

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) **108262 A**
7(51) C 08 G 69/48, 69/04
C 08 K 5/3435, 5/3432



ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ
ЗА
ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 108262
(22) Заявено на 13.10.2003
(24) Начало на действие
на патента от:

Приоритетни данни

(31) 10123733 (32) 15.05.2001 (33) DE
10201403 15.01.2002 DE

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 9 на 30.09.2004
(45) Отпечатано на
(46) Публикувано в бюлетин №
на
(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(71) Заявител(и):
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
LUDWIGSHAFEN (DE)

(72) Изобретател(и):
Paul-Michael Bever, Neustadt
Gunther Lamm, Nussloch
Bernd-Steffen Von Bernstorff, Wachenheim
William Christopher Rieker, Mutterstadt (DE)

(74) Представител по индустриална
собственост:
Правда Георгиева Бойкова, 1000 София,
ул. "Хан Аспарух" 26

(86) № и дата на РСТ заявка:
PCT/EP2002/005149, 10.05.2002

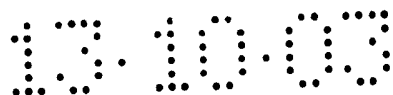
(87) № и дата на РСТ публикация:
WO2002/092664, 21.11.2002

**(54) СИСТЕМА ОТ ПОЛИАМИД И 2,6-ДИАМИНОПИРИДИНОВО ПРОИЗВОДНО И МЕТОД
ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО Й**

(57) Изобретението се отнася до система, състояща се от полиамид, който съдържа химически свързано към полимерната верига пространствено запречено пиперидиново производно, и производно на 2,6-диаминопиридин.

14 претенции

BG 108262 A



**СИСТЕМА ОТ ПОЛИАМИД И 2,6-ДИАМИНОПИРИДИНОВО
ПРОИЗВОДНО И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ТАКАВА
СИСТЕМА**

Изобретението се отнася до система, състояща се от
а) полиамид, който съдържа химически свързано към
полимерната верига пространствено запречено пиперидиново
производно и

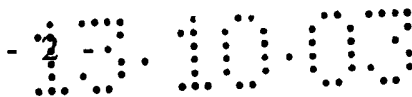
б) производно на 2,6-диаминопиридин,
както и до метод за получаване на такава система.

Предшествуващо състояние на техниката

Общозвестно е използването на полимери, по-специално
полиамиди, за получаване на влакна и прежди, както и използва-
нето на такива прежди за производство на подови покрития, като
килими, напр. от Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5.
Ed., Vol. A10, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim,
Deutschland, 1987, стр. 567-579.

Подовите покрития обикновено се оцветяват, и са напр.
едноцветни или пъстри. Нанасянето на един оцветяващ тон се
осъществява най-често чрез комбинация от няколко, напр. две или
три багрила.

Недостатък на познатите подови покрития е този, че под
влияние на светлината и на предизвикването от лъчите затопляне

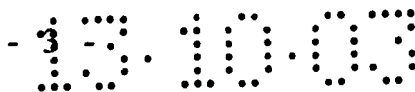


покритията избеляват, докато такова избеляване не се наблюдава на местата, които са закрити напр. от мебели. Под избеляване се разбира промяна на оцветяването на подовите покрития, което се предизвиква от това, че влиянието на светлината върху интензитета на оцветяването е различно за различните багрилни компоненти в една комбинация от багрила и едно от багрилата намалява по-силно интензитета си в сравнение с другите багрила. Така напр. ако е използвана комбинация от червено, жълто и синьо багрило, то червеното багрило загубва повече от интензитета си под влияние на светлината, в сравнение с другите багрила, при което подовото покритие постепенно започва да позеленява, тъй като интензитета на жълтото и синьото багрило се повишава в сравнение с интензитета на червеното багрило.

Така че, при преподреждане на мебелите върху подовото покритие, областите от него, които са избеляли под въздействието на светлината се различават по цвят от тези области от подовото покритие, които са били засенчвани от мебелите. По този начин подовото покритие след това е оптически неидентично и това е нежелателно.

Този проблем съществува не само по отношение на подовите покрития, но също и при други продукти, като всяко едно изделие с геометрична форма, като влакна, изделия с плоска форма или формовани тела.

Цел на изобретението е да се създадат полиамиди, от които да могат да се получават влакна, изделия с плоска форма и формовани изделия, особено преди, които да не притежават горепосочените недостатъци, по-специално да не избеляват, както и метод, който да дава възможност за получаване на такива полиамиди по технически прост и икономичен начин.



За целите на настоящето изобретение, една система се смята че не е избеляваща, когато след излагането ѝ под формата на оцветена прежда или килим на облъчване съгласно нормата за изпитания DIN 75202 (Entwurf Mai 1996, Expositionsbedingung A, Tabelle 2), не проявава забележимо от човешкото око изменение в цвета, в сравнение с необлъчвана прежда или килим със същото оцветяване.

Техническа същност на изобретението

За тази цел е създадена дефинираната в началото на описанието система, както и метод за нейното получаване.

Съгласно изобретението, компонентът а) на системата се получава чрез полимеризация на най-малко един мономер, подходящ за получаване на полиамид и на едно производно на пространствено запречен пиперидин, което има функционална група, способна да образува амид в главната полимерната верига на полиамида.

Под понятието полиамиди се разбират хомополимери, съполимери, смесени и присадени полимери от синтетични дълговерижни полиамиди, които имат като съществена съставна част повтарящи се амидни групи в полимерната главна верига. Примери за такива полиамиди са Nylon 6 (поликапролактam), Nylon 6,6 (полихексаметиленадипамид), Nylon 4,6 (политетраметиленадипамид), Nylon 6,10 (полихексаметиленсебацинамид), Nylon 7 (полиенантолактam), Nylon 11 (полиундеканолактam), Nylon 12 (полидодеканолактam). Известно е, че тези полиамиди носят генеричното име найлон. Под полиамиди се имат предвид също и тъй наречените арамиди (ароматни полиамиди), като поли-метафенилен-изофталамид (NOMEX® Faser, US-A-3,287,324) или

поли-парафенилен-терефталамид (KEVLAR® Faser, US-A-3,671,542).

Получаването на полиамиди може да се проведе принципно по два метода.

При полимеризация на дикарбоксилни киселини с диамини, както и при полимеризация на аминокиселини или техни производни, като аминокарбонитрили, аминокарбоксамиди, аминокарбоксилни естери и соли на аминокарбоксилни киселини, при което реагират amino- или карбоксилните крайни групи на изходните мономерни или на изходните олигомери помежду си, като се образува amidна група и се отделя вода. Водата може след това да се отстрани от полимерната маса. При полимеризация на карбоксамиди взаимодействат amino- и amidните крайни групи на изходните мономерни или на изходните олигомери една с друга, при образуване на една amidна група с отделяне на амоняк. Амонякът може накрая да се отдели от полимерната маса. Тези реакции на полимеризация се наричат обикновено поликондензация.

Полимеризацията на лактами като изходни мономерни или изходни олигомери обикновено се нарича адидиционна (присъединителна) полимеризация.

Такива полиамиди могат да се получат по познат начин, както е описано напр. в DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196, или в: Polimerization Processes, Interscience, New York, 1977, стр. 424-467, особено стр. 444-446, при което като като изходни продукти се използват мономерни, избрани от група, състояща се от лактами, ω -аминокарбоксилни киселини, нитрили на ω -аминокарбоксилни киселини, ω -аминокарбоксамиди, соли на ω -аминокарбоксилни киселини, естери на ω -аминокарбоксилни киселини, еквимоларни смеси от диамини и дикарбоксилни киселини,



дикарбоксилни киселини/диаминосоли, динитрили и диамини или от смеси на такива мономери.

Подходящи за използване като мономери са:

Мономери или олигомери на C_2 до C_{20} -, за предпочитане C_2 до C_{18} -арилалифатен или за предпочитане алифатен лактам, като енантолактама, ундеканолактама, додеканолактама или капролактама.

Мономери или олигомери на C_2 до C_{20} -, за предпочитане C_3 до C_{18} -аминокарбоксилни киселини, като 6-аминокапронова киселина, 11-амиоундеканова киселина, както и техни димери, тримери, тетрамери, пентамери или хексамери, също техни соли, като алкални соли, напр. литиева, натриева или калиева соли.

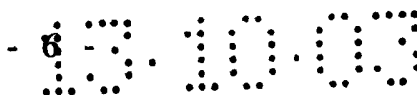
Нитрили на C_2 до C_{20} -, за предпочитане C_3 до C_{18} -аминокарбоксилни киселини, като 6-аминокапронитрил, 11-амиоундеканонитрил.

Мономери или олигомери на C_2 до C_{20} -аминокиселинни амиди, като амид на 6-аминокапронова киселина, амид на 11-амиоундеканова киселина, както и техните димери, тримери, тетрамери, пентамери или хексамери.

Естери, за предпочитане C_1 - C_4 -алкилестер, като метилов, етилов, норм. пропилов, изопропилов, норм. бутилов, изобутилов, сек. бутилов естер на C_2 до C_{20} -, за предпочитане C_3 до C_{18} -аминокарбоксилни киселини, като естери на 6-аминокапроновата киселина, напр. метилестер на 6-аминокапроновата киселина, и естери на 11-амиоундекановата киселина, напр. метилестер на 11-амиоундекановата киселина.

Мономери или олигомери на C_2 до C_{20} -, за предпочитане C_2 до C_{12} -алкилдиабини, като тетраметилендиамин или за предпочитане хексаметилендиамин

с C_2 до C_{20} -, за предпочитане C_2 до C_{14} -алифатна дикарбоксилна киселина, или техни моно- или динитрили, като себацинова



киселина, декандикарбоксилна киселина, адипинова киселина, динитрил на себацинова киселина, динитрил на деканова киселина или адиподинитрил,

както и техни димери, тримери, тетрамери, пентамери или хексамери.

Мономери или олигомери на C_2 до C_{20} -, за предпочитане C_2 до C_{12} -алкилдиамин, като тетраметилендиамин или за предпочитане хексаметилендиамин,

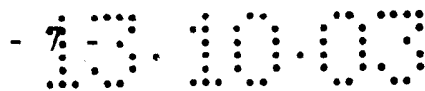
с C_8 до C_{20} -, за предпочитане C_8 до C_{12} -ароматна дикарбоксилна киселина или нейни производни, напр. хлориди, като 2,6-нафталиндикарбоксилна киселина, за предпочитане изофталова киселина или терефталова киселина, също техни димери, тримери, тетрамери, пентамери или хексамери.

Мономери или олигомери на C_2 до C_{20} -, за предпочитане C_2 до C_{12} -алкилдиамин, като тетраметилендиамин или за предпочитане хексаметилендиамин,

с C_9 до C_{20} -, за предпочитане C_9 до C_{18} -арилалифатна дикарбоксилна киселина или нейни производни, напр. хлориди, като о-, мета- или р-фенилендиоцетна киселина, също техни димери, тримери, тетрамери, пентамери или хексамери.

Мономери или олигомери на C_6 до C_{20} -, за предпочитане C_6 до C_{10} -ароматни диамини, като мета- или р-фенилендиамин,

с C_2 до C_{20} -, за предпочитане C_2 до C_{14} -алифатна дикарбоксилна киселина или нейни моно- или динитрили, като себацинова киселина, декандикарбоксилна киселина, адипинова киселина, динитрил на себацинова киселина, динитрил на деканова киселина или адиподинитрил,



също техни димери, тримери, тетрамери, пентамери или хексамери.

Мономери или олигомери на C_6 до C_{20} -, за предпочитане C_6 до C_{10} -ароматни диамини, като мета- или р-фенилендиамин,

с C_8 до C_{20} -, за предпочитане C_8 до C_{12} -ароматна дикарбоксилна киселина или нейни производни, напр. хлориди, като 2,6-нафталиндикарбоксилна киселина, за предпочитане изофталова киселина или терефталова киселина,

както и техни димери, тримери, тетрамери, пентамери или хексамери.

Мономери или олигомери на C_6 до C_{20} -, за предпочитане C_6 до C_{10} -ароматни диамини, като мета- или р-фенилендиамин,

с C_9 до C_{20} -, за предпочитане C_9 до C_{18} -арилалифатна дикарбоксилна киселина или нейни производни, напр. хлориди, като о-, мета- или р-фенилендиоцетна киселина,

също техни димери, тримери, тетрамери, пентамери или хексамери.

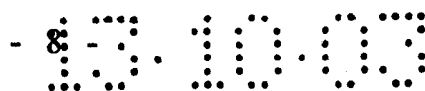
Мономери или олигомери на C_7 до C_{20} -, за предпочитане C_8 до C_{18} -арилалифатен диамин, като мета- или р-ксилилендиамин,

с C_2 до C_{20} -, за предпочитане C_2 до C_{14} -алифатна дикарбоксилна киселина или нейни моно- или динитрили, като себацинова киселина, декандикарбоксилна киселина, адипинова киселина, динитрил на себацинова киселина, динитрил на деканова киселина или адиподинитрил,

също техни димери, тримери, тетрамери, пентамери или хексамери.

Мономери или олигомери на C_7 до C_{20} -, за предпочитане C_8 до C_{18} -арилалифатен диамин, като мета- или р-ксилилендиамин,

с C_6 до C_{20} -, за предпочитане C_6 до C_{10} -ароматна дикарбоксилна киселина или нейни производни, напр. хлориди,



като 2,6-нафталиндикарбоксилна киселина, за предпочитане
изофталова киселина или терефталова киселина,

както и техни димери, тримери, тетрамери, пентамери или
хексамери.

Мономери или олигомери на C_7 до C_{20} -, за предпочитане C_8
до C_{18} -арилалифатен диамин, като мета- или р-ксилилендиамин,

с C_9 до C_{20} -, за предпочитане C_9 до C_{18} -арилалифатна
дикарбоксилна киселина или нейни производни, напр. хлориди,
като о-, мета- или р-фенилендиоцетна киселина,

също техни димери, тримери, тетрамери, пентамери или
хексамери,

както и хомополимери, съполимери, смеси или присадени
полимери на такива изходни мономери или изходни олигомери.

При една предпочитана форма на изпълнение на изобрете-
нието, като лактам се използва капролактam, като диамин –
тетраметилендиамин, хексаметилендиамин или техни смеси и като
дикарбоксилна киселина адипинова киселина, себацинова
киселина, додекандикарбоксилна киселина, терефталова киселина,
изофталова киселина или техни смеси. Особено предпочитани са:
като лактам – капролактam, като диамин – хексаметилендиамин и
като дикарбоксилна киселина - адипинова киселина или
терефталова киселина, или техни смеси.

При това предпочитани са такива изходни мономери или
олигомери, при полимеризацията на които се получават поли-
амидите Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 6,12,
Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 и на ариламидите полиметафенилен-
изофталамид или полипарафенилен-терефталамид, особено Nylon 6
и Nylon 6,6.

При една особено предпочитана форма на изпълнение при
получаването на полиамида могат да се използват един или повече



регулатори на веригата. Като регулатори на веригата се имат предвид за предпочитане съединения, които имат една или повече, като две, три или четири реактивоспособни при образуването на полиамида amino групи, в случаите на система под формата на влакна за предпочитане две аминокрупи, или съединения, които имат една или повече, като две, три или четири реактивоспособни при образуването на полиамида карбоксилни групи, в случаите на система под формата на влакна за предпочитане две карбоксилни групи.

В първия случай се получават полиамиди, при които използваните за получаване на полиамида мономери имат по-високо число на аминокрупи за образуване на полимерната верига, или техни еквиваленти, в сравнение с използваните за получаване на полимерната верига карбоксилни групи или техни еквиваленти.

Във втория случай се получават полиамиди, при които използваните за получаване на полиамида мономери имат по-високо число на карбоксилни групи за образуване на полимерната верига, или техни еквиваленти, в сравнение с използваните за получаване на полимерната верига аминокрупи или техни еквиваленти.

Като регулатори на веригата могат да се използват за предпочитане монокарбоксилни киселини, като алканкарбоксилни киселини, напр. оцетна киселина, пропионова киселина, както и бензен- или нафтаденмонокарбоксилни киселини, напр. бензоена киселина, дикарбоксилни киселини, като C_4 - C_{10} -алкандикарбоксилни киселини, напр. адипинова киселина, себацинова киселина, додекандикарбоксилна киселина, C_5 - C_8 -циклоалкандикарбоксилни киселини, напр. циклохексан-1,4-дикарбоксилна киселина, бензен- или нафтадендикарбоксилни киселини, напр. терефталова киселина, изофталова киселина, нафтаден-2,6-дикарбоксилна



киселина, C_2 до C_{20} -, за предпочитане C_2 до C_{12} -алкилдиамини, като циклохексиламин, C_6 до C_{20} -, за предпочитане C_6 до C_{10} -ароматни моноамини, като анилин, или C_7 до C_{20} -, за предпочитане C_8 до C_{18} -арилалифатни моноамини, като бензиламин, диамини, като C_4 - C_{10} -алкандиамини, напр. хексаметилендиамин.

Регулаторите на веригата могат да бъдат незаместени или заместени, напр. чрез алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етил-хексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като соли с алкални метали или с алкалоземни метали, циано или халоген, като флуор, хлор, бром. Примери за заместени регулатори на веригата са сулфоизофталова киселина, нейните алкалометални или алкалоземни соли, като литиева, натриева или калиева соли, естери на сулфоизофталова киселина, напр. с C_1 - C_{16} -алканולי, или моно или диамиди на сулфоизофталова киселина, по-специално подходящи за образуване на полиамиди мономери, съдържащи най-малко една аминогрупа, като хексаметилендиамин или 6-аминокапронова киселина.

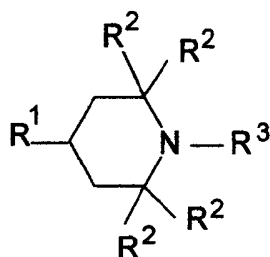
За предпочитане регулаторът на веригата се поставя в количество от най-малко 0.01 молни %, за предпочитане най-малко 0.05 молни %, по-специално най-малко 0.2 молни %, спрямо 1 мол киселинноамидни групи на полиамида.

За предпочитане регулаторът на веригата се поставя в количество от най-много 1.0 молни %, за предпочитане най-много 0.6 молни %, по-специално най-много 0.5 молни %, спрямо 1 мол киселинноамидни групи на полиамида.

Съгласно изобретението, полиамидът от компонент а) съдържа едно химически свързано с полимерната верига

пространствено запречено пиперидиново производно. Полиамидът може при това като пространствено запречено пиперидиново производно да съдържа също и смеси от такива пространствено запречени пиперидинови производни.

Подходящи за използване като пространствено запречени пиперидинови производни са съединения с формула



в която

R^1 е функционална група, която е способна да образува amidна група като част от полимерната верига на полиамида, за предпочитане групата $-(NH)R^5$, при което R^5 е водород или C_1-C_8 -алкил, или карбоксилна група, или карбоксилно производно, или групата $-(CH_2)_x(NH)R^5$, при което x е число от 1 до 6 и R^5 е водород или C_1-C_8 -алкил, или групата $-(CH_2)_yCOOH$, при което y е число от 1 до 6, или производно на киселината $-(CH_2)_yCOOH$, при което y е число от 1 до 6, по-специално е групата $-NH_2$,

R^2 е алкилова група, за предпочитане C_1-C_4 -алкил, като метил, етил, *n*-пропил, *i*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, по-специално е метилова група,

R^3 е водород, C_1-C_4 -алкил или $O-R^4$, при което R^4 е водород или C_1-C_7 -алкил,

по-специално R^3 е водород.

В такива съединения обикновено поради пространствено пречене третичните и по-специално вторичните аминогрупи на пиперидиновата пръстенна система не реагират.

Особено предпочитан като пространствено запречено пиперидиново производно е 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин.

Съгласно изобретението пространствено запреченото пиперидиново производно се използва в количество от най-малко 0.01 молни %, за предпочитане най-малко 0.05 молни % и по-специално най-малко 0.1 молни %, спрямо 1 мол киселинноамидни групи на полиамида.

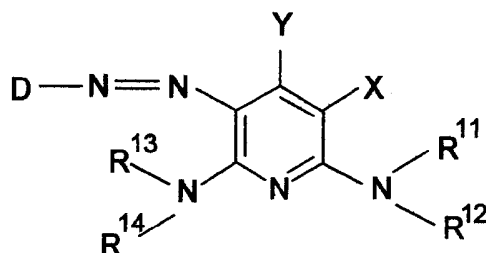
Изгодно е пространствено запреченото пиперидиново производно да се използва в количество от най-много 0.8 молни %, за предпочитане най-много 0.6 молни % и по-специално най-много 0.4 молни %, спрямо 1 мол киселинноамидни групи на полиамида.

При друго предпочитано изпълнение на изобретението, полимеризацията или поликондензацията съгласно изобретението се провежда в присъствие на поне един оцветител. Предпочитани оцветители са титанов диоксид, за предпочитане под формата на анатаз, или оцветяващи съединения от неорганичен или органичен произход. Багрилата се прибавят за предпочитане в количество от 0 до 5 тегл. части, по-специално 0.02 до 2 тегл. части, спрямо 100 тегл. части от полиамида. Багрилата могат да се въведат в реактора заедно с изходните материали или отделно от тях.

За предпочитане, като компонент а) се използва полиамид, който съдържа в полимерната верига химически свързано пространствено запречено пиперидиново производно, получен по методите за получаване на полиамиди, описани напр. в WO 95/28443, WO 97/05189, WO 98/50610, WO 99/46323, WO 99/48949, EP-A 822 275, EP-A-843 696 и в заявки за патенти в Германия с номера 10030515.6, 10030512.1 и 10058291.5.

Съгласно изобретението, компонентът а) се смесва с производно на 2,6-диаминопиридин, като компонент б).

Изгодно е като компонент б) да се използва производно на 2,6-диаминопиридин с формула

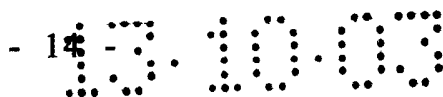


R^{11} , R^{13} могат независимо един от друг да означават водород, или алифатна група, циклоалифатна група, ароматно-алифатна група или ароматна група.

Като алифатна група се има предвид за предпочитане една C_1 - C_8 -алкилова група, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексилова група. Тази група може да бъде незаместена или заместена, напр. с халоген, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, или да бъде прекъсната от хетероатоми, като кислород, азот или сяра.

Като циклоалифатна група се има предвид за предпочитане циклопентилова, циклохексилова, циклохептилова или циклооктилова група. Тази група може да бъде незаместена или заместена, напр. с халоген, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, или да бъде прекъсната от хетероатоми, като кислород, азот или сяра.

Като ароматно-алифатна група се има предвид за предпочитане една C_1 - C_8 -алкилова група, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексилова група, която има като заместител ароматна група. За целите на настоящето изобретение под ароматна група се разбира напълно спрегнат циклополиен с



$(4n + 2)$ рi-електрона, като n означава цяло число включително нула, като 0, 1, 2, или 3. Циклополиенът при това може да бъде изграден от чисто въглероден скелет или да има един или повече, като напр. 2, 3 или 4 хетероатоми, напр. кислород, азот или сяра. Ароматните групи могат да бъдат незаместени или заместени напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, n -пропил, n -бутил, i -бутил, s -бутил, n -пентил, n -хексил, n -хептил, n -октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром, или допълнителна ароматна група. Примери за предпочитани основни структури на ароматната група са бензен, нафтаден, дифенил, азобензен, тиофен, бензтиазол, бензизотиазол, изотиазол, тиазол, тиадиазол, триазол, бензтриазол, индазол, пиразол и антрахинон.

Като ароматна група се има предвид напълно спрегнат циклополиен с $(4n + 2)$ рi-електрона, като n означава цяло число включително нула, като 0, 1, 2, или 3. Циклополиенът при това може да бъде изграден от чисто въглероден скелет или да има един или повече, като напр. 2, 3 или 4 хетероатоми, напр. кислород, азот или сяра. Ароматните групи могат да бъдат незаместени или заместени напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, n -пропил, n -бутил, i -бутил, s -бутил, n -пентил, n -хексил, n -хептил, n -октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром, или друга ароматна група. Примери за предпочитани основни структури на ароматната група са бензен,

нафтален, дифенил, азобензен, тиофен, бензтиазол, бензизотиазол, изотиазол, тиазол, тиadiaзол, триазол, бензтриазол, индазол, пиразол и антрахинон.

R^{12} , R^{14} могат независимо един от друг да означават водород, или алифатна група, циклоалифатна група, ароматно-алифатна група или ароматна група. За предпочитане R^{12} , R^{14} независимо един от друг да означават алифатна група, циклоалифатна група, ароматно-алифатна група или ароматна група.

Като алифатна група се има предвид за предпочитане една C_1 - C_8 -алкилова група, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексиллова група. Тази група може да бъде незаместена или заместена, напр. с халоген, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, или да бъде прекъсната от хетероатоми, като кислород, азот или сяра.

Като циклоалифатна група се има предвид за предпочитане циклопентилова, циклохексиллова, циклохептилова или циклооктилова група. Тази група може да бъде незаместена или заместена, напр. с халоген, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, или да бъде прекъсната от хетероатоми, като кислород, азот или сяра.

Като ароматно-алифатна група се има предвид за предпочитане една C_1 - C_8 -алкилова група, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексиллова група, която има като заместител ароматна група. Като ароматна група може да се използва напълно спрегнат циклополиен с $(4n + 2)$ p_i -електрона, като n означава цяло число включително нула, като 0, 1, 2, или 3. Циклополиенът при това може да бъде изграден от чисто въглероден скелет или да има един или повече, като напр. 2, 3 или 4 хетероатоми, напр.

кислород, азот или сяра. Ароматните групи могат да бъдат незаместени или заместени напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром, или допълнителна ароматна група, която от своя страна може да бъде незаместена или заместена напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром. Примери за предпочитани основни структури на ароматната група са бензен, нафтаден, дифенил, азобензен, тиофен, бензтиазол, бензизотиазол, изотиазол, тиазол, тиадиазол, триазол, бензтриазол, индазол, пиразол и антрахинон.

Като ароматна група се има предвид напълно спрегнат циклополиен с $(4n + 2)$ p_i -електрона, като n означава цяло число включително нула, като 0, 1, 2, или 3. Циклополиенът при това може да бъде изграден от чисто въглероден скелет или да има един или повече, като напр. 2, 3 или 4 хетероатоми, напр. кислород, азот или сяра. Ароматните групи могат да бъдат незаместени или заместени напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -

ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром, или друга ароматна група, която от своя страна може да бъде незаместена или заместена напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром. Примери за предпочитани основни структури на ароматната група са бензен, нафтаген, дифенил, азобензен, тиофен, бензтиазол, бензизотиазол, изотиазол, тиазол, триадиазол, триазол, бензтриазол, индазол, пиразол и антрахинон.

Остатъците R^{11} и R^{12} или R^{13} и R^{14} могат да образуват пръстенова система със съответния азотен атом, като пиролидин, пиперидин, морфолин или (*N*-алкил)-пиперазин, като *N*-метил-пиперазин.

При една предпочитана форма на изпълнение на изобретението, R^{11} и R^{13} означават водород, а R^{12} и R^{14} независимо един от друг означават 2-хидроксиетил, 3-хидрокси-*n*-пропил, 2-метоксиетил, 3-метокси-*n*-пропил, 2-фенилетил, 2-(*p*-фенилсулфонова киселина)-етил, 2-(*p*-фенил-натриев сулфонат)етил, фенил.

Остатъкът X означава за предпочитане циано, карбоксамидна или карбоксилатна група.

Карбоксамидната или карбоксилатната група могат да бъдат незаместени или заместени, напр. с алифатна група, циклоалифатна група, ароматно-алифатна група или ароматна група.

Като алифатна група се има предвид за предпочитане една C_1 - C_8 -алкилова група, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил,

n-бутил, i-бутил, s-бутил, n-пентил, n-хексил, n-хептил, n-октил, 2-етилхексилова група. Тази група може да бъде незаместена или заместена, напр. с халоген, хидрокси, =O, C₁-C₈-алкокси, COOH, C₂-C₆-карбалкокси, C₁-C₁₀-ацилокси или C₁-C₈-алкиламино, или да бъде прекъсната от хетероатоми, като кислород, азот или сяра.

Като циклоалифатна група се има предвид за предпочитане циклопентилова, циклохексилова, циклохептилова или циклооктилова група. Тази група може да бъде незаместена или заместена, напр. с халоген, хидрокси, =O, C₁-C₈-алкокси, COOH, C₂-C₆-карбалкокси, C₁-C₁₀-ацилокси или C₁-C₈-алкиламино, или да бъде прекъсната от хетероатоми, като кислород, азот или сяра.

Като ароматно-алифатна група се има предвид за предпочитане една C₁-C₈-алкилова група, като метил, етил, изопропил, n-пропил, n-бутил, i-бутил, s-бутил, n-пентил, n-хексил, n-хептил, n-октил, 2-етилхексилова група, която има като заместител ароматна група. Като ароматна група може да се използва напълно спрегнат циклополиен с $(4n + 2)$ p-електрона, като n означава цяло число включително нула, като 0, 1, 2, или 3. Циклополиенът при това може да бъде изграден от чисто въглероден скелет или да има един или повече, като напр. 2, 3 или 4 хетероатоми, напр. кислород, азот или сяра. Ароматните групи могат да бъдат незаместени или заместени напр. с алифатни групи, за предпочитане C₁-C₈-алкилови групи, като метил, етил, изопропил, n-пропил, n-бутил, i-бутил, s-бутил, n-пентил, n-хексил, n-хептил, n-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C₁-C₈-алкокси, COOH, C₂-C₆-карбалкокси, C₁-C₁₀-ацилокси или C₁-C₈-алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром, или друга ароматна група, която от своя страна може да бъде незаместена или заместена напр. с алифатни групи, за предпочитане C₁-C₈-

алкилови групи, като метил, етил, изопропил, n-пропил, n-бутил, i-бутил, s-бутил, n-пентил, n-хексил, n-хептил, n-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C₁-C₈-алкокси, COOH, C₂-C₆-карбалкокси, C₁-C₁₀-ацилокси или C₁-C₈-алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром. Примери за предпочитани основни структури на ароматната група са бензен, нафтаден, дифенил, азобензен, тиофен, бензтиазол, бензизотиазол, изотиазол, тиазол, тиадиазол, триазол, бензтриазол, индазол, пиразол и антрахинон.

Като ароматна група се има предвид напълно спрегнат циклополиен с $(4n + 2)$ p-електрона, като n означава цяло число включително нула, като 0, 1, 2, или 3. Циклополиенът при това може да бъде изграден от чисто въглероден скелет или да има един или повече, като напр. 2, 3 или 4 хетероатоми, напр. кислород, азот или сяра. Ароматните групи могат да бъдат незаместени или заместени напр. с алифатни групи, за предпочитане C₁-C₈-алкилови групи, като метил, етил, изопропил, n-пропил, n-бутил, i-бутил, s-бутил, n-пентил, n-хексил, n-хептил, n-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C₁-C₈-алкокси, COOH, C₂-C₆-карбалкокси, C₁-C₁₀-ацилокси или C₁-C₈-алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром, или друга ароматна група, която от своя страна може да бъде незаместена или заместена напр. с алифатни групи, за предпочитане C₁-C₈-алкилови групи, като метил, етил, изопропил, n-пропил, n-бутил, i-бутил, s-бутил, n-пентил, n-хексил, n-хептил, n-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C₁-C₈-алкокси, COOH, C₂-C₆-карбалкокси, C₁-C₁₀-ацилокси или C₁-C₈-алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор,

хлор или бром. Примери за предпочитани основни структури на ароматната група са бензен, нафтаден, дифенил, азобензен, тиофен, бензтиазол, бензизотиазол, изотиазол, тиазол, тиадиазол, триазол, бензтриазол, индазол, пиразол и антрахинон.

При една особено предпочитана форма на изпълнение на изобретението остатъкът Х означава циано група.

Остатъкът Y означава водород или алифатна група, циклоалифатна група, ароматно-алифатна група или ароматна група.

Като алифатна група се има предвид за предпочитане една C₁-C₈-алкилова група, като метил, етил, изопропил, n-пропил, n-бутил, i-бутил, s-бутил, n-пентил, n-хексил, n-хептил, n-октил, 2-етилхексилова група. Тази група може да бъде незаместена или заместена, напр. с халоген, хидрокси, =O, C₁-C₈-алкокси, COOH, C₂-C₆-карбалкокси, C₁-C₁₀-ацилокси или C₁-C₈-алкиламино, или да бъде прекъсната от хетероатоми, като кислород, азот или сяра.

Като циклоалифатна група се има предвид за предпочитане циклопентилова, циклохексилова, циклохептилова или циклооктилова група. Тази група може да бъде незаместена или заместена, напр. с халоген, хидрокси, =O, C₁-C₈-алкокси, COOH, C₂-C₆-карбалкокси, C₁-C₁₀-ацилокси или C₁-C₈-алкиламино, или да бъде прекъсната от хетероатоми, като кислород, азот или сяра.

Като ароматно-алифатна група се има предвид за предпочитане една C₁-C₈-алкилова група, като метил, етил, изопропил, n-пропил, n-бутил, i-бутил, s-бутил, n-пентил, n-хексил, n-хептил, n-октил, 2-етилхексилова група, която има като заместител ароматна група. Като ароматна група може да се използва напълно спрегнат циклополиен с $(4n + 2)$ p-електрона, като n означава цяло число включително нула, като 0, 1, 2, или 3. Циклополиенът при това може да бъде изграден от чисто въглероден скелет или да има един или повече, като напр. 2, 3 или 4 хетероатоми, напр.



кислород, азот или сяра. Ароматните групи могат да бъдат незаместени или заместени напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром, или допълнителна ароматна група, която от своя страна може да бъде незаместена или заместена напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром. Примери за предпочитани основни структури на ароматната група са бензен, нафтаден, дифенил, азобензен, тиофен, бензтиазол, бензизотиазол, изотиазол, тиазол, тиадиазол, триазол, бензтриазол, индазол, пиразол и антрахинон.

Като ароматна група се има предвид напълно спрегнат циклополиен с $(4n + 2)$ p_i -електрона, като n означава цяло число включително нула, като 0, 1, 2, или 3. Циклополиенът при това може да бъде изграден от чисто въглероден скелет или да има един или повече, като напр. 2, 3 или 4 хетероатоми, напр. кислород, азот или сяра. Ароматните групи могат да бъдат незаместени или заместени напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -

ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром, или друга ароматна група, която от своя страна може да бъде незаместена или заместена напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром. Примери за предпочитани основни структури на ароматната група са бензен, нафтаден, дифенил, азобензен, тиофен, бензтиазол, бензизотиазол, изотиазол, тиазол, тиадиазол, триазол, бензтриазол, индазол, пиразол и антрахинон.

При една особено предпочитана форма на изпълнение на изобретението остатъкът Y е метилова група.

Остатъкът D означава ароматна група.

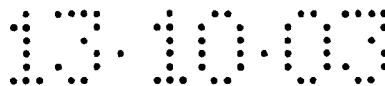
Като ароматна група се има предвид за предпочитане напълно спрегнат циклополиен с $(4n + 2)$ p_i -електрона, като n означава цяло число включително нула, като 0, 1, 2, или 3. Циклополиенът при това може да бъде изграден от чисто въглероден скелет или да има един или повече, като напр. 2, 3 или 4 хетероатоми, напр. кислород, азот или сяра. Ароматните групи могат да бъдат незаместени или заместени напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром, или друга



ароматна група, която от своя страна може да бъде незаместена или заместена напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром.

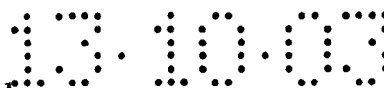
Примери за предпочитани основни структури на ароматната група са бензен, нафтален, дифенил, азобензен, тиофен, бензтиазол, бензизотиазол, изотиазол, тиазол, тиadiaзол, триазол, бензтриазол, индазол, пиразол и антрахинон.

При едно предпочитано изпълнение на изобретението основни структури на остатъка D са бензен, нафтален, дифенил, азобензен, тиофен, бензтиазол, бензизотиазол, изотиазол, тиазол, тиadiaзол, триазол, бензтриазол, индазол, пиразол и антрахинон, и по-специално бензен, при което тези групи са еднократно или многократно, напр. двукратно или трикратно заместени, напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром, или друга ароматна група, която от своя страна може да бъде незаместена или заместена напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино,



сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром, или особено изгодно е да бъде заместена със свързана чрез азогрупа ароматна група, като бензен, нафтаден, дифенил, азобензен, тиофен, бензтиазол, бензизотиазол, изотиазол, тиазол, тиадиазол, триазол, бензтриазол, индазол, пиразол и антрахинон, по-специално бензен, при която тази група може да бъде заместена еднократно или многократно с алифатна група, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром, или друга ароматна група, която от своя страна може да бъде незаместена или заместена напр. с алифатни групи, за предпочитане C_1 - C_8 -алкилови групи, като метил, етил, изопропил, *n*-пропил, *n*-бутил, *i*-бутил, *s*-бутил, *n*-пентил, *n*-хексил, *n*-хептил, *n*-октил, 2-етилхексил, хидрокси, =O, C_1 - C_8 -алкокси, COOH, C_2 - C_6 -карбалкокси, C_1 - C_{10} -ацилокси или C_1 - C_8 -алкиламино, сулфонова киселина или нейни соли, като алкалометални или алкалоземни соли, циано, халоген, като флуор, хлор или бром.

При една предпочитана форма на изпълнение като 2,6-диаминопиридиново производно се използва киселинно съединение. Съгласно изобретението, като киселинно съединение се смята такова съединение, което във воден разтвор има рН стойност по-ниска от 7, или сол на такова съединение, напр. натриева или калиева сол, или тяхна смес. Киселинните свойства на 2,6-амино-пиридиновото съединение могат да се дължат на



наличните в това съединение 2, 3 или 4 сулфонилни групи или техните соли, като натриева или калиева соли, ими смеси от тях.

Подходящи за използване като компонент b) съединения са известни примерно от следните патентни описания:

BE-A-793316, BE-A-793317, BE-A-811640, DE-A-19623411, DE-A-19706245, DE-A-2062717, DE-A-2156545, DE-A-2211663, DE-A-2216570, DE-A-2222099, DE-A-2222873, DE-A-2234621, DE-A-2263458, DE-A-2306673, DE-A-2308663, DE-A-2315637, DE-A-2361371, DE-A-2362581, DE-A-2404854, DE-A-2419763, DE-A-2507863, DE-A-2640576, DE-A-2701610, DE-A-2718619, DE-A-2718620, DE-A-2718883, DE-A-2832020, DE-A-2916319, DE-A-3025904, DE-A-3111937, DE-A-3227134, DE-A-3227253, DE-A-3235640, DE-A-3330155, DE-A-3615093, DE-A-3634393, DE-A-3707715, DE-A-3723884, DE-A-3820313, DE-A-4207745, DE-A-4215535, DE-A-4321422, DE-A-4329915, EP-A-474600, EP-A-512548, EP-A-581730, EP-A-581731, EP-A-581732, EP-A-601439, JP-A-59075952, JP-A-59140265, JP-A-59168193, JP-A-61075885, JP-A-61151269, JP-A-63085187, JP-A-05096869, JP-A-05124364, NL-A-7303378, NL-A-7402043, NL-A-7502419.

Като компонент b) може да се вложи едно единствено съединение или смес от няколко, напр. две, три или четири съединения.

Като компонент b) може да се използват цветни или безцветни съединения. Когато като компонент b) се използва цветно съединение, то желаният цвят може да се постигне чрез едно съединение или чрез няколко съединения, напр. две, три или четири, по-специално три съединения, които са за предпочитане с различен цвят.

Съгласно изобретението, системата се получава при смесване на компонента a) с компонент b).



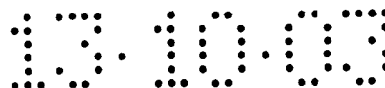
При това се има предвид система, при която компонентът а) и компонентът б) са налични във вид на смес. Също така се има предвид система, при която компонентът б) се намира на горната повърхност на компонента а).

За получаване на система, в която компонентът а) и компонентът б) са налични във вид на смес, компонент б) може да се смеси с компонента а) по сам по себе си познат метод, напр. чрез екструзия, напр. екструзия на стопилка. От тази система след това могат да се получат геометрични изделия, като влакна, напр. чрез изпридане от стопилка, или фолио, напр. по метода чрез издухване с изтегляне, или триразмерни формовани тела, напр. чрез шрицоване на стопилка.

За получаване на система, в която компонентът б) се намира върху повърхността на компонента а), първоначално се получават геометрични изделия, като влакна, напр. чрез изпридане от стопилка, или фолио, напр. по метода чрез издухване с изтегляне, или триразмерни формовани тела, напр. чрез шрицоване на стопилка и след това компонентът б) се нанася за предпочитане чрез нанасяне на разтвор на компонента б), по-специално във вода или в органичен разтворител, примерно чрез потопяване на геометричното изделие в разтвора.

При нанасянето на компонента б) върху геометричното изделие, изготвено от компонента а), част от компонента б) може да дифундира във вътрешността на изделието, изготвено от компонент а).

След нанасянето на компонента б) върху геометричното изделие, изготвено от компонента а) може да се проведе горещо третиране в присъствие или отсъствие на водна пара, за да се постигне стабилизиране на формата на изделието.



Примери за изпълнение на изобретението

Относителният вискозитет на разтвор на полиамида в 96 % сярна киселина се измерва съгласно DIN 51562-1 до -4.

За определяне на относителния вискозитет се поставя проба от 500 милиграма в 50 ml калибрационна колба и се долива до марката с 96 % сярна киселина. Пробата се разтваря до получаване на хомогенен разтвор.

Във вискозиметър от вида Ubbelohde № II, се определя времето на изтичане на разтвора между горната и долната калибрационна марка при температура $25^{\circ}\text{C} \pm 0.05^{\circ}\text{C}$.

Измерванията се повтарят, докато три измервания, проведени едно след друго, протекат в граници от 0.3 секунди. По подобен начин се определя и времето на изтичане на разтворителя.

Относителният вискозитет (RV) се определя по уравнението

$$RV = T/T_0$$

в което T = време за изтичане на разтвора (секунди)

T₀ = време за изтичане на разтворителя (секунди).

Броят на крайните аминокрупи се определя чрез титриране на разтвор на 1g полиамид в 25 ml смес от фенол и метанол (тегл. съотношение 7:3) с разтвор на перхлорна киселина в метанол/етиленгликол (1.72 ml от 70 тегл. %-ен воден разтвор, 100 ml метанол, и остатъкът до 1000 ml етиленгликол), срещу смес от 0.1 g бензилоранж в 100 ml метанол и 0.05 g метиленблау в 50 ml метанол, като индикатор. Крайните аминокрупи се определят като милиеквиваленти на аминокрупи спрямо kg полиамид.

Като полиамид 1 съгласно изобретението се използва полиамид 6, който съдържа като химически свързано към полимерната верига пространствено запречено пиперидиново производно 0.12



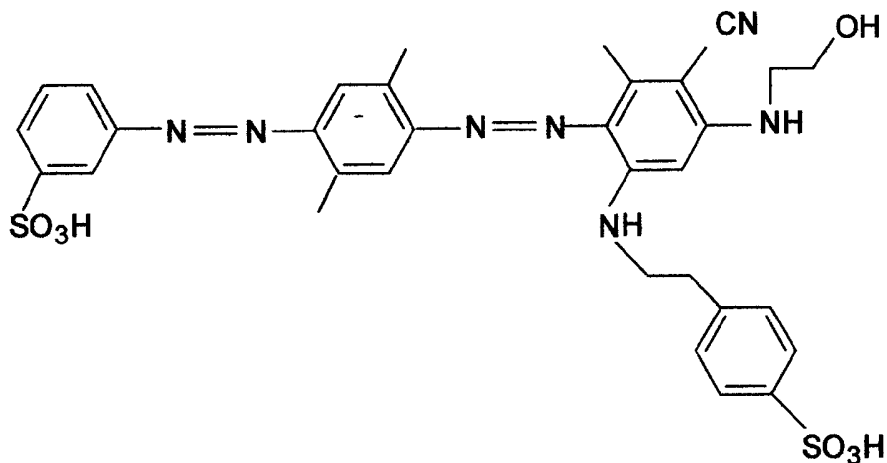
тегл. % (спрямо полиамида) от съединението 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, с относителен вискозитет 2.77 и число на крайни аминогрупи 34 meq/kg.

Като сравнителен полиамид 1 се използва полиамид 6.6 с относителен вискозитет 2.80 и число на крайни аминогрупи 44 meq/kg.

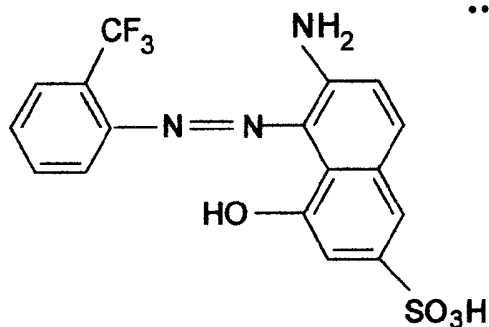
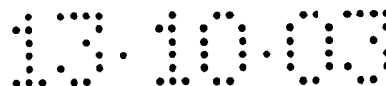
Полиамидът 1 и сравнителният полиамид 1 съдържат 0.3 тегл. % спрямо полиамида титанов диоксид.

Полиамидът 1 и сравнителният полиамид 1 се преработват във форма на щапелни влакна (кръгъл диаметър, титер 60 %, 6,7 dtex/40 % 13 dtex полиамид 1, 60 % 6,7 dtex/40 % 11 dtex сравнителен полиамид 1) усукана прежда, № 8, във велурен килим, с деление 1/10", 54 бримки/10 cm, 260 g/m² тегло.

Като производно на 2,6-диаминопиридин 1 съгласно изобретението, се използва Acidol Rot GL-XN (Nylonmin C-GL) (BASF Aktiengesellschaft) с формула



Като сравнително червено багрилно вещество 1 се използва Telonrot FR-L (Bayer AG), C.I. Acid Red 337, с формула



За получаване на трицветие се използват тези две червени багрила заедно с багрилата, които не са съгласно изобретението: Telonblau CGL и Telongelb RLN, в случаи на трицветие 1 и Tectilon Blau 4R и Acidol Brillant Gelb M3GL, в случай на трицветие 2.

Тези групи от багрила се смесват за получаване на трицветие 1 и трицветие 2, както и на сравнително трицветие 1, за получаване на тъмносиво оцветяване на полиамид 1 и на сравнителния полиамид 1.

Оцветяването се извършва в лабораторен автоклав при температура 90°C, така че визуално килимите да изглеждат еднакво (еднакво оцветяване в сиво), при комбинации от: Полиамид 1 /трицветие 1, съответно 2, Сравнителен полиамид 1 /трицветие 1, съответно 2, Полиамид 1 /Сравнително трицветие 1 и Сравнителен полиамид 1 / сравнително трицветие 1.

Килимите се подлагат на три цикъла от изпитания, съгласно DIN 75202 (от май 1996). Подлагат се на обработка съгласно условията на експозиция А, от Таблица 2, описани в този DIN, и измененията се отчитат след всеки цикъл, като CIELAB Delta L, CIELAB Delta E (CIELAB Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A9, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Deutschland, 1987, 102-104, Abschnitte 3.4 и 3.5) и степен на сиво съгласно посочения стандарт DIN 75202, Точка 5.2.5.

При тези опити се получават следните стойности:



CIELAB Delta L

Колкото стойностите на CIELAB Delta L са по-ниски, толкова по-малки са избеляванията на килима.

		CIELAB Delta L		
		1 Цикъл	2 Цикъл	3 Цикъл
Полиамид	Трицветие			
Полиамид 1	Трицветие 1	1.4	4.6	10.1
Полиамид 1	Трицветие 2	2.9	5.9	8.8
Полиамид 1	Сравн. трицветие 1	7.0	10.2	12.7
Сравн. Полиамид 1	Трицветие 1	5.5	13.3	21.9
Сравн. Полиамид 1	Трицветие 2	5.3	11.9	19.8
Сравн. Полиамид 1	Сравн. Трицветие 1	9.3	17.1	20.7

Таблица 1

Най-добрите стойности се постигат със системата, съгласно изобретението.

CIELAB Delta E

Колкото стойностите на CIELAB Delta E са по-ниски, толкова по-малки са избеляванията на килима.

		CIELAB Delta E		
		1 Цикъл	2 Цикъл	3 Цикъл
Полиамид	Трицветие			
Полиамид 1	Трицветие 1	2.8	5.5	10.6
Полиамид 1	Трицветие 2	3.1	5.9	8.8
Полиамид 1	Сравн. трицветие 1	12.4	17.1	19.6
Сравн. Полиамид 1	Трицветие 1	6.3	14.2	22.4
Сравн. Полиамид 1	Трицветие 2	6.0	12.6	20.3
Сравн. Полиамид 1	Сравн. Трицветие 1	12.6	20.2	22.8

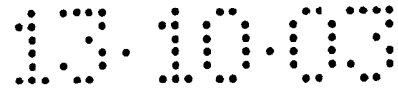


Таблица 2

Най-добрите стойности се постигат със системата, съгласно изобретението.

Степен на сивия цвят

Колкото стойностите на степента на сивото са по-високи, толкова по-малки са избеляванията на килима. Най-добрият показател е 5 (показващ, че няма избеляване), а най-лошият показател е 1 (показващ пълно избеляване).

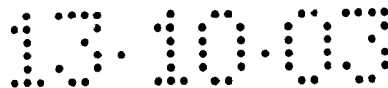
		Степен на сиво		
		1 Цикъл	2 Цикъл	3 Цикъл
Полиамид	Трицветие	1 Цикъл	2 Цикъл	3 Цикъл
Полиамид 1	Трицветие 1	3-4	2	1-2
Полиамид 1	Трицветие 2	3	2	1-2
Полиамид 1	Сравн. трицветие 1	1	1	1
Сравн. Полиамид 1	Трицветие 1	2	1	1
Сравн. Полиамид 1	Трицветие 2	2	1	1
Сравн. Полиамид 1	Сравн. Трицветие 1	1	1	1

Таблица 3

Най-добрите стойности се постигат със системата, съгласно изобретението.

Визуална оценка

Подложените на тест килими (Полиамид 1 /трицветие 1, съответно 2, Сравнителен полиамид 1 /трицветие 1, съответно 2, Полиамид 1 /Сравнително трицветие 1 и Сравнителен полиамид 1 /



сравнително трицветие 1), изглеждат визуално еднакви в тъмен сив тон преди първия цикъл.

При трицветие 2 в изгледа на цвета преди първия цикъл, както и при трицветие 1, може да се различи слабо изменение в цвета, поради различното износване на червеното багрило в сравнение с синьото и жълтото багрило, поради което върху повърхността на килима се вижда като червеникави и зеленикави петна.

Комбинацията от сравнителен полиамид 1 / сравнително трицветие 1, показва след третия цикъл забележимо оцветяване в целено и значително избеляване.

Комбинацията от полиамид 1 / сравнително трицветие 1, показва след третия цикъл слабо оцветяване в целено и значително избеляване.

Комбинацията от сравнителен полиамид 1 / трицветие 1, съответно 2 показва след третия цикъл, че няма промяна към зелено оцветяване, но има значително избеляване.

Комбинацията от полиамид 1 / трицветие 1, съответно 2 показва след третия цикъл, че няма промяна към зелено оцветяване и само слабо избеляване.

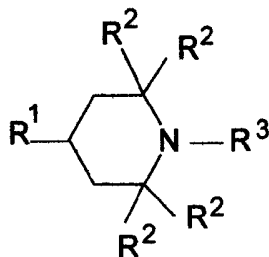
Най-добри визуални резултати се получават при килими от системата съгласно изобретението.

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Система, характеризираща се с това, че се състои от
а) полиамид, който съдържа химически свързано към полимерната верига пространствено запречено пиперидиново производно и

б) производно на 2,6-диаминопиридин.

2. Система съгласно претенция 1, характеризираща се с това, че като пиперидиново производно се използва съединение с формула



в която

R¹ е функционална група, която е способна да образува amidна група като част от полимерната верига на полиамида,

R² е алкилова група,

R³ е водород, C₁-C₄-алкил или O-R⁴, при което R⁴ е водород или C₁-C₇-алкил.

3. Система съгласно претенция 2, характеризираща се с това, че R¹ е групата -(NH)R⁵, в която R⁵ е водород или C₁-C₈-алкил, или карбоксилна група, или карбоксилно производно, или групата -(CH₂)_x(NH)R⁵, при което X е число от 1 до 6 и R⁵ е водород или C₁-C₈-алкил, или групата -(CH₂)_yCOOH, при което Y е число от 1 до 6, или производно на киселина -(CH₂)_yCOOH, при което Y е число от 1 до 6.

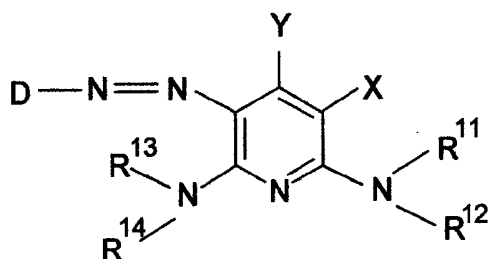


4. Система съгласно претенции 2 или 3, характеризираща се с това, че R^1 е групата NH_2 .

5. Система съгласно претенции 2 до 4, характеризираща се с това, че R^2 е метилова група.

6. Система съгласно претенции 1 до 5, характеризираща се с това, че като пиперидиново производно се използва 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин.

7. Система съгласно претенции 1 до 6, характеризираща се с това, че като компонент б) се използва производно на 2,6-диаминопиридин с формула



в която

R^{11} , R^{13} независимо един от друг означават водород, или алифатна група, циклоалифатна група, ароматно-алифатна група или ароматна група,

R^{12} , R^{14} независимо един от друг означават алифатна група, циклоалифатна група, ароматно-алифатна група или ароматна група,

като остатъците R^{11} и R^{12} или R^{13} и R^{14} могат да образуват пръстенова система със съответния азотен атом,

X е циано, карбоксамидна или карбоксилатна група,

Y означава водород или алифатна група, циклоалифатна група, ароматно-алифатна група или ароматна група и

D е ароматна група.

8. Система съгласно претенция 7, характеризираща се с това, че D е избран от групата на бензен, нафтаден, дифенил, азобензен, тиофен, бензтиазол, бензизотиазол, тиазол, тиадиазол, триазол, бензтриазол, индазол, пиразол и антрахинон.

9. Система съгласно претенции 1 до 8, характеризираща се с това, че компонентът б) се намира на горната повърхност на компонента а).

10. Система съгласно претенции 1 до 8, характеризираща се с това, че компонентът а) и компонентът б) се намират във вид на смес.

11. Система съгласно претенции 1 до 10, характеризираща се с това, че е във вид на влакно.

12. Система съгласно претенции 1 до 10, характеризираща се с това, че е във вид на изделие с плоска форма.

13. Система съгласно претенции 1 до 10, характеризираща се с това, че е във вид на формовано изделие.

14. Метод за получаване на система, съгласно претенции 1 до 13, характеризиращ се с това, че се получава компонент а) чрез полимеризацията на най-малко един мономер, способен да образува полиамид, и едно пространствено запречено пиперидиново производно, което има функционална група, способна да образува амид като част от полимерната главна верига на полиамида и след това този компонент а) се смесва с 2,6-диаминопиперидиново производно, като компонент б).