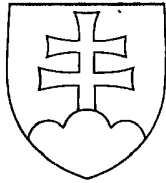


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

- (22) Dátum podania: 24.07.89
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 223 318
(32) Dátum priority: 25.07.88
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 05.11.97
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

4467-89

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

**C 07F 9/6574,
C 08K 5/52**

(71) Prihlasovateľ: BORG - WARNER SPECIALTY CHEMICALS, INC., Parkersburg, WV, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Horn William E. , Gibsonia, PA, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Prostriedok na stabilizáciu polymérov a polymérna zmes s jeho obsahom**

(57) Anotácia:

Prostriedok na stabilizáciu polymérov obsahuje ako účinnú zložku 3,9-bis-(2,4,6-tri-terc.alkylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfospiro[5,5]undekán a polymérna zmes obsahuje polymér a účinné množstvo aspoň jedného 3,9-bis-(2,4,6-tri-terc.alkylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfospiro[5,5]undekánu.

PROSTRIEDOK NA STABILIZÁCIU POLYMÉROV A POLYMÉRNA ZMES S JEHO
OBSAHOM

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka bis(tri-terc.alkylfenoxy)difosfaspiroundekánov a hlavne bis(2,4,6-tri-terc.alkylfenoxy)difosfaspiroundekánov, ktoré sa používajú ako stabilizátory polymérov. Ďalej sa predložený vynález týka zmesí týchto zlúčenín s polymérmi, ktoré obsahujú tri-terc.alkylfenoxydifosfaspiroundekány v množstve potrebnom na stabilizáciu.

Doterajší stav techniky

Sú už známe rôzne alkylfenoxydifosfaspiroundekány. V japonskej patentovej prihláške 1986-225191 z 9.10.1986 (Tajima a ďalší) sa popisuje rad bis(alkylfenoxy)-difosfaspiroundekánov, ako napríklad bis(2-terc.butyl-4,6-dimetylfenoxi)difosfaspiroundekán a bis(2,4-di-terc.oktylfenoxi)difosfaspiroundekán. Bis(alkylfenoxi)difosfaspiroundekány sa popisujú tiež v japonskom patentovom spise 49-128044; v amerických patentových spisoch č. 4 066 611 (Axelrod); 4 094 855 a 4 207 229 (Spivack); 4 305 866 (York a ďalší); 4 520 149 (Golder); 4 585 818 (Jung a ďalší); v britskej patentovej prihláške č. 2 156 358 A a v japonskej patentovej prihláške 52[1977]110829, zo 14.9.1977 (Risner a ďalší). Ďalšie známe difosfaspiroundekány zahrňujú bis(2,6-di-terc.butyl-4-metylfenoxi)difosfaspiroundekán a bis(2,6-di-terc.butyl-4-etylfenoxi)difosfaspiroundekán.

Prakticky všetky komerčne dostupné polyméry obsahujú aspoň jednu stabilizujúcu zlúčeninu na ochranu polymérov voči zhoršeniu jeho vlastností v dôsledku rozštiepenia reťazca alebo nežiaduceho zosieťovania v priebehu výroby a v priebehu používania produktu. Toto zhoršenie vlastností je obzvlášť problematické u termoplastov, ktoré sú typicky vystavené obzvlášť vysokým teplotám pri ich ďalšom spracovaní. Toto zhoršenie nielen že

nepriaznivo ovplyvňuje fyzikálne vlastnosti zmesi, ale môže spôsobovať tiež sfarbenie polymérov, v dôsledku čoho sa polymér vzhládovo znehodnocuje a produkt sa stáva z komerčného hľadiska nepoužiteľný.

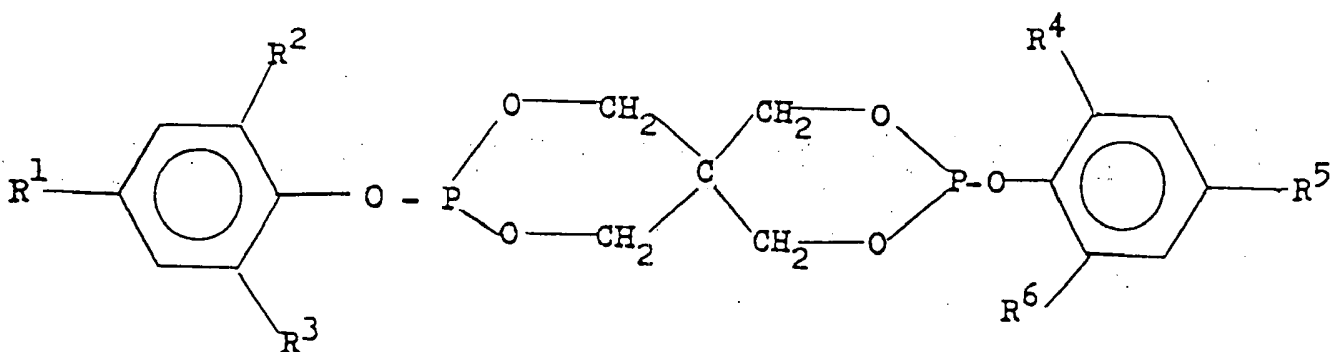
Stabilizátory polymérov môžu byť vystavené rôznym nepriaznivým podmienkam pri výrobe, doprave, skladovaní a používaní. Jednou z takýchto podmienok, ktorá môže nepriaznivo ovplyvňovať stabilizátory, je nadmerné vystavenie stabilizátora pôsobeniu vody, a to buď vo forme vlhkosti alebo mokra. Hoci veľa stabilizátorov sa používa vo forme práškov alebo granulí, môže pohlcovanie vlhkosti spôsobiť, že sa tvoria zhluky a hrudky, čím je sťažená manipulácia so stabilizátorom pri jeho pridávaní a miešaní. Následkom takéhoto vystavenia vlhkosti môže byť hydrolýza, ktorá často zhoršuje jeho stabilizačné vlastnosti a vyvoláva náchylnosť polymérov k degradácii.

Mnoho fosfitov, včítane niektorých z difosfasprioundekánov uvedených hore, môže poskytovať výbornú stabilizáciu, ak sú skladované v čistom stave alebo potom, keď boli zapracované do polyméru. Niekoľko málo fosfitov, ako napríklad tris(2,4-di-terc.butylfenyl)fosfit (TBPP), prejavuje dobrú stálosť pri skladovaní za vlhkých podmienok, avšak nedosiahne stabilizačnú účinnosť mnohých difosfasprioundekánových derivátov.

Hoci mnohé z hore uvedených difosfasprioundekánov môžu pôsobiť ako stabilizátory polymérov, bolo by možné dosiahnuť zlepšenie všetkých vlastností, keby bolo možné zlepšiť odolnosť voči vlhkosti pri zachovaní vynikajúcich stabilizačných vlastností. Je skutočnosťou, že stabilizátor, ktorý udeľuje polyméru dobrú pevnosť a farebnú stálosť, pričom vykazuje zlepšenú odolnosť voči vlhkosti a hydrolýze, poskytuje výrazné praktické výhody oproti mnohým známym stabilizátorom.

Podstata vynálezu

Predmetom predloženého vynálezu je prostriedok na stabilizáciu polymérov, ktorý obsahuje ako účinnú zložku aspoň jeden difosfasprioundekán všeobecného vzorca



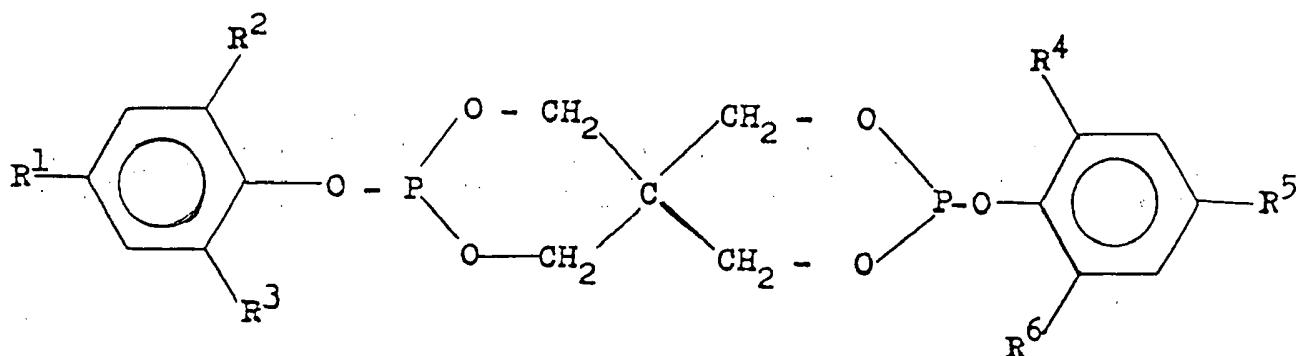
v ktorom

každý zo symbolov R¹, R², R³, R⁴, R⁵ a R⁶ znamená terciárnu alkylovú skupinu.

Pri výhodnom vyhotovení sú substituenti R¹, R², R³, R⁴, R⁵ a R⁶ zvolené z terciárnych alkylových skupín obsahujúcich 4 až 12 atómov uhlíka. Obzvlášť výhodnou terc. alkylovou skupinou je terc. butylová skupina.

Predmet predloženého vynálezu tiež tvorí stabilizovaný polymér, ktorý zahrňuje polymér a účinné množstvo difosfasprioundekánu podľa vynálezu. Výhodnými polymérmi sú termoplastické polyméry, pričom obzvlášť výhodnými polymérmi sú polyetylén, polypropylén, polyetyléntereftalát, polyfenylénéter, polystyrén, rázuvzdorný polystyrén a očkované kopolyméry typu ABS.

Predložený vynález ďalej zahrňuje 3,9-bis(2,4,6-tri-terc. alkylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspriro[5,5]-undekány. Tieto zlúčeniny, známe tiež ako bis(2,4,6-tri-terc.alkylfenyl)pentaerytritoldifosfity, je možné znázorniť nasledujúcim všeobecným vzorcom



v ktorom

každý zo substituentov R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 znamená terc. alkylovú skupinu.

Ako príklady takýchto terc.alkylových skupín možno menovať terc.butylovú skupinu, terc.pentylovú skupinu, 1,1,4,4-tetrametylbutylovú skupinu, terc.oktylovú skupinu, 1-metylcyklohexylovú skupinu, terc.dodecylovú skupinu a 2-fenyl-2-propylovú skupinu. Výhodnými terc.alkylovými skupinami sú však terc.alkylové skupiny so 4 až s asi 12 atómami uhlíka, ako terc.butylová skupina, terc.pentylová skupina, terc.oktylová skupina a terc.dodecylová skupina. Obzvlášť výhodné sú potom relatívne malé skupiny, ako je terc.butylová skupina, terc. pentylová skupina, 1-metylcyklohexylová skupina a 1,1,4,4-tetrametylbutylová skupina. Najvýhodnejšia je terc.butylová skupina. Ktorýkoľvek zo substituentov vo význame R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 a/alebo všetky môžu byť navzájom odlišné, ako je to u 2,4-di-terc.butyl-4-terc.pentylu, je však výhodné, ak R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 majú rovnaký význam.

Difosfospiroundekány podľa predloženého vynálezu sa môžu pripravovať pomocou známych metód, napríklad reakcií tri-terc.alkylfenolu s 3,9-dichlór-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfospiro[5,5]undekánom (ktorý sa môže pripraviť reakciou pentaerytritolu s chloridom fosforitým známym spôsobom). Tak napríklad 3,9-bis(2,4,6-tri-terc.butylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-

3,9-difosfapiro-5,5-undeka sa môže pripraviť reakciou 2,4,6-tri-terc.butylfenolu s 3,9-dichlór-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfapiro[5,5]undekánom (dichlórpentitom). Podobne 3,9-bis(2,4,6-tri-terc.pentylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfapiro[5,5]undekán sa môže pripravovať reakciou 2,4,6-tri-terc.pentylfenolu s dichlórpentitom. Iné bis(tri-terc.alkylfenoxy)tetraoxidifosfaspiroundekány sa môžu pripravovať reakciou tri-terc.alkylfenolu, zodpovedajúceho požadovanej tri-terc.-alkylfenoxy skupine, s dichlórpentitom.

Difosfaspiroundekány podľa predloženého vynálezu sa môžu tiež pripravovať reakciou fenolu, zodpovedajúceho žiadanej tri-terc.alkylfenoxy skupine, s chloridom fosforitým za vzniku tri-terc.alkylfenoxyfosforodichloriditu a nasledujúcou reakciou fosfordichloriditu s pentaerytritólom za vzniku bis(tri-terc.alkylfenoxy)tetraoxidifosfaspiroundekánu. Tak napríklad 2,4,6-tri-terc.butylfenol sa môže nechať reagovať s chloridom fosforitým a potom s pentaerytritólom za vzniku bis(2,4,6-tri-terc.butylfenoxy)tetraoxidifosfaspiroundekánu. Podobne 2,4,6-tri-terc.dodecylfenol sa môže nechať reagovať s chloridom fosforitým a potom s pentaerytritólom za vzniku bis(2,4,6-tri-terc.dodecylfenoxy)tetraoxidifosfaspiroundekánu.

Spôsoby prípravy difosfaspiroundekánov za použitia dichlórpentitu, resp. cez fosforodichloridity sú známe. I keď podľa doterajšieho stavu techniky vzniká difosfaspiroundekán v roztoku v prítomnosti amínu ako napríklad trietylamínu, ktorý slúži ako činidlo viažúce kyselinu tým, že tvorí nerozpustný hydrochlorid, je výhodné pripravovať difosfaspiroundekán v tri-n-alkylamíne, ako tri-n-butylamínu, v ktorom obsahuje každá z n-alkylových skupín aspoň 3 atómy uhlíka, pričom hydrochloridová soľ zostáva v roztoku, zatiaľ čo difosfaspiroundekán, vznikajúci ako produkt, je prakticky nerozpustný. Výhodné postupy sa tiež popisujú v súčasne podanej prihláške vynálezu PV 4466-89 s názvom "3,9-difosfaspiroundekány a spôsob výroby 3,9-difosfaspiroundekánov" (S. J. Hobbs, K. J. Sheehan a W. P. Enlow). Príklady ako doterajšieho stavu techniky, tak i výhodných spôsobov na prípravu difosfaspiroundekánov podľa vynálezu sú uvedené nižšie.

Predmetom predloženého vynálezu je ďalej stabilizovaný polymér, ktorý obsahuje účinné množstvo aspoň jedného bis(tri-terc.alkylfenoxy)tetraoxadifosfspioundekánu popísaného hore. Množstvo difosfspioundekánov podľa vynálezu je pokladané za "účinné množstvo", keď stabilizovaný polymér obsahujúci difosfspioundekán podľa vynálezu, vykazuje zvýšené hodnoty ktorýchkoľvek fyzikálnych vlastností alebo vylepšenie farebnosti v porovnaní s analogickým polymérom, ku ktorému nebol pridaný difosfspioundekán podľa vynálezu. Vo väčšine takto stabilizovaných polymérov však bude výhodné, keď difosfspioundekán podľa predloženého vynálezu bude prítomný v množstve od asi 0,01 do asi 2 dielov hmotnostných na 100 dielov hmotnostných polymérov. Výhodnejšie sú množstvá od asi 0,01 do jedného dielu hmotnostného na 100 dielov hmotnostných polymérov, i keď najvýhodnejšie obsahuje polymér asi 0,025 dielov hmotnostných na 100 dielov hmotnostných polymérov alebo viac.

Polymérom môže byť ktorýkoľvek z polymérov známych zo stavu techniky ako sú napríklad polyestery, polyuretány, polyalkyléntereftaláty, polysulfóny, polyimidy, polyfenylénétery, styrenové polyméry, polykarbonáty, akrylové polyméry, polyamidy, polyacetal, polyméry obsahujúce halogenidy, ako i homopolyméry a kopolyméry polyolefínov. Používať sa môžu tiež zmesi rôznych polymérov, ako zmes polyfenylénéteru a styrenových polymérov, zmes polyvinylchloridu a ABS alebo iné polyméry modifikované za účelom nárazuvzdornosti, ako sú napríklad metakrylonitrily obsahujúce ABS a zmesi polyesterov a ABS alebo zmesi polyesterov s niektorými ďalšími modifikátormi zvyšujúcimi nárazovú pevnosť. Takéto polyméry sú komerčne dostupné alebo sa môžu pripravovať pomocou metód známych zo stavu techniky. Difosfspioundekány podľa vynálezu sú však obzvlášť vhodné na použitie v termoplastických polyméroch, ako sú napríklad polyolefíny, polykarbonáty, polyestery, polyfenylénétery a styrenové polyméry, a to vzhľadom na extrémne teploty, pri ktorých sa termoplasty vyrábajú a/alebo používajú.

Používať sa môžu polyméry monoolefínov a diolefínov,

napríklad polypropylénu, polyizobutylénu, polybut-1-énu, polymetyl-pent-1-énu, polyizoprénu alebo polybutadiénu rovnako ako polyméry cykloolefínov, napríklad cyklopenténu alebo norbornénu, polyetylénu (ktorý môže byť prípadne zosieťovaný), napríklad polyetylén s vysokou hustotou (HDPE), polyetylén s nízkou hustotou (LDPE) a lineárny polyetylén s nízkou hustotou (LLDPE). Používať sa môžu tiež zmesi týchto polymérov, napríklad zmesi polypropylénu s polyizobutylénom (PP), zmesi polypropylénu s polyetylénom (napríklad zmes PP a HDPE, zmes PP a LDPE), ako i zmesi rôznych typov polyetylénu (napríklad zmes LDPE a HDPE). Použiteľné sú tiež kopolyméry monoolefínov a diolefinov navzájom alebo s ďalšími vinylovými monomérmi, ako napríklad zmes etylénu a propylénu, LLDPE a zmesi s LDPE, zmesi propylénu a 1-buténu, etylénu a hexénu, etylénu a etylpenténu, etylénu a hepténu, etylénu a okténu, propylénu a izobutylénu, etylénu a 1-buténu, propylénu a butadiénu, izobutylénu a izoprénu, etylénu a alkylakrylátov, etylénu a alkylmetakrylátov etylénu a vinylacetátu (EVA) alebo etylénu a kopolyméru akrylovej kyseliny (EAA) a ich soli (iónoméry) a terpolyméry etylénu s propylénom a diénom, ako napríklad s hexadiénom, dicyklopentadiénom alebo etylidén-norbornénom; ďalej zmesi takých kopolymérov navzájom a zmesi s polymérmi uvedenými hore, napríklad kopolymérmi polypropylénu, etylénu a propylénu, kopolyméry LDPE a EVA, LDPE a EAA, LLDPE a EVA a LLDPE a EAA.

Termoplastické polyméry môžu tiež obsahovať styrénové polyméry, ako polystyrén, poly-(p-metylstyren), poly-(alfa-metylstyren), kopolyméry styrenu alebo α -metylstyrenu s diénmi alebo s akrylderivátmi ako napríklad kopolyméry styrenu a butadiénu, kopolyméry styrenu a akrylonitrilu, kopolyméry styrenu a alkylmetakrylátu, kopolyméry styrenu a anhydridu maleinovej kyseliny, kopolyméry styrenu, butadiénu a etylakrylátu, kopolyméry styrenu, akrylonitrilu a metylakrylátu; zmesi vysokej nárazovej húževnatosti z kopolymérov styrenu a ďalšieho polyméru, ako napríklad polyakrylátu, dienového polyméru alebo terpolyméru etylénu, propylénu a diénu; ako i blokové kopolyméry styrenu, ako napríklad kopolyméry styrenu, butadiénu a styrenu, styrenu,

izoprénu a styrénu, styrénu, etylénu, butylénu a styrénu alebo styrénu, etylénu, propylénu a styrénu. Styrenové polyméry môžu navyše alebo alternatívne obsahovať očkované kopolyméry styrénu alebo α -metylstyrene, ako napríklad styren na polybutadiéne, styren na zmesi polybutadiénu a styrene alebo polybutadiénu a akrylonitrilu; styren a akrylonitril (alebo metakrylonitril) na polybutadiéne; styren a anhydrid maleinovej kyseliny alebo maleinimid na polybutadiéne; styren, akrylonitril a anhydrid maleinovej kyseliny alebo maleinimid na polybutadiéne; styren, akrylonitril a metylmetakrylát na polybutadiéne, styren a alkylakryláty alebo metakryláty na polybutadiéne, styren a akrylonitril na terpolymére etylénu, propyléne a diéne, styrene a akrylonitril na polyakrylátoch alebo polymetakrylátoch, styren a akrylonitril na kopolyméroch akrylátu a butadiénu, ako i zmesi so styrenovými kopolymérmi uvedenými hore.

Ako polyméry podľa vynálezu sú tiež použiteľné nitrilové polyméry. Tie zahŕňujú homopolyméry a kopolyméry akrylonitrilu a jeho analógov, ako napríklad metakrylonitrilu, ako sú napríklad polyakrylonitrily, polyméry akrylonitrilu a butadiénu, polyméry akrylonitrilu a alkylakrylátu, polyméry akrylonitrilu, alkylmetakrylátu a butadiénu, ABS a ABS obsahujúce metakrylonitrily.

Polyméry na báze akrylových kyselín ako napríklad akrylovej kyseliny, metakrylovej kyseliny, metylmetakrylovej kyseliny a etakrylovej kyseliny a ich esterov sa môžu tiež používať na daný účel. Takéto polyméry zahŕňujú polymetylmetakrylát a štiepené kopolyméry typu ABS, v ktorých celý podiel alebo len časť monoméru akrylonitrilového typu je nahradený esterom akrylovej kyseliny alebo amidom akrylovej kyseliny. Používať sa môžu tiež polyméry zahrňujúce monoméry iného akrylového typu, ako je napríklad akroleín, metakroleín a metakrylamid.

Použiteľné sú tiež polyméry obsahujúce halogén. Tie zahŕňujú polyméry ako je polychloroprén, homo- a kopolymér epichlórhydrínu, polyvinylchlorid, polyvinylbromid, polyvinylfluorid, polyvinylidénchlorid, chlórovaný polyetylén, chlórovaný polypropylén, fluórovaný polyvinylidén, brómovaný polyetylén, chlórovaný kaučuk, kopolymér vinylchloridu

a vinylacetátu, kopolymér vinylchloridu a etylénu, kopolymér vinylchloridu a propylénu, kopolymér vinylchloridu a styrénu, kopolymér vinylchloridu a izobutylénu, kopolymér vinylchloridu a vinylidénchloridu, terkopolymér vinylchloridu, styrénu a anhydridu maleinovej kyseliny, kopolymér vinylchloridu, styrénu a akrylonitrilu, kopolymér vinylchloridu a butadiénu, kopolymér vinylchloridu a izoprénu, kopolymér vinylchloridu a chlórovaného propylénu, terkopolymér vinylchloridu, vinylidénchloridu a vinylacetátu, kopolyméry vinylchloridu a esteru akrylovej kyseliny, kopolyméry vinylchloridu a esteru maleinovej kyseliny, kopolyméry vinylchloridu a esteru metakrylovej kyseliny, kopolyméry vinylchloridu a akrylonitrilu a vnútorne plastifikovaný polyvinylchlorid.

Ďalšie použiteľné termoplastické polyméry zahrňujú homopolyméry a kopolyméry cyklických éterov, ako napríklad polyalkylénglykoly, polyetylénoxid, polypropylénoxid alebo ich kopolyméry s bis-glycidylétermi; polyacetály ako polyoxymetylén a polyoxymetylén, ktorý obsahuje ako homonomér etylénoxid; polyacetály modifikované termoplastickými polyuretánmi, akrylátmi alebo metakrylonitrilmi obsahujúcimi ABS; polyfenylénoxidy a sulfidy a zmesi polyfenylénoxidov s polystyrénom alebo polyamidmi; polykarbonáty a polyester karbonátov; polysulfóny, polyétersulfóny a polyéterketóny; ako i polyester odvođené od dikarboxylových kyselín a diolov a/alebo od hydroxykarboxylových kyselín alebo zodpovedajúcich laktónov, ako je napríklad polyetyléntereftalát, polybutyléntereftalát, poly-1-4-dimetylol-cyklohexántereftalát, poly-[2,2,4-(4-hydroxyfenyl)propán]tereftalát a polyhydroxybenzoáty, ako i blokové kopolyéter-estery odvođené od polyéterov, ktoré obsahujú koncové hydroxylové skupiny.

Používať sa môžu tiež polyamidy a kopolyamidy, ktoré sú odvođené od diamínov a dikarboxylových kyselín a/alebo od aminokarboxylových kyselín alebo od zodpovedajúcich laktámov, ako napríklad polyamid 4, polyamid 6, polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12 a 4/6, polyamid 11, polyamid 12, aromatické polyamidy získané kondenzáciou m-xylénu, diamínu a adipovej kyseliny; polyamidy pripravené z hexametyléndiamínu a izoftalovej kyseliny a/alebo

tereftalovej kyseliny a prípadne elastomérov ako modifikátora, napríklad poly-2,4,4-trimetylhexametyléntereftalamid alebo poly-n-fenylénizoftalamid. Ďalej sa môžu používať kopolyméry hore uvedených polyamidov s polyolefínmi, kopolymérmi olefínu, iónomérmi alebo s chemicky viazanými alebo štiepenými elastomérmi; alebo s polyétermi ako napríklad s polyetylénglykolom, polypropylénglykolom alebo polytetrametylénglykolom, ako i polyamidy alebo kopolyamidy modifikované pomocou EPDM alebo ABS.

Ako obzvlášť výhodné polyméry treba uviesť polyolefín, polyalkyléntereftalát, polyfenylénéter a styrenové polyméry, ako i ich zmesi s homopolymérmi a kopolymérmi polyetylénu, polypropylénu, polyetyléntereftalátu a polyfenylénéteru. Ako predovšetkým výhodné treba uviesť polystyrén, ďalej polystyrén vysokej húževnatosti, polykarbonáty a štiepené kopolyméry typu ABS a ich zmesi.

Stabilizované polyméry podľa vynálezu môžu prípadne tiež obsahovať rôzne bežné prísady, ako napríklad nasledujúce:

1. Antioxidačné prostriedky

1.1. alkylované monofenoly, napríklad 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenol, 2-terc.butyl-4,6-dimetylfenol, 2,6-di-terc.butyl-4-etylfenoly, 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;

1.2. 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;

1.3. hydroxylované tiodifenylylétery, napríklad 2,2'-tio-bis-(6-terc.butyl-4-metylfenol), 2,2'-tio-bis-(4-oktylfenol), 4,4'-tio-bis-(6-terc.butyl-3-metylfenol), 4,4'-tio-bis-(6-terc.butyl-2-metylfenol);

- 1.4. alkylidén-bisfenoly, napríklad 2,2'-metylén-bis-(6-terc.butyl-4-metylfenol), 2,2'-metylén-bis-(6-terc.-butyl-4-etylfe-
nol), 2,2'-metylén-bis[4-metyl-6-(α -metylcyklohexyl)fenol],
2,2'-metylén-bis-(4-metyl-6-cyklohexylfenol), 2,2'-metylén-
bis-(6-nonyl-4-metylfenol), 2,2'-metylén-bis[6-(α -metylben-
zyl)-4-nonylfenol], 2,2'-metylén-bis[6-(α,α -dimetylbenzyl)-
4-nonylfenol], 2,2'-metylén-bis(4,6-di-terc.butylfenol),
2,2'-etylidén-bis-(4,6-di-terc.butylfenol), 2,2'-etylidén-
bis-(6-terc.butyl-4-izobutylfenol), 4,4'-metylén-bis-(2,6-
di-terc.butylfenol), 4,4'-metylén-bis(6-terc.butyl-2-metyl-
fenol), 1,1-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)bután,
2,6-di-(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-dodecylmerkapt-
obután, etylénglykol-bis-[3,3-bis-(3'-terc.butyl-4'-hydro-
xyfenyl)butyrát], di-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-metylfenyl)
dicyklopentadién, di-[2-(3'-terc.butyl-2'hydroxy-5'-metyl-
benzyl)-6-terc.butyl-4-metylfenyl]tereftalát;
- 1.5. benzylderiváty, napríklad 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-
hydroxybenzyl)-2,4,6-trimetylbenzén, bis-(3,5-di-terc.bu-
tyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, izooktyl-3,5-di-terc.butyl-4-
hydroxybenzylmerkptoacetát, bis-(4-terc.butyl-3-hydroxy-
2,6-dimetylbenzyl)ditioltereftalát, 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, dioktadecyl
-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, vápenatá sol'
monoetyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, 1,3,5-
tris-(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát;
- 1.6. acylamínofenoly, napríklad anilid 4-hydroxylaurovej kyselí-
ny, anilid 4-hydroxystearovej kyseliny, 2,4-bis-oktyl-mer-
kapto-6-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyanilíno)-s-triazín, ok-
tylester N-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-karbamovej
kyseliny;

- 1.7. estery β -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej kyseliny s jednomocnými alebo s viacmocnými alkoholmi, ako napríklad s metanolom, dietylénglykolom, oktadekánolom, trietylénglykolom, 1,6-hexándiolom, pentaerytritólom, neopentylglykolom, tris-hydroxyetylizokyanurátom, tiodietylénglykolom, dihydroxyetyloxaldiamidom;
- 1.8 estery β -(5-terc.butyl-4-hydroxy-3-metylfenyl)-propiónovej kyseliny s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, ako napríklad metanolom, dietylénglykolom, oktadekánolom, trietylénglykolom, 1,6-hexándiolom, pentaerytritólom, neopentylglykolom, tris-hydroxyetylizokyanurátom, tiodietylénglykolom, dihydroxyetyloxaldiamidom;
- 1.9. estery β -(5-terc.butyl-4-hydroxy-3-metylfenyl)propiónovej kyseliny s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, ako napríklad metanolom, dietylénglykolom, oktadekánolom, trietylénglykolom, 1,6-hexándiolom, pentaerytritólom, neopentylglykolom, tris-hydroxyetylizokyanurátom, tiodietylénglykolom, N,N'-bis(hydroxyetyl)oxaldiamidom;
- 1.10 amidy β -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej kyseliny, ako napríklad N,N'-di(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexametyléndiamín, N,N'-di-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimetyléndiamín, N,N'-di-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazín.

2. Absorbéry UV svetla a prostriedky na ochranu voči svetlu

- 2.1. 2-(2'hydroxyfenyl)benztriazoly, ako napríklad 5'-metyl-, 3',5'-di-terc.butyl-, 5'-terc.butyl-, 5'-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)-, 5-chlór-3',5'-di-terc.butyl-, 5-chlór-3'-terc.butyl-5'-metyl-, 3'-sek.butyl-5'-terc.butyl-, 4'-oktoxy-, 3',5'-di-terc. amyl, 3',5'-bis(α,α -dimetylbenzyl)derivát;
- 2.2. 2-hydroxybenzofenóny, ako napríklad 4-hydroxy-, 4-metoxy-, 4-oktoxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',

4'-trihydroxy-, 2'hydroxy-4,4'-dimetoxy-derivát;

- 2.3 estery, prípadne substituovaných benzoových kyselín, ako napríklad fenylsalicylát, 4-terc.butylfenylsalicylát, oktylfenylsalicylát, dibenzoylresorcinol, bis-(4-terc.butylbenzoylresorcinol, benzoylresorcinol, 2,4-di-terc.butylfenyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoát a hexadecyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoát;
- 2.4. akryláty, ako napríklad etylester α -kyan- β,β -difenylakrylovej kyseliny, izooktylester α -kyan- β,β -difenylakrylovej kyseliny, metylester α -metoxykarbonylškoricovej kyseliny, metylester alebo butylester α -kyan- β -metyl-p-metoxyškoricovej kyseliny, metylester α -metoxykarbonyl-p-metoxyškoricovej kyseliny, N-(β -metoxykarbonyl- β -kyanvinyl)-2-metyllindolín;
- 2.5. zlúčeniny niklu, ako napríklad komplexy 2,2'-tio-bis-(4-1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenolu s niklom, ako komplex 1 : 1 alebo komplex 1 : 2, prípadne s prídavnými ligandmi, ako s n-butylamínom, trietanolamínom alebo N-cyklohexyldietanolamínom, nikel-dibutylditiokarbamát, soli monoalkylesterov 4-hydroxy-3,5-di-terc.butylbenzylfosfónovej kyseliny s niklom, ako metylesteru alebo etylesteru alebo butylesteru, komplexy ketoxímov s niklom, ako komplex 2-hydroxy-4-metylfenylundecylketoxímu s niklom, komplexy 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazolu s niklom a prípadne s prídavnými ligandmi;
- 2.6 stericky chránené amíny, ako napríklad bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)sebakát, bis-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)sebakát, bis-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)ester n-butyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylmalonovej kyseliny, kondenzačný produkt 1-hydroxyetyl-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a jantárovej kyseliny, kondenzačný produkt N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-hexametyléndiamínu s 4-terc.oktylamíno-2,6-dichlór-1,3,5-s-triazínom, tris-(2,2,6,6-tetrametyl-4-

piperidyl)nitrilotriacetát, tetrakis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butántetrakarboxylová kyselina, 1,1'-(1,2-etándiyl)-bis-(3,3,5,5-tetrametylpiperazinón). Takéto amíny zahrňujú hydroxylamíny odvozené od chránených amínov ako je napríklad di-(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl) sebakát; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-benzoxypiperidín; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyhydrocínnamoxy)piperidín a N-(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)- ϵ -kaprolaktam;

- 2.7 diamidy šťavelovej kyseliny, ako napríklad 4,4'-dioktyl oxanilid, 2,2'-dioktyloxy-5,5'-di-terc.butyloxanilid, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-terc.butyloxanilid, 2-etoxy-2'-etyloxanilid, N,N'-bis-(3-dimetylamínopropyl)oxalamid, 2-etoxy-5-terc.butyl-2'etyloxanilid a jeho zmes s 2-etoxy-2'-etyl-5,4'-di-terc.butyloxanilidom, zmesi orto- a para-metoxy-, ako i o- a p-etoxydisubstituovaných oxanilidov;
3. Dezaktivátory kovov, ako napríklad N,N'-difenyloxaldiamid, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazín, N,N'-bis-salicyloylhydrazín, N,N'-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazín, 3-salicyloylamíno-1,2,4-triazol, bis-benzylidénoxaldihydrazid.
4. Fosfity a fosfony, ako napríklad trifenyfosfit, difenylalkylfosfity, fenylalkylfosfity, tris(nonylfenyl)-fosfit, trilaurylfosfit, trioktadecylfosfit, distearyl-pentaerytritoldifosfit, tris-(2,4-di-terc.butylfenyl)-fosfit, diizodecylpentaerytritoldifosfit, bis-(2,4-di-terc.butylfenyl) pentaerytritoldifosfit, tristearylsorbitoltrifosfit a tetrakis-(2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4'-bifenyléndifosfonit.
5. Zlúčeniny rozkladajúce peroxidy, ako napríklad estery β -tio-dipropiónovej kyseliny, napríklad laurylester, stearylester, myristylester alebo tridecylester, merkaptobenzimidazol alebo zinočnatá soľ 2-merkaptobenzimidazolu, dibutylditiokarbamát zinočnatý, dioktadecyldisulfid, pentaerytritol-tetrakis-(β -do-

decylmerkaptopropionát.

6. Stabilizátory polyamidov ako napríklad soli medi v kombinácii s jodidmi a/alebo zlúčeninami fosforu a soli manganatej.
7. Bázické pomocné stabilizátory, ako napríklad melamín, polyvinylpyrrolidón, dikyandiamid, trialkylkyanurát, deriváty močoviny, deriváty hydrazínu, amíny, polyamíny, polyuretány, soli vyšších mastných kyselín s alkalickými kovmi a s kovmi alkalických zemín, napríklad vápenatá soľ stearovej kyseliny, zinočnatá soľ stearovej kyseliny, horečnatá soľ stearovej kyseliny, natriumricínoleát, draselná soľ palmitovej kyseliny, antimón-pyrokatechinát alebo cín-pyrokatechinát.
8. Nukleátory, ako napríklad 4-terc.butylbenzoová kyselina, adipová kyselina a difenylactová kyselina.
9. Plnidlá a spevňujúce prostriedky ako napríklad uhličitan vápenatý, kremičitany, sklenené vlákna, azbest, mastok, kaolín, slúda, síran bárnatý, oxidy a hydroxidy kovov, sadze a grafit.
10. Polyméry podľa predloženého vynálezu sa môžu tiež používať spoločne s derivátmi amínoxypropanoátu, ako je metyl-3-[N,N-dibenzylamínoxy]propanoát; etyl-3-[N,N-dibenzylamínoxy]propanoát; 1,6-hexametylén-bis-[3-(N,N-dibenzylamínoxy)propanoát]; metyl-[2-metyl-3-(N,N-dibenzylamínoxy)propanoát]; oktadecyl-3-[N,N-dibenzylamínoxy]propánová kyselina; tetrakis-[(N,N-dibenzylamínoxy)etylkarbonyloxymetyl]metán; oktadecyl-3-[N,N-diethylamínoxy]propanoát; 3-[N,N-dibenzylamínoxy]propánová kyselina vo forme draselnej soli a 1,6-hexametylén-bis-[3-(N-allyl-N-dodecylamínoxy)propanoát].
11. Ďalšie prísady, ako napríklad zmäkčovadlá, klzné látky, emulgátory, pigmenty, optické zjasňovacie prostriedky, prostriedky na nehorľavú úpravu, antistatické prípravky, nadúvadlá a tiosynergické prostriedky ako je

dilauryltiodipropionát alebo distearyltiodipropionát.

V polymére podľa vynálezu môžu byť tiež prítomné chránené fenolické antioxidantné prostriedky. Používanie difosfspioundekánov podľa predloženého vynálezu sa môže prejavovať vo zvýšenej ochrane polyméru znížením tvorby farebných produktov vznikajúcich z prítomných fenolov. Takéto fenolické antioxidantné prostriedky zahŕňujú n-oktadecyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyhydrocinamat, neopentántetracyl-tetrakis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyhydrocinamat), di-n-oktadecyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, 1,3,5-tris(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát, tiodietylén-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyhydrocinamat), 1,3,5-trimetyl-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)benzén, 3,6-di-oxaoktametylén-bis-(3-metyl-5-terc.butyl-4-hydroxyhydrocinamat), 2,6-di-terc.butyl-p-krezol, 2,2'-etylidén-bis-(4,6-di-terc.butylfenol), 1,3,5-tris-(2,6-dimetyl-4-terc.butyl-3-hydroxybenzyl)izokyanurát, 1,1,3-tris-(2-metyl-4-hydroxy-5-terc.butylfenyl)bután, 1,3,5-tris-[3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyhydrocinamoyloxy)etyl]izokyanurát, 3,5-di-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)mezitol, hexametylén-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyhydrocinamat), 1-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyanilín)-3,5-di(oktyltio)-s-triazín, N,N'-hexametylén-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyhydrocinamamid), kalcium-bis-(etyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát), etylén-bis-[3,3-di-(3-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)butyrát], oktyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylmerkaptoacetát, bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyhydrocinamoyl)hydrazid a N,N'-bis[2-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyhydrocinamoyloxy)etyl]oxamid a výhodne neopentán-tetrakis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyhydrocinamát), n-oktadecyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyhydrocinamát, 1,3,5-trimetyl-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)benzén, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát, 2,6-di-terc.butyl-p-krezol alebo 2,2'-etylidén-bis-(4,6)di-terc.butylfenol).

Naviac alebo alternatívne môžu byť prítomné iné prísady, ako napríklad oxazafosfolidíny.

Podobne zamedzujú zlúčeniny podľa vynálezu tvorbe sfarbenia, pokiaľ sú prítomné stabilizátory proti účinkom svetla na báze

chránených amínov. Takéto chránené amíny zahrňujú bis-(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)-2-n-butyl-2-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonát, bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)sebakát, dimetylsukcinátový polymér s 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinetanolom a polymér 2,4-dichlór-6-öktylamíno-s-triazínu s N'-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínom.

V súlade s týmto vynálezom sa môžu difosfaspiroundekány podľa vynálezu pridávať k polyméru kedykoľvek pred alebo v priebehu spracovania na úžitkové predmety a môžu sa kombinovať s polymérom akýmkoľvek známym spôsobom, napríklad predbežným zmiešaním alebo priamym pridávaním do výrobného zariadenia.

Predložený vynález je bližšie objasnený nižšie uvedenými príkladmi vyhotovenia, ktoré slúžia na ilustráciu rôznych aspektov vynálezu a jednak na demonštráciu špeciálnych aspektov vynálezu, ako je stabilizácia polyméru alebo odolnosť voči hydrolýze, alebo aby poskytli základ pre porovnanie.

Číslo kyslosti sa stanovuje podľa niektorej z nasledujúcich metód. Metóda na báze butoxidu sodného sa používa na stanovenie čísla kyslosti vo všetkých prípadoch, pokiaľ nie je výslovne uvedené inak.

Metóda s použitím hydroxidu draselného

V Erlenmeyerovej banke s obsahom 250 ml sa k 100 ml 1-butanolu prikvapká indikátorový roztok brómtymolovej modrej (0,1 % v 1-butanole) v množstve 4 až 6 kvapiek. Butanol sa neutralizuje až do modrozeleného sfarbenia pri pH 7 pridaním 0,02 N roztoku hydroxidu draselného v metanole (1,32 g KOH, 85 % v bezvodom metanole pre analýzy a roztok sa zriedi na 1 liter a štandardizuje sa oproti štandardu 0,1 N kyseliny chlór vodíkovej). Testovaná vzorka sa odváži s prednosťou 0,1 g a pridá sa do banky. Ak je vzorkou pevná látka, potom sa ešte pred pridaním vzorky zahreje obsah banky pozvoľne na teplotu 80 °C. Vhodné množstvo vzorky, ktoré sa má na stanovenie použiť, sa zistí podľa nasledovnej tabuľky:

Použité množstvo	Odhadované číslo kyslosti
20 g	menej ako 0,1
5 g	0,1 až 2,0
1 g	väčšie ako 2,0

Po pridaní vzorky sa obsah banky premieša až do rozpustenia vzorky a potom sa obsah banky bezprostredne titruje pri použití 0,02 N roztoku hydroxidu draselného (popísaného hore) až na dosiahnutie modrozeleného sfarbenia.

Metóda pri použití butoxidu sodného

Indikátor na báze brómtymolovej modrej (0,1 %) sa pripraví hore popísaným spôsobom. 2 g vzorky testovanej látky sa odvážia do Erlenmeyerovej banky s obsahom 250 ml s presnosťou 0,01 g. Potom sa do inej Erlenmeyerovej banky pridá 75 ml metylénchloridu, potom sa prikvapká 4 až 6 kvapiek roztoku brómtymolového indikátora a výsledný roztok sa neutralizuje 0,02 N roztokom butoxidu sodného (0,46 g kovového sodíka sa rozpustí v bezvodom butanole, roztok sa zriedi na 1 liter a štandardizuje sa na 0,01 N roztok chlorovodíkovej kyseliny) až na dosiahnutie modrozeleného sfarbenia pri pH 7. Zneutralizovaný metylénchloridový roztok sa potom pridá do banky obsahujúcej vzorku a obsah banky sa mieša krúžením bankou až do rozpustenia vzorky. Výsledný roztok sa okamžite titruje pri použití 0,02 N roztoku butoxidu sodného (pripraveného hore popísaným spôsobom) až kým sa dosiahne modrozelené sfarbenie.

Číslo kyslosti pri použití ktorejkoľvek z hore uvedených metód sa vypočíta podľa nasledovnej rovnice:

$$\text{číslo kyslosti (mg činidla/g vzorku)} = \frac{(M)(N) (56,1)}{S},$$

S

pričom

M - ml titračného činidla spotrebované pri titrácii

N - normalita titračného činidla

S - hmotnosť vzorky (v gramoch).

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1 ilustruje prípravu 3,9-bis-(2,4,6-tri-terc.butyl-fenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfapiro[5,5]undekánu, t. j. difosfapiroundekánu podľa predloženého vynálezu.

Príklad 1

Suspenzia 210,1 g (800 mól) 2,4,6-tri-terc.butyl-fenolu, 105,9 g (400 mól) 3,9-dichlór-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfapiro [5,5]undekánu a 118 ml (847 mól) trietylamínu sa rozpustí v 200 ml chlórbenzénu a získaný roztok sa zahrieva pri mechanickom miešaní pod atmosférou dusíka 46 hodín k varu. Výsledná tmavohnedá suspenzia sa zriedi 500 ml chlórbenzénu a sfiltruje sa kvôli odstráneniu trietylamínhydrochloridu vzniknutého v priebehu reakcie. Ochladením filtrátu sa získa 214 g vlhkých kryštálov. Kryštály sa prekryštalizujú z toluénu, obsahujúceho malé množstvo (menej ako 5 % objemových) trietylamínu. Produkt sa izoluje filtráciou, pričom sa získa 76,2 g (26 % teória) bis-(2,4,6-tri-terc.butylfenoxy)tetraoxadifosfapiroundekánu vo forme kryštálov s teplotou topenia 253,5 až 256 °C a s číslom kyslosti 3,0 (stanoveným hore popísanou metódou pri použití hydroxidu draselného). Ďalším prekryštalizovaním z toluénu, ktorý obsahuje malé množstvo trietylamínu, sa získa 43,8 g (17 % teória) žiadaného produktu vo forme pevnej kryštalickej bielej látky s teplotou 250 až 255 °C a s číslom kyslosti 0,99. IČ spektrum, NMR spektrum a hmotové spektrum potvrdzujú štruktúru získaného produktu.

Príklad 2 ilustruje prípravu bis-(2,4,6-tri-terc.butylfenoxy)tetraoxadifosfapiroundekánu výhodnejšou metódou, ako je metóda popísaná v príklade 1.

Príklad 2

K miešanému roztoku 120,3 g (458 mól) 2,4,6-tri-terc.butylfenolu v 382 ml tri-n-butylamínu sa pod atmosférou argónu pridá 60,7 g (229 mól) 3,9-dichlór-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfospiro[5,5]undekánu. Získaná suspenzia sa potom zahrieva za miešania pod atmosférou argónu počas doby 8 hodín na vnútornú teplotu 110 °C. Výsledná suspenzia sa potom nechá ochladiť na teplotu miestnosti a pridá sa k nej 400 ml izopropylalkoholu. Pevné podiely sa izolujú vákuovou filtráciou a premyjú sa na filtri pri použití ďalšieho 1 litra izopropylalkoholu a potom 1 litra n-heptánu. Získa sa 145,4 g (89 % teória) žiadaného difosfospiroundekánu vo forme bieleho prášku s teplotou topenia 253 až 254 °C a s číslom kyslosti 0,92. Štruktúra produktu bola potvrdená štandardnými metódami.

Príklad 3 ilustruje prípravu bis-(2,4,6-tri-terc.-butylfenoxy)tetraoxadifosfospiroundekánu inou metódou, ktorá je výhodnejšia ako metóda popísaná v príklade 1.

Príklad 3

K 73,0 g (530 mól) chloridu fosforitého sa pri teplote približne 0 °C pozvoľna pridá 16,9 g (170 mól) trietylaminu. Zmes sa mieša 10 minút a potom sa k nej pridá 35,0 g (130 mól) 2,4,6-tri-terc.butylfenolu po častiach 7,0 g v priebehu 20 minút za neustáleho chladenia. Po skončení prídavku 2,4,6-tri-terc.butylfenolu sa reakčná zmes zahrieva na teplotu varu pod spätným chladičom počas doby 3,5 hodiny a potom sa nechá ochladiť na teplotu miestnosti. Potom sa reakčná zmes zriedi 200 ml heptánu, ochladí sa a sfiltruje sa. Zvyšok na filtre a premyje 160 ml (dvakrát 80 ml) heptánu. Spojené organické filtráty sa zahustia pri zníženom tlaku, pričom sa získa 48,2 g (99 % teória) ~~fosfor~~ dichlorfosfitu vo forme pevného produktu s teplotou topenia 81 až 86 °C. Podobné výsledky sa získajú, ak sa táto reakcia vykonáva pri použití toluénu ako rozpúšťadla.

V nasledovnom stupni sa zmes 47,0 (130 mól) 2,4,6-tri-terc. butylfenyldichlorfosfitu a 80 ml toluénu pridá k 48,8 g (260 mól) pentaerytritolu. Exotermická reakcia, pri ktorej vstúpi teplota na 55 °C, je sprevádzaná vznikom bielej zrazeniny. Reakčná zmes sa mieša ešte 1 hodinu a v priebehu tejto doby sa teplota zmesi zníži na teplotu miestnosti. Potom sa reakčná zmes sfiltruje pri zníženom tlaku a zvyšok na filtri sa štyrikrát premyje vždy 50 ml izopropylalkoholu. Výsledný filtračný koláč sa vysuší, pričom sa získa 33,2 g (71 % teória) žiadaného difosfasprioundekánu vo forme bielej pevnej látky s teplotou topenia 253 až 257 °C a s číslom kyslosti 0,31. Štruktúra produktu bola potvrdená štandardnými metódami.

Príklady 4 až 8

Ďalšie spirocyklické zlúčeniny sa pripravujú nahradením 2,4,6-tri-terc.butylfenolu v príklade 1 inými fenolmi.

Príklad	Fenol
4	2,6-di-terc.butylfenol
5	2,6-di-terc.butyl-4-metylfenol
6	2,6-di-terc.butyl-4-etylfenol
7	2,6-di-terc.butyl-4-sek.butylfenol
8	2,4-di-terc.butylfenol

Vznik analogických difosfasprioundekánov bol potvrdený jednou alebo niekoľkými štandardnými metódami, napríklad teplotou topenia, IČ spektrom, NMR spektrom a hmotovým spektrom. Takto pripravené zlúčeniny boli použité pri testoch, ktoré sa popisujú v nasledujúcich príkladoch:

Príklady 9 až 20

3,5-bis-(2,4-di-terc.butyl-4-alkylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfapiro[5,5]undekány ako stabilizátory pre lineárny polyetylén s nízkou hustotou

Stabilizačná účinnosť rôzne substituovaných 3,9-bis-(2,6-di-terc.butyl-4-alkylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfapiro[5,5] undekánov pri spracovaní lineárneho polyetylénu s nízkou hustotou (LLDPE) sa vyhodnocuje tým, že sa spirodifosfity vpracujú do polyméru Unipol GR-7042 (výrobok firmy Union Carbide Corporation). Každá testovaná zmes obsahovala tiež 500 ppm vápenatej soli kyseliny stearovej ako látky neutralizujúcej kyselinu.

Prášková vápenatá soľ kyseliny stearovej a difosfapiro undekán alebo akýkoľvek iný fosfit sa vpracujú do práškového polyméru GR-7042 miešaním za sucha počas doby 45 minút v miešači Turbula. Takto miešaním za sucha pripravená zmes polyméru sa vytláča na vytlačacom stroji pri teplote 274 °C pomocou jednošnekového dvojstupňového vytlačacieho stroja s priemerom šneku 2,54 cm a opatreného miešačom (Maddox). Vytlačená hmota sa peletizuje a potom sa znova vytláča, a to celkovo 7x. Zl., 3., 5. a 7. opakovaním sa odoberá materiál, ktorý je označený ako prvé, tretie, piate a siedme vytlačanie. Taviaci index týchto vzoriek sa meria za podmienok testu ASTM, metóda D-1238, odst. E.

Taviaci index lineárneho polyetylénu s nízkou hustotou (LLDPE) sa zvyčajne znižuje ďalším vytláčaním, pretože v polymére dochádza následkom celkového zosieťovania k odbúravaniam, čím tiež klesá taviaci index. Účinnosť stabilizátora sa môže hodnotiť meraním taviaceho indexu s opakovaním ďalších vytlačaní a stanovením, ako blízko taviaci index pri nasledujúcom vytláčaní leží taviacemu indexu počiatočného vytlačenia.

Sfarbenie odobraných vzoriek sa meria pri použití Hunterovho kolorimetra štandardnými postupmi predpísanými na použitie tohto prístroja a porovnaním zmeny indexu žltnutia (YI) vzorky z prvého a siedmeho vytlačania. Merania sfarbenia sa vykonáva na kotúčoch s priemerom 3 m a 12 m, ktoré boli zhotovené zlisovaním pri teplote 166 °C z peliet odobraných vzoriek. Vyššie hodnoty označujú väčšie sfarbenie.

Difosfapiro undekánové deriváty z príkladov 1,4 až 8 boli účelne označené ako je uvedené nižšie v tabuľke I. (Pri všetkých

sa jedná o 3,9-bis-(di-alebo tri-alkylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfasp[5,5]undekány. Kvôli prehľadnosti bolo vynechané celé označovanie polôh s výnimkou polôh alkylových substituentov na fenoxylvej časti.)

V tabuľke II sú uvedené výsledky testovania taviaceho indexu a sfarbenie polyméru, t. j. lineárneho polyetylénu s nízkou hustotou, ktorý obsahuje tieto zlúčeniny. Pridávané množstvo difosfasp[5,5]undekánov do lineárneho polyetylénu s nízkou hustotou sú vyjadrené ako počet hmotnostných dielov na 100 dielov hmotnostných polyméru (phr). Výrazy "prvé, tretie, piate, siedme" označujú počet vytlačení, ktoré zmes podstúpila pred odobraním vzorky. "TBPP" označuje tris-(2,4-di-terc.-butylfeny)fosfit, t. j. známy necyklický stabilizátor na báze fosfitu.

Príklady 21 - 27

3,5-bis-(2,6-di-terc.butyl-4-alkylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfasp[5,5]undekány ako stabilizátory polypropylénu

3,5-bis-(2,6-di-terc.butyl-4-alkylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfasp[5,5]undekány z tabuľky I a podľa predloženého vynálezu sa hodnotia tým, že sa porovnáva ich účinnosť pri stabilizácii v nestabilizovanom polymére Profax 6501 (výrobok firmy Hercules), ktorý bol pripravený Ziegler-Nattovým postupom. Práškový polypropylén sa odváži spoločne s 250 ppm pentaerytritol-tetrakis-[3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfeny)propionátu], 500 ppm vápenatej soli kyseliny stearovej a 500 ppm fosfitu do miešača. Výsledná zmes sa za sucha mieša 45 minút v miešači Turbula. Suchá zmes sa potom vytláča pri teplote 274 °C, čím vzniknú pelety polyméru. Pelety sa potom znova vytláčajú za rovnakých podmienok, a to celkovo päťkrát. Zachovanie taviaceho indexu vzoriek z prvého, tretieho a piateho vytlačenia sa merajú podľa ASTM D-1238, odstavec L. Sfarbenie sa meria na kotúčoch s priemerom 3 mm, vyrobených lisovaním z peliet, ktoré boli odobrané z prvého a piateho vytlačenia. Meranie sfarbenia sa

vykonáva kolorimetrom Hunter. Relatívne sfarbenie vzoriek sa hodnotí indexom žltnutia (YI). Výsledky sú uvedené v tabuľke III.

Príklady 28 až 34

Test na citlivosť substituovaných 3,5-bis-(2,6-di-terc.butyl-4-alkylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro[5,5]undekánov na vlhkosť

Citlivosť spirocyklických difosfitov voči vlhkosti tak, ako sú uvedené v tabuľke I a TBPP boli skúmané umiestnením týchto zlúčenín do komory s atmosférou upravenou na asi 80 % relatívnej vlhkosti. Vzorky sa udržiavajú v komore a sleduje sa ich hmotnostný prírastok a zvýšené hodnoty čísla kyslosti (ČK) v závislosti na čase. (Prírastok hmotnosti indikuje hygroskopickú povahu zlúčeniny a môže odrážať hydrolýzu vzorky, zatiaľ čo zvýšenie čísla kyslosti naznačuje hydrolýzu, ku ktorej dochádza vo vnútri vzorky.) Doba, ktorá je potrebná na to, aby u skúmaných zlúčenín prišlo k prírastku 1 % hmotnosti v priebehu vystavenia vlhkej atmosfére, sa označuje ako doba znehodnotenia. Výsledky sú uvedené v tabuľke IV. Hodnota čísla kyslosti sa meria metódou za použitia butoxidu sodného v metylénchloride, a to jednak predtým, ako sa vzorka umiestni do komory s vlhkou atmosférou (označená ako počiatočné číslo kyslosti) a jednak potom, keď vzorka dosiahla v dôsledku zvýšenia vlhkosti prírastku hmotnosť 1 % (označená ako konečné číslo kyslosti).

Príklady 35 až 41

Zlúčenina A, t. j. zlúčenina pripravená podľa vynálezu, TBPP a zlúčenina E, ktorá nebola pripravená podľa vynálezu, sa testujú v lineárnom polyetyléne s nízkou hustotou GR-7042, ktorý obsahuje 300 ppm oktadecyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyhydrocinamatu a 500 ppm vápenatej soli kyseliny stearovej. Výsledky tohto testu sú uvedené v tabuľke V.

Príklady 42 až 48

Ďalšie skúmanie sa vykonáva pri použití polypropylénu (Profax 6501). Skúmané zmesi obsahujú 0,025 dielov hmotnostného pentaerytritol-tetrakis[3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu] a 0,05 dielov hmotnostných vápenatej soli kyseliny stearovej na 100 dielov polyméru. Množstvo stabilizačnej prísady a výsledky sú uvedené v tabuľke VI.

Údaje v tabuľke V ukazujú, že 3,9-bis-(2,4,6-tri-terc.butylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfspioundekán (zlúčenina A) vykazuje zvýšenú rezistenciu voči vlhkosti, meranú na základe hmotnostného prírastku, v porovnaní s inými podobnými analógmi alebo homológmi difosfspioundekánov. Údaje v tabuľkách II, III, V a VI ukazujú, že taviaci index a farebná stálosť zostávajú zachované.

Tabuľka I

Zlúče- nina	Prí- klad	Názov
A	1	bis-(2,4,6-tri-terc.butylfenoxy)tetraoxadi- fosfspioundekán
B	4	bis-(2,6-di-terc.butylfenoxy)tetraoxadi- fosfspioundekán
C	5	bis-(2,6-di-terc.butyl-4-metylfenoxy)tetra- oxadifosfspioundekán
D	6	bis-(2,6-di-terc.butyl-4-etylfenoxy)tetraoxadi- fosfspioundekán
E	7	bis-(2,6-di-terc.butyl-4-sek.butylfenoxy) tetraoxadifosfspioundekán
F	8	bis-(2,4-di-terc.butylfenoxy)tetraoxadi- fosfspioundekán

Tabuľka II

Prí- klad	Zlúče- nina	Množstvo (phr)	Taviaci index, g/10 min.				Farba prvej	YI siedmej
			prvej	tretej	piatej	siedmej		
9	-	-	1.63	1.02	0.78	0.62	11.24	18.84
10	A	0.04	2.11	1.73	1.23	0.98	9.87	15.07
11	A	0.07	2.18	2.12	1.90	1.40	10.40	14.58
12	B	0.04	2.10	1.60	1.13	0.91	9.78	14.69
13	B	0.07	2.16	2.07	1.78	1.47	15.25	13.90
14	C	0.04	2.13	1.88	1.32	0.98	10.35	13.70
15	C	0.07	2.20	2.10	2.08	1.65	10.05	14.05
16	D	0.04	2.08	1.61	1.07	0.86	9.72	15.69
17	D	0.07	2.15	2.09	1.62	1.20	9.85	15.35
18	F	0.04	2.13	1.89	1.47	1.21	10.10	14.47
19	F	0.07	2.20	2.16	2.01	1.67	9.39	12.73
20	TBPP	0.04	1.86	1.30	1.00	0.85	9.70	14.33

Tabuľka III

Prí- klad	Zlúče- nina	Množstvo (phr)	Taviaci index, g/10 min.			Farba prvej	YI piatej
			prvej	tretej	piatej		
21	-	-	7.6	14.0	19.0	7.05	9.71
22	A	0.05	4.5	4.8	5.3	9.41	9.89
23	B	0.05	4.9	6.1	6.9	9.72	9.79
24	C	0.05	4.8	5.3	7.2	8.54	9.48
25	D	0.05	3.7	4.6	5.4	9.43	9.74
26	F	0.05	3.7	4.2	4.4	9.71	10.29
27	TBPP	0.05	5.0	6.7	9.9	10.15	10.42

Tabuľka IV

Prí- klad	Zlúče- nina	Čas potrebný na zvýšenie hmotnosti o 1 %	Počiatkové ČK	Konečné ČK
28	A	1 674	0.23	4.70
29	B	96	0.54	3.32
30	C	66	0.26	21.60
31	D	72	2.55	9.50
32	E	216	0.13	7.00
33	F	66	1.06	14.20
34	TBPP	>1 200	0.21	0.96

Tabuľka V

Prík- klad	Zlúče- nina	Množstvo (phr)	Taviaci index, g/10 min.			Farba prvej	YI piatej
			prvej	tretej	piatej		
35	-	-	1.59	0.98	0.75	15.13	19.55
36	A	0.04	2.04	1.27	0.93	12.63	14.90
37	A	0.07	1.98	1.87	1.62	11.90	13.39
38	E	0.04	1.98	1.53	0.93	12.59	15.63
39	E	0.07	1.94	1.88	1.71	11.28	12.66
40	TBPP	0.04	1.64	1.19	0.86	13.44	18.57
41	TBPP	0.07	1.62	1.12	0.86	12.93	17.96

Tabuľka VI

Prík- klad	Zlúče- nina	Množstvo (phr)	Taviaci index, g/10 min.			Farba prvej	YI piatej
			prvej	tretej	piatej		
42	-	-	5.7	12.4	19.4	8.9	9.78
43*	A	0.05	2.1	2.6	3.2	9.39	9.56
44*	A	0.0375	2.4	2.7	3.4	9.75	9.63
45	E	0.05	2.6	2.8	2.9	8.98	9.26
46	E	0.0375	2.0	3.0	4.2	8.04	9.47
47	TBPP	0.05	3.3	5.2	8.3	9.08	9.24
48	TBPP	0.0375	2.9	4.8	7.3	9.56	9.57

* Priemer hodnôt pre príklad v tabuľke VII

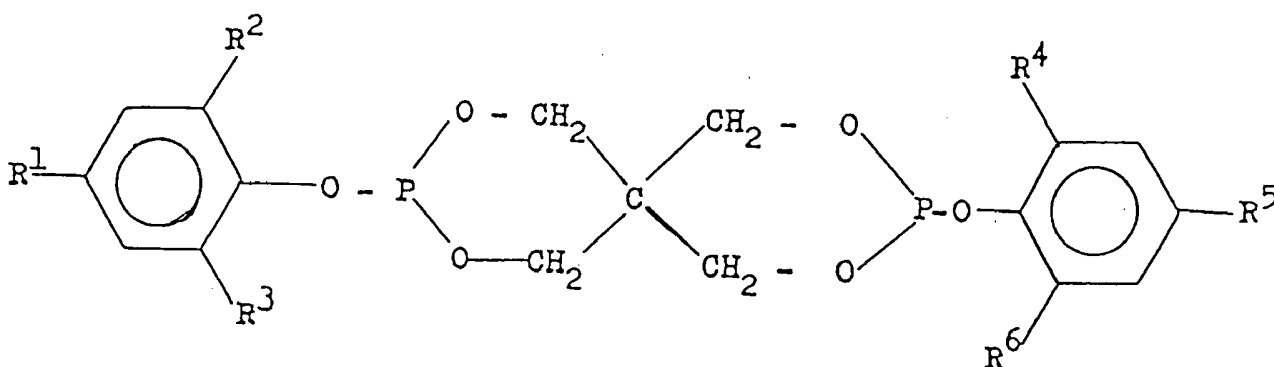
Tabuľka VII

Prík- klad	Zlúče- nina	Množstvo (phr)	Taviaci index, g/10 min.			Farba prvej	YI piatej
			prvej	tretej	piatej		
43	A	0.05	2.0	2.7	3.4	9.06	9.16
			2.6	2.8	3.4	9.37	9.50
			2.1	2.6	3.2	9.39	9.56
			2.1	2.3	2.7	9.25	9.56
44	A	0.0375	2.1	2.4	3.4	9.78	10.38
			2.4	2.7	3.4	9.75	9.63
			2.6	2.8	3.0	9.94	9.58
			2.8	2.9	3.2	9.37	9.83

phr - diely hmotnostné na 100 dielov hmotnostných polyméru

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Prostriedok na stabilizáciu polymérov, vyznačujúci sa tým, že obsahuje ako účinnú zložku aspoň jeden difosfaspiroundekán všeobecného vzorca



v ktorom

každý zo substituentov R¹, R², R³, R⁴, R⁵ a R⁶ znamená terciárnu alkylovú skupinu.

2. Prostriedok podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že substituenti R¹, R², R³, R⁴, R⁵ a R⁶ sú nezávisle na sebe zvolené zo súboru terciárnych alkylových skupín obsahujúcich 4 až asi 12 atómov uhlíka.

3. Prostriedok podľa nároku 2, vyznačujúci sa tým, že substituenti R¹, R², R³, R⁴, R⁵ a R⁶ sú nezávisle na sebe zvolené zo súboru, ktorý je tvorený terc. butylovou skupinou, terc.pentylovou skupinou, 1,1,4,4-tetrametylbutylovou skupinou, terc.dodecylovou skupinou a 1-metylcyklohexylovou skupinou.

4. Prostriedok podľa nároku 3, vyznačujúci sa tým, že substituenti R¹, R², R³, R⁴, R⁵ a R⁶ znamenajú terc.butylové skupiny.

5. Prostriedok podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že

substituenti R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 predstavujú rovnaké terciárne alkylové skupiny.

6. Polymérna zmes, vyznačujúca sa tým, že obsahuje polymér a účinné množstvo difosfaspiroundekánu podľa nároku 1.

7. Polymérna zmes podľa nároku 6, vyznačujúca sa tým, že polymér je zvolený zo súboru, ktorý je tvorený polyamidom, polyolefínom, polyesterom, polyfenyléterom, polykarbonátom, polyvinylchloridmi a styrenovými polymérmi a ich zmesami.

8. Polymérna zmes podľa nároku 7, vyznačujúca sa tým, že polymér je zvolený zo súboru, ktorý je tvorený polyetylénom, polyamidom 6, polyamidom 6/6, polyamidom 6/10, polyamidom 6/9, polyamidom 6/12 a polyamidom 4/6, polypropylénom, polyetylénom, tereftalátom, polybutyléntereftalátom, polykarbonátom, polyfenylénéterom, polystyrénom, polyvinylchloridom, rázuvzdorným polystyrénom a polymérmi očkovanými kopolymérmi typu ABS a ich zmesami.

9. Polymérna zmes podľa nároku 6, vyznačujúca sa tým, že difosfaspiroundekánový derivát je prítomný v množstve od asi 0,01 do asi 2 dielov hmot. na 100 dielov hmot. polymérov.

10. Polymérna zmes podľa nároku 9, vyznačujúca sa tým, že difosfaspiroundekánový derivát je prítomný v množstve od asi 0,01 do asi 1 dielu hmot. na 100 dielov hmot. polyméru.