 600 ml izopropanolu a zrazenina sa pri chlade (5 °C) odsaje a premyje izopropanolom, vodou a metanolom, následne sa vysuší vo vákuu (100 °C). Produkt tvorený 4,6-bis-/4-(2-etylhexyloxy)fenyl/-s-triazín-2-olom vykazuje modrú fluórescenciu a pri chromatografii na tenkej vrstve je reprezentovaný len jednou škvrnou. Výťažok je 57 g (56 % teoretickej hodnoty). Teplota topenia: 168-170 °C).

d) Do sulfonačnej banky s obsahom 1,5 l, ktorá je vybavená miešadlom, chladičom, vnútorným teplomerom, kvapkacím lievikom a odvodom plynu, sa predloží 55,6 g (0,11 molu) 4,6-bis-/4-(2-etylhexyloxy)fenyl/-s-triazín-2-olu v 300 ml xylénu, ku ktorému sa pridal 1 ml dimetylformamidu. Potom sa pri teplote 75 až 80 °C (vnútorná teplota) a za silného miešania po kvapkách pridá v priebehu 15 minút 17,0 g (0,14 molu) tionylchloridu. Po ukončení vývoja plynu sa teplota zvýši na 100 °C. Po dvoch hodinách je reakcia ukončená (otvorenou chromatografiou na tenkej vrstve). Prebytočný tionylchlorid sa z reakčnej nádoby oddestiluje v miernom vákuu a medziprodukt tvorený 2-chlór-4,6-bis-/4-(2-etylhexyloxy)fenyl/-s-triazínom sa priamo uvedie do reakcie v ďalšom stupni. Pri teplote 50 °C sa vnesie 16,2 g (0,12 molu) bezvodého sublimovaného chloridu hlinitého (asi v priebehu 1 minúty), v dôsledku čoho teplota stúpne na 65 °C. Z spočiatku čírehо žltého roztoku vznikne najskôr červená a potom olivovo zafarbená suspenzia. Potom sa pri teplote 50 až 55 °C po častiach pridá 13,3 g (0,12 molu) rezorcínu (v priebehu asi 10 minút), následne sa získaná zmes zohreje na teplotu 85 °C. Po troch hodinách je chromatogram získaný pri chromatografii na tenkej vrstve bez eduktu. Zmes sa ochladí na teplotu 70 °C a hliníkový komplex sa hydrolyzuje pomalým prikvapkávaním 300 ml 5% kyseliny chlorovodíkovej, pričom by teplota nemala presiahnuť 80 °C. Rozpúšťadlo (xylén) sa odstráni destiláciou s vodnou parou a mazľavý zvyšok sa rozmieša v 500 ml horúceho toluénu a zmes sa prefiltruje cez silikagél. Filtrát sa potom digeruje s aktívnym uhlím a potom sa ešte raz prefiltruje. Filtrát sa vysuší nad síranom sodným

a rozpúšťadlo sa oddestiluje. Hnedý viskózny zvyšok (69 g) sa za účelom ďalšieho čistenia rozpustí v 150 ml zmesi toluénu a etylacetátu v objemovom pomere 95:5 a získaný roztok sa chromatografuje na stĺpci silikagélu (6 cm x 60 cm, Kieselgel 60). Získa sa 33,6 g (51 % teoretického výťažku) 4-/4,6-bis-/4-(2-etylhexyloxy)fenyl/-s-triazín-2-yl/-1,3-dihydroxybenzénu vo forme žltého viskózneho oleja.

e) Do sulfonačnej banky s obsahom 1 l, ktorá je vybavená miešadlom, chladičom, vnútorným teplomerom, a kvapkacím lievikom sa pri teplote 80 °C predloží 83,7 g (0,14 molu) 4-/4,6-bis-/4-(2-etylhexyloxy)fenyl/-s-triazín-2-yl/-1,3-dihydroxybenzénu s 500 ml produktu Methylcellosolve. K obsahu banky sa pridá 18,1 g 30% lúhu sodného (0,16 molu), zmes sa mieša počas 15 minút, následne sa k nej v priebehu 30 minút prikvapká roztok 31,4 g (0,16 molu) 3-brómmetylheptánu a 30 ml Methylcellosolvu. Po 24 hodinách miešania pri teplote 110 °C je alkylácia ukončená (detekované chromatografiou na tenkej vrstve). Zmes sa potom odparí vo vákuu do sucha a zvyšok sa rozpustí v 500 ml toluénu, roztok sa prefiltruje a filtrát sa vytrepe s vodou. Po vysušení nad síranom sodným a oddestilovaní rozpúšťadla sa získa 100,9 g červenohnedého oleja. Tento surový produkt sa rozpustí v 200 ml zmesi toluénu a etylacetátu v objemovom pomere 97,5:2,5 a roztok sa chromatografuje na stĺpci silikagélu (10 cm x 40 cm). Získa sa 79,4 g (80 % teoretického výťažku) zlúčeniny vzorca 112.

(112)



vo forme medovej červenohnedej živice.

Príklad 13

Etylester kyseliny 4-/4,6-bis-/4-2-(etylhexyloxy)fenyl/-s-triazín-2-yl/-3-hydroxyfenoxyoctovej

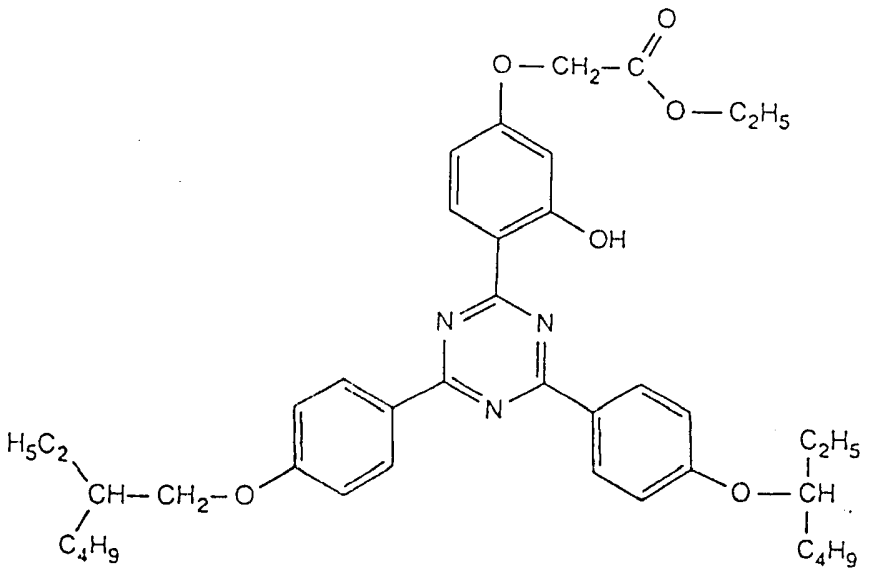
a) Do sulfonačnej banky s obsahom 1,5 l, ktorá je vybavená miešadlom, chladičom, kvapkacím lievikom a odvodom plynu, sa predloží 154,1 g (1,0 mol) kyseliny 2,4-dihydroxybenzoovej, 141,2 g (1,5 molu) fenolu, 500 ml toluénu a 1 ml dimetylformamidu. K obsahu banky sa potom pri teplote 100 až 105 °C (vnútorná teplota) prikvapká v priebehu 2,5 hodiny 178,5 g (1,5 molu) tionylchloridu. Potom sa načervenalý číry roztok zohrieva cez noc na teplotu varu pod spätným chladičom (110 až 115 °C). Toluén a fenol sa potom oddestilujú vo vákuu a viskózny zvyšok (271,5 g) sa rozmieša v zmesi toluénu a cyklohexánu (7:3) a nechá sa cez noc vykryštalizovať. Zrazenina sa odsaje pri chlade (10 °C) a premyje 3 x 50 ml zmesi toluénu a cyklohexánu (7:3), následne sa vysuší vo vákuu pri teplote 80 °C. Získa sa 125,5 g (54,4 % teoretického výťažku) fenylesteru kyseliny 2,4-dihydroxybenzoovej.
Teplota topenia: 135-137 °C.

b) Do sulfonačnej banky s obsahom 750 ml, ktorá je vybavená miešadlom, chladičom,vnútorným teplomerom a kvapkacím lievikom sa predloží 200 ml absolútneho etanolu a 12,1 g (0,22 molu) metoxidu sodného (pri teplote okolia). Do tejto zmesi sa vnesie 59,9 g (0,21 molu) amidíniumhydrochloridu (jeho príprava viď príklad 12b) a získaná zmes sa mieša počas 30 minút. Vylúčená kuchynská soľ sa potom odfiltruje cez silikagél. Potom sa pri teplote okolia pridá roztok 23,0 g (0,1 molu) fenylesteru kyseliny 2,4-dihydroxybenzoovej (pripraveného v príklade 13a) v 100 ml etanolu a číry červenožltý roztok sa potom za miešania zohrieva na teplotu varu pod spätným chladičom (78 °C) počas troch hodín. Oddestiluje sa asi 150 ml etanolu a pridá sa rovnaký objem produktu Ethylcellosolve.

Zmes sa udržuje cez noc na teplote varu (90 °C) pod spätným chladičom. Zmes sa potom odparí vo vákuu do sucha, dvakrát rozmieša s horúcou vodou a rozpustí v 500 ml toluénu. Po prefiltrovaní kalného roztoku cez silikagél sa filtrát vysuší nad síranom sodným a rozpúšťadlo sa odparí vo vákuu. Surový produkt (68,2 g) sa rozpustí v 120 ml toluénu a chromatografuje na stĺpci silikagélu (6 cm x 60 cm, Silikagél 60) s použitím elučnej sústavy, ktorá je tvorená zmesou toluénu a etylacetátu v objemovom pomere 95:5. Izoluje sa 28,5 g (48 % teoretického výťažku) 4-/4,6-bis-/4-(2-etylhexyloxy)fenyl/-s-triazín-2-yl/-1,3-dihydroxybenzénu vo forme žltého viskózneho oleja.

c) Do sulfonačnej banky, ktorá je vybavená miešadlom, chladičom, vnútorným teplomerom a kvapkacím lievikom, sa pri teplote 60 °C predloží 14,4 g (0,024 molu) zlúčeniny pripravenej v stupni b) spoločne so 150 ml absolútneho etanolu. Sulfonačná banka má obsah 250 ml. K obsahu banky sa potom pridá 3,4 g 30% lúhu sodného (0,025 molu), získaná zmes sa mieša počas 15 minút, následne sa k nej po kvapkách v priebehu 10 minút pridá 4,8 g (0,028 molu) etylesteru kyseliny brómoctovej. Po 24 hodinách miešania a súčasného zohrievania na teplotu varu pod spätným chladičom je alkylácia ukončená (detektované chromatografiou na tenkej vrstve). Reakčná zmes sa odparí do sucha vo vákuu, zvyšok sa vyberie 250 ml toluénu a dvakrát vytrepe do vody. Po vysušení nad síranom sodným a oddestilovaní rozpúšťadla sa získa 17,1 g červenohnedého oleja. Surový produkt sa rozpustí v 50 ml toluénu, následne sa prečistí chromatograficky na stĺpci silikagélu. Získa sa 9,0 g (55 % teoretického výťažku) zlúčeniny vzorca 113

(113)



vo forme oranžovej živice, ktorá po niekoľkých dňoch vykryštalizuje.
Teplota topenia: 93-95 °C.

Príklad 14

2-/4,6-Bis-/4-(2-etylhexyloxy)fenyl/-s-triazín-2-yl/-5-(2-etylhexyloxy)fenol

a) Do sulfonačnej banky s obsahom 1 l, ktorá je vybavená miešadlom, chladičom, kvapkacím lievikom a vnútorným teplomerom, sa predloží 86,5 g (0,5 molu) 4-brómfenolu v 500 ml produktu Methylcellosolve. Po zohriati na teplotu 60 °C sa pomaly prileje 70,0 g 30% roztoku hydroxidu sodného (0,53 molu). Zmes sa mieša počas 15 minút, následne sa v priebehu 45 minút po kvapkách pridá 116,8 g (0,575 molu) 3-brómmetylheptánu. Reakcia prebieha cez noc pri teplote 100 °C. Pomocou chromatografie na tenkej vrstve sa detekuje, že reakcia prebehla takmer kvantitatívne. Rozpúšťadlo a prebytočný bromid sa odstránia vo vákuu a zvyšok (olej) sa vyberie 600 ml toluénu, trikrát vytrepe do vody, vysuší nad síranom sodným a odparí do sucha. Získa sa 119,3 g (84 % teoretického výťažku) 4-(2-etylhexyloxy)brómbenzénu vo forme ľahkého žltého oleja.

b) Do sulfonačnej banky s obsahom 100 ml, ktorá je vybavená miešadlom, chladičom, trubičkou s náplňou sušiaceho činidla, kvapkacím lievikom a vnútorným teplomerom, sa pod ochranným plynom (suchý dusík) predloží 3,65 g (0,15 molu) horčíkových triesok, ktoré sa naleptajú niekoľkými kryštálmi jódu. Pridá sa 150 ml bezvodého tetrahydrofuranu a v priebehu 45 minút sa po kvapkách a pri teplote okolia pridá roztok 42,8 g (0,15 molu) 4-(2-etylhexyloxy)brómbenzénu v 30 ml tetrahydrofuranu.

Po miernom zohriati vo vodnom kúpeli (40 °C) začne Grignardová reakcia (zákal, exotermný priebeh). Reakčná zmes sa mieša počas jednej hodiny pri teplote 40 °C a potom sa zohrieva na teplotu varu pod spätným chladičom (66 °C) až do okamihu, keď je horčík takmer úplne rozpustený (asi 30 minút). Po ochladení na teplotu okolia sa ku Grignardovmu roztoku po kvapkách pridá pri teplote 0 až 20 °C a v priebehu 60 minút 9,2 g (0,05 molu) chloridu kyseliny kyanurovej v 40 ml tetrahydrofuranu (sulfonačná banka s obsahom 350 ml, miešadlo, chladič, trubička s náplňou sušiaceho prostriedku, kvapkací lievik, vnútorný teplomer, ochranný plyn). Zmes sa mieša cez noc so zohrievaním na teplotu varu pod spätným chladičom (66 °C), následne sa odparí do sucha. Zvyšok sa rozmieša v 100 ml ľadovo chladnej 2N kyseliny chlorovodíkovej, následne sa extrahuje v 200 ml toluénu. Organická fáza sa dvakrát vytrepe do 10% soľanky, vysuší nad síranom sodným a odparí. Získaný surový produkt (40,3 g, červený olej) je ešte silne znečistený (tento stav sa detekuje chromatografiou na tenkej vrstve). Za účelom vyčistenia surového produktu sa tento produkt rozpustí v 80 ml zmesi toluénu a hexánu v objemovom pomere 1:1 a získaný roztok sa chromatografuje na stĺpci silikagélu (5 cm x 45 cm). Izoluje sa 18,2 g (69,5 %) 2-chlór-4,6-bis-/4-(2-etylhexyloxy)fenyl/-s-triazínu vo forme žltej živice.

c) Friedel-Craftsová acylácia sa uskutočňuje postupom popísaným v príklade 12d. Získa sa 4-/4,6-bis-/4-(2-etylhexyloxy)-fenyl/-s-triazín-2-yl/-1,3-dihydroxybenzén.

d) Alkylácia sa uskutočňuje postupom popísaným v príklade 12e).

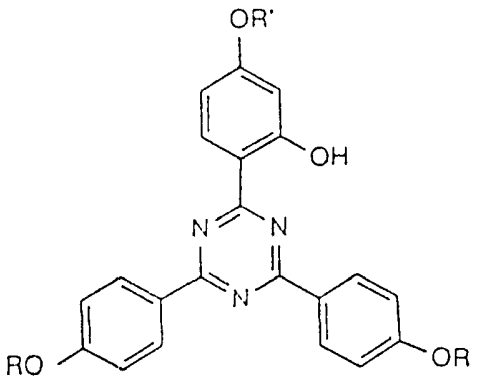
Koncovým produktom je zlúčenina vzorca 112.

Príklady 15 až 17

Postupmi popísanými v príkladoch 12 až 14 sa pripravia

tiež nasledujúce zlúčeniny (viď tabuľka 2).

Tabuľka 2



Príklad	Zlúčenina	R	R´	T.t.[°C]
15	(115)	n-dodecyl	$CH_2-CO_2C_2H_5$	žltý olej
16	(116)	n-dodecyl	n-dodecyl	žltý olej
17	(117)	$-CH_2-HC(C_2H_5)(C_4H_9)$	H	94-95

Aplikačné príklady

Príklad 18

Osem 10 g vzoriek PES-trikotového materiálu sa farbí v HT-farbiacom stroji (farbenie pri zvýšenej teplote), napríklad v zariadení Labomat^R firmy Mathis, Niederhasli, pri kúpeľovom pomere 1:10. Použité kúpele obsahujú vždy 2g/l síranu amonného, 0,5 g/l pomocného farbiaceho prostriedku, akým je napríklad ^{R}Univadin 3-flex, a farbivá v nasledujúcich množstvách:

0,210 % farbiva (1) C.I.DISPERSE YELLOW 42,
0,087 % farbiva (2) C.I.DISPERSE RED 302,
0,080 % farbiva (3) C.I.DISPERSE VIOLET 57,
0,087 % farbiva (4) C.I.DISPERSE BLUE 60.

Zatiaľ čo kúpeľ (I) neobsahoval žiadne ďalšie prísady (stabilizátory), ku kúpeľom (II) až (VII) sa dodatočne ešte pridalo 0,6 % zlúčenín uvedených v ďalej zaradenej tabuľke 3 číslami ich vzorcov. Tieto zlúčeniny sa predtým rozomleli spoločne s 2 dielmi neiónogénneho dispergačného činidla v guľovom mlyne alebo rýchlobežnom miešači na jemnosť 1 až 2 mikrometre.

Uvedené vzorky trikotového materiálu sa v disperznom kúpeli farbili v tlakových bombách. Za tým účelom sa farbiaci proces začína pri teplote 50 °C. Po 5 minútach sa kúpeľ vyhreje rýchlosťou 3°/min na teplotu 130 °C. Pri tejto teplote sa ponechá výdrž v dĺžke 45 minút. Potom sa kúpeľ ochladí na teplotu 50 °C, zafarbený materiál sa dôkladne vymácha v demineralizovanej vode a vysuší. Na stanovenie stálofarebnosti na svetle sa zafarbené materiály osvetlia v súlade s normou SAEJ 1885. Získané výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 3.

Tabuľka 3

Kúpeľ		Súčiniteľ farebného odstupu _E podľa CieLab D 65/10 SAE J 1885 488 kJ
(I)	bez *	6,3
(II)	0,6%(103)	2,8
(III)	0,6%(106)	2,4
(IV)	0,6%(107)	2,9
(V)	0,6%(102)	2,5
(VI)	0,6%(104)	2,4
(VII)	0,6%(101)	2,0
(VIII)	0,6%(111)	2,1

* Stredná hodnota z 10 stanovení

Výsledky z tabuľky 3 ukazujú, že vláknité materiály ošetrené podľa vynálezu majú oproti neošetreným vláknitým materiálom zjavne lepšiu stálofarebnosť na svetle.

Príklad 19

Použitie pri PES-tlače

Za účelom potláčania PES-trikotového materiálu sa pripravia nižšie uvedené tlačiarske pasty. Jednotlivé zložky týchto pást, t.j. zásobná záhustka, farbivo, voda a UV-absorbér vzorca 101 (=pasta 2), poprípade 107 (=pasta 3) sa vzájomne zmiešajú. Zlúčeniny vzorca 101 a 107 pritom majú formu 30% meliva z pieskového mlyna. Tlačiarska pasta 1 neobsahuje žiadnu účinnú látku.

Tlačiarske pasty 1, 2 a 3 obsahujú vždy nasledujúce jednotlivé zložky:

a) 750 dielov zásobnej záhustky, ktorá pozostáva z:
9 dielov eterifikovaného škrobu,
18 dielov alginátu sodného,
3,75 dielov dihydrogénfosforečňanu sodného a
2,48 dielov chlorečňanu sodného, pričom množstvo záhustky sa upraví vodou na celkových 750 dielov,

b) 7,4 dielov zmesi farbív, ktoré pozostávajú z:
2,4 dielov farbiva C.I.Disperse Yellow 42,
2,0 dielov farbiva C.I.Disperse Red 302,
2,4 dielov farbiva C.I.Disperse Violett 57 a
2,4 dielov farbiva C.I.Disperse Blue 60,

c) UV-absorbér
pasta 1: žiadny,
pasta 2: 30 dielov rozomletej zlúčeniny vzorca 101,
pasta 3: 30 dielov rozomletej zlúčeniny vzorca 107.

Tieto tri pasty sa nastavia vodou vždy na 1000 dielov.

S použitím týchto pást sa predbežne vyčistené kusy trikotového materiálu potlačia na komerčne dostupnom tlačiarskom stole. Získané vzorky sa vysušia pri teplote 120 °C a naparia počas 8 minút pri teplote 178 °C a nakoniec redukčne prečistia pri teplote 70 °C počas 30 minút s použitím 2 ml/l NaOH (36 Bé) a 3 g/l ditioničitanu sodného. Potlačený trikotový materiál sa potom vymácha vodou za studena, odstredí a vysuší pri teplote 120 °C.

Takto získané tlače sa testujú za účelom stanovenia stálofarebnosti na svetle s použitím noriem DIN 75,202 a SAE J 1885. Získané výsledky sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke 4.

Tabuľka 4

	Stálofarebnosť na svetle	
	4 periody DIN 75.202	600 kJ podľa SAE 71885
Pasta 1	1 až 2	1
Pasta 2	4	3 až 4
Pasta 3	3 až 4	3

(známky podľa šedej stupnice 1 až 5)

Výsledky z tabuľky 4 ukazujú, že vláknité materiály ošetrené podľa vynálezu (pasta 2 a pasta 3) majú v porovnaní s odpovedajúcim neošetreným materiálom (pasta 1) lepšiu stálofarebnosť na svetle.

Príklad 20

Použitie na kozmetickú ochranu proti účinku svetla

Príprava emulzie typu olej-vo-vode

Fáza A)

3 g zlúčeniny vzorca 112 sa rozpustí v
10 g sézamového oleja. Potom sa pridajú
4 g glycerylstearátu,
1 g kyseliny stearátovej,
0,5 g cetylalkoholu a
0,2 g produktu Polysorbát 20, následne sa všetko spoločne roztaví.

Fáza B)

0,005 g propylparabénu a
0,15 g metylparabénu sa rozpustí v
4 g propylénglykolu. Potom sa pridá
60 ml vody a zmes sa zohreje na teplotu 70 °C. V tejto zmesi sa emulguje
0,1 g produktu Carbomer 934.

Uvedená fáza A sa potom za intenzívneho mechanického miešania pomaly pridá k fáze B. Objem zmesi sa potom nastaví pridaním vody na 100 ml.

Získaná emulzia má pri prídavku 3 % UV-absorbéra vzorca 112 slnečný ochranný faktor (podľa B.L.Diffey-a a J.Robson-a, J. Cosmet.Chem. 40, 127-133 (1989)) SPF = 17.

Tento ochranný slnečný faktor sa môže rôzne meniť zmenou obsahu UV-absorbéra v uvedenej emulzii. V nasledujúcej tabuľke 6 sú uvedené slnečné ochranné faktory pre rôzne koncentrácie UV-absorbéra vzorca 112 v emulzii kozmetického prípravku.

Tabuľka 5

Obsah UV-absorbéra vzorca 112 (%)	Slnečný ochranný faktor podľa Diffey-a a Robson-a
0,5	2
1	5
1,5	10
2	13
3	17

Príklad 21

Použitie na kozmetickú ochranu proti účinku svetla

0,5 g UV absorbéra vzorca 113 a
5,5 g fosfolipidu Phospholipon 90 alebo Phospholipon 90H sa spoločne rozpustia v
109 ml N-metylpyrrolidonu.
0,2 g hexadecyltrimetylamóniumchloridu sa najskôr rozpustí v 190 ml zmesi vody a etanolu (1:10) a tento roztok sa potom pridá k roztoku UV-absorbéru a fosfolipidu. Získaná zmes sa potom po kvapkách pridá k 2 litrom 0,03% roztoku chloridu sodného, pričom sa vytvoria unilamelárne vodnaté pľuzgieriky (mechúre). Táto vezikulárna suspenzia sa zahustí diafiltráciou na objem 100 ml a rozpúšťadlo sa vymení za roztok chloridu sodného. Potom sa pridá
0,6 g hydroxycelulózy a
0,1 g 2-bróm-2-nitropán-1,3-tiolu.

Priemer vodnatých pľuzgierikov sa stanoví fotónovou korelačnou spektroskopiou a je 150 50 nm. Získaná formulácia má slnečný ochranný faktor podľa Diffeya a Robsona rovný 3.

Príklad 22

Použitie na kozmetickú ochranu proti účinku svetla

1,2 g UV-absorbéra vzorca 117 a
6,1 g fosfolipidu Phospsholipon 90 akebo Phospholipon 90H sa spoločne rozoustia v
70 ml N-metylpyrrolidonu.
0,33 g hexadecyltrimetylamóniumchloridu sa najskôr rozpustí v
190 ml zmesi vody a etanolu (1:10), následne sa získaný roztok pridá k roztoku UV-absorbéru a fosfolipidu. Získaná zmes sa potom po kvapkách pridá k 2 litrom 0,33% roztoku chloridu sodného, pričom sa vytvoria unilamelárne vodnaté pľuzgieriky. Táto vezikulárna suspenzia sa zahustí diafiltráciou na objem 100 ml a rozpúšťadlo sa vymení za 0,33% roztok chloridu sodného. Potom sa pridá
0,6 g hydroxycelulózy a
0,1 g 2-bróm-2-nitropán-1,3-tiolu.

Priemer vodnatých pľuzgierikov stanovený fotónovou korelačnou spektroskopiou je 150 50 nm.

Získaná formulácia má slnečný ochranný faktor SPF = 6.

Príklad 23

Použitie v organických polyméroch.

V 50 mg metylénchloridu sa za miešania a pri teplote okolia rozpustí 10 g polykarbonátového prášku (Lexan^{R} 115) a toto rozpúšťanie si vyžiada niekoľko hodín. K získanému roztoku sa pridá 0,2 g UV-absorbéru, čo odpovedá koncentrácii absorbéra rovnej 2 %. Týmto roztokom sa potom polievajú fólie s hrúbkou 20 m.

Takto ošetrené fólie sa potom exponujú svetlom v zariadení na zrýchlené poveternostné stárnutie Atlas Weatherometer CT 65 pri teplote čierneho panelu 63 °C, energii žiarenia 0,35

W/m^2 pri 340 nm a relatívnej vlhkosti 60 %. V pravidelných intervaloch sa meria zafarbenie vzoriek stanovením indexu žltnutia (YI - yellowness Index, metóda ASTM D 1925).
V nasledujúcej tabuľke 7 sú uvedené expozičné doby, ktoré vedú až k získaniu indexu žltnutia 7.

Fólie sa potom exponujú ďalej až do zvrásnenia, ktoré sa prejavuje tým, že sa vytvoria trhlinky vo fólii. Expozičná doba, pri ktorej sa dosiahne toto zvrásnenie, je tiež uvedená v tabuľke 6.

Tabuľka 6

Expozičná doba (h) potrebná na dosiahnutie indexu žltnutia (YI) = 7 a expozičná doba (h) potrebná na dosiahnutie zvrásnenia

UV-absorbér vzorca	Expozičná doba (h) potrebná na dosiahnutie	
	indexu žltnutia=7	zvrásnenia
žiadny	590	1375
111	2100	5000
101	1480	4980
110	1850	4020

Príklad 24

Použitie v organických polyméroch

Polykarbonátový prášok sa zmieša s 0,3 % UV-absorbéra a získaná zmes sa spracuje na granulát v extrudére s dvojitou závitovkou (25 otáčok za minútu) pri teplote vytláčanej hmoty 275 °C. Získaný granulát sa potom v vstrekovacom stroji na vstrekové liatie (240/300°C/7,5 MPa) spracuje na dosky s rozmermi 57 x 43 x 2 mm. Tieto dosky sa potom exponujú svetlom v

zariadení na urýchlené poveternostné stárnutie Atlas Weatherometer CI 65 rovnako ako v príklade 23. V nasledujúcej tabuľke 7 sú uvedené expozičné doby potrebné na dosiahnutie indexu nažltnutia (YI je stanovené podľa normy ASTM D-1925) 10 až 20.

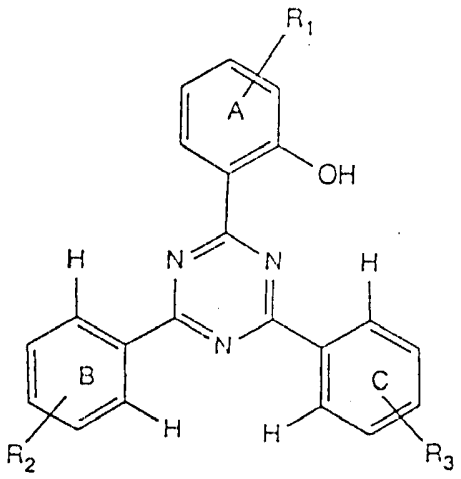
Tabuľka 7

Expozičná doba (h) potrebná na dosiahnutie indexu žltnutia (YI) 10 až 20

UV-Absorbér vzorca	YI na začiatku	Expozičná doba potrebná na dosiahnutie	
		YI=10	YI=20
žiadny	3,2	250	780
0,3 % 101	4,4	950	2700

P A T E N T O V É N Á R O K Y

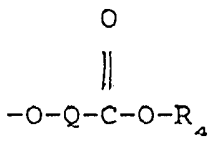
1. Hydroxyfenyl-s-triazín všeobecného vzorca



(1)

v ktorom

R_1 znamená atóm vodíka, hydroxy-skupinu, atóm halogénu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka, alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka alebo skupinu všeobecného vzorca 1a



(1a)

R_2 a R_3 nezávisle jeden na druhom znamenajú atóm vodíka alebo alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka,

R_4 znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 5 atómov uhlíka alebo alkoxyalkylovú skupinu, v ktorej alkoxy-zvyšok a alkylový zvyšok obsahujú po 1 až 5 atómoch uhlíka,

Q znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 atómy uhlíka,

kruhy A, B a C môžu obsahovať ďalšie substituenty a uvedená zlúčenina musí obsahovať aspoň dve alkoxy-skupiny obsahujúce 1 až 15 atómov uhlíka.

2. Hydroxyfenyl-s-triazín podľa nároku 1 všeobecného vzorca 1, v ktorom

R_1 znamená atóm vodíka, hydroxy-skupinu, atóm halogénu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka, alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka alebo

R_2 a R_3 nezávisle jeden na druhom znamenajú atóm vodíka alebo alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka,

kruhy A, B a C môžu obsahovať ďalšie substituenty a uvedená zlúčenina musí obsahovať aspoň dve alkoxy-skupiny obsahujúce 1 až 15 atómov uhlíka.

3. Hydroxyfenyl-s-triazín podľa nároku 1 alebo 2 všeobecného vzorca 1, v ktorom kruhy A, B a C už nie sú ďalej substituované alebo sú nezávisle jeden na druhom substituované halogénom, hydroxy-skupinou, alkylovou skupinou obsahujúcou 1 až 15 atómov uhlíka alebo alkoxy-skupinou obsahujúcou 1 až 15 atómov uhlíka.

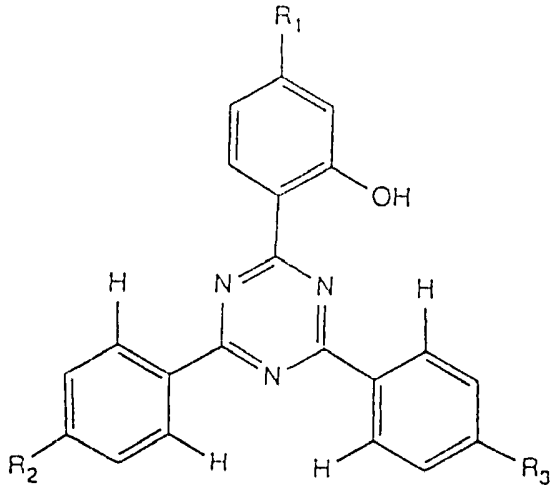
4. Hydroxyfenyl-s-triazín podľa niektorého z nárokov 1 až 3 všeobecného vzorca 1, v ktorom R_2 a R_3 nezávisle jeden na druhom znamenajú alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 5 atómov uhlíka.

5. Hydroxyfenyl-s-triazín podľa niektorého z nárokov 1 až 4 všeobecného vzorca 1, v ktorom sa substituenty R_2 a R_3 nachádzajú v polohe 3´ alebo v polohe 4´.

6. Hydroxyfenyl-s-triazín podľa nároku 5 všeobecného vzorca 1, v ktorom sa substituenty R_2 a R_3 nachádzajú v polohe 4´.

7. Hydroxyfenyl-s-triazín podľa nároku 1 až 3 všeobecného vzorca 1, v ktorom R_2 znamená atóm vodíka.

8. Hydroxyfenyl-s-triazín podľa nároku 1 všeobecného vzorca 2



(2)

v ktorom

R_1 znamená atóm vodíka, hydroxy-skupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka, alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka alebo skupinu všeobecného vzorca 1b a

R_2 a R_3 nezávisle jeden na druhom znamenajú atóm vodíka alebo alkoxy-skupinu obsahujúcu 1 až 15 atómov uhlíka.

9. Hydroxyfenyl-s-triazín podľa nároku 8 všeobecného vzorca 2, v ktorom R_2 a R_3 znamenajú metoxy-skupinu alebo etoxy-skupinu.

10. Hydroxyfenyl-s-triazín podľa nároku 8 všeobecného vzorca 2, v ktorom

R_2 znamená atóm vodíka a

R_3 znamená metoxy-skupinu alebo etoxy-skupinu.

11. Hydroxyfenyl-s-triazín podľa nároku 8 všeobecného vzorca 2, v ktorom

R_1 a R_3 znamenajú metoxy-skupinu a

R_2 znamená atóm vodíka.

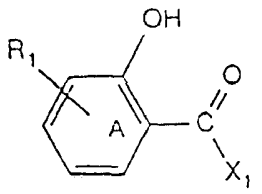
12. Hydroxyfenyl-s-triazín podľa nároku 8 všeobecného vzorca 2, v ktorom R_1, R_2 a R_3 nezávisle jeden na druhom znamenajú alkoxy-skupinu obsahujúcu 5 až 15 atómov uhlíka.

13. Hydroxyfenyl-s-triazín podľa nároku 8 všeobecného vzorca 2, v ktorom

R_1 znamená skupinu všeobecného vzorca 1a a

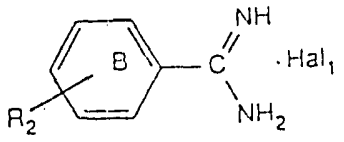
R_2 a R_3 znamenajú alkoxy-skupinu obsahujúcu 5 až 15 atómov uhlíka.

14. Spôsob prípravy hydroxyfenyl-s-triazínov podľa nároku 1 až 13, v y z n a č e n ý t ý m , že sa salicylová zlúčenina všeobecného vzorca 3



(3)

uvedie do reakcie s benzamidínovou zlúčeninou všeobecného vzorca 4



(4)

za vzniku triazínovej zlúčeniny všeobecného vzorca 1, pričom v uvedených všeobecných vzorcoch

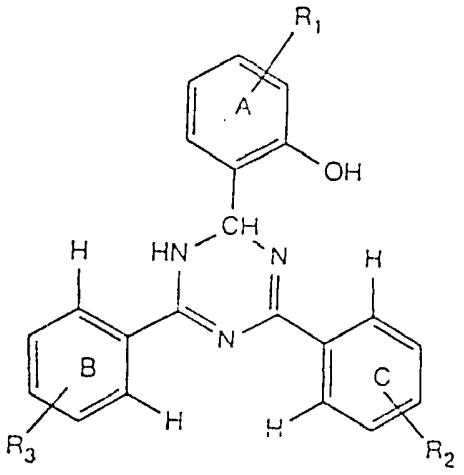
R_1, R_2, A a B majú významy uvedené pre všeobecný vzorec 1,

X_1 znamená atóm halogénu alebo skupinu $-OR_4$,

R_4 znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 3 atómy uhlíka a

Hal_1 znamená atóm halogénu.

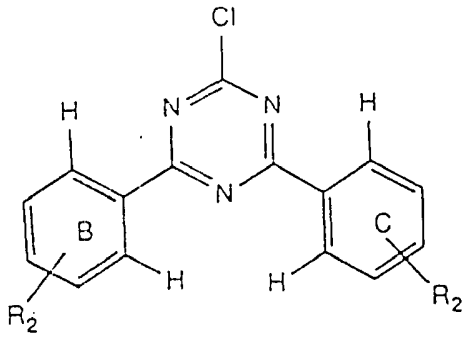
15. Spôsob prípravy hydroxyfenyl-s-triazínov podľa nároku 1 až 13, v y z n a č e n ý t ý m , že sa dihydrotriazínová zlúčenina všeobecného vzorca 1a



(1a)

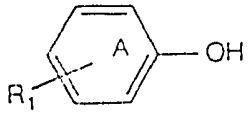
dehydrogénuje chloranilom za vzniku zlúčeniny všeobecného vzorca 1, pričom v uvedenom všeobecnom vzorci R_1, R_2, R_3, A, B a C majú významy uvedené pre všeobecný vzorec 1.

16. Spôsob prípravy hydroxyfenyl-s-triazínov podľa nárokov 1 až 13, v y z n a č e n ý t ý m , že sa monochlórtriazínová zlúčenina všeobecného vzorca 1c



(1c)

prevedie pôsobením alfa-hydroxyfenylovej zlúčeniny všeobecného vzorca 5

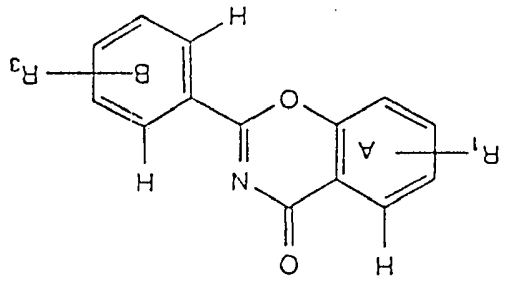


(5)

v prítomnosti chloridu hlinitého na triazínovú zlúčeninu všeobecného vzorca 1, pričom v uvedených všeobecných vzorcoch R_1, R_2, R_3, Hal_1, A, B a C majú významy uvedené pre všeobecný vzorec 1.

17. Spôsob prípravy hydroxyfenyl-s-triazínov podľa nárokov 1 až 13, v y z n a č e n ý t ý m , že sa areno-oxazínonová zlúčenina všeobecného vzorca 6

(9)



uvedie do reakcie s benzamidínovou zlúčeninou všeobecného vzorca 4, pričom v uvedených všeobecných vzorcoch R_1, R_2, R_3, A, B a C majú významy uvedené v nárokoch 11 a 12.

18. Spôsob farbenia alebo potláčania a fotochemickej a tepelnej stabilizácie polyesterových vláknitých materiálov, v y z n a č e n ý t ý m , že sa pri farbení alebo potláčaní vláknitého materiálu použije vodný farbiaci kúpeľ alebo tlačiarska pasta, ku ktorej sa pridá zlúčenina všeobecného vzorca 1.

19. Spôsob podľa nároku 18, v y z n a č e n ý t ý m , že sa zlúčenina všeobecného vzorca I použije v množstve 0,01 až

10 % hmotnosti, vzťahujúc na hmotnosť vláknitého materiálu.

20. Vláknitý materiál, v y z n a č e n ý t ý m , že je spracovaný spôsobom podľa nároku 18 alebo 19.

21. Použitie zlúčeniny všeobecného vzorca 1 ako stabilizátora organických polymérov proti poškodeniu svetlom, kyslíkom a teplom.

22. Použitie zlúčeniny všeobecného vzorca 1 podľa nároku 21 v lakoch.

23. Stabilizovaný organický polymér, v y z n a č e n ý t ý m , že ako stabilizátor proti poškodeniu svetlom, kyslíkom a teplom obsahuje aspoň jednu zlúčeninu všeobecného vzorca 1.

24. Stabilizovaný organický polymér, podľa nároku 23, v y z n a č e n ý t ý m , že tento polymér je spojivom pre lak.

25. Stabilizovaný organický polymér, podľa nároku 24, v y z n a č e n ý t ý m , že tento polymér naviac obsahuje jeden alebo niekoľko ďalších stabilizátorov alebo/a jednu alebo niekoľko ostatných prísad.

26. Stabilizovaný organický polymér, podľa nároku 25, v y z n a č e n ý t ý m , že tento polymér naviac obsahuje prostriedok proti poškodeniu svetlom zo skupiny stéricky bránených amínov alebo/a zo skupiny 2-(2´-hydroxyfenyl)benzotriazolov.

27. Kozmetický prípravok, v y z n a č e n ý t ý m , že

obsahuje jednu alebo niekoľko zlúčenín podľa jedného z nárokov 1 až 13 a kozmeticky prijateľné nosiče alebo pomocné látky.

28. Kozmetický prípravok podľa nároku 27, v y z n a č e n ý t ý m , že obsahuje ďalšie UV-absorbéry.

29. Kozmetický prípravok podľa nároku 27 alebo 28, v y - z n a č e n ý t ý m , že ako ďalšie UV-absorbéry obsahuje oxanilidy, triazoly, amidy obsahujúce vinylové zlúčeniny alebo amidy kyseliny škoricovej.