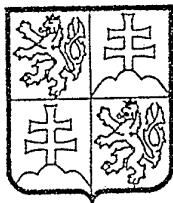


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 392

(21) Číslo přihlášky : 3350-87.2

(22) Přihlášeno : 11 05 87

(30) Prioritní data : 12 05 86 CH - 86/1918

(40) Zveřejněno : 19 02 92

(47) Uděleno : 20 03 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 13 05 92

(13) Druh dokumentu : B 6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 07 D 251/34 //
C 08 K 5/34

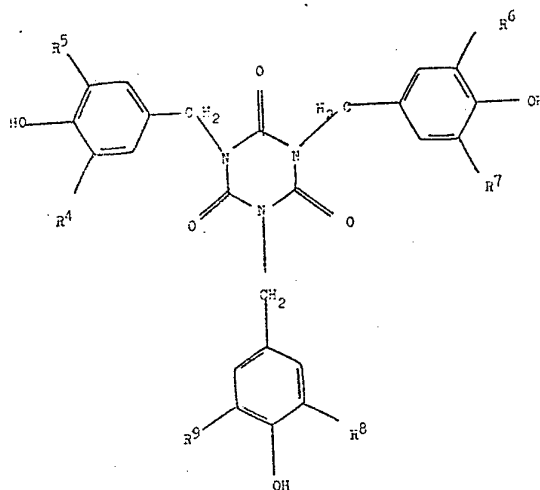
(73) Majitel patentu : CIBA-GEIGY AG., BASILEJ (CH)

(72) Původce vynálezu : STEGMANN WERNER dr., LIESTAL,
TROXLER EDUARD dr.,
HOFMANN PETER dr., BASILEJ,
MEIER HANS-RUDOLF dr.,
DUBS PAUL dr., MARLY (CH)

(54) Název vynálezu : Cykloalkyl-p-hydroxybenzylisokyanuráty

(57) Anotace :

Cykloalkyl-p-hydroxybenzylisokyanuráty obecného vzorce I', ve kterém R⁴ představuje cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku a R⁵ až R⁹ znamenají nezávisle na sobě alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku. Tyto sloučeniny se vyrábějí reakcí fenolu nebo směsi fenolů s kyselinou isokyanurovou a formaldehydem nebo sloučeninou uvolňující formaldehyd, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla. Sloučeniny obecného vzorce I' jsou vhodné ke stabilizaci organického materiálu proti odbourávání teplem, oxidací a/nebo světlem.



(I')

Cykloalkyl-p-hydroxybenzylisokyanuráty

Oblast techniky

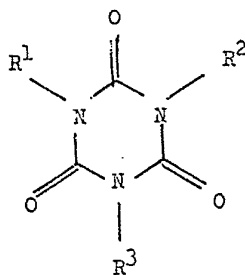
Tento vynález se týká nových cykloalkyl-p-hydroxybenzylisokyanurátů, jejich použití ke stabilizaci organických materiálů a také organických materiálů, které jsou stabilizovány proti odbourávání teplem, oxidací a/nebo světlem (aktinické odbourávání) pomocí těchto sloučenin.

Dosavadní stav techniky

p-Hydroxybenzylisokyanuráty a jejich použití ke stabilizaci organického materiálu se popisuje například v US patentových spisech č. 3 531 483 a 3 699 962 a v německém zveřejňovacím spisu č. 2 445 307.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu jsou nové cykloalkyl-p-hydroxybenzylisokyanuráty obecného vzorce I

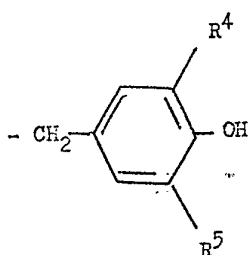


(I)

ve kterém

R¹

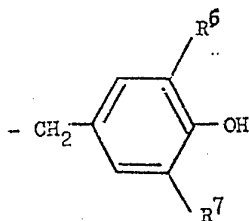
znamená skupinu obecného vzorce II



(II)

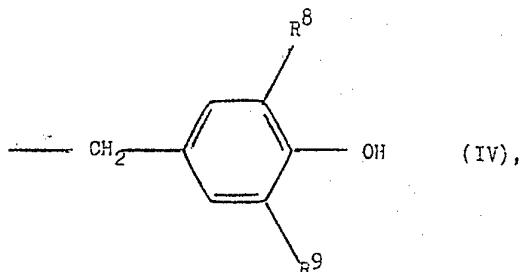
R²

znamená skupinu obecného vzorce III



(III)

R^3 znamená skupinu obecného vzorce IV.



kde

R^4 znamená cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku a

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 a R^9 znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku.

Substituenty R^4 a R^9 znamenají jako cykloalkylová skupina s 5 až 7 atomy uhlíku například cyklopentylou, cyklohexylovou nebo cykloheptylovou skupinu. S výhodou jde o skupinu cyklohexylovou.

Znamenají-li substituenty R^5 až R^9 alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, potom se může jednat o skupiny s přímým nebo rozvětveným řetězcem. Jako příklady těchto skupin se může uvést methylová, ethylová, propylová, isopropylová, n-butylová, sek.-butylová a terc.-butylová skupina. Výhodnou skupinou je obzvláště methylová, sek.-butylová a terc.-butylová skupina.

Substituenty R^1 , R^2 a R^3 mohou být stejné nebo navzájem rozdílné.

Výhodně jsou substituenty R^1 , R^2 a R^3 stejné.

Zvláště výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^1 má význam rozdílný od substituentu R^2 a jak R^2 , tak R^3 mají stejný význam.

Také výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém substituenty R^1 a R^2 jsou stejné a R^2 má význam rozdílný od R^3 .

Zajímavé jsou také sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^1 znamená skupinu obecného vzorce II, R^2 představuje skupinu obecného vzorce III a R^4 znamená skupinu obecného vzorce IV, kde substituenty R^5 a R^9 znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo cyklohexylovou skupinu.

Také zajímavými jsou sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^1 znamená skupinu obecného vzorce II, R^2 představuje skupinu obecného vzorce III a R^3 znamená skupinu obecného vzorce IV, kde substituent R^4 znamená cyklohexylovou skupinu.

Další skupinou výhodných sloučenin obecného vzorce I jsou takové sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^1 znamená skupinu obecného vzorce II, R^2 představuje skupinu obecného vzorce III a R^3 znamená skupinu obecného vzorce IV, kde R^4 znamená cyklohexylovou skupinu a R^5 až R^9 znamenají nezávisle na sobě methylovou, terc.-butylovou nebo cyklohexylovou skupinu.

Zvláště výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^1 znamená skupinu obecného vzorce II, R^2 znamená skupinu obecného vzorce III a R^3 představuje skupinu obecného vzorce IV, kde R^4 , R^6 a R^8 znamenají cyklohexylovou skupinu a substituenty R^5 , R^7 a R^9 jsou stejné a představují methylovou, terc.-butylovou nebo cyklohexylovou skupinu.

Také zajímavými jsou sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^1 znamená skupinu obecného vzorce II, R^2 představuje skupinu obecného vzorce III a R^3 znamená skupinu obecného vzorce IV, kde substituenty R^5 , R^7 a R^9 jsou stejné a znamenají methylovou nebo cyklohexylovou skupinu.

Zvláště zajímavé jsou také sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^1 znamená skupinu obecného vzorce II, R^2 představuje skupinu obecného vzorce III a R^3 znamená skupinu obecného vzorce IV, kde substituenty R^4 , R^6 a R^8 znamenají cyklohexylovou skupinu a substituenty R^5 , R^7 a R^9 znamenají methylovou skupinu, stejně jako sloučeniny obecného vzorce I, kde R^4 až R^9 znamenají cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku, zvláště cyklohexylovou skupinu.

Jako příklady sloučenin obecného vzorce I je možné uvést tyto sloučeniny:

N,N',N'' -tris-[3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,
 N,N',N'' -tris-[3-cyklohexyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,
 N,N',N'' -tris-[3-cyklohexyl-5-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,
 N,N' -bis-[3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát,
 N,N' -bis-[3-cyklohexyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát,
 N,N' -bis-[3-cyklohexyl-5-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát,
 N,N' -bis[3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -(3-terc.-butyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát,
 N,N' -bis[3-cyklohexyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -(3-terc.-butyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát,
 N,N' -bis[3-cyklohexyl-5-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -(3-terc.-butyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát,
 N,N' -bis[3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -(3,5-dimethyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát,
 N,N' -bis[3-cyklohexyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -(3,5-dimethyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát,
 N,N' -bis[3-cyklohexyl-5-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -(3,5-dimethyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát,
 N,N' -bis[3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -[3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,
 N,N' -bis[3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -[3-cyklohexyl-5-methyl-5-hydroxybenzyl]isokyanurát,
 N,N' -bis[3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -[3-cyklohexyl-5-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,
 N,N' -bis[3-terc.-butyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -[3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,
 N,N' -bis[3-terc.-butyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -[3-cyklohexyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,
 N,N' -bis[3-terc.-butyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -[3-cyklohexyl-5-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,
 N,N' -bis[3,5-dimethyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -[3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,
 N,N' -bis[3,5-dimethyl-4-hydroxybenzyl]- N'' -[3-cyklohexyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,

N,N'-bis[3,5-dimethyl-4-hydroxybenzyl]-N"-[3-cyklohexyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát.

Zvláště výhodnými sloučeninami vzorce I jsou následující sloučeniny:

N,N',N"-tric[3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,

N,N',N"-tris[3-cyklohexyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,

N,N'-N"-tris[3-cyklohexyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,

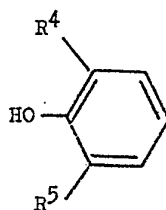
N,N'-bis[3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl]-N"-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát,

N,N'-bis[3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl]-N"-[3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát,

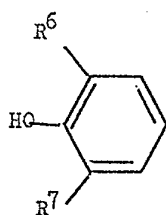
N,N'-bis[3-cyklohexyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]-N"-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát,

N,N'-bis[3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl]-N"-[3-cyklohexyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát.

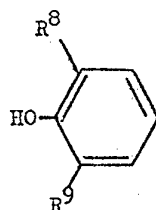
Sloučeniny obecného vzorce I se mohou vyrábět o sobě známým způsobem, například způsobem, popsaným v amerických patentových spisech č. 3 669 961 a 3 669 962 tím, že se nechá reagovat fenol obecného vzorce V nebo směsi fenolů obecných vzorců V, VI a VII



(V)



(VI)



(VII)

ve kterých

R^4 a R^9 mají shora uvedené významy,

s isokyanurovou kyselinou a formaldehydem nebo sloučeninou uvolňující formaldehyd.

Reakční složky se používají výhodně ve stechiometrickém poměru.

Je výhodné provádět tuto reakci pod atmosférou dusíku nebo vzácného plynu, výhodně argonu, při teplotě mezi 70 °C a 180 °C. Výhodná je teplota asi 130 až 150 °C.

Jako sloučeniny uvolňující formaldehyd jsou vhodné například roztoky formalinu, para-formaldehyd nebo trioxan.

Reakce se může provádět bez katalyzátoru nebo v přítomnosti obvyklých bázeických katalyzátorů. Jako katalyzátory jsou výhodné sekundární a terciární aminy a polyaminy, jako například diethylamin, tributylamin, ethylendiamin, tetramethylendiamin nebo hexamethylentetramin.

Reakce se provádí účelně v inertním organickém rozpouštědle s teplotou varu nad teplotou, při které se provádí reakce. Vhodnými rozpouštědly jsou například formamid, acetamid, diethylformamid a výhodně dimethylformamid nebo acetonitril.

Reakce se může provádět také bez rozpouštědla nebo v inertním rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel s teplotou varu, která leží pod reakční teplotou, avšak v tomto případě se pracuje za tlaku.

Kromě toho je výhodné, jestliže je v reakčním prostředí přítomna voda.

Používá-li se směsi fenolů obecných vzorců V, VI a VII, vznikají jako produkty směsi isokyanurátů, jejichž dělení je možno provádět obvyklými metodami, například sloupcovou chromatografií nebo frakční krystalizací.

Výchozí látky jsou známy (částečně jsou dostupné na trhu) a mohou se vyrábět podle známých postupů. Výroba 2-alkyl-6-cyklohexylfenolů a 2,6-dicyklohexylfenolů se popisuje například v americkém patentovém spisu č. 3 093 587.

Sloučeniny obecného vzorce I a jejich směsi jsou vhodné ke stabilizování organických materiálů proti tepelnému, oxidačnímu nebo/a aktinickému odbourávání.

Jako příklady takovýchto materiálů je možno uvést:

1. Polymery mono- a diolefinů, například polypropylen, polyisobutylen, 1-polybúten, polymethylpent-1-en, polyisopren nebo polybutadien, ale i polymery cykloolefinů, jako například cyklopentenu nebo norbornenu; dále polyethylen (který může být popřípadě zesíťen), například polyethylen s vysokou hustotou (HDPE), polyethylen s nižší hustotou (LDPE), lineární polyethylen nižší hustoty (LLDPE).

2. Směsi polymerů uvedených v odstavci 1, například směsi polypropylenu s polyisobutylenem, směsi polypropylenu s polyethylenem (například PP/HDPE, PP/LDPE) a směsi různých typů polyethylenu (například LDPE/HDPE).

3. Kopolymery mono- a diolefinů navzájem nebo s jinými vinylovými monomery, jako například kopolymery ethylenu a propylenu, lineární polyethylen nižší hustoty (LLDPE) a směsi tohoto lineárního polyethylenu nižší hustoty s polyethylenem nižší hustoty (LDPE), kopolymery propylenu a 1-butenu, kopolymery propylenu a isobutylenu, kopolymery ethylenu a 1-butenu, kopolymery ethylenu a hexenu, kopolymery ethylenu a methylpentenu, kopolymery ethylenu a heptenu, kopolymery ethylenu a oktenu, kopolymery propylenu a butadienu, kopolymery isobutylenu a isoprenu, kopolymery ethylenu a alkylakrylátu, kopolymery ethylenu a alkylmethakrylátu, kopolymery ethylenu a vinylacetátu nebo kopolymery ethylenu a akrylové kyseliny a jejich soli (ionomery), ale i terpolymery ethylenu s propylenem a diem, jako hexadienem, dicyklopentadienem nebo ethylidennorbornenem; dále směsi takových kopolymerů navzájem a s polymery uvedenými ad 1, například kopolymery polypropylenu, ethylenu a propylenu, kopolymery LDPE, ethylenu a vinylacetátu, kopolymery LDPE, ethylenu a akrylové

kyseliny, kopolymery LLDPE, ethyleny a vinylacetátu a kopolymery LLDPE, ethyleny a akrylové kyseliny.

3a) Uhlovodíkové pryskyřice (například s 5 až 9 atomy uhlíku) včetně jejich hydrogenovaných modifikací (například pryskyřice způsobující lepivost).

4. Polystyren, poly-(-methylstyren), poly-(α -methylstyren).

5. Kopolymery styrenu nebo α -methylstyrenu s dieny nebo s akrylderiváty, jako například kopolymery styrenu a butadienu, kopolymery styrenu a akrylonitrilu, kopolymery styrenu a alkylmethakrylátu, kopolymery styrenu, butadienu a alkylakrylátu, kopolymery styrenu a anhydridu maleinové kyseliny, kopolymery styrenu, akrylonitrilu a methylakrylátu; směsi vysoké rázové houževnatosti z kopolymerů styrenu a dalšího polymeru, jako například polyakrylátu, polymeru dienu nebo terpolymeru ethyleny, propyleny a dienu; ale i blokové kopolymery styrenu, jako například styrenu, butadienu a styrenu, styrenu, isoprenu a styrenu, styrenu, ethyleny, butyleny a styrenu nebo styrenu, ethyleny, propyleny a styrenu.

6. Roubované kopolymery styrenu nebo α -methylstyrenu jako například styrenu na polybutadien, styrenu na kopolymery polybutadienu a styrenu nebo kopolymery polybutadienu a akrylonitrilu, styren a akrylonitril (popřípadě methakrylonitril) na polybutadienu; styren, akrylonitril a methylmethakrylát na polybutadienu; styren a anhydrid maleinové kyseliny na polybutadienu; styren, akrylonitril a anhydrid maleinové kyseliny nebo imid maleinové kyseliny na polybutadienu; styren a imid maleinové kyseliny na polybutadienu, styren a alkylakryláty, popřípadě alkylmethakryláty na polybutadienu, styren a akrylonitril na terpolymeru ethyleny, propyleny a dienu, styren a akrylonitril na polyalkylakrylátech nebo polyalkylmethakrylátech, styren a akrylonitril na kopolymerech akrylátu a butadienu, ale i jejich směsi s kopolymery uvedenými ad 5, které jsou známy například jako tzv. ABS-, MBS-, ASA- nebo AES-polymer.

7. Polymery obsahující halogen, jako například polychlorpren, chlorkaučuk, chlorovaný nebo chlórsulfonovaný polyethylen, homo- a kopolymery epichlorhydrinu, zejména polymer z vinylsloučenin obsahujících halogen, jako například polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid, polyvinylfluorid, polyvinylidenfluorid, ale i jejich kopolymery, jako kopolymer vinylchloridu a vinylidenchloridu, kopolymer vinylchloridu a vinylacetátu nebo kopolymer vinylidenchloridu a vinylacetátu.

8. Polymery, které se odvozují do α , β -nenasycených kyselin a jejich derivátů, jako polyakryláty a polymethakryláty, polyakrylamidy a polyakrylnitrily.

9. Kopolymery monomerů uvedených ad 8 navzájem nebo s dalšími nenasyčenými monomery, jako například kopolymery akrylonitrilu a butadienu, kopolymery akrylonitrilu a alkylakrylátu, kopolymery akrylonitrilu a alkoxyalkylakrylátu, kopolymery akrylonitrilu a vinylhalogenidu nebo terpolymery akrylonitrilu, alkylmethakrylátu a butadienu.

10. Polymery, které se odvozují od nenasyčených alkoholů a aminů, popřípadě jejich acylderivátů nebo acetalů, jako polyvinylalkohol, polyvinylacetát, polyvinylstearát, polyvinylbenzoát, polyvinylmaleát, polyvinylbutyral, polyallylfthalát, polyallylmelamin; jakož i jejich kopolymery s olefiny uvedenými ad 1.

11. Homopolymery a kopolymery cyklických etherů, jako polyalkylenglykoly, polyethylenoxydy, polypropylenoxydy nebo jejich kopolymery s bisglycidylethery.

12. Polyacetyly, jako polyoxymethylen, ale i takové polyoxymethyleny, které obsahují komonomery, jako například ethylenoxid, polyacetyly modifikované termoplastickými polyurethany, akryláty nebo MBS.

13. Polyfenylenoxydy a polyfenylensulfidy a jejich směsi s polymery styrenu nebo s polyamidy.

14. Polyurethany, které se odvozují od polyetherů, polyesterů a polybutadienů s koncovými hydroxylovými skupinami na straně jedné a alifatických nebo aromatických polyisokyanátů na straně druhé, ale i jejich meziprodukty.

15. Polyamidy a kopolyamidy, které se odvozují od diaminů a dikarboxylových kyselin nebo/a aminokarboxylových kyselin nebo od odpovídajících laktamů, jako je polyamid 4, polyamid 6, polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, polyamid 11, polyamid 12, aromatické polyamidy vycházející z m-xylenu, diaminu a adipové kyseliny; polyamidy připravované z hexamethyldiaminu a iso- nebo/a tereftalové kyseliny a popřípadě elastomeru jako modifikátoru, například poly-2,4,4-trimethylhexamethyltereftalamid, poly-m-fenylenisoftalamid. Blokové kopolyмеры shora uvedených polyamidů s polyolefiny, kopolyмеры olefinu, ionomery nebo chemicky vázanými nebo roubovanými elastomery; nebo s polyethery, jako například s polyethylenglykolem, polypropylenglykolem nebo polytetramethylenglykolem. Dále pomocí EPDM nebo ABS modifikované polyamidy nebo kopolyamidy; ale i polyamidy kondenzované v průběhu zpracování ("RIM-polyamidové systémy").

16. Polymočoviny, polyimidy, polyamidimidy a polybenzimidazoly.

17. Polyester, které se odvozují od dikarboxylových kyselin a dialkoholů nebo/a od hydroxykarboxylových kyselin nebo od odpovídajících laktonů, jako polyethyltereftalát, polybutyltereftalát, poly-1,4-dimethylolcyklohexantereftalát, polyhydroxybenzoáty, ale i blokové polyether-estery, které se odvozují od polyetherů s koncovými hydroxylovými skupinami; dále polyester modifikované polykarbonáty nebo MBS.

18. Polykarbonáty a polyesterkarbonáty.

19. Polysulfóny, polyethersulfony a polyetherketony.

20. Zesíťené polymery, které se odvozují na straně jedné od aldehydů a na straně druhé od fenolů, močoviny nebo melaminu, jako fenolformaldehydové pryskyřice, močovinoformaldehydové pryskyřice a melaminformaldehydové pryskyřice.

21. Vysýchavé a nevysýchavé alkylové pryskyřice.

22. Nenasycené polyesterové pryskyřice, které se odvozují od kopolyesterů nasycených a nenasycených dikarboxylových kyselin s vícemocnými alkoholy, ale i vinylových sloučenin, jakožto zesíťovacího prostředku, ale i jejich obtížně hořlavé, halogen obsahující modifikace.

23. Zesíťovatelné akrylové pryskyřice, které se odvozují od substituovaných esterů akrylové kyseliny, jako například od epoxyakrylátů, urethanakrylátů nebo polyesterakrylátů.

24. Alkydové pryskyřice, polyesterové pryskyřice a akrylátové pryskyřice, které jsou zesíťovány melaminovými pryskyřicemi, močovinovými pryskyřicemi, polyisokyanáty nebo epoxidovými pryskyřicemi.

25. Zesíťené epoxidové pryskyřice, které se odvozují od polyepoxidů, například od bis-glycidyletherů nebo od cykloalifatických diepoxidů.

26. Přírodní polymery, jako celulóza, přírodní kaučuk, želatina, ale i jejich polymerhomologické chemicky obměněné deriváty, jako acetáty celulosy, propionáty celulosy a butyráty celulosy, popřípadě ethery celulosy, jako methylcelulóza; ale i kalafunové pryskyřice a deriváty těchto pryskyřic.

27. Směsi (polyblends) shora uvedených polymerů, jako například směs PP a EPDM, směs polyamidu a EPDM nebo ABS, směs PVC a EVA, směs PVC a ABS, směs PVC a MBS, směs PC a ABS, směs PBTP a ABT, směs PC a ASA, směs PC a PBT, směs PVC a CPE, směs PVC a akrylátů, směs POM a termoplastického PUR, směs PC a termoplastického PUR, směs POM a akrylátů, směs POM a MBS, směs PPO a HIPS, směs PPO a PA 6,6 a kopolyмеры, směs PA a HDPE, směs PA a PP a směs PA a PPO.

28. Přírodní a syntetické organické látky, které představují čisté monomerní sloučeniny nebo směsi takových sloučenin, jako například minerální oleje, živočišné nebo rostlinné tuky, oleje a vosky nebo oleje, vosky a tuky na bázi syntetických esterů (například ftaláty, adipáty, fosfáty nebo trimellitáty), ale i směsi syntetických esterů a minerálními oleji v libovolných hmotnostních poměrech, které se používají například jako zvláknovací přípravky, ale i jejich vodné emulze.

29. Vodné emulze přírodních nebo syntetických kaučuků, jako například latex přírodního kaučuku nebo latexy karboxylovaných kopolymerů styrenu a butadienu.

Dalším předmětem vynálezu jsou proto směsi, které obsahují organický materiál a alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I.

V případě organických materiálů se jedná výhodně o syntetický polymer, přírodní nebo syntetický elastomer nebo přírodní nebo syntetickou funkční kapalinu, zejména potom o syntetický polymer, která je citlivý vůči termooxidačnímu odbourání nebo/a odbourání, které je vyvoláváno světlem. Zvláště výhodnými organickými materiály jsou polyolefiny, jako například polypropylen a polyethylen.

Jako funkční kapaliny lze uvést například hydraulické kapaliny, mazací prostředky, mazací oleje atd.

Obecně se sloučeniny podle vynálezu přidávají k organickému materiálu, který má být stabilizován v množství 0,01 až 10 %, výhodně 0,05 až 5 %, zejména 0,05 až 0,5 %, vztaheno na celkovou hmotnost stabilizovaného materiálu. Ke stabilizaci se mohou popřípadě použít také získané směsi sloučenin vzorce I, aniž by bylo nutno povádět jejich dělení. To se týká zejména takových sloučenin, ve kterých R^1 až R^3 nejsou stejné a které vznikají při výrobním postupu zpravidla jako směsi.

Dalším předmětem tohoto vynálezu jsou proto fyzikální směsi obsahující alespoň dvě sloučeniny vzorce I.

Tyto směsi se mohou vyrábět také smísením čistých složek.

Pro stabilizaci organického materiálu může být výhodné, když se sloučeniny podle vynálezu používají společně s tzv. thiosynergisty. Thiosynergicky účinné látky jsou známy jako sekundární antioxidační prostředky a jako prostředky rozkládající peroxidy a náležejí kromě jiného k následujícím skupinám látek:

merkaptany, thioethery, disulfidy, dithiokarbamáty a heterocyklické thiosloučeniny. Jako příklady thiosynergicky účinných látek lze uvést následující sloučeniny:

pentaerythrit-tetrakis[(β -alkylmerkpto)propionát],
jako například pentaerythrit-tetrakis[(β -dodecylmerkpto)propionát];
pentaerythrit-tetrakis(merkptoacetát),
1,1,1-trimethylolethantris(merkptoacetát),
1,1,1-trimethylolpropan-tris(merkptoacetát),
dioleyl-3,3'-thiodipropionát,
dilauryl-3,3'-thiodipropionát,
ditridecyl-3,3'-thiodipropionát,
dimyristyl-3,3'-thiodipropionát,
distearyl-3,3'-thiodipropionát,
dicyklohexyl-3,3'-thiodipropionát,
dicetyl-3,3'-thiodipropionát,
dioktyl-3,3'-thiodipropionát,
dibenzyl-3,3'-thiodipropionát,
laurylmyristyl-3,3'-thiodipropionát,
difenyl-3,3'-thiodipropionát,
di-p-methoxyfenyl-3,3'-thiodipropionát,
didecyl-3,3'-thiodipropionát,

dibenzyl-3,3'-thiodipropionát,
diethyl-3,3'-thiodipropionát,
laurylester 3-methylmerkaptopropionové kyseliny,
laurylester 3-butylmerkaptopropionové kyseliny,
laurylester 3-laurylmerkaptopropionové kyseliny,
fenylester 3-oktylmerkaptopropionové kyseliny,
laurylester 3-fenylmerkaptopropionové kyseliny,
laurylester 3-benzylmerkaptopropionové kyseliny,
laurylester 3-(p-methoxy)fenylmerkaptopropionové kyseliny,
laurylester 3-cyklohexylmerkaptopropionové kyseliny,
laurylester 3-hydroxymethylmerkaptopropionové kyseliny,
myristylester 3-hydroxyethylmerkaptopropionové kyseliny,
oktylester 3-methoxymethylmerkaptopropionové kyseliny,
laurylester 3-hydroxymethylmerkaptopropionové kyseliny,
myristylester 3-hydroxyethylmerkaptopropionové kyseliny,
oktylester 3-methoxymethylmerkaptopropionové kyseliny,
dilaurylester 3-karboxymethylmerkaptopropionové kyseliny,
dilaurylester 3-karboxypropylmerkaptopropionové kyseliny,
dilaurylester 4,7-dithiasebakové kyseliny,
dilauryl-4,7,8,11-tetrathiatetradekandioát,
dimyristyl-4,11-dithiatetradekandioát,
lauryl-3-benzthiazylmerkaptopropionát;

dialkyldisulfidy, jako například dioktyldisulfid, didodecyldisulfid, dioktadecyldisulfid;
dialkylsulfidy, jako například didodecylsulfid, dioktadecylsulfid;

alkylthiopropionové kyseliny a jejich soli, jako například 3-laurylmerkaptopropionová kyselina a její vápenatá sůl nebo sloučeniny obsahující síru, které se popisují v japonských zveřejňovacích spisech 47-13533, 47-24004, 47-24541 a 47-24005.

Výhodně se používají sloučeniny podle vynálezu společně s lauryl- nebo stearylestery β -thiodipropionové kyseliny.

Vynález se týká proto také organického materiálu, který obsahuje alespoň jednu sloučeninu vzorce I a jednu thiosynergicky účinnou složku.

Hmotnostní poměr thiosynergicky účinné látky ku stabilizátoru podle vynálezu může činit například 1 : 1 až 20 : 1, výhodně 2 : 1 až 10 : 1 a zejména výhodně 3 : 1 až 7 : 1.

Stabilizované polymerní směsi podle vynálezu mohou navíc obsahovat také různé obvyklé přísady, jako například:

1. Antioxidační prostředky:

1.1 Alkylované monofenoly, například

2,6-di-terc.butyl-4-methylfenol
2-terc.butyl-4,6-dimethylfenol
2,6-di-terc.butyl-4-ethylfenol
2,6-di-terc.butyl-4-n-butylfenol
2,6-di-terc.butyl-4-isobutylfenol
2,6-dicyklopentyl-4-methylfenol
2-(α -methylcyklohexyl)-4,6-dimethylfenol
2,6-dioktadecyl-4-methylfenol
2,4,6-tricyklohexylfenol
2,6-di-terc.butyl-4-methoxymethylfenol
2,6-dinonyl-4-methylfenol

1.2 Alkylované hydrochinony, například

2,6-di-terc.butyl-4-methoxyfenol
2,5-di-terc.butylhydrochinon
2,5-di-terc.amylhydrochinon
2,6-difenyl-4-oktadecyloxyfenol

1.3 Hydroxylované thiodifenylethery, například

2,2'-thio-bis-(6-terc.butyl-4-methylfenol)
2,2'-thio-bis-(4-oktylfenol)
4,4'-thio-bis-(6-terc.butyl-3-methylfenol)
4,4'-thio-bis-(6-terc.butyl-2-methylfenol)

1.4 Alkyliden-bisfenoly, například

2,2'-methylen-bis-(6-terc.butyl-4-methylfenol)
2,2'-methylen-bis-(6-terc.butyl-4-ethylfenol)
2,2'-methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyklohexyl)fenol]
2,2'-methylen-bis-(4-methyl-6-cyklohexylfenol)
2,2'-methylen-bis-(6-nonyl-4-methylfenol)
2,2'-methylen-bis-(4,6-di-terc.butylfenol)
2,2'-ethyliden-bis-(4,6-di-terc.butylfenol)
2,2'-ethyliden-bis-(6-terc.butyl-4-isobutylfenol)
2,2'-methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylfenol]
2,2'-methylen-bis-[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol]
4,4'-methylen-bis-(2,6-di-terc.butylfenol)
4,4'-methylen-bis-(6-terc.butyl-2-methylfenol)
1,1-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butan
2,6-di-(3-terc.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfenol
1,1,3-tris-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butan
1,1-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-3-n-dodecylmerkaptobutan
ethylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)butyrát]
di-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyklopentadien
di-[2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-terc.butyl-4-methylfenyl)tereftalát].

1.5 Benzylderiváty, například

1,3,5-tri-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzen
di(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid
isooktylester 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylmerkatoctové kyseliny
bis-(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioltereftalát
1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát
1,3,5-tris-(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isokyanurát
dioktadecylester 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonové kyseliny
vápenatá sůl monoethylesteru 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonové kyseliny
1,3,5-tris(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát.

1.6. Acylaminofenoly, například

anilid 4-hydroxylaurové kyseliny
anilid 4-hydroxystearové kyseliny
2,4-bis-oktylmerkaptó-6-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin
oktylester N-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)karbamové kyseliny.

1.7. Estery β -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny
s jednomocnými nebo s vícemocnými alkoholy, jako například s

methanolem
oktadekanolem
1,6-hexandiolem
neopentylglykolem
thiodiethylenglykolem
diethylenglykolem
triethylenglykolem
pentaerythritem
tris-hydroxyethyl-isokyanurátem
N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaldiamidem.

1.8 Estery β -(5-terc.butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)propionové kyseliny
s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, jako například s

methanolem,
oktadekanolem
1,6-hexandiolem
neopentylglykolem
thiodiethylenglykolem
diethylenglykolem
triethylenglykolem
pentaerythritem
tris-(hydroxyethylisokyanurátem
N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaldiamidem.

1.9. Estery β -(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny
s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, jako například s

methanolem
oktadekanolem
1,6-hexandiolem
neopentylglykolem
thiodiethylenglykolem
diethylenglykolem
triethylenglykolem
pentaerythritem
tris-(hydroxy)ethylisokyanurátem
N,N'-bis-(hydroxyethyl)oxaldiamidem.

1.10 Amidy β -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny, jako například

N,N'-di-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexamethylendiamin
N,N'-di-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimethylendiamin
N,N'-di-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazin

2. Absorbéry UV světla a prostředky k ochraně proti světlu

2.1 2-(2'-hydroxyfenyl)benztriazoly, jako například

5'-methyl-, 3',5'-di-terc.butyl-, 5'-terc.butyl-, 5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-, 5-chlor-
-3', 5'-di-terc.butyl-, 5-chlor-3'-terc.butyl-5'-methyl-, 3'-sek.butyl-5'-terc.butyl-,
4'-oktoxy-, 3',5'-diterc.amyl-, 3',5'-bis(2,2-dimethylbenzyl)-derivát.

2.2 2-hydroxybenzofenony, jako například

4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-oktoxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzylloxy-, 4,2',4'-tri-
hydroxy-, 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy-derivát.

2.3 Estery popřípadě substituovaných benzoových kyselin, jako například

4-terc.butylfenylsalicylát,
 fenylsalicylát,
 oktylfenylsalicylát,
 dibenzoylresorcin,
 bis-(4-terc.butylbenzoyl)resorcin
 benzoylresorcion
 2,4-di-terc.butylfenylester 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoové kyseliny,
 hexadecylester 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoové kyseliny.

2.4 Akryláty, jako například

ethylester α -kyan- β , β -difenylakrylové kyseliny,
 isooktylester α -kyan- β , β -difenylakrylové kyseliny,
 methylester α -methoxykarbonylskořicové kyseliny,
 methylester, popřípadě butylester α -kyan- β -methyl-p-methoxyskořicové kyseliny,
 methylester α -methoxykarbonyl-p-methoxyskořicové kyseliny,
 N-(β -methoxykarbonyl- β -kyanvinyl)-2-methylindolin.

2.5 Sloučeniny niklu, jako například komplexy 2,2'-thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenolu] s niklem, jako

komplex 1 : 1 nebo komplex 1 : 2, popřípadě s přidavnými ligandy, jako s n-butylaminem,
 triethanolaminem nebo N-cyklohexyldiethanolaminem,
 nikl-dibutyldithiokarbamat,
 soli monoalkylesterů 4-hydroxy-3,5-di-terc.butylbenzylfosfonové kyseliny s niklem,
 jako methylesteru nebo ethylesteru,
 komplexy ketoximů s niklem
 jako komplex 2-hydroxy-4-methylfenylundecylketonoximu,
 komplexy 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazolu s niklem a popřípadě s přidavnými ligandy.

2.6 Stericky bráněné aminy, jako například

bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidy)sebakát,
 bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebakát,
 bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)ester n-butyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylmalono-
 vé kyseliny,
 kondenzační produkt 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinu a jantarové
 kyseliny,
 kondenzační produkt N,N'-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenedioaminu s 4-terc.-
 oktylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazinem,
 tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetát,
 tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetrakarboxylová kyselina,
 1,1'-(1,2-ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon).

2.7 Diamidy šťavelové kyseliny, jako například

4,4'-dioktyloxyoxanilid,
 2,2'-dioktyloxy-5,5'-di-terc.butyloxanilid,
 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-terc.butyloxanilid,
 2-ethoxy-2'-ethyloxanilid,
 N,N'-bis-(3-dimethylaminopropyl)oxalamid,
 2-ethoxy-5-terc.butyl-2'-ethyloxanilid a jeho směs s 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-terc.butyl-
 oxanilidem, směsi ortho- a para-methoxy-, ale i o- a p-ethoxydisubstituovaných oxanilidů.

3. Deriváty kovů, jako například

N,N'-difenyloxaldiamid,

N-salicylal-N'-salicyloylhydrazin
N,N'-bis-salicyloylhydrazin,
N,N'-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazin,
3-salicyloylamino-1,2,4-triazol,
bis-benzylidenoxaldihydrazid.

4. Fosfity a fosfonity, jako například

trifenylfosfit,
difenylalkylfosfit,
fenyldialkylfosfit,
tri-(nonylfenyl)fosfit,
trilaurylfosfit,
trioktadecylfosfit,
distearyl-pentaerythritdifosfit,
tris-(2,4-di-terc.butylfenyl)fosfit,
diisodecyl-pentaerythritdifosfit,
di-(2,4-di-terc.butylfenyl)-pentaerythritdifosfit,
tristearylsorbitrifosfit,
tetrakis-(2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4'-bifenylendifosfonit,
3,9-bis-(2,4-di-terc.butylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro[5,5]undekan.

5. Sloučeniny rozkládající peroxidy, jako například

estery β -thiodipropionové kyseliny,
například laurylester, stearylester, myristylester nebo tridecylester,
merkaptobenzimidazol,
zinečnatá sůl 2-merkaptobenzimidazolu,
dibutyldithiokarbamat zinečnatý,
dioktadecyldisulfid,
pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmerkaptopropionát).

6. Stabilizátory polyamidů, jako například

solí mědi v kombinaci s jodidy nebo/a sloučeninami fosforu a soli manganaté.

7. Bázecké pomocné stabilizátory, jako například

melamin,
polyvinylpyrrolidon,
dikyandiamid,
triallylkyanurát,
deriváty močoviny,
deriváty hydrazinu,
aminy,
polyamidy,
polyurethany,
solí vyšších mastných kyselin s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin, například vápenatá sůl stearové kyseliny, zinečnatá sůl stearové kyseliny, hořečnatá sůl stearové kyseliny, natriumricinoleát, draselná sůl palmitové kyseliny, antiomon-pyrokatechinát nebo cín-pyrokatechinát.

8. Nuleační činidla, jako například

4-terc.butylbenzoová kyselina,
adipová kyselina,
difenyloctová kyselina.

9. Plnidla a zpevňující prostředky, jako například

uhličitan vápenatý,
křemičitany,
skleněná vlákna,
azbest,
mastek,
kaolin,
slída,
síran barnatý,
oxidy a hydroxidy kovů,
saze, grafit.

10. Další přísady, jako například

změkčovadla,
kluzné látky,
emulgátory,
pigmenty,
optické zjasňovací prostředky,
prostředky k nehořlavé úpravě,
antistatické přípravky,
nadouvadla.

Hmotnostní poměr stabilizátoru podle vynálezu vůči obvyklým přísadám se může pohybovat například od 1 : 0,5 do 1 : 5.

Zpracování stabilizátorů do organického materiálu se provádí podle známých metod. Přidávání lze uskutečnit během každého stupně zpracování před tvářením.

Vynález se týká také použití sloučenin obecného vzorce I ke stabilizaci organického materiálu proti odbourávání teplem, oxidací nebo/a odbourávání světlem. Výhodné organické materiály, které se stabilizují, jsou uvedeny shora.

Následující příklady slouží k bližšímu objasnění vynálezu. Tyto příklady však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuji. Všechny údaje v procentech se vztahují na hmotnost, pokud není uvedeno jinak.

Příklad 1

Výroba N,N',N"-tris[3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurátu

A) Při teplotě místnosti se do aparatury sestávající ze sulfonační baňky (o obsahu 2,5 litru) s vrtulovým míchadlem, vnitřního teploměru, zpětného chladiče a zařízení pro přívod plynného dusíku předloží

135,5 g (1,05 mol) kyanurové kyseliny,
853,5 g (3,3 mol) 2,6-dicyklohexylfenolu,
114 g (3,8 mol) paraformaldehydu,
1,76 g (0,0126 mol) hexamethylentetraminu,
1 176 g (16 mol) dimethylformamidu a
31,5 g (1,75 mol) vody.

Tato suspenze se zahřívá pod atmosférou dusíku za dobrého míchání na teplotu asi 116 °C a potom se vaří 24 hodin pod zpětným chladičem. Za ukončení reakce se považuje stav, kdy je v reakční směsi přítomno méně než 2 % 2,6-dicyklohexylfenolu (stanovením pomocí chromatografie na tenké vrstvě).

Mezitím červený, čirý roztok se ochladí na teplotu místnosti a za pomalého míchání se naočkovává tak dlouho, až začne krystalizace. Potom se suspenze míchá ještě asi 10 hodin, potom se ochladí na teplotu 0 až 5 °C v průběhu 2 hodin a při této teplotě se míchá

ještě další hodinu.

Produkt se odfiltruje pomocí skleněného filtru, promyje se 1 000 g methanolu a vysuší se ve vakuové sušárně při teplotě 40 °C a při 2 000 Pa.

Výtěžek činí 610 g (65 % teorie).

Produkt taje při teplotě 247 °C.

Elementární analýza:

vypočteno: 76,6 % C, 8,7 % H, 4,5 % N, 10,2 % O;

nalezeno 76,7 % C, 8,8 % H, 4,7 % N, 10,2 % O.

B) Aparatura sestává z baňky s dvojitým pláštěm o obsahu 500 ml s ocelovým víčkem, ale i z trubice pro odvod brýd s kuličkovým kohoutem, pojistného ventilu, termočlánku a snímače tlaku.

Do baňky o obsahu 500 ml se postupně předloží

38,7 g (0,3 mol) kyanurové kyseliny,
244,1 g (0,946 mol) 2,6-dicyklohexylfenolu,
31,3 g (0,99 mol) 100% (technického) paraformaldehydu,
0,5 g (0,0036 mol) hexamethylentetraminu,
150 g dimethylformamidu a
9 ml vody.

Za míchání se při teplotě místnosti nádoba evakuuje na vakuum 10 000 Pa a zavede se proud argonu. Nádoba se potom znovu evakuuje na 2 000 až 3 000 Pa a baňka se uzavře pomocí kuličkového kohoutu. Reakční směs se nyní zahřívá při uzavřené baňce po dobu 90 minut na teplotu 130 °C. Přitom přejde bílá suspenze při teplotě asi 120 °C a při tlaku asi 80 000 Pa zcela do roztoku. Potom se nyní čirý, zlatohnědý roztok míchá 2 až 3 hodiny při teplotě 130 °C. Tlak přitom vystoupí na asi 180 000 Pa. Reakce se pokládá za ukončenou, když na chromatogramu na tenké vrstvě 1 ze prokázat méně než 2 % 2,6-dicyklohexylfenolu.

Nyní červenohnědý roztok se ochladí na teplotu asi 100 °C a baňka se otevře při atmosférickém tlaku pomocí kuličkového kohoutu. Zahřátím na 130 °C a snížením až na 20 000 Pa se oddestiluje směs dimethylformamidu a vody (asi 40 g destilátu s obsahem vody 50 až 60 %). Roztok zbavený maximálního množství vody se vylije do sulfonační baňky o obsahu 1 500 ml. Při vnitřní teplotě asi 110 °C se za varu pod zpětným chladičem přikape 200 ml methanolu a potom dalších 150 ml methanolu. Vnitřní teplota přitom poklesne na asi 70 °C.

Nyní se roztok naočkuje. Rychle krystalující roztok se míchá ještě asi 1 hodinu za teploty 70 až 72 °C. Žlutá krystalická kaše se ochladí během asi 4 až 5 hodin na teplotu místnosti a potom dále ledem na teplotu 0 až 5 °C. Směs se míchá ještě 1 hodinu při teplotě 0 až 5 °C a potom se produkt odfiltruje. Zbytek na filtru se třikrát promyje 100 ml studeného methanolu. Potom se produkt odsaje a vysuší se při 70 až 80 °C ve vakuové sušárně.

Výtěžek činí 263 g (93 % teorie).

Produkt přítomný ve formě bílého prášku má teplotu tání 243 až 250 °C.

Příklad 2

Výroba N,N',N"-tris[3-cyklohexyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl]isokyanurátu

Do sulfonační baňky, která je opatřena vrtulovým míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem se předloží

3,23 g (25 mmol) kyanurové kyseliny,
14,70 g (77 mmol) 2-cyklohexyl-6-methylfenolu,
2,50 g (83 mmol) paraformaldehydu,
0,30 g (2,1 mmol) hexamethylentetraminu a
47,50 g (50 ml) dimethylformamidu.

Suspenze se pod atmosférou dusíku za pozvolného míchání zahřívá na teplotu 110 °C a potom se zahřívá 48 hodin k varu pod zpětným chladičem. Potom se reakční směs ochladí na teplotu místnosti, vylije se na 150 ml ledové vody a získaná směs se dále míchá. Bílý produkt se odfiltruje, po několikanásobném promytí vodou se rozpustí v diethyletheru a extrahuje se vodou. Po odstranění etheru za sníženého tlaku se získá produkt ve formě nažloutlé pěny, která krystaluje z vodného ethanolu.

Výtěžek činí 14,5 g (78 % torie).

Produkt, který je přítomen ve formě bezbarvých krystalů má teplotu tání 212 až 218 °C.

Elementární analýza:

vypočteno 5,71 % N;

nalezeno 5,31 % N.

Příklad 3

Výroba N,N',N"-tris[3-terc.butyl-5-cyklohexyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurátu

Sloučenina uvedená v názvu se uvádí analogickým postupem, jako je popsán v příkladu 2. Místo 2-cyklohexyl-6-methylfenolu se použije odpovídajícího množství 2-terc.butyl-6-cyklohexyfenolu. Po promytí horkým hexanem se získá 33,24 g (77 % teorie) bílého prášku o teplotě tání 220 °C.

Elementární analýza:

vypočteno 4,87 % N;

nalezeno 5,05 % N.

Příklad 4

Do stejné aparatury jako je popsána v příkladu 2 se předloží

6,45 g (50 mmol) kyanurové kyseliny,
10,73 g (52 mmol) 2,6-di-terc.butylfenolu,
26,70 g (103 mmol) 2,6-dicyklohexylfenolu,
16,3 g (195 mmol) roztoku formaldehydu (36%),
0,50 g (4 mmol) hexamethylentetraminu a
71,3 g (75 ml) dimethylformamidu.

Suspenze se pod atmosférou dusíku za pomalého míchání zahřívá na teplotu asi 110 °C a potom 42 hodin k varu pod zpětným chladičem. Reakční směs ochlazená na teplotu místnosti se vylije na 250 ml vody a směs se dobře míchá. Reakční produkt se odfiltruje. Zpracování se provádí analogicky jako v příkladu 3 za použití 200 ml petroletheru (o teplotě varu 30 až 60 °C). Získá se pryžovitý produkt a po překrystalování s 200 ml petroletheru se získá prášek, který má teplotou tání 127 až 131 °C.

Výtěžek činí 35,4 g (80 % teorie).

Elementární analýza:

vypočteno 4,73 % N;

nalezeno 4,51 % N.

Příklad 5

Analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 4 se nechá reagovat

6,45 g (50 mmol) kyanurové kyseliny,
21,25 g (103 mmol) 2,6-di-terc.butylfenolu,
13,44 g (52 mmol) 2,6-dicyklohexylfenolu,
16,3 g (195 mmol) 36% roztoku formaldehydu,
0,50 g (4 mmol) hexamethylentetraminu a
71,3 g (75 ml) dimethylformamidu.

Zpracování produktu se provádí stejným způsobem jako je popsán v příkladu 4 za použití diethyletheru. Získá se prášek o teplotě tání 122 °C.

Výtěžek činí 23 g (54 % teorie).

Elementární analýza:

vypočteno 5,03 % N;

nalezeno 5,13 % N.

Příklad 6

Analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 4 se nechá reagovat:

6,45 g (50 mmol) kyanurové kyseliny,
10,73 g (52 mmol) 2,6-di-terc.butylfenolu,
19,60 g (103 mmol) 2-cyklohexyl-6-methylfenolu,
16,3 g (195 mmol) 36% roztoku formaldehydu,
0,50 g (4 mmol) hexamethylentetraminu a
71,3 g (75 ml) dimethylformamidu.

Reakční směs se ochladí, vylije se na 250 ml vody a získaná směs se dobře promíchá. Produkt se odfiltruje a může se čistit ještě dále sloupcovou chromatografií na silikagelu. Získá se světle žlutý prášek o teplotě tání 114 až 120 °C.

Výtěžek činí 22,97 g (79 % teorie).

Elementární analýza:

vypočteno 5,49 % N;

nalezeno 5,30 % N.

Příklad 7

Analogickým postupem jako je popsán v příkladu 4 se nechá reagovat

6,45 g (50 mmol) kyanurové kyseliny,
21,25 g (103 mmol) 2,6-di-terc.butylfenolu,
9,90 g (52 mmol) 2-cyklohexyl-6-methylfenolu,
16,3 g (195 mmol) 36% roztoku formaldehydu,
0,5 g (4 mmol) hexamethylentetraminu a
71,3 g (75 ml) dimethylformamidu.

Zpracování reakční směsi se provádí způsobem popsaným v příkladu 3. Získá se pryžovitý produkt, který po opětovném překrystalování z hexanu představuje prášek o teplotě tání 110 až 120 °C.

Výtěžek činí 21,60 g (56 % teorie).

Elementární analýza:

vypočteno 5,47 % N;

nalezeno 5,75 % N.

Příklad 8

Práškový polypropylen (tavný index při 230 °C a při 2,16 kp: 2,3 g/10 min) obsahující 0,1 % vápenaté soli kyseliny stearové se smísí s přísadami uvedenými v následující tabulce 1 a potom se směs hněte na plastografu (Brabender) při teplotě 200 °C po dobu 10 minut. Takto získaná směs se lisuje na lisu o teplotě lisovacích desek 260 °C na 1 mm tlusté desky, ze kterých se vysekají proužky o šíři 1 cm a délce 8,5 cm. Z každé desky se vyseká několik takových proužků a ty se zavěsí do cirkulační sušárny vyhřívané na teplotu 149 °C a vzorky se v pravidelných časových intervalech kontrolují. Oxidační rozklad těchto proužků je možno zjistit podle žlutého zbarvení, které se začíná projevovat v kruzích. Mírou stálosti vzorku je doba až do rozkladu.

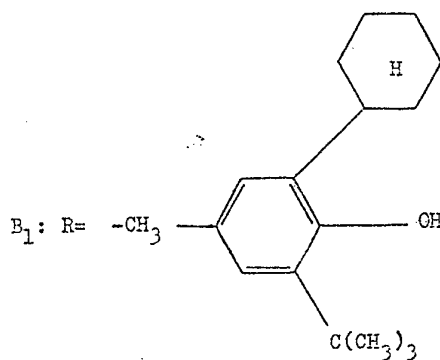
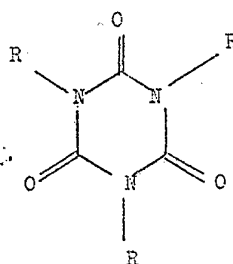
T a b u l k a 1

stabilizátor	počet dnů v cirkulační sušárně při teplotě 149 °C až do rozpadu zkušebního vzorku
bez stabilizátoru	< 1
0,3 % DSTDP	8
0,3 % DSTDP + 0,1 % sloučeniny z příkladu 1A	91

DSTDP = distearylthiodipropionát

Příklad 9

Zkoušená sloučenina:



(sloučenina podle příkladu 3).

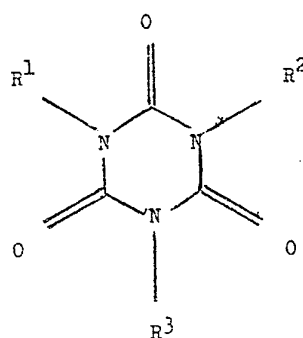
Práškový polypropylen (tavený index při teplotě 230 °C a 2,16 kp: 2,3 g/10 min) obsahující 0,1 % vápenaté soli kyseliny stearové a 0,3 % distearylthiodipropionátu se smísí se stabilizátorem uvedeným v tabulce 1 a potom se směs hněte na plastografu (Brabender) při teplotě 200 °C po dobu 10 minut. Takto získaná směs se lisuje na lisu o teplotě lisovacích desek 260 °C na 1 mm tlusté desky, ze kterých se vysekají proužky o šíři 1 cm a délce 8,5 cm. Z každé desky se vyseká několik takových proužků a ty se zavěsí do cirkulační sušárny vyhřívané na teplotu 149 °C a vzorky se v pravidelných časových intervalech kontrolují. Oxidační rozklad těchto proužků je možno zjistit podle žlutého zbarvení, které se začíná projevovat v kruzích. Mírou stálosti vzorku je doba až do rozkladu.

T a b u l k a 2

stabilizátor	počet dnů v cirkulační sušárně při teplotě 149 °C až do rozpadu zkušebního vzorku
bez stabilizátoru	8
0,1 % B ₁	102

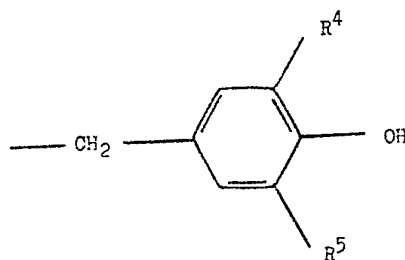
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Cykloalkyl-p-hydroxybenzylisokyanuráty obecného vzorce I

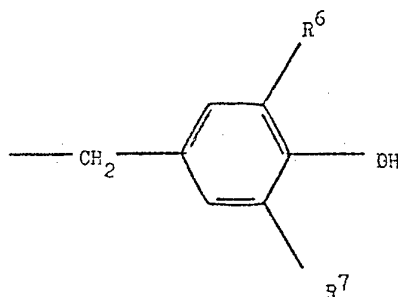


(I),

ve kterém

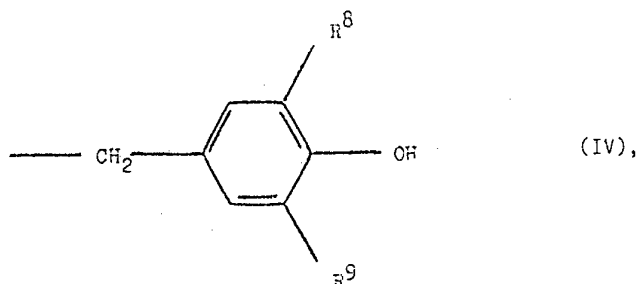
R¹ znamená skupinu obecného vzorce II

(II),

R² znamená skupinu obecného vzorce III

(III),

R^3 znamená skupinu obecného vzorce IV

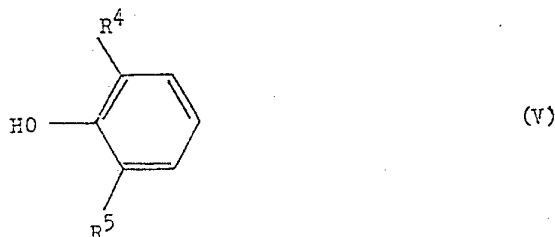


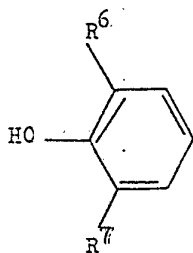
kde

R^4 znamená cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku a

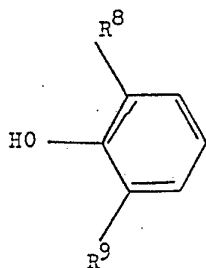
R^5 , R^6 , R^7 , R^8 a R^9 znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku.

2. Sloučeniny podle nároku 1, kde R^4 znamená cyklohexylovou skupinu a R^5 až R^9 znamenají nezávisle na sobě methylovou, terc.-butylovou nebo cyklohexylovou skupinu.
3. Sloučeniny podle nároku 1, kde substituenty R^1 až R^3 mají stejný význam.
4. Sloučeniny podle nároku 1, kde R^4 , R^6 a R^8 znamenají cyklohexylovou skupinu a substituenty R^5 , R^7 a R^9 mají stejný význam a znamenají methylovou, terc.-butylovou nebo cyklohexylovou skupinu.
5. Sloučeniny podle nároku 1, kde R^1 má jiný význam než R^2 a substituenty R^2 a R^3 mají stejný význam.
6. Sloučeniny podle nároku 1, kde substituenty R^1 a R^2 mají stejný význam a R^2 má jiný význam než substituent R^3 .
7. Sloučeniny podle nároku 1, kde substituenty R^5 , R^7 a R^9 mají stejný význam a znamenají methylovou nebo cyklohexylovou skupinu.
8. Sloučeniny N,N'-tris-[3-cyklohexyl-5-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát, N,N'-bis-[3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl]-N''-(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isokyanurát, N,N'-bis-[3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl]-N''-(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát, N,N'-bis-[3-cyklohexyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]-N''-[3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl]isokyanurát a N,N'-bis-[3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl]-N''-[3-cyklohexyl-5-methyl-4-hydroxybenzyl]-isokyanurát podle nároku 1.
9. Způsob výroby sloučenin obecného vzorce I, podle nároku 1, vyznačující se tím, že se fenol obecného vzorce V nebo na směs fenolů obecných vzorců V, VI a VII





(VI)



(VII)

ve kterých

substituenty R^4 až R^9 mají význam uvedený v nároku 1,

působí isokyanurovou kyselinou a formaldehydem nebo sloučeninou uvolňující formaldehyd, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla.

10. Prostředek ke stabilizaci organického materiálu proti odbourávání teplem, oxidací a/nebo světlem, vyznačující se tím, že obsahuje sloučeninu obecného vzorce I podle nároků 1 až 8.
11. Použití sloučenin obecného vzorce I podle nároků 1 až 8 ke stabilizaci organického materiálu proti odbourávání teplem, oxidací a/nebo světlem.
12. Použití sloučenin obecného vzorce I podle nároku 11, vyznačující se tím, že organickým materiálem je syntetický polymer, přírodní nebo syntetický elastomer nebo přírodní nebo syntetická funkční kapalina.