



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 140 419** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 07 F 9/145, 9/48, 9/6574**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 95104928/04, 04.04.1995
(24) Дата начала действия патента: 04.04.1995
(30) Приоритет: 05.04.1994 CH 985/94-6
(46) Дата публикации: 27.10.1999
(56) Ссылки: EP 0167969 A2, 15.01.86. EP 0576833 A2, 05.01.94. US 3787537 A, 22.01.74. SU 755789 A, 15.08.80.
(98) Адрес для переписки:
113054, Москва, Большой Строченовский пер.22/25, "Бейкер и Макензи", Ариевичу Е.А.

(71) Заявитель:
Циба Спешиалти Кемикалс Холдинг, Инк. (CH)
(72) Изобретатель: Хельмут Линхарт (CH),
Удо Квотшалла (DE), Джейн-Рох Рауквет
(BE), Рональд Залатэ (CH), Юрг Цингг (CH)
(73) Патентообладатель:
Циба Спешиалти Кемикалс Холдинг, Инк. (CH)

(54) **СТАБИЛИЗИРОВАННАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СПОСОБ СТАБИЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ФОСФИТА ИЛИ ФОСФОНИТА И СТАБИЛИЗИРОВАННЫЙ ПРОТИВ ГИДРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИЙ ФОСФИТ ИЛИ ФОСФОНИТ**

(57) Реферат:
Заявляется стабилизированная композиция, содержащая в расчете на общую массу а) от 25 до 99 мас.% органического фосфита или фосфонита, б) от 0,01 до 50 мас.% органического амина и с) от 0,01 до 25 мас.% связывающей кислоту соли металла, а также способ стабилизации органических фосфитов или фосфонитов против гидролиза посредством добавления органического амина и связывающей кислоту соли металла. Описанные композиции отличаются

выдающейся устойчивостью против гидролиза и показывают хорошую стабильность при хранении в условиях повышенной влажности воздуха. Композиция по изобретению и стабилизированный по заявляемому способу продукт могут быть выгодно использованы в качестве стабилизаторов органических материалов против деструктирующего влияния тепла, кислорода и/или света. 3 с. и 8 з.п. ф-лы, 4 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 140 419** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 F 9/145, 9/48, 9/6574**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 95104928/04, 04.04.1995
(24) Effective date for property rights: 04.04.1995
(30) Priority: 05.04.1994 CH 985/94-6
(46) Date of publication: 27.10.1999
(98) Mail address:
113054, Moskva, Bol'shoj Strochenovskij
per.22/25, "Bejker i Makenzi", Arievidu E.A.

(71) Applicant:
Tsiba Speshialti Kemikals Kholding, Ink. (CH)
(72) Inventor: Khel'mut Linkhart (CH),
Udo Kvotshalla (DE), Dzhejn-Rokh Raukvet
(BE), Ronal'd Zalateh (CH), Jurg Tsingg (CH)
(73) Proprietor:
Tsiba Speshialti Kemikals Kholding, Ink. (CH)

(54) **STABILIZED COMPOSITION, METHOD OF STABILIZATION OF ORGANIC PHOSPHITE OF PHOSPHONITE, AND ORGANIC PHOSPHITE OR PHOSPHONITE STABILIZED AGAINST HYDROLYSIS**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE: described are stabilized composition comprising, calculated for total weight, (a) from 25 to 89 wt % of organic phosphite or phosphonite, (b) from 0.01 to wt % of organic amine and (c) from 0.01 to 25 wt % of acid binding metal salt, and also method of stabilization of organic phosphites or phosphonites against hydrolysis by addition

of organic amine and acid binding metal salt. Said compositions have outstanding stability when stored under conditions of higher air humidity. Claimed composition and product stabilized by claimed method are useful as stabilizers of organic materials against destructive effect of heat, oxygen and/or light. EFFECT: improved properties of the stabilized composition. 12 cl, 4 ex, 4 tbl

RU 2 140 419 C1

RU 2 140 419 C1

Изобретение относится к способу стабилизации органических фосфитов или фосфонитов против гидролиза посредством добавки аминов и связывающих кислоту металлических солей; к композиции, содержащей эти три компонента, а также к стабилизированному против гидролиза органическому фосфиту или фосфониту. Органические фосфиты или фосфониты находят широкое применение в качестве термостабилизаторов синтетических полимеров.

Получение, хранение и использование фосфитов или фосфонитов затрудняется, однако, тем, что эти соединения очень легко гидролизуются. Особенные проблемы возникают при хранении материалов в условиях повышенной влажности воздуха.

Были предложены различные методы получения продуктов с улучшенной стабильностью к гидролизу. Кроме способов получения более чистых продуктов и методов очистки соединений, к ним относятся прежде всего, добавки специальных стабилизаторов, с одной стороны, уменьшающих способность к гидролизу и, с другой стороны, не оказывающих негативного воздействия при дальнейшем введении добавок фосфитов или фосфонитов в органические полимеры. К последним из названных методов принадлежит добавка аминов в качестве гидролизных стабилизаторов, таких как, например, описаны в US-A-3553298. Другими публикациями, относящимися к стабилизации фосфитов аминами, являются US-A-3787537, US-A-5342978, EP-A-167969. Прежде всего, рекомендуются третичные алканол- и алкиламины, пиридин и анилин; типичными примерами являются: триэтиламин, диэтиламин, триэтанолламин, ди- и триизопропанолламин (TIPA), тетраизопропанолэтилендиамин, анилин, фенилендиамин и гексаметилентетрамин. Амины вводят в количестве до ~ 5 мас.% (в расчете на стабилизируемый фосфит). Введение аминов осуществляют посредством сухого размола или растворения или смешения с расплавом фосфита с заключительной кристаллизацией.

Описано также использование отдельно связывающих кислоту металлических солей в качестве гидролизного стабилизатора фосфитов (EP-A-576833, US-A-5208362).

Несмотря на описание известные методы улучшения гидролизной стабильности органических фосфитов и фосфонитов существует потребность дальнейшего ее улучшения.

Было обнаружено, что при совместном добавлении аминов и связывающих кислоту металлических солей может быть достигнуто неожиданное улучшение гидролизной стабильности органических фосфитов и фосфонитов. Объектом изобретения поэтому является композиция, содержащая (в расчете на общую массу композиции):

а) от 25 до 99 мас.% органического фосфита или фосфонита;

б) от 0,01 до 50 мас.% органического амина и

с) от 0,01 до 25 мас.% связывающей кислоту металлической соли.

Стабилизированные, согласно изобретению, фосфиты и фосфониты отличаются превосходной устойчивостью к

гидролизу и проявляют хорошую устойчивость при хранении при повышенной влажности воздуха.

Особенный технический интерес представляет композиция, содержащая (в расчете на общую массу композиции):

а) от 25 до 99 мас.% органического фосфита или фосфонита,

б) от 0,01 до 50 мас.% органического амина и

с) от 0,05 до 25 мас.% связывающей кислоту металлической соли.

Стабилизированная композиция часто показывает содержание фосфита и/или фосфонита 40-99 мас. %, преимущественно, 70-99 мас.%, в особенности, 80-99 мас. %.

Обычно стабилизированный, согласно изобретению, органический фосфит или фосфонит содержит от 0,01 до 25 мас.% компонента б).

Преимущественно, стабилизированный фосфит или фосфонит содержит амин (компонент б) в количестве от 0,1 до 20 мас.%, особенно, от 0,05 до 15 мас. %, и, прежде всего, в количестве от 0,1 до 10% от общей массы композиций.

Компонент с) вводят в композицию по изобретению обычно в количестве от 0,05 до 15 мас. %, в особенности, от 0,1 до 10 мас.%, и, прежде всего, в количестве от 0,1 до 5 мас. %.

Предпочтительной, таким образом, является композиция, содержащая 40-99 мас.% компонента а), от 0,01 до 25 мас.% компонента б) и от 0,05 до 15 мас.% компонента с) в расчете на общую массу композиции.

Целесообразно, чтобы композиция по изобретению кроме компонентов а), б) и с) не содержала бы в качестве других компонентов никаких других органических полимеров, например, таких, у которых молекулярная масса превышает 5000. Преимущественно, композиция не содержит никаких других главных компонентов, кроме компонентов а), б) и с) или, в случае необходимости, 1 или 2 других главных компонентов, которые могут быть равным образом введены в качестве стабилизаторов, например, как антиоксиданты, термостабилизаторы или светозащитные средства для синтетических полимеров. Особенно предпочтительными являются такие композиции, которые не содержат никаких других главных компонентов.

Под другими главными компонентами подразумевают, в частности, такие добавки которые смешивают с композицией, согласно изобретению, и которые не являются какими-либо примесями, которые могут вызвать частичное разложение компонентов а) -с) при синтезе или хранении.

Смотря по обстоятельствам, компоненты а) -с) могут являться индивидуальными соединениями или смесью соединений. В случае смеси соединений необходимое количество рассчитывают на общее количество вводимых соединений компонента.

Под фосфитами или органическими фосфитами подразумевают соединения формулы $P(OR)_3$, где остаток R означает углеводородный радикал, который может содержать гетероатомы, и, помимо этого максимум два из трех остатков R могут

означать атомы водорода. Гетероатомами являются все атомы за исключением углерода и водорода, особенно, атомы N, O, F, Si, P, S, Cl, Br, Sn и J.

Фосфонитами являются эфиры фосфониевой кислоты формулы: $P(OR)_2R$, где R - имеет указанные выше значения или может означать галоген.

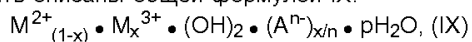
Преимущественно, речь идет о фосфитах и фосфонитах компонента а) при 20°C твердых веществах, чаще всего, кристаллических веществах.

Связывающими кислоту металлическими солями, введенными в композицию по изобретению, являются обычно карбонаты, бикарбонаты, карбоксилаты, оксиды, гидроксиды, фосфиты, бораты или соответствующие смешанные кристаллизаты, особенно, лития, натрия калия, меди, цинка, магния, кальция, стронция, бария, алюминия и/или циркония, а также гидроталькит или цеолит. Возможно также введение нескольких различных связывающих кислоту металлических солей. В качестве добавки связывающих кислоту металлических солей, согласно изобретению, привлекают внимание также природные минералы, а также соединения, полученные синтетическим путем. Металлы могут быть частично заменены друг другом. Названные металлические соли являются кристаллическими, частично кристаллическими или аморфными, либо могут представлять высушенные гели.

Целесообразно соединения компонента с) вводить в пульверизированной форме. Преимущественно, содержащиеся в порошке кристаллиты имеют высокую специфическую поверхность. Эта высокая специфическая поверхность может быть достигнута соответствующим тонким гранулометрическим составом и/или пористой структурой кристаллита, как, например, у цеолитов, употребляемых согласно изобретению.

Преимущественными являются такие связывающие кислоту металлические соли, которые не содержат кристаллической воды, либо кристаллическая вода в них является сильно связанной, например, такие соединения, которые при нагревании в условиях нормального давления на воздухе при 150°C, особенно, при 200°C, не выделяют воды.

Соединения ряда гидроталькита могут быть описаны общей формулой IX:



где M^{2+} означает Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Sn и/или Ni,

M^{3+} означает Al, В или Bi,

A^n - анион с валентностью "n",

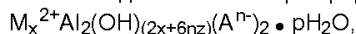
n - число от 1 до 4,

x - число от 0 до 0,54,

p - число от 0 до 2.

A означает OH^- , Cl^- , Br^- , J^- , $C_1O_4^-$, HCO_3^- , CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $^-OOC-COO^-$, $(CHONCOO)_2^{2-}$, $(CHON)_4CH_2ONCOO^-$, $C_2H_4(COO)_2^{2-}$, $(CH_2COO)_2^{2-}$, $CH_3CHONCOO^-$, SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, BO_3^{3-} , PO_3^{3-} или HPO_4^{2-} .

Другие гидроталькиты, которые могут быть введены в способе, как описано выше, являются соединениями общей формулы IXa:



где M^{2+} означает по меньшей мере один металл ряда Mg и Zn,

A^n - анион, например, ряда CO_3^{2-} , $(OOC-COO)^{2-}$, OH^- и S^{2-} , причем

n - является валентностью аниона,

p - положительное число,

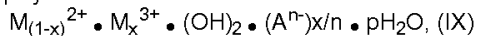
преимущественно, от 0,5 до 5,

x и z - положительные числа, причем

x - преимущественно, означает от 2 до 6, и

z - меньше 2.

Предпочтительно, соединениями ряда гидроталькита являются соединения формулы IX:



где M^{2+} означает Ca, Mg или концентрированный (твердый) раствор Mg и Zn,

A^n - CO_3^{2-} , BO_3^{3-} или PO_3^{3-} ,

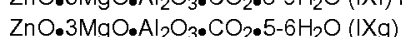
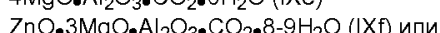
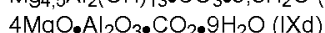
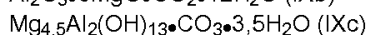
x - число от 0 до 0,5,

p - число от 0 до 2.

Среди этих металлических солей особенно являются предпочтительными те, у которых M^{3+} означает алюминий.

Предпочтительно вводят основной гидроталькит.

Особенно предпочтительными являются гидроталькиты, соответствующие суммарному составу:



Кроме того, согласно изобретению, могут быть использованы цеолиты общей формулы (X):



где n означает заряд катиона M,

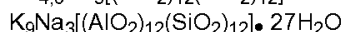
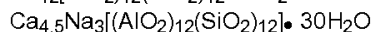
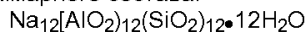
M - элемент первой или второй главной группы, особенно, Na, K, Mg и/или Ca,

у:х - число от 0,8 до 1,2 и

w - число от 0,5 до 10.

Преимущественными являются основные цеолиты.

Примером подходящих цеолитов являются соединения следующего суммарного состава:



Под основными металлическими солями, например основными гидроталькитами или цеолитами, понимают такие соединения, которые имеют в воде pH более 7.

Среди добавляемых, согласно изобретения, карбонатов, бикарбонатов, гидроксидов, фосфитов и боратов преимущественными являются особенно карбонаты магния, циркония и кальция; гидроокиси магния, кальция, меди, цинка и алюминия; вторичные и третичные фосфиты натрия и калия; в особенности борат натрия и кальция.

Согласно изобретению, кроме того, могут быть использованы оксиды металлов. Преимущественными являются оксиды двухвалентных металлов. В особенности

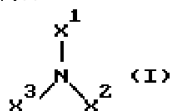
преимущественными являются оксиды металлов второй главной группы и подгруппы, среди них, прежде всего, оксиды цинка, кальция и магния.

Примером карбоксилатов металлов являются металлические соли насыщенных, ненасыщенных или гидроксилсодержащих алифатических карбоновых кислот. При этом, прежде всего, обращают внимание соли монокарбоновых кислот, содержащие от 6 до 20 атомов С, такие как, например, гексановая кислота, гептановая кислота, октановая кислота, 2-этиленгексановая кислота, ундекановая кислота, лауриновая кислота, миристиновая кислота, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота, 12-гидроксистеариновая кислота, масляная кислота, линолиновая кислота или рицинолевая кислота, а также соли дикарбоновых кислот, содержащие от 2 до 8 атомов С, как, например, щавелевая кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, пимелиновая кислота, пробковая кислота, азелаиновая кислота, себаиновая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота или винная кислота.

В качестве солей трикарбоновых кислот следует упомянуть цитраты.

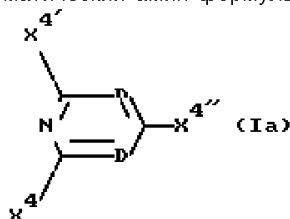
Равным образом представляют интерес металлические соли ароматических карбоновых кислот, такие как, например, замещенные бензоаты или фталаты.

Преимущественными являются металлы ряда Ва, Sr, Ca, Mg или Zn. Преимущественными металлкарбоксилатами являются, например, стеарат кальция или цинка и олеат цинка или кальция. Композиция по изобретению содержит в качестве амина б), преимущественно, стерически затрудненный амин или амин формулы I:



где: X^1 и X^2 означают независимо друг от друга H, C_1 - C_{20} -алкил, причем могут присутствовать одна или несколько сложноэфирных или, возможно, гидроксильных групп, или C_2 - C_{20} -гидроксиалкил;

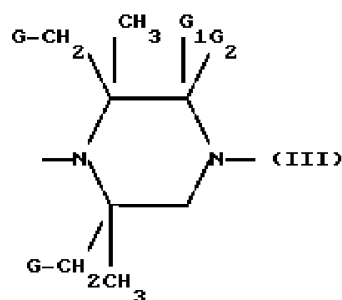
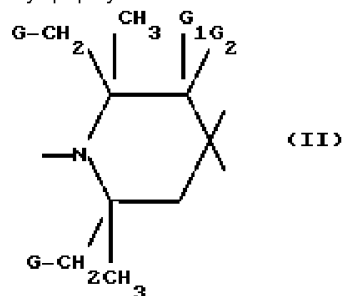
X^3 = C_2 - C_{20} -алкил, прерванный -O- и, оптимально, замещенный на гидроксигруппу C_4 - C_{20} алкил, $-(CH_2)_mNX^1X^2$ или C_2 - C_{20} -гидроксиалкил, либо X_2 или X^3 вместе означают C_4 - C_8 -алкилен или прерванный -O- или $-NX^1$ -алкилен C_3 - C_{12} , такой как, например, $-(CH_2)_m$, $-C_2H_4-O-C_2H_4$ или $-C_2H_4-NX^1-C_2H_4$, причем m означает целое число от 4 до 6, и X^1 и X^2 имеют указанное выше значение, или ароматический амин формулы Ia:



где D означает атом азота или группу

$-CX^5$ или где X^4X^4' , X^4'' и X^5 , независимо друг от друга, означают водород или алкил C_1 - C_4 .

Под стерически затрудненным амином подразумевают вообще циклический стерически затрудненный амин, в особенности, соединение ряда производных полиалкилпиперидинов или м-пиперидинов, которые содержат, по меньшей мере, одну группу формулы II или III.



где: G означает водород или метил, G_1 и G_2 = водород, метил или вместе =0;

Преимущественными являются полиалкилпиперидиновые группы формулы II или III, замещенные в положении 4 одним или двумя полярным заместителями либо одной полярной спиро-циклической системой.

Преимуществом является использование стерически затрудненных аминов.

X^1 , X^2 и X^3 - среди других значений включает этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил, децил, гидроксипропил, гидроксипентил, гидроксигексил, гидроксигептил, гидроксидецил, гидроксинонил или гидроксидецил.

Преимущественно, X^1 , X^2 и X^3 имеют одинаковое значение.

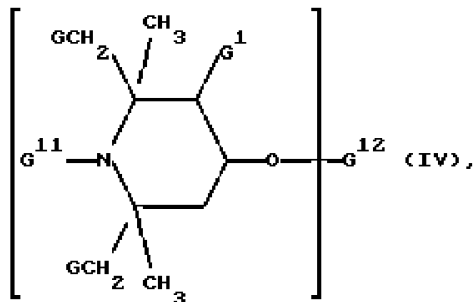
Амином формулы I или Ia может, например, являться третичный амин, в особенности, три- C_2 - C_4 -алканоламин, такой как триизопропаноламин (=амин A) или ароматический амин, такой как триметилтриазин, например, 1,3,5-триметил-2,4,6-триазин (=амин Z) или также вторичный амин, такой как, например, дибутиламин, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин (=амин X) 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (HTMP; =амин Y) или пиперазин.

Имеет значение способ, в котором амином является третичный амин формулы I или Ia или циклический стерически затрудненный амин, содержащий, по меньшей мере, одну группу формулы II или III, где G означает водород и G^1 и G^2 означает водород или вместе =0.

Особенно целесообразно является введение в способ по изобретению производных 2,2,6,6-тетраметилпиперидина.

Особенное значение имеет использование полиалкилпиперидинов классов от (а) до (h), содержащих, по меньшей мере, одну группу формулы I или III:

а) Соединение формулы IV



где $n =$ число от 1 до 4, а G и G^1 , независимо один от другого, означает водород или метил.

G^{11} - означает водород, оксил, гидроксил, алкил C_1-C_{18} , алкенил C_3-C_8 , алкинил C_3-C_8 аралкил C_7-C_{12} , алкокси C_1-C_{18} , циклоалкокси C_5-C_8 , фенилалкокси C_7-C_9 , алканоил C_1-C_8 , алкеноил C_3-C_5 , алканоилокси C_1-C_{18} , бензилокси, глицидил или группа $-CH_2CH(OH)Z$, где Z -водород, метил или фенил, причем G^{11} , преимущественно, означает H , алкил C_1-C_4 , аллил, бензил, ацетил или акрилоил, а G^{12} при $n=1$ означает водород, возможно, прерванный одним или несколькими атомами кислорода алкил C_1-C_{18} , цианэтил, бензил, глицидил, одновалентный остаток алифатических, циклоалифатических, арилифатических, ненасыщенных или ароматических карбоновых кислот, карбаминовых кислот или фосфорсодержащих кислот или одновалентный силильный остаток, преимущественно, остаток алифатических карбоновых кислот, содержащих 2-8 атомов C , циклоалифатических карбоновых кислот, содержащих 7-15 атомов C , α, β - ненасыщенных карбоновых кислот, содержащих 3-5 атомов C , или ароматических карбоновых кислот, содержащих 7-15 атомов C , причем карбоновая кислота в алифатических, циклоалифатической или ароматической части может быть замещенной на 1-3 группы $COOZ^{12}$, где Z^{12} означает H , алкил C_1-C_{20} , алкенил C_3-C_{12} , циклоалкил C_5-C_7 , фенил или бензил; при $n=2$ G^{12} означает алкилен C_2-C_{12} , алкенилен C_4-C_{12} , ксилилен, двухвалентный остаток алифатических, циклоалифатических, арилифатических или ароматических дикарбоновых кислот, дикарбаминовых кислот или фосфорсодержащих кислот или двухвалентный силильный остаток, преимущественно, остаток алифатических дикарбоновых кислот, содержащих от 2 до 36 атомов C , циклоалифатических или ароматических дикарбоновых кислот, содержащих от 8 до 14 атомов C , или алифатических, циклоалифатических или ароматических дикарбаминовых кислот, содержащих от 8 до 14 атомов C , причем дикарбоновые кислоты могут быть замещены в алифатической, циклоалифатической или ароматической части 1 или 2 группами

$-COOZ^{12}$, при $n=3$ G^{12} означает трехвалентный остаток алифатических, циклоалифатических или ароматических трикарбоновых кислот, которые могут быть замещены в алифатической, циклоалифатической или ароматической части на $-COOZ^{12}$, ароматических трикарбоновых кислот или фосфорсодержащих кислот или трехвалентный силильный остаток, и при $n=4$ G^{12} означает четырехвалентный остаток алифатических, циклоалифатических или ароматических тетракарбоновых кислот.

Под остатком карбоновых кислот понимают остаток формулы $(-CO)_nR$, где n имеет вышеуказанное значение и значение R следует из приведенного определения.

Возможные заместители означают алкил C_1-C_{12} , например, метил, этил, n -пропил, n -бутил, втор. бутил, трет.бутил, n -гексил, n -октил, 2-этилгексил, n -нонил, n -децил, n -ундецил или n -додецил.

При значении алкил C_1-C_{18} G^{11} или G^{12} могут означать, например, приведенные выше группы, а кроме того, например, n -тридецил, n -тетрадецил, n -гексадецил или n -октадецил.

Если G^{11} означает алкенил C_3-C_8 , то речь может идти, например, о 1-пропениле, аллиле, метиллиле, 2-бутениле, 2-пентениле, 2-гексениле, 2-октениле, 4-трет.бутил-2-бутениле.

При значении C_3-C_8 алкил G^{11} предпочтительно является пропаргилом.

При значении G^{11} аралкил C_7-C_{12} G^{11} , преимущественно, означает фенэтил и, особенно, бензил.

При значении C_1-C_8 -алканоил G^{11} означает, например, формил, пропионил, бутирил, октаноил, но, преимущественно, ацетил и при значении алкеноил C_3-C_5 , в особенности, означает акрилоил. Если G^{12} означает одновалентный остаток карбоновой кислоты, то им является, например, остаток уксусной кислоты, капроновой кислоты, стеариновой кислоты, акриловой кислоты, метакриловой кислоты, бензойной кислоты

или β -(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты.

Если G^{12} означает одновалентный силильный остаток, то им является, например, остаток формулы $-(C_jH_{2j})-Si(Z')_2Z''$, где j означает целое число от 2 до 5, и Z' и Z'' независимо друг от друга означают алкил C_1-C_4 или алкокси C_1-C_4 .

При значении G^{12} -двухвалентный остаток дикарбоновой кислоты, им является, например, остаток малоновой кислоты, янтарной кислоты, глутаровой кислоты, адипиновой кислоты, пробковой кислоты, себаценовой кислоты, малеиновой кислоты, итаконовой кислоты, фталевой кислоты, дибутилмалоновой кислоты, дибензилмалоновой кислоты, бутил(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил)-малоновой кислоты или бициклопентендикарбоновой кислоты.

Если G^{12} означает трехвалентный остаток трикарбоновой кислоты, то им может быть,

например, остаток тримеллитовой кислоты, лимонной кислоты или нитрилотриуксусной кислоты.

Если G^{12} означает четырехвалентный остаток тетракарбоновой кислоты, то им является, например, четырехвалентный остаток бутан-1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты или пиромеллитовой кислоты.

Если G^{12} означает двухвалентный остаток дикарбаминавой кислоты, то им является например, остаток гексаметиленкарбаминавой кислоты или 2,4-толуилендикарбаминавой кислоты.

Преимуществом является соединение формулы IV, в которой G означает водород, G^{11} означает водород или метил, $n=2$ и G^{12} означает дицильный остаток алифатической дикарбоновой кислоты, содержащей 4-12 атомов C.

Примером полиалкилпиперидиновых соединений этого класса являются следующие соединения:

- 1) 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин;
- 2) 1-аллил-4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин;
- 3) 1-бензил-4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин;
- 4) 1-(4-трет.бутил-2-бутенил)-4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин;
- 5) 4-стеароилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин;
- 6) 1-этил-4-салицилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин;
- 7) 4-метакрилоилокси-1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин;
- 8) 1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил- β -(3,5-дитретбутил-4-гидроксибензил)пропионат;
- 9) ди(1-бензил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-малеинат;
- 10) ди(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)сукцинат;
- 11) ди(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)глутарат;
- 12) ди(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)адипат;
- 13) ди(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себацат;
- 14) ди(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)себацат;
- 15) ди(1,2,3,6-тетраметил-2,6-диэтил-пиперидин-4-ил)себацат;
- 16) ди(1-аллил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)фталат;
- 17) 1-гидрокси-4- β /цианоэтилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин;
- 18) 1-ацетил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил-ацетат;
- 19) тримеллитовой кислоты-три(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-

л)эфир;

20)

1-акрилоил-4-бензилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин;

21) диэтилмалоновой кислоты

ди(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)эфир;

22) дибутилмалоновой кислоты

ди(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)эфир;

23) бутил-(3,5-ди-трет.

-бутил-4-гидроксибензил)малоновой кислоты

ди-(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)-эфир;

24)

ди-(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-себацат;

25)

ди-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-себацат;

26) гексан-1',

6'-бис-(4-карбамоилокси-1-н-бутил-

2,2,6,6-тетраметилпиперидин);

27) толуол-2',

4'-бис-(4-карбамоилокси-1-н-пропил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин);

28)

диметил-бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-окси)-силан;

29)

фенил-трис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-окси)-силан;

30)

трис-(1-пропил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-фосфит;

31)

трис-(1-пропил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-фосфат;

32)

фенил-[бис-(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин-4-ил)]-фосфонат;

33)

4-гидрокси-1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин;

34)

4-гидрокси-N-гидроксиэтил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин;

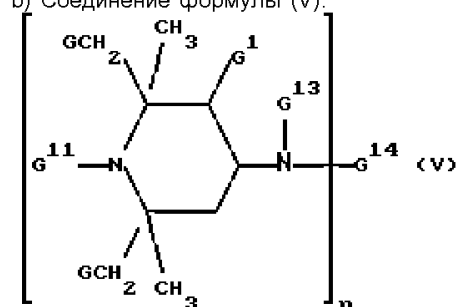
35)

4-гидрокси-N-(2-гидроксипропил)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин;

36)

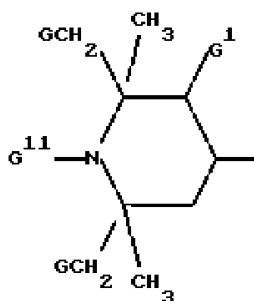
1-глицидил-4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин.

b) Соединение формулы (V):



где n - число от 1 до 2, G, G¹ и G¹¹ имеют значения, указанные в а).

G¹³ - водород, алкил C₁-C₁₂, гидроксиалкл C₂-C₅, циклоалкил C₅-C₇, аралкил C₇-C₈, алканоил C₂-C₁₈, алкеноил C₃-C₅ бензоил или группа формулы;



и G_{14} при $n=1$ означает водород, алкил C_1-C_{18} , алкенил C_3-C_8 , циклоалкил C_5-C_7 , C_1-C_4 -алкил, замещенный на гидрокси, циано, алкоксикарбонил или карбамидную группу, глицидил, группа формулы $-CH_2-CH(OH)-Z$ или $-CONH-Z$, где Z означает водород, метил или фенил;

при $n=2$ G_{14} означает алкилен C_2-C_{12} , арилен C_6-C_{12} , ксилилен, группу $-CH_2CH(OH)CH_2$ или $-CH_2CH(OH)CH_2O-D-O-$, где D - алкилен C_2-C_{10} , арилен C_6-C_{15} , циклоалкилен C_6-C_{12} , либо при условии, что G_{13} не является алканоилом, алкеноилом или бензоилом, G_{14} также означает 1-оксо- C_2-C_{12} алкилен, двухвалентный остаток алифатической, циклоалифатической или ароматической дикарбоновой кислоты или дикарбамидной кислоты или группу $-CO-$, или при $n=1$, G_{13} и G_{14} вместе могут означать двухвалентный остаток алифатической, циклоалифатической или ароматической 1,2 или 1,3-дикарбоновой кислоты.

Если возможные заместители представляют собой алкил C_1-C_{12} или C_1-C_{18} , то они имеют значения, указанные выше в а).

Если возможные заместители означают C_5-C_7 циклоалкил, то им особенно является циклогексил.

Если G_{13} означает аралкил C_7-C_8 , то, преимущественно, им является фенилэтил или, прежде всего, бензил.

При значении G_{13} гидроксиалкил C_2-C_5 , им является, особенно, 2-гидроксиэтил или 2-гидроксипропил.

Если G_{13} означает алканоил C_2-C_{18} , то им, преимущественно, является пропионил, бутирил, октаноил, додеканойл, гексадеканойл, октадеканойл и, в особенности, ацетил.

В случае, если G_{13} означает алкеноил C_3-C_5 , то им, в особенности, является акрилоил.

При значении G_{14} -алкенил C_2-C_8 , им является, например, аллил, метиллил, 2-бутенил, 2-пентенил, 2-гексенил или 2-октенил.

Если G_{14} означает C_1-C_4 -алкил, замещенный на гидрокси-, циано-, алкоксикарбонил- или карбамидную группу, то им является, например, 2-гидроксиэтил, 2-гидроксипропил, 2-цианэтил, метоксикарбонилметил,

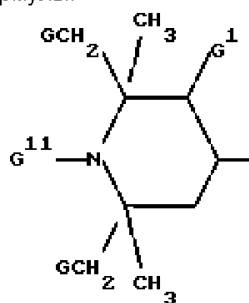
2-этоксикарбонилэтил, 2-аминокарбонилпропил или 2-(диметиламинокарбонил)этил.

В случае заместителя алкилен C_2-C_{12} , им является, например, этилен, пропилен, 2,2-диметилпропилен, тетраметил-, гексаметилен, октаметилен, декаметилен или додекаметилен.

В случае значения заместителей арилен C_6-C_{15} , ими являются о-, м- или п-фенилен, 1,4-нафтилен или 4,4'-дифенилен.

В случае значения C_6-C_{12} -циклоалкилен, им является циклогексил.

Преимущественным является соединение формулы V, в которой n равно 1 или 2, G означает водород, G^{11} означает водород или метил, G^{13} -водород, алкил C_1-C_{12} или группа формулы:



и G_{14} при $n=1$ означает водород или алкил C_1-C_{12} , а при $n=2$ G_{14} означает алкилен C_2-C_8 или 1-оксо- C_2-C_8 -алкилен;

Примером полиалкилпиперидиновых соединений этого класса являются следующие соединения:

37)

N,N'-бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-гексаметилен-1,6-диамин;

38) N,

N'-бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-гексаметилен-1,6-диацетамид;

39)

бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-амин;

40)

4-бензоиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин

41)

N,N'-бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-N,N'-дибутиладипамид;

42)

N,N'-бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-N,N'-дициклогексил-2-гидроксипропилен-1,3-диамин;

43)

N,N'-бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-п-ксилилендиамин;

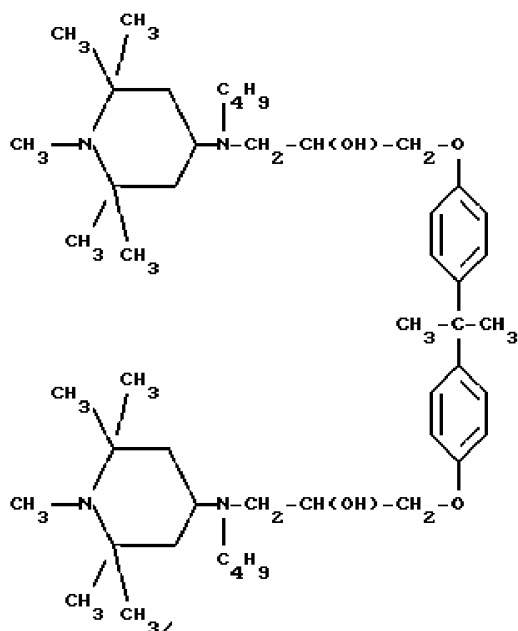
44)

N,N'-бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-п-сукциндиамид;

45)

N-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-аминодипропионовой кислоты-ди-(2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-4-ил)-эфир;

46) Соединение формулы:



47)

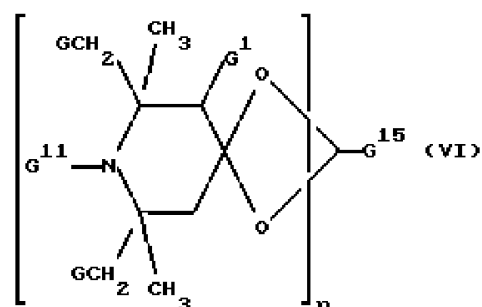
4-(бис-2-гидроксиэтиламино)-1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин;

48) 4-(3-метил-4-гидрокси-5-трет. бутил-бензойной кислоты амидо)-2,2,6,6-тетрамethylпиперидин;

49)

4-метакриламидо-1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин.

с) Соединение формулы (VI)



где n - число 1 или 2, G, G¹ или G¹¹ имеют значения, приведенные в а), и G¹⁵ при n=1 означает алкилен -C₂-C₈ или -гидроксиалкилен либо ацилоксиалкилен C₄-C₂₂, а при n=2 G¹⁵ означает группу -(CH₂)₂C(CH₂)₂.

Если G¹⁵ означает алкилен C₂-C₈ или -гидроксиалкилен, то им является, например, этилен, 1-метил-этилен, пропилен, 2-этилпропилен или 2-этил-2-гидроксиметилпропилен.

При значении G¹⁵-ацилоксиалкилен C₄-C₂₂, им является, например, 2-этил-2-ацетоксиметилпропилен.

Примером соединений полиалкилпиперидина этого класса являются следующие:

50)

9-аза-8,8,10,10-тетрамethyl-1,5-диоксаспиро[5.5]ундекан;

51)

9-аза-8,8,10,10-тетрамethyl-3-этил-1,5-диоксаспиро [5.5]ундекан;

52)

8-аза-2,7,7,8,9,9-гексамethyl-1,4-диоксаспиро [4.5]декан;

53)

9-аза-3-гидроксиметил-3-этил-8,8,9,10,10,-пентаметил-1,5- диоксаспиро[5.5]ундекан;

54)

9-аза-3-этил-3-ацетоксиметил-9-ацетил-8,8,10,10,-тетрамethyl-1,5- диоксаспиро[5.5]ундекан;

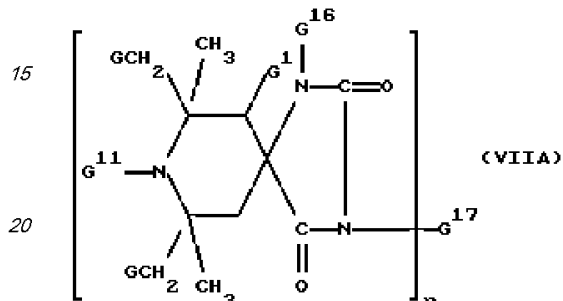
5

55)

2,2,6,6-тетрамethylпиперидин-4-спиро-2'-(1', 3'-диоксан)-5' спиро-5''-(1'', 3''-диоксан)-2''-спиро-4'''-(2''', 2''', 6''', 6'''- тетрамethylпиперидин).

10

d) соединения формул VIIA, VIIB и VIIC, причем соединением формулы VIIC, преимущественно, является:



15

20

25

30

35

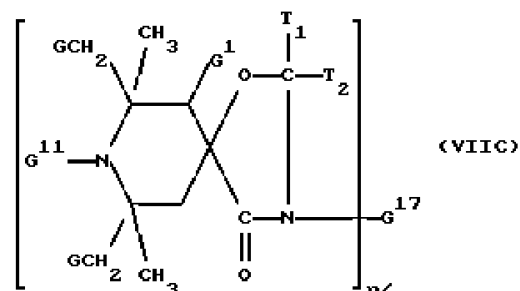
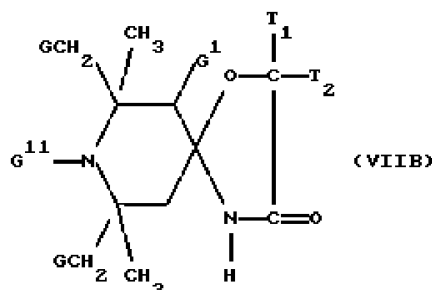
40

45

50

55

60



где n означает число от 1 до 2, G, G¹ и G¹¹ имеют значения, приведенные в а).

G¹⁶ означает водород, алкил C₁-C₁₂, аллил, бензил, глицидил или алкоксиалкил C₂-C₆ и G¹⁷ при n=1 означает водород, алкил C₁-C₁₂, алкенил C₃-C₅, аралкил C₇-C₉, циклоалкил C₅-C₇, гидроксиалкил C₂-C₄, алкоксиалкил C₂-C₆, арил C₆-C₁₀, глицидил или группа формулы: -(CH₂)_pCOOQ или -(CH₂)_pO-CO-Q, где p равно 1 или 2 и Q означает алкил C₁-C₄ или фенил,

G¹⁷ при n= 2 означает алкилен C₂-C₁₂, алкенилен C₄-C₁₂, арилен C₆-C₁₂, группа -CH₂-CH(OH)CH₂ODOCH₂CH(OH)CH₂, где D означает алкилен C₂-C₁₀, арилен C₆-C₁₅, циклоалкилен C₆-C₁₂ или группа -CH₂CH(OZ')CH₂-(OCH₂CH(OZ')CH₂)₂, где Z' - водород, алкил C₁-C₁₈, аллил, бензил, алканойл C₂-C₁₂ или бензил,

T₁ и T₂, независимо друг от друга, означают водород, алкил C₁-C₁₈ или, возможно, замещенные на галоген или

C₁-C₄ алкил арил C₆-C₁₀ или аралкил C₇-C₉, или T₁ и T₂ вместе, с атомом C, с которым они связаны, образуют C₅-C₁₄-циклоалкановый цикл.

При возможном значении заместителей алкил C₁-C₁₂, то им является, например, метил, этил, н-пропил, н-бутил, втор.бутил, трет.бутил, н-гексил, н-октил, 2-этилгексил, н-нонил, н-децил, н-ундецил или н-додецил.

Возможными заместителями в значении алкил C₁-C₁₈ могут, например, являться приведенные выше группы или, кроме того, н-тридецил, н-тетрадецил, н-гексадецил или н-октадецил.

Если возможные заместители означают алкоксиалкил C₂-C₆, то ими являются, например, метоксиметил, этоксиметил, пропоксиметил, трет. буюксиметил, этоксиэтил, этоксипропил, н-буюксиэтил, трет.буюксиэтил, изопропоксиэтил или пропоксипропил.

Если G¹⁷ означает алкенил C₃-C₅, то, он означает, например, 1-пропенил, аллил, метиллил, 2-бутенил или 2-пентенил.

Если G¹⁷ означает аралкил C₇-C₉, то T₁ и T₂ являются фенэтилан или, прежде всего, бензилом.

Если T₁ и T₂ вместе образуют с атомом C кольцо циклоалкана, то им может быть, например, циклопентан, циклогексан, циклооктан или циклододекан.

Если G¹⁷ означает гидроксиалкил C₂-C₄, то им является, например, 2-гидроксиэтил, 2-гидроксипропил, 2-гидроксибутил или 4-гидроксибутил.

При значения G¹⁷-арил C₆-C₁₀ T₁ и T₂ означают, преимущественно, фенил, -или -нафтил, возможно, замещенные на галоген или C₁-C₄-алкил.

При значении G¹⁷-алкилен C₂-C₁₂, им является, например, этилен, пропилен, 2,2-диметилпропилен, тетраметилен, гексаметилен, октаметилен, декаметилен или додекаметилен.

Если G¹⁷ означает алкенилен C₄-C₁₂, то им является, в особенности, 2-бутенилен, 2-пентенилен или 3-гексенилен.

При значении G¹⁷ арилен C₆-C₁₂, имеется ввиду, например, о-, м-, п-фенилен, 1,4-нафтилен или 4,4'-дифенилен.

Если Z' означает алканойл C₂-C₁₂, то им, например, является пропионил, бутирил, октанойл, додеканоил и, преимущественно, ацетил.

D имеет значение алкилен C₂-C₁₀, арилен C₆-C₁₅ или циклоалкилен C₆-C₁₂, имеющие значения согласно b).

Примером полиалкилпиперидиновых соединений этого класса являются следующие:

- 56) 3-бензил-1,3,8-триаза-7,7,9,9-тетраметилспир о[4.5]декан-1,4-дион;
- 57) 3-н-октил-1,3,8-триаза-7,7,9,9-тетраметилспир о[4.5] декан-2,4-дион;
- 58) 3-аллил-1,3,8-триаза-1,7,7,9,9-пентаметилспир о[4.5]декан-2,4- дион;
- 59) 3-глицидил-1,3,8-триаза-7,7,8,9,9-пентаметилс

пиро[4.5] декан- 2,4-дион;

60) 1,3,7,7,8,9,9-гептаметил-1,3,8-триазаспиро[4,5]декан-2,4- дион;

5 61) 2-изо-пропил-7,7,9,9-тетраметил-1-окса-3,8-ди аза-4- оксо-спиро-[4.5] -декан;

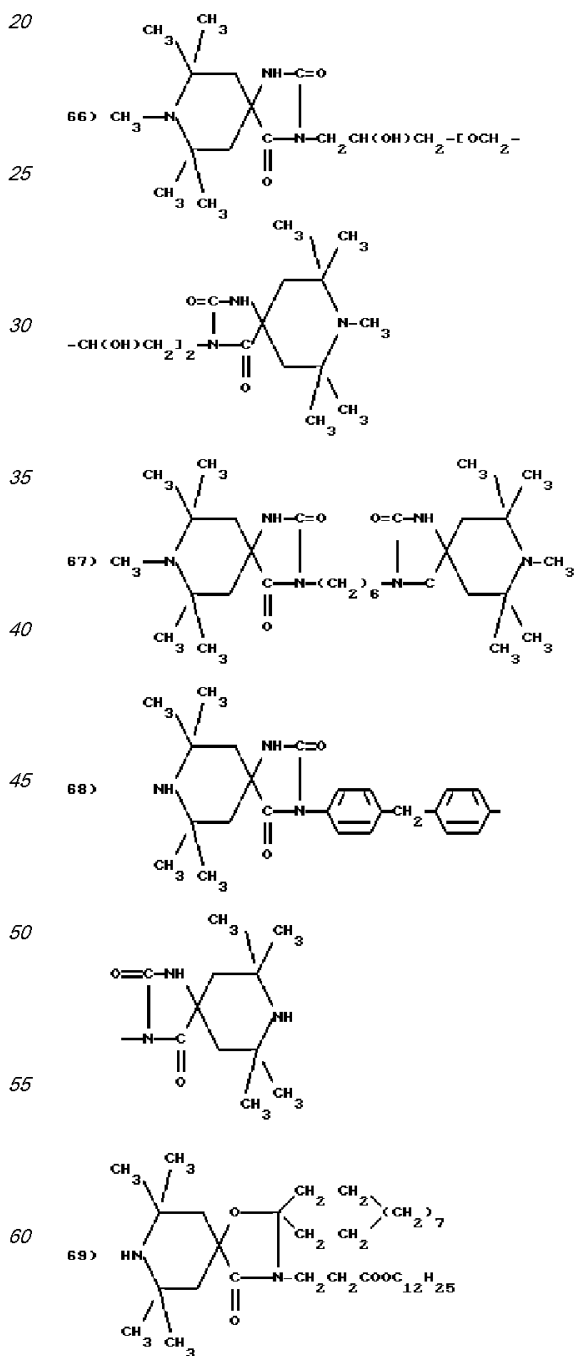
62) 2,2-дibuтил-7,7,9,9-тетраметил-1-окса-3,8-диа за-4-оксо-спиро-[4.5] -декан;

10 63) 2,2,4,4-тетраметил-7-окса-3,20-диаза-21-оксод испиро- [5.1.11.2]генэйкозан;

64) 2-бутил-7,7,9,9-тетраметил-1-окса-4,8-диаза-3 -оксо-спиро[4.5]декан;

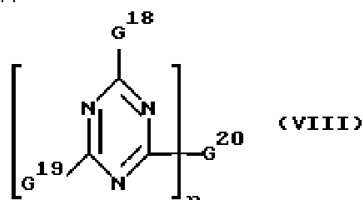
15 и, преимущественно:

65) 8-ацетил-3-додецил-1,3,8-триаза-7,7,9,9-тетра метил-спиро[4.5] декан-2,4-дион; или соединения следующих формул:

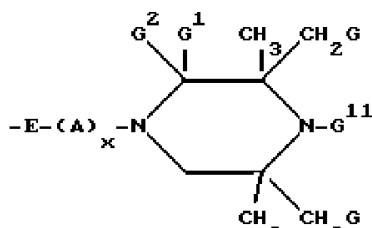
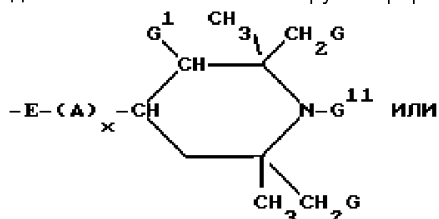


е) соединения формулы VIII, являющиеся

предпочтительными:



где n - число 1 или 2 и G¹⁸ группа формул:



где G и G¹¹ имеют значения, приведенные в а), и G¹ и G² - водород, метил или вместе означают = 0;

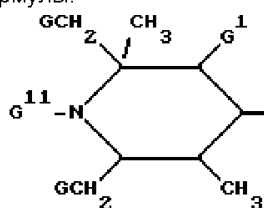
E означает -O- или NG¹³-, A - алкилен C₂-C₆ или -(CH₂)₃-O- и x - число 0 или 1;

G¹³ - водород, алкил C₁-C₂, гидроксиалкил C₂-C₅ или циклоалкил C₅-C₇;

G¹⁹ - то же, что G¹⁸ или группы -NG²¹G²²-, -OG²³-, -NHCH₂OG²³ или -N(CH₂OG²³)₂;

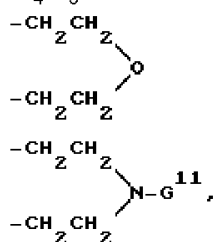
G = 20 при n = 1 то же, что G¹⁸ или G¹⁹, а при n = 2 означает группу -E-B-E, где B - алкилен C₂-C₈ или алкилен C₂-C₈, прерванный одной или двумя группами -N(G²¹)₂;

G²¹ означает алкил C₁-C₁₂, циклогексил, бензил или гидроксиалкил C₁-C₄ либо группа формул:

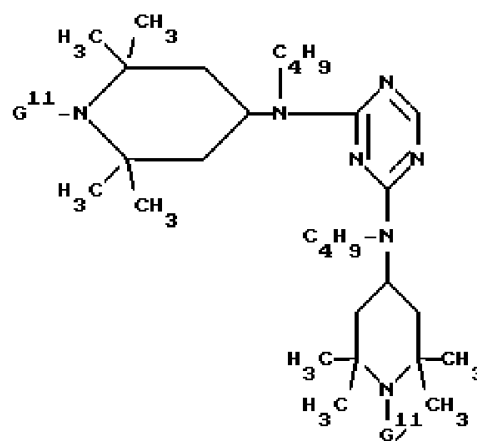


G²² означает алкил C₁-C₁₂, циклогексил, бензил, гидроксиалкил C₁-C₄ и

G²³ - водород, алкил C₁-C₁₂ или фенил или G²¹ и G²² вместе означают алкилен C₄-C₅ или оксаалкилен, например,



либо G²¹ - группа формул:



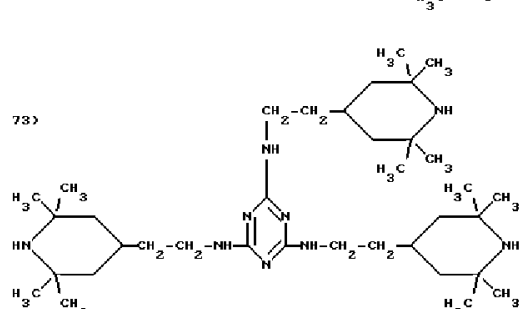
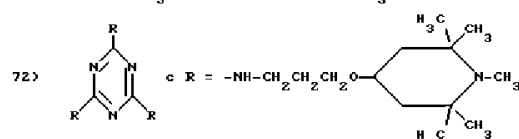
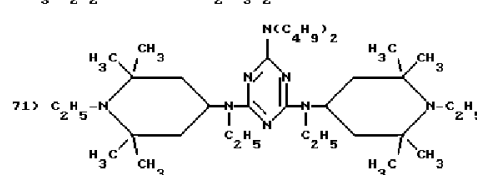
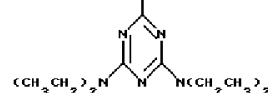
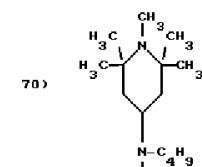
Если возможными заместителями является алкил C₁-C₁₂, то им является, например, метил, этил, н-пропил, н-бутил, втор. бутил, трет.бутил, н-гексил, н-октил, 2-этилгексил, н-нионил, н-децил, н-ундецил или н-додецил.

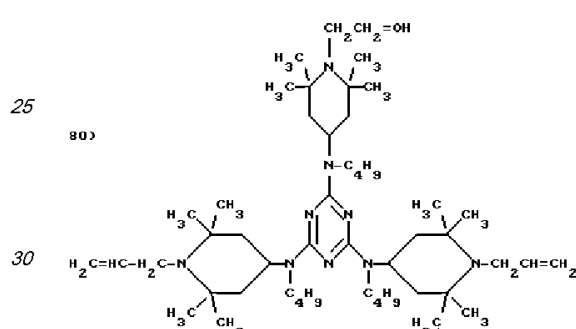
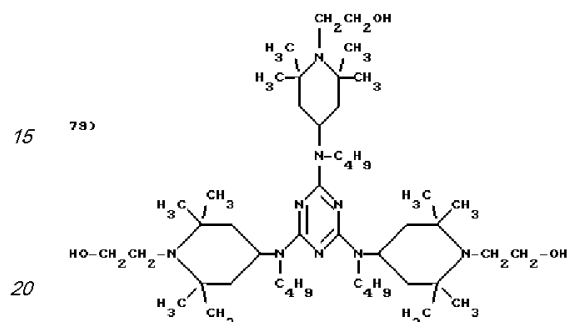
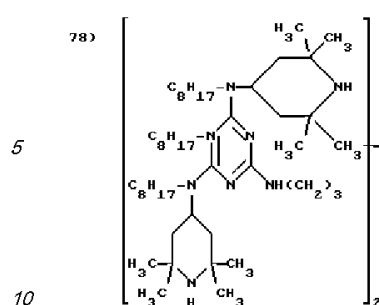
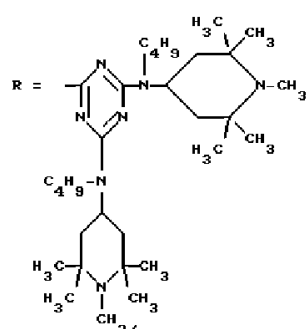
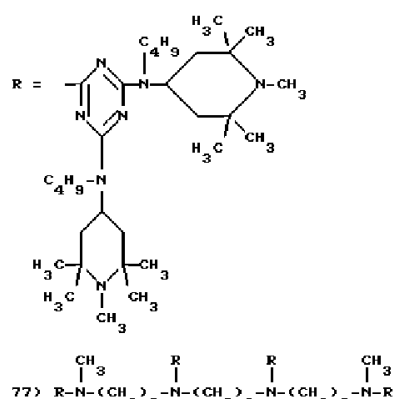
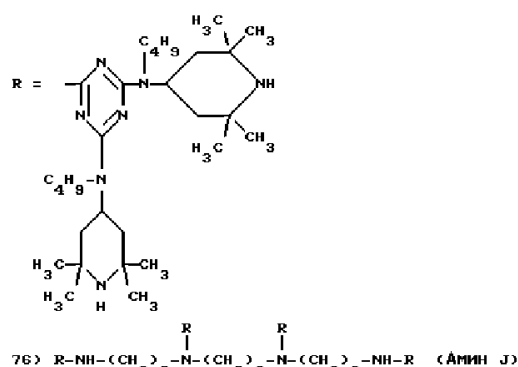
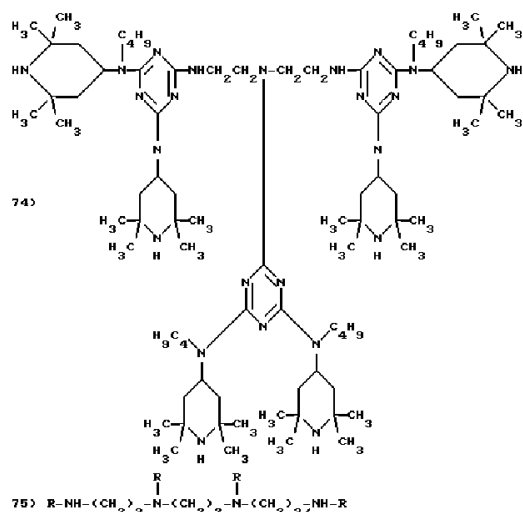
При значении возможных заместителей гидроксиалкил C₁-C₄, ими являются, например, 2-гидроксиэтил, 2-гидроксипропил, 3-гидроксипропил, 2-гидроксibuтил или 4-гидроксibuтил.

Если A-означает алкилен C₂ -C₆, то им является, например, этилен, пропилен, 2,2-диметилпропилен, тетраметилен или гексаметилен.

Если G²¹ и G²² вместе означают алкилен C₄-C₅ или оксаалкилен, то им являются, например, тетраметилен, пентаметилен или 3-оксапентаметилен.

Примерами полиалкиленпиперидиновых соединений этого класса являются соединения следующих формул:





f) Олигомерные или полимерные соединения, повторяющиеся структурные звенья которых содержат остаток 2,2,6,6-тетраалкилпиперидина, особенно, сложные и простые полиэфиры, полиамиды, полиамины, полиуретаны, полимочевины, полиаминотриазины, поли(мет)акрилат, поли(мет)акриламид и их сополимеры, содержащие такие остатки.

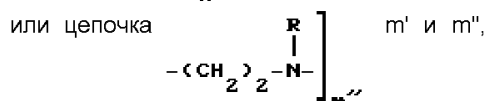
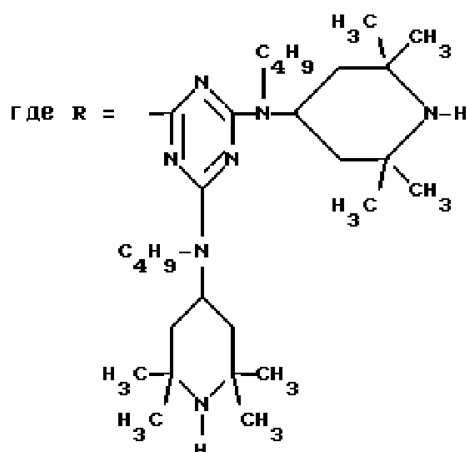
Примером 2,2,6,6-полиалкилпиперидиновых светозащитных средств этого класса являются соединения следующих формул, где m означает число от 2 до около 200.

45

50

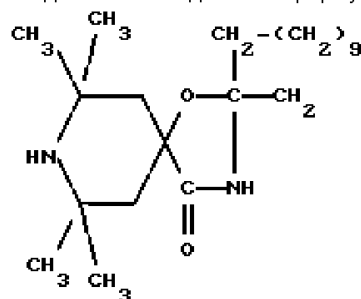
55

60

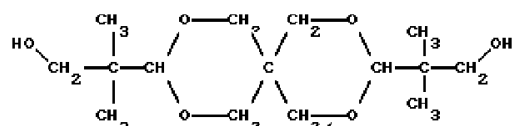


в зависимости от обстоятельств, - целое число от 0 до 200, $m' + m'' = m$.

Другим примером полимерных светозащитных средств является продукт взаимодействия соединений формулы:

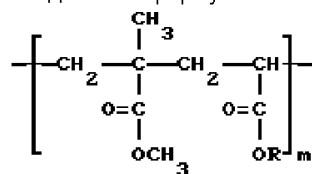


с эпихлоргидрином; полиэфир на основе бутан-1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты и бифункционального спирта формулы:

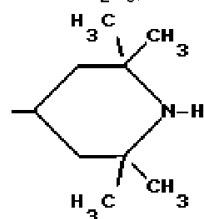


у которого боковые карбоксильные цепи тетракарбоновой кислоты этерифицированы 2,2,6,6-тетраметил-4-гидрокси-4-пиперидином;

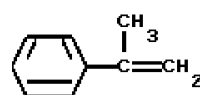
Соединения формулы:



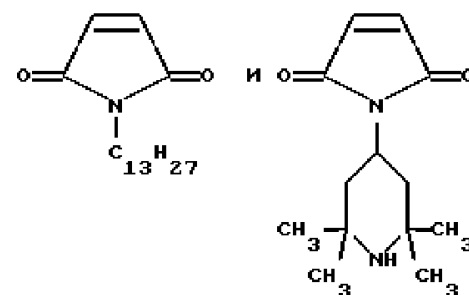
где примерно третий остаток R имеет значение $-C_2H_5$, а остальные означают



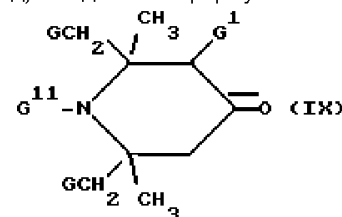
и m - число от 2 до 200; или сополимеризат, у которого повторяющиеся звенья состоят из 2-х звеньев



и, смотря по обстоятельствам, из 1 звена



д) Соединений формулы IX



где G, G^1 и G^{11} имеют значения, приведенные в а).

Предпочтительными являются соединения формулы IX, где G означает водород или метил и G^{11} - водород или метил.

Примерами таких соединений являются:

96) 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидон(триацетонамин);

97) 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидон;

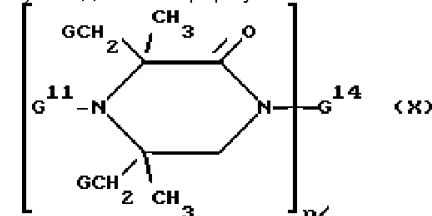
98)

2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидон-1-оксил;

99)

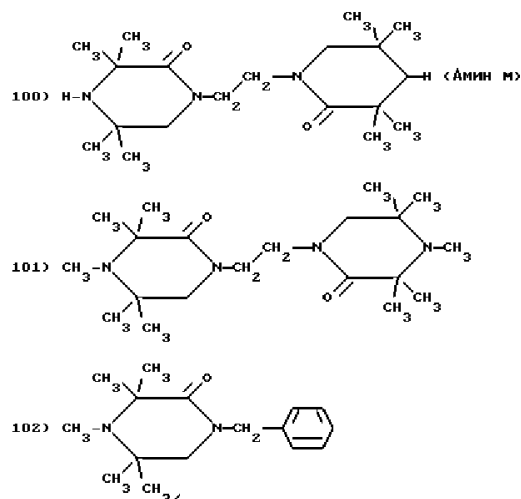
2,3,6-триметил-2,6-диэтил-4-пиперидон;

h) Соединения формулы X:



где n число 1 или 2 и G и G^{11} имеют значения, указанные в а), а G^{14} - значения, указанные в б), причем G^{14} имеет значения $-CONHZi-CH_2CH(OH)-CH_2-O-D-O-$.

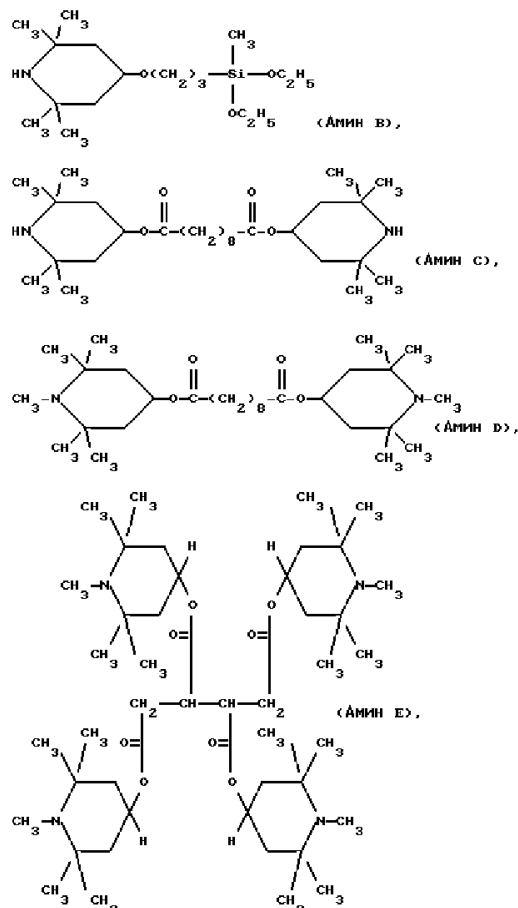
Примерами таких соединений являются:



Особенно предпочтительными для использования в способе по изобретению являются следующие амины:

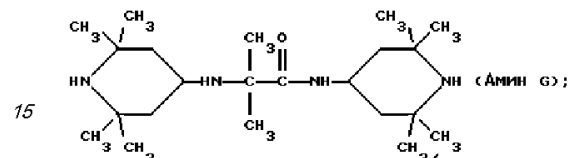
- соединения формулы IV, где n - целое число от 1 до 4, а G и G^1 - водород или алкил C_1-C_{18} и G^{12} при $n=1$ - остаток формулы $-(C_jH_2)_j-Si(Z')_2Z''$, где j - целое число от 2 до 5 и Z' и Z'' - независимо друг от друга, алкил C_1-C_4 или алкокси C_1-C_4 , и G^{12} при $n=2$ - остаток алифатических дикарбоновых кислот C_2-C_{12} , возможно, замещенный на $-COOZ^{12}$, где Z^{12} - алкил C_1-C_{20} , G^{12} при $n=3$ является остатком ароматической трикарбоновой кислоты C_9-C_{15} , а при $n=4$ является остатком алифатической тетракарбоновой кислоты C_8-C_{12} .

Особенный технический интерес представляют амины этого класса следующей формулы:



а также эфиры бутан - 1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты с каждым из 2-х звеньями 1,2,2,6,6-пентаметил-4-гидроксиперидина и $C_{13}H_{27}OH$ (амин F).

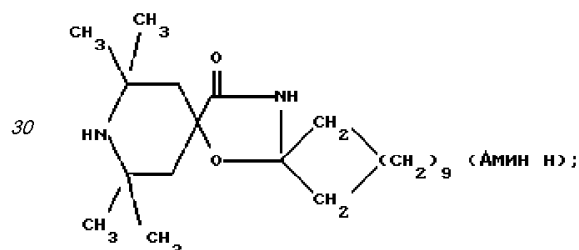
Соединения формулы V, где $n=2$, G и G^1 - водород, G^{11} -водород или метил и G^{13} - водород или алкил C_1-C_8 и G^{14} -алкилен C_2-C_8 или 1-оксо- C_2-C_8 -алкилен. Особенный технический интерес представляет соединение этого класса формулы:



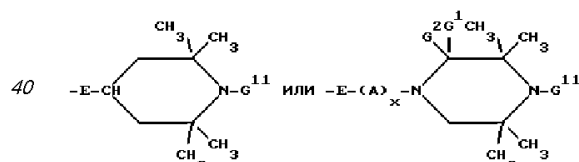
Соединения формулы VII C, где $n=1$, G , G^1 и G^{17} - водород; G^{11} -водород или метил; и

T_1 и T_2 вместе с атомом C, с которым они связаны, образуют кольцо C_5-C_{14} -циклоалкана;

Среди аминов этого класса особенный технический интерес представляют соединения формулы:



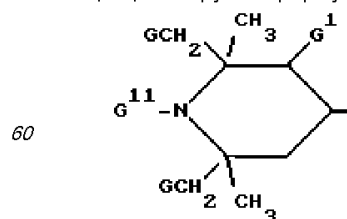
Соединения формулы VIII, где n означает 1 или 2, G^{18} и G^{19} - группа формул:



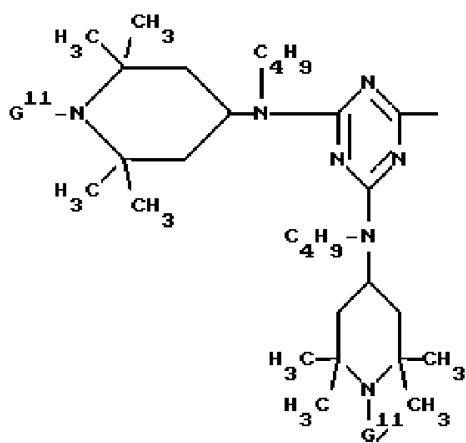
G^{11} - водород или метил, G^1 и G^2 - водород или вместе означают заместитель = 0, E является -O- или -NG¹³, A - алкилен C_2-C_6 ,

x - число 0 или 1; G^{13} - водород, алкил C_1-C_{12} или циклогексил;

G_{20} при $n=1$ то же, что G^{18} , а при $n=2$ группа -E-B-E, где B означает алкилен C_2-C_8 или алкилен C_2-C_8 , прерванный 1 и 2 группами -N(G^{21})-, G^{21} -алкил C_1-C_{12} , циклогексил, бензил или гидроксиперидин C_1-C_4 или группа формулы:

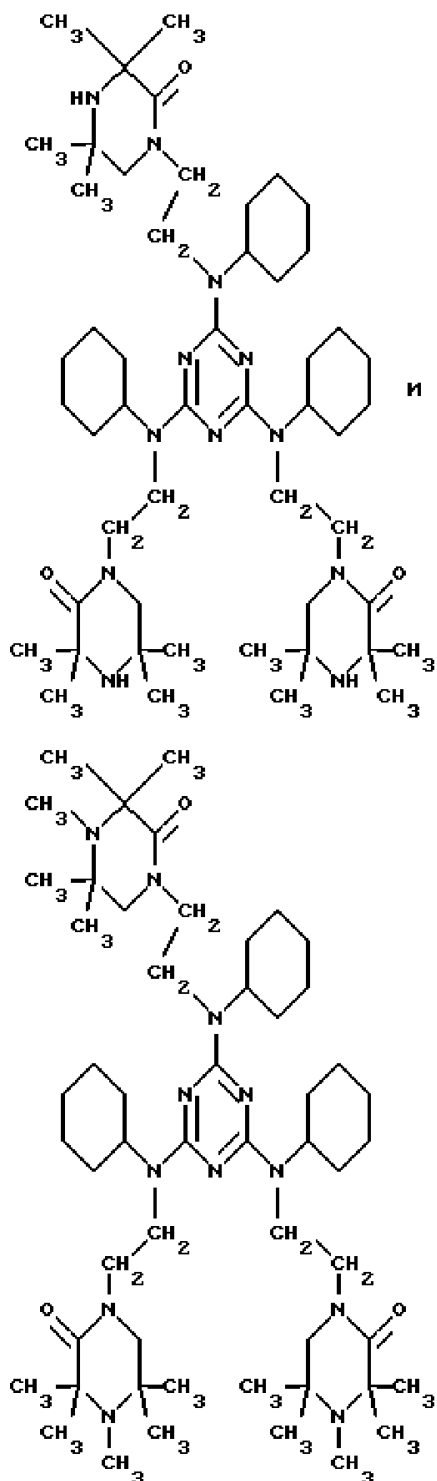


или G^{21} группа формулы:



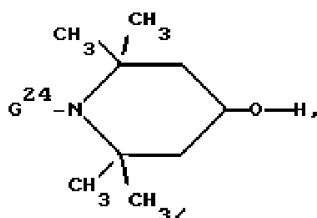
Особенный технический интерес представляют амины этого класса, описанные выше как соединение 76 [амин J], а также соединения формул:

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60



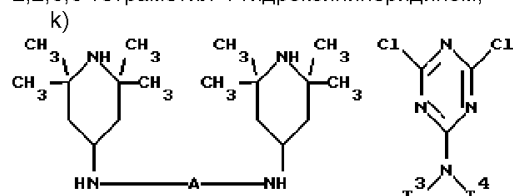
(амины K и L)
Соединение формулы X, где $n = 2$,
 G^{11} - водород или метил и G^{14} -алкилен
 C_2-C_{12} .

Особенный технический интерес представляет амин этого класса, описанный как соединение (100) (амин M), а также олигомерные соединения с 2-10 повторяющимися звеньями, такими как полученные реакциями следующих соединений:

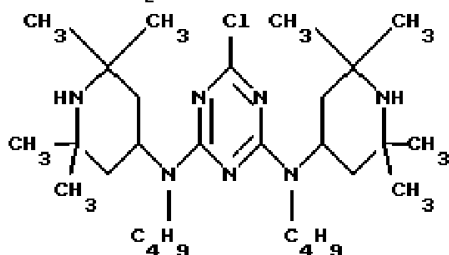


где G²⁴ означает гидроксиалкил C₂-C₅, с алифатическими дикарбоновыми кислотами C₂-C₁₂ или соответствующими реакционноспособными производными, такими как диэфир, дихлорид или ангидрид

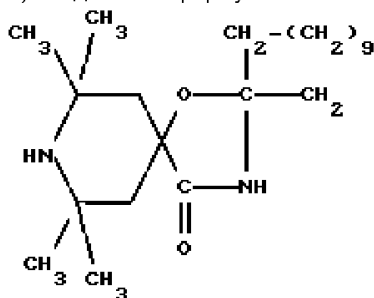
ж) линейного олигомерного полиэфира, из двухатомного спирта и бутан-1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты с 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидином;



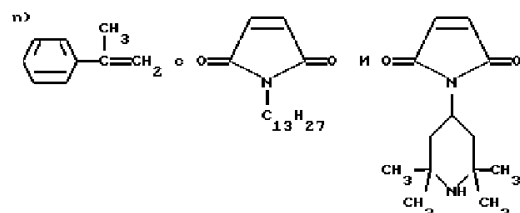
где A-алкилен C₂-C₆, T³ - C₁-C₁₈алкил или циклогексил, T⁴ - водород или алкил C₁-C₁₈ или T³-T⁴ вместе означают алкилен C₄-C₆; 1) H₂N-A-NH-A-NH₂



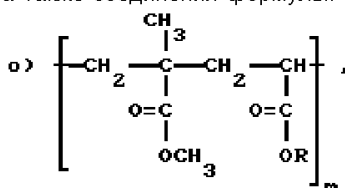
и Br-A-Br, где A - означает алкилен C₂-C₆; м) соединения формулы:



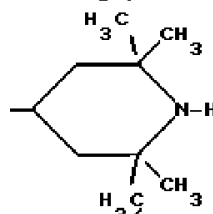
с этилхлоридином:



а также соединения формулы:

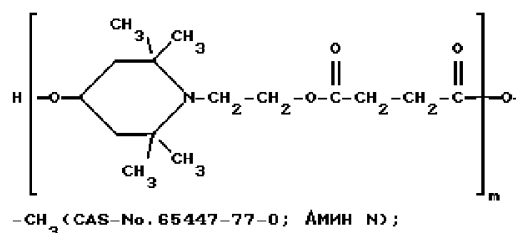


где примерно третий остаток R имеет значение -C₂H₅, а остальные означают

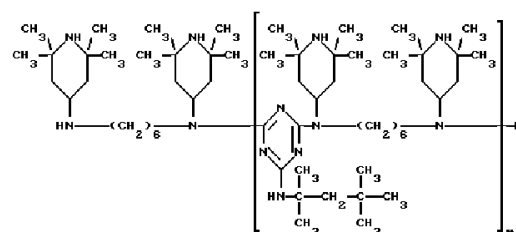


и m - число от 2 до 10.

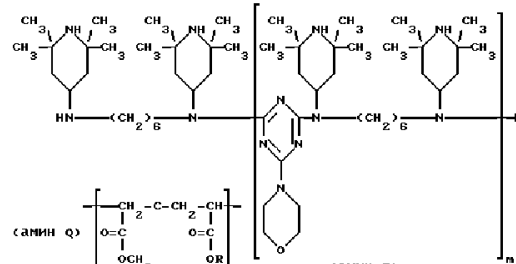
Особенный технический интерес представляют олигомерные амины нижеследующих формул (m означает опять число от 2 до 10):



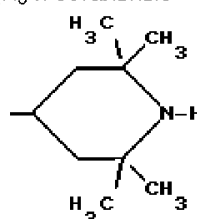
-CH₃ (CAS-No. 65447-77-0; АМИН N);



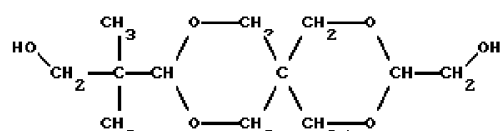
(CAS-No. 70624-18-9; АМИН P);



где примерно третий остаток R означает -C₂H₅ и остальные

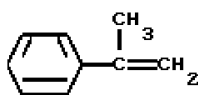


линейный полиэфир с 2-10 повторяющимися звеньями, полученными из бутан-1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты и двухатомного спирта формулы:



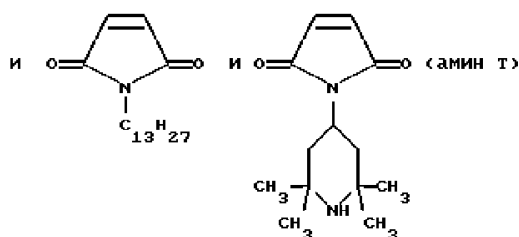
в котором концевые группы и боковые звенья образованы этерификацией свободных карбоксильных групп 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидином (амин S); сополимеризат, повторяющиеся мономерные звенья которого образованы 2

группами

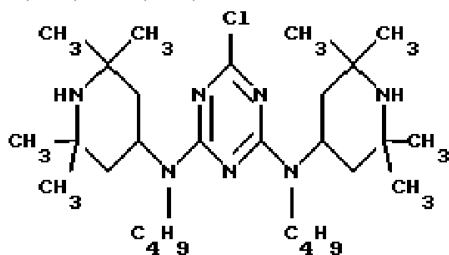


и, в

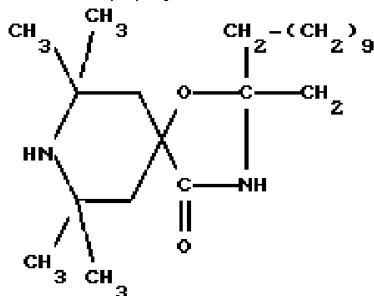
соответствующем случае, 1 группой



Продукт взаимодействия
 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ с



и $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ (амин U);
 а также продукт взаимодействия
 соединения формулы:



с эпихлоргидрином (амин W).

Под олигомерными аминами часто подразумевают смесь соединений, отличающихся друг от друга длиной их звена.

Особенное значение имеет использование названных выше специфических аминов A, B, C, D, E, F, G, H, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V и W.

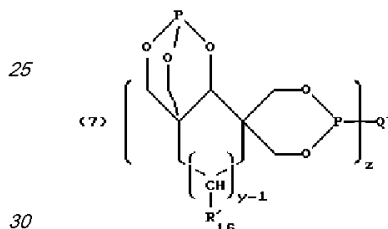
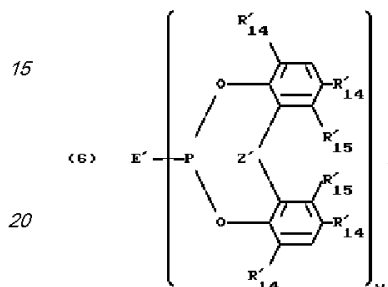
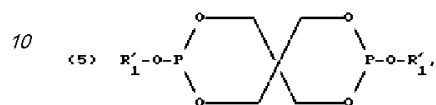
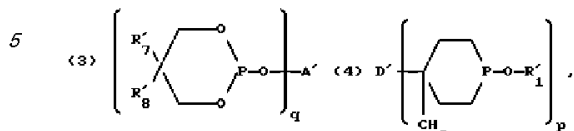
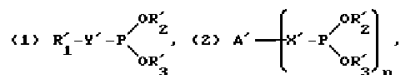
Для композиций по изобретению преимущественным является добавка таких аминов, молекулярная масса, вернее, средняя молекулярная масса $\bar{M}_n$ которых

находится в пределах от 300 до 10000 и, прежде всего, в пределах 1500-10000, например, в пределах от 2000 до 7500.

Под аминами с большой молекулярной массой подразумевают, прежде всего, стерически затрудненные амины.

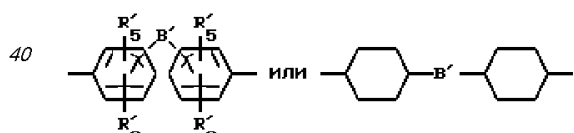
Преимущественными являются, в особенности, такие композиции по изобретению, которые содержат в качестве компонента б) 2 или более соединений типа стерически затрудненных аминов.

Композиции по изобретению содержат, преимущественно фосфиты или фосфониты, соответствующие формулам 1 - 7.



где индексы являются целыми числами и n' означает 2,3 или 4; p означает 1 или 2; q означает 2 или 3; r означает от 4 до 12, y означает 1,2 или 3; и Z означает от 1 до 6.

A' при $n'=2$ означает алкилен, содержащий от 2 до 18 атомов C; алкилен, содержащий от 2 до 12 атомов C, прерванный -S-, -O- или -NR'₄-; остаток формул



или фенилен;

A' при $n'=3$ означает остаток формулы $-\text{C}_{12}\text{H}_{2r-1}$;

A' при $n'=4$ означает остаток формулы $\text{C}(\text{CH}_2)_4$;

A'' означает то же, что A' , при $n'=2$;

B' означает остаток формулы $-\text{CH}_2-$;

$-\text{CHR}'_4$, $-\text{CR}'_4$;

-S- или прямую связь; или

циклоалкилен C₅-C₇;

или от 1 до 4 алкильных остатков C₁-C₄ в положении 3,4 и/или 5 замещенных циклогексиденов;

D^1 при $p=1$ означает метил и при $p=2$ означает $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$;

E^1 при $n=1$ означает алкил C₁-C₁₈,

остаток формулы $-\text{OR}'_1$ или галоген;

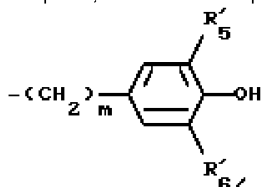
E^1 при $n=2$ означает остаток формулы $-\text{O}-A''-\text{O}-$;

E^1 при $n=3$ означает остаток формулы $\text{R}'_4\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3$;

Q - означает остаток, по меньшей мере, Z-валентных спиртов или фенолов, связанных посредством атома(ов) O спирта или фенола

с атомом(ами) Р;

R_1^1, R_2^1, R_3^1 - независимо друг от друга, означают алкил C_1-C_{30} ; замещенный на галоген, $-COOR_4^1$, $-CN$ или $-CONR_4^1$ алкил C_1-C_{18} ; алкил C_2-C_{18} , прерванный $-S-$, $-O-$ или NR_4^1 ; фенил- C_1-C_4 -алкил; циклоалкил C_5-C_{12} ; фенил или нафтил, возможно, замещенные на галоген, от 1 до 3 алкильных остатков или алкоксильных остатков, с общим содержанием атомов углерода от 1 до 18 или замещенные на фенил- C_1-C_4 -алкил фенил или нафтил; или остаток формулы



где m - целое число от 3 до 6;

R_4^1 - соответственно, остаток R_4^1 , независимо друг от друга, означают водород, алкил C_1-C_{18} , циклоалкил C_5-C_{12} или фенилалкил, содержащие в алкиле от 1 до 4 атомов С;

R_5^1 и R_6^1 - независимо друг от друга, означают водород, алкил C_1-C_8 или циклоалкил C_5-C_6 ;

R_7^1 и R_8^1 при $q=2$ означают, независимо друг от друга, алкил C_1-C_4 или вместе взятые означают 2,3-дегидропентаметиленовый остаток; и

R_7^1 и R_8^1 при $q=3$ означают метил;

заместители R_{14}^1 , независимо друг от друга, означают водород, алкил C_1-C_9 или циклогексил;

заместители R_{15}^1 , независимо друг от друга, означают водород или метил; и

R_{16}^1 - означают водород или алкил C_1-C_4 и в случае нескольких остатков R_{16}^1 они могут быть одинаковыми или различными;

Z^1 - прямая связь $-CH_2-$; $-C(R_{16}^1)_2$ или $-S-$.

Особенно предпочтительным является способ, в котором фосфит или фосфонит являются соединениями формул 1), 2), 5) или 6), где:

n' - число 2 и y - число 1 или 2;

A' означает алкилен C_2-C_{18} ; n - фенилен или p -бифенилен;

E' при $y=1$ означает алкил C_1-C_{18} , $-OR_1$ или фтор; а при $y=2$ n - бифенилен;

R_1^1, R_2^1 и R_3^1 - независимо друг от

друга, означают алкил C_1-C_{18} ; фенилалкил C_1-C_4 , циклогексил; фенил; возможно, замещенный на 1-3 алкилов с общим содержанием атомов углерода 1 - 18;

5 заместители R_{14}^1 - независимо друг от друга, означают водород или алкил с 1-9 атомами углерода;

R_{15}^1 - водород или метил;

X' - прямая связь;

10 y^1 - $-O-$ и

Z^1 - прямая связь или $-CH(R_{16}^1)-$.

Особенный технический интерес представляет собой способ стабилизации фосфитов или фосфонитов формулы 1), 2), 5) или 6), в которых n' означает число 2 и y - число 1;

A' - p -бифенилен;

E' - алкокси C_1-C_{18} или фтор;

20 R_1^1, R_2^1 и R_3^1 - независимо друг от друга, означают алкил C_1-C_{18} , фенил, замещенный на 2 или 3 алкильных остатка с общим содержанием атомов углерода 2-12;

заместители R_{14}^1 - независимо друг от друга, являются метилом или трет. бутилом;

R_{15}^1 - водород;

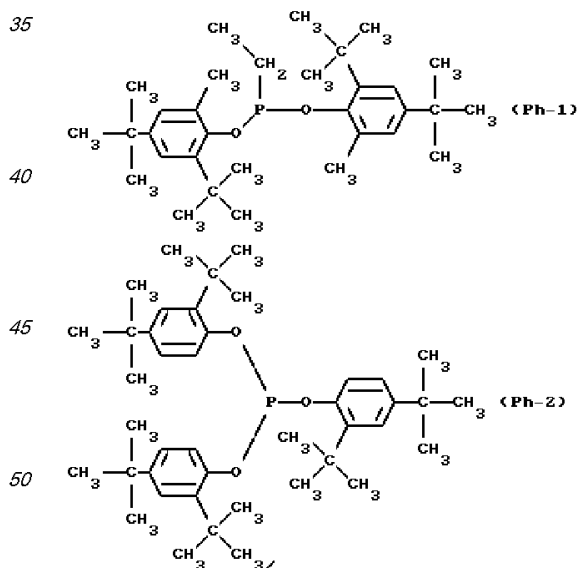
25 X^1 - прямая связь;

y^1 - $-O-$ и

Z^1 - прямая связь, $-CH_2-$ или $-CH(CH_3)-$

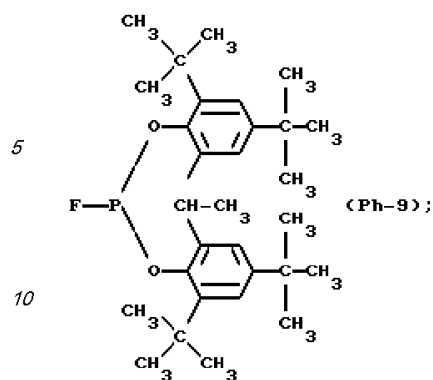
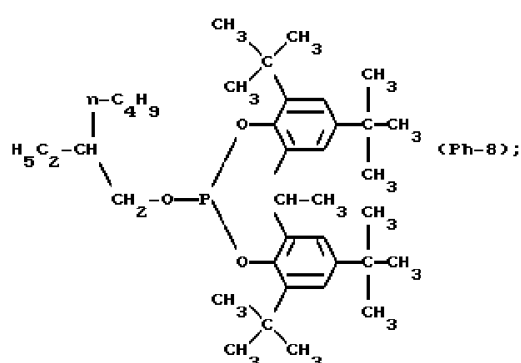
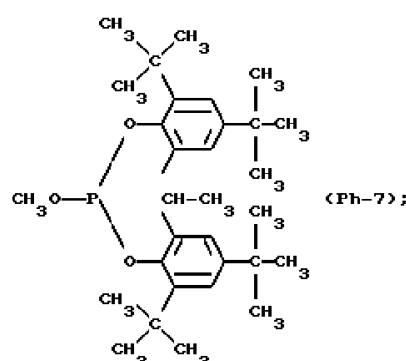
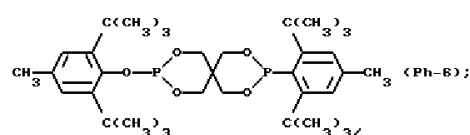
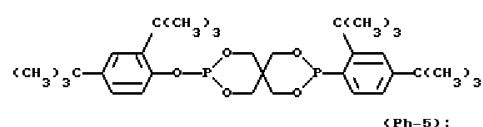
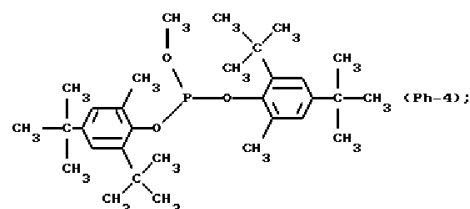
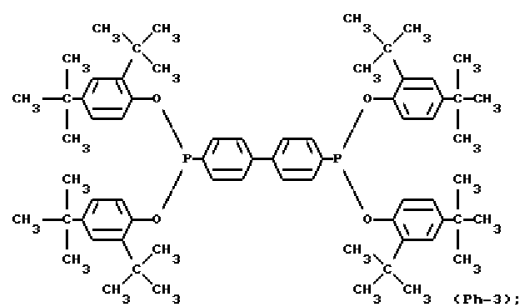
Особенно преимущественными являются фосфиты, в особенности, формул 1) и 5).

30 Следующие соединения являются примерами фосфитов и фосфонитов, которые могут быть особенно выгодно стабилизированы против гидролиза согласно способу по изобретению:



55

60



Названные фосфиты и фосфониты являются известными соединениями. Отчасти их получают в промышленности.

Объектом изобретения является также способ стабилизации органических фосфитов или фосфонитов или смеси органических фосфитов или фосфонитов против гидролиза, отличающийся тем, что в качестве стабилизатора в) вводят органический амин и с) металлическую соль, связывающую кислоту, так что стабилизированный фосфит или фосфонит содержит от 0,01 до 50 мас.% аминного компонента б) и от 0,01 до 25 мас.% связывающей кислоту металлической соли с) (в расчете на общую массу), а также применение органического амина в сочетании со связывающей кислоту металлической солью в качестве стабилизатора органических фосфитов или фосфонитов против гидролиза.

Преимущественные значения количества и отдельные компоненты для использования в способе по изобретению приведены выше. Равным образом, объектом настоящего изобретения являются стабилизированные против гидролиза органический фосфит и фосфонит, полученные описанным выше способом.

Преимущественным является применение стерически затрудненных аминов в сочетании со связывающими кислоту металлическими солями, в особенности, стерически затрудненных аминов с молекулярной массой в пределах от 1500 до 10000 и, прежде всего, в сочетании с гидротальком и/или цеолитом в качестве стабилизатора органических фосфитов и/или фосфонитов против гидролиза, в особенности против гидролиза при хранении в условиях контакта с влажным воздухом. Особенно преимущественным является применение их в качестве гидролизного стабилизатора для органических фосфитов. Для достижения желаемого улучшения стабильности при гидролизе можно использовать любое количество стерически затрудненного амина и связывающего кислоту металлической соли, например, от 0,01 до 200 мас.%, особенно, от 0,01 до 100 мас.% преимущественно, от 0,01 до 50 мас.%, и, прежде всего, от 0,1 до 25 мас.% в расчете на количество фосфита или фосфонита. Целесообразное количество связывающей кислоту металлической соли составляет при этом, по меньшей мере, 0,01 мас.% в расчете на стабилизируемую композицию.

Изобретение одновременно относится к способу хранения твердых органических

фосфитов и фосфонитов, отличающемуся тем, что фосфиты или фосфониты смешивают с 0,01 - 200%, вообще с 0,01 - 100%, преимущественно, с 0,01 - 50% и, в особенности, с 0,01 - 25% в расчете на массу фосфита (соответственно, фосфонита) стерически затрудненного амина и связывающей кислоту металлической солью.

Некоторые из выпускаемых промышленностью органических фосфитов или фосфонитов находятся в виде смеси соединений или в предварительно стабилизированной форме. Для предварительной стабилизации в настоящее время добавляют органические амины в концентрации особо 1%. Гидролизная стабильность подобных продуктов может быть улучшена с помощью способов по изобретению.

Композиции по изобретению и продукт способа по изобретению может быть выгодно использован в качестве стабилизаторов органических материалов, особенно, органических полимеров, например, синтетических полимеров против деструктивного влияния тепла, кислорода и/или света.

Примером таких полимеров могут являться описанные в US-A-4855345, столбец 4, строка 63, до столбца 7, строка 54.

Амин и связывающая кислоту металлическая соль (компоненты b и c) могут быть прибавлены к фосфиту (фосфониту) в процессе обычного смещения или, например, совместного измельчения.

Целесообразно примешивать их к раствору или расплаву фосфита или фосфонита перед их кристаллизацией, например, из полученного в процессе синтеза раствора.

Возможно также добавлять эти компоненты в процессе синтеза или смешения (эдукции).

В способе по изобретению могут быть введены неочищенные сырые растворы фосфита или фосфонита, в том виде, как они находятся при изготовлении перед кристаллизацией.

В преимущественном варианте осуществления способа амин и связывающая кислоту металлическая соль находятся в виде раствора, из которого осуществляют кристаллизацию фосфита или фосфонита. В этом случае наибольшее количество примешиваемого стерически затрудненного амина в раствор или расплав составляет от 0,01 до 100%, преимущественно, от 0,01 до 50%, в особенности, от 0,1 до 25%, и, прежде всего, от 0,5 до 20% (в расчете, соответственно, на фосфит или фосфонит). Количество связывающей кислоту металлической соли в растворе или расплаве составляет от 0,05 до 25 мас.% от массы раствора или расплава без учета случайно присутствующего растворителя, который вначале прибавляют к продукту;

преимущественно, вводят от 0,05 до 25 мас.% связывающей кислоту металлической соли в расчете на фосфит или, соответственно, фосфонит.

Из раствора или расплава может быть непосредственно после этого получен известным методом кристаллический фосфит или, соответственно, фосфонит, например, при охлаждении и/или концентрировании.

Возможно ускорить процесс кристаллизации введением затравочного кристалла.

Концентрирование раствора осуществляют, например, нагревом, понижением давления, использованием переносчика и/или вымораживанием растворителя (Cold Trapping). В случае необходимости, могут быть добавлены и другие обычные технологические операции, такие как фильтрация, сушка или размол.

5
10
15
20
Продуктом способов по изобретению является смесь веществ, содержащая твердый фосфит (соответственно, фосфонит), связывающую кислоту металлическую соль и амин. Преимущественно, продукт способов по изобретению содержит смешанные кристаллы амина и фосфита (соответственно, фосфонита) с кристаллами связывающих кислоту металлических солей. Преимущественно, эти смешанные кристаллы составляют, по меньшей мере, 50 мас.%, в особенности, по меньшей мере, 80 мас.% продукта.

Особенно преимущественным является способ стабилизации кристаллического органического фосфита или фосфонита против гидролиза, отличающийся тем, что термостатированный (темперированный) при 50 - 100°C гомогенный расплав из фосфита (соответственно, фосфонита), растворителя или смеси растворителей и от 0,1 до 100 мас.% (в расчете на фосфит, соответственно, фосфонит) амина, в котором диспергировано от 0,05 до 25 мас.% связывающей кислоту металлической соли, добавляют в жидкую кристаллизационную среду, температуру которой в процессе прибавления поддерживают на 10 - 70°C ниже температуры расплава.

35
40
Расплавом является в этом способе жидкая смесь, содержащая амин, растворитель и стабилизируемый фосфит (соответственно, фосфонит). Расплав может содержать небольшое или большое количество растворителя, например, от 20 до 500 мас. % (в расчете на фосфит, соответственно, фосфонит) и может поэтому иметь характер раствора.

45
При этом важно, чтобы расплав был гомогенным, то есть чтобы ни один из названных компонентов не был бы более кристаллическим и чтобы не происходило разделения на 2 или более жидкие фазы.

В качестве амина можно использовать индивидуальное соединения или смесь соединений.

50
Связывающую кислоту металлическую соль целесообразно добавлять в смесь перед или во время гомогенизации в мелкозернистой форме и диспергировать известным образом, например, при перемешивании.

55
60
В качестве растворителя могут быть добавлены принципиально все органические соединения или смеси соединений, представляющие собой жидкости при температуре от 10 до 60°C и нормальном давлении, не вызывающие сольволиза и способные растворять при температуре выше 50°C, в случае необходимости, до 100°C достаточное количество твердого фосфита, соответственно фосфонита, или смешивающиеся в значительном количестве с расплавленным фосфитом, соответственно, фосфонитом. Растворимость (соответственно,

смешиваемость) является достаточной, когда гомогенная жидкая смесь может содержать до 15%, и прежде всего, до 50 мас.% фосфита (соответственно фосфонита). Подходящим растворителем являются, например, спирт и/или углеводород.

Целесообразно использовать в качестве растворителя в расплаве одно соединение или смесь двух соединений. При этом основной растворитель в количестве от 20 до 500 мас.% от массы фосфита (соответственно, фосфонита), а второй растворитель - в количестве от 0 до 50% от массы основного растворителя.

Преимущественно, расплав содержит в качестве основного растворителя спирт или углеводород в количестве от 20 до 500% от массы фосфита (соответственно, фосфонита), а второй растворитель - в количестве от 0 до 50%, преимущественно от 0 до 20% от массы основного растворителя.

Возможно также использовать смеси спиртов или смеси углеводородов.

Подходящими спиртами являются, например, низшие алканола C₁-C₅, преимущественно, алканола C₁-C₃, такие как метанол, этанол, пропанол или изопропанол. В особенности, изопропанол и метанол.

Подходящими углеводородами являются, например, алканы C₆-C₁₃, циклоалканы или алкилированные циклоалканы C₆-C₁₂, бензол или алкилароматические соединения C₆-C₁₀, в особенности, толуол, лигроин, петролейный эфир, ксилол и, прежде всего, толуол.

В качестве второго растворителя часто вводят углеводород или смесь углеводородов, в том случае, если основным растворителем является спирт, и, наоборот, вводят спирт, если основным растворителем является углеводород. Подходящими являются названные выше спирты и углеводороды.

Преимущественно, температура расплава составляет 55 - 90 °C и, прежде всего 60 - 80 °C.

В преимущественном способе разница температур между расплавом и кристаллизационной средой составляет, по меньшей мере, 20°C, например, 30 - 70°C и, прежде всего, 40 - 60°C.

Преимущественно, кристаллизационную среду поддерживают при температуре, которая находится, по меньшей мере, на 10 °C, например, на 10 - 60°C, ниже результирующей жидкостной температуры (Liquidustemperatur). Преимущественно, температура кристаллизационной среды на 20 - 60°C ниже температуры результирующей жидкости.

Результирующей жидкостной температурой (Liquidustemperatur) является температура, при которой образованная из расплава и кристаллизационной среды гомогенная фаза находится в термодинамическом равновесии с кристаллами фосфита (соответственно, фосфонита); ниже этой температуры начинается кристаллизация, а выше ее смесь образует гомогенный расплав. Эта температура может быть определена на практике посредством смешанного испытания, например, посредством

колориметрического и/или оптического методов (например, DSC).

Целесообразно вводить в качестве кристаллизационной среды в расчете на фосфит, соответственно, фосфонит в расплав 80 - 800 мас.%, в особенности, 100 - 500 мас.%, органического растворителя.

В качестве кристаллизационной среды выгодно использовать спирт; так, могут, например, быть использованы спирты C₁-C₅ или смесь различных спиртов C₁-C₅. Преимущественно, в качестве кристаллизационной среды используют спирты C₁-C₃ такие, как метанол, этанол, пропанол или изопропанол.

Целесообразно добавлять в кристаллизационную среду затравочный кристалл. Поэтому, преимущественно, кристаллизационная среда состоит из суспензии, содержащей от 2 до 20 мас.% кристаллического фосфита (соответственно, фосфонита) в расплаве. Помимо этого, выгодно, если кристаллизационная среда насыщена на 50 - 100% амином, причем 100%-ное насыщение соответствует концентрации амина, при которой амин может находиться одновременно в растворенном в твердом состоянии.

В общем случае расплав содержит от 0,1 до 50 мас.% амина (компонент b) в расчете на фосфит (фосфонит); преимущественно, от 0,2 до 25 мас.%, и, прежде всего, от 0,5 до 20 мас.%, в особенности, от 0,5 до 10 мас.% (в расчете на содержание фосфита или фосфонита в расплаве).

Связывающая кислоту металлическая соль (компонент c) может быть прибавлена к расплаву в количестве от 0,05 до 20 мас.%, особенно, в количестве от 0,05 до 15 мас.%, прежде всего, в количестве от 0,1 до 10 мас.% (в расчете на содержание фосфита или фосфонита в расплаве).

Во время прибавления расплава и диспергированного в нем компонента (c) целесообразно кристаллизационную среду перемешивать. После соединения обеих смесей может быть осуществлено дальнейшее разделение известным методом, например, посредством охлаждения на 10 - 15 °C или выделения кристаллических продуктов.

Стабилизированный фосфит (фосфонит) хранят в виде порошка, в котором гомогенно распределяют амин и связывающую кислоту металлическую соль. Он обычно содержит от 0,01 до 20, в особенности, от 0,05 до 10, и, прежде всего, от 0,01 до 5 мас.% амина (в расчете на фосфит или фосфонит). Диспергированная в расплаве связывающая кислоту металлическая соль находится в продукте после кристаллизации часто практически количественно. После дополнительной фильтрации расплава, которая может целесообразно происходить, например, у основания аппарата, содержание связывающей кислоту металлической соли может быть незначительно снижено.

С помощью преимущественных способов могут быть с особенной выгодой стабилизированы приведенные выше фосфиты Ph-1, Ph-2, Ph-4, Ph-5, Ph-6, Ph-7 и Ph-8, а также фосфонит Ph-3.

Нижеследующие примеры иллюстрируют далее способ по изобретению. Все данные

выражения в частях или процентах по массе, так же как в остальном описании и в пунктах формулы, если не указано иное. Поскольку проценты даны в расчете на фосфит или фосфонит, то фосфит и фосфонит являются в расплаве основным компонентом, если ясно не названо другое полученное количество.

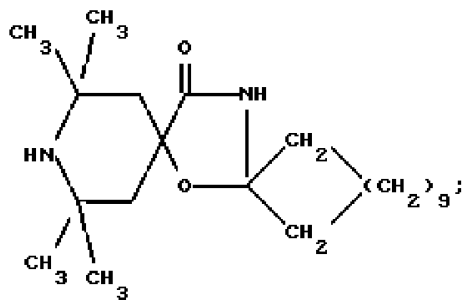
В примерах используют следующие амины:

амин А: триизопропаноламин;

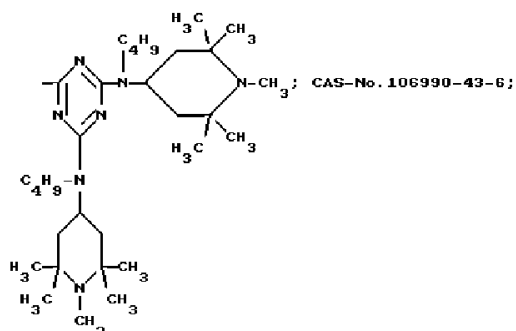
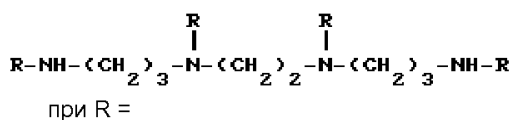
амин С:

бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себака Т;

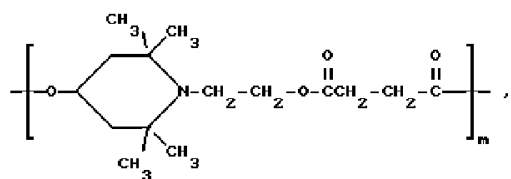
амин Н: соединение формулы:



амин J: соединение формулы:

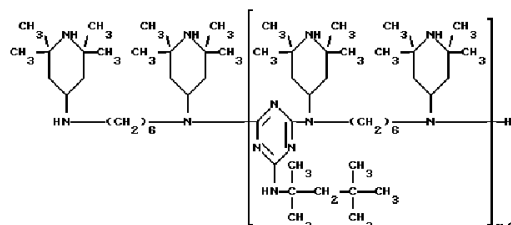


амин N: олигомер формулы:



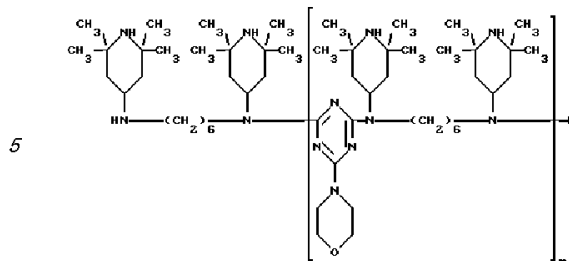
где m - число от 8 до 11; CAS-N 65447-77-0;

амин P: олигомер формулы:



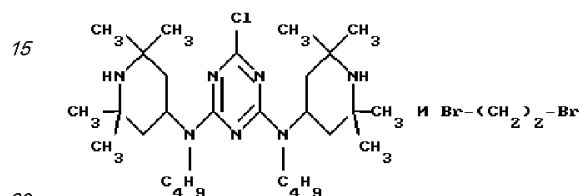
где m - число от 3 до 4 (CAS-N 70624-18-9);

амин Q: олигомер формулы:



(производитель Cytec Inc., USA);

амин U: продукт взаимодействия $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ с соединением формулы:



«Производитель: Sigma»

Амин X: 2,2,6,6-тетраметилпиперидин;

Амин Y:

4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (HTMP);

Амин Z: 1,3,5-триметил-2,4,6-триазин.

При использовании в примерах в качестве связывающей кислоты металлической соли карбоната циркония (Zr-карб.) речь идет об основном карбонате циркония, полученном от Tilcom, Великобритания.

Структурные формулы приведенных в примерах фосфитов, фосфонитов и аминов, если они не приведены в примере или в этом перечне, приводятся выше в тексте.

Пример.

300 г фосфита Ph-1 нагревают вместе с 225 г изопропанола, 2,25 г толуола, 6,0 г соли металла формулы IXc:

$Mg_{4,5}Al(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3,5H_2O$ (IXc)

(Стабилизатор IXc: Kyowa Chem. Ind., Osaka, Japan) и 30 г амина доводят до 70-75 °C. Полученный гомогенный расплав с

диспергированной солью металла подвергают грубой фильтрации и в заключение в течение примерно 1 часа добавляют при перемешивании 450 г изопропанола, температуру которого в течение этого

процесса охлаждением поддерживают 20-30 °C. Смесь в заключение охлаждают до 10-15°C и перемешивают при этой температуре еще 3 часа. После этого

отфильтровывают кристаллический продукт и сушат при пониженном давлении (Probe d). Элементарный анализ показывает для высушенного продукта содержание амина 9% и металлической соли 0,19% (в расчете на фосфит).

Три сравнительные пробы кристаллизуют описанным выше методом, причем из одной пробы отделяют амин (проба с), из другой пробы - металлическую соль (проба b) и из третьей пробы - обе добавки (проба a).

Другую пробу (e) кристаллизуют описанным выше методом, причем к расплаву дополнительно прибавляют 6,0 г амина P. Элементарный анализ показывает для высушенного продукта содержание амина N-9%, амина P-0,5% и металлической соли 0,19% (в расчете на фосфит).

Равные части продукта в заключение подвергают испытанию на устойчивость к

гидролизу. Для этого пробы выдерживают при 50°C и влажности воздуха 75%. На равном расстоянии посредством газовой хроматографии определяют остаточное содержание фосфита Ph-1 (начальное содержание равно 100%).

Результаты испытаний приведены в табл. 1 (см. в конце описания).

Результаты табл. 1 показывают, что пробы фосфита d и e по изобретению показывают выдающуюся устойчивость к гидролизу.

Пример 2.

Стабилизированный фосфит Ph-1 получают описанным в примере 1 методом и испытывают на устойчивость к гидролизу. Определяют содержание неразложившегося фосфита после 24 ч, 48 ч и 72 ч хранения посредством ^{31}P -NMR. Количество и тип добавленного амина и металлической соли, а также данные испытания приведены в табл. 2 (см. в конце описания).

Пример 3.

Стабилизированный фосфит Ph-2 получают описанным в примере 1 методом. Стабильность против гидролиза определяют выдерживанием при 70 °C и влажности воздуха 75%, а определение содержания неразложившегося фосфита после 24 ч, 48 ч и 72 ч определяют посредством ^{31}P -NMR. Количество и тип добавленного амина и соли металла, а также результаты испытаний приведены в табл. 3 (см. в конце описания).

Пример 4.

Стабилизированный фосфонит Ph-3 получают, как описано в примере 1. Стабильность против гидролиза определяют после выдерживания при 50 °C и влажности воздуха 75%, а содержание разложившегося фосфонита после 24 ч и 48 ч выдерживания определяют посредством ^{31}P -NMR. Количество и тип введенного амина и соли металла, также как и результаты испытания приведены в табл. 4 (см. в конце описания).

Результаты испытаний показывают значительное повышение устойчивости стабилизированных согласно изобретению фосфитов и фосфонитов по сравнению с нестабилизированными продуктами.

Формула изобретения:

1. Стабилизированная композиция, содержащая органический фосфит или фосфонит и органический амин, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит связывающую кислоту соль металла при следующем содержании компонентов в расчете на общую массу композиции: а) от 25 до 99 мас.% органического фосфита или фосфонита, б) от 0,01 до 50 мас.% органического амина и с) от 0,01 до 25 мас.% связывающей кислоту соли металла.

2. Стабилизированная композиция по п.1, отличающаяся тем, что она содержит 40 - 99 мас.% компонента а), от 0,01 до 25 мас.% компонента б) и от 0,05 до 15 мас.% компонента с) в расчете на общую массу композиции.

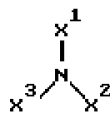
3. Стабилизированная композиция по п.1, отличающаяся тем, что она не содержит кроме компонентов а), б) и с) никаких органических полимеров в качестве других компонентов.

4. Стабилизированная композиция по п.1,

отличающаяся тем, что она содержит в качестве компонента а) органический фосфит или фосфонит, являющиеся твердыми веществами при 20°C.

5. Стабилизированная композиция по п.1, отличающаяся тем, что она содержит в качестве компонента с) связывающую кислоту соль металла, выбранную из группы: карбонаты, бикарбонаты, карбоксилаты, оксиды, гидроксиды, фосфиты, или бораты металлов, выбранных из группы: цинк, магний, кальций, стронций, барий, алюминий и/или цирконий либо соответствующие смешанные кристаллизаты, такие, как гидроталькиты и цеолиты.

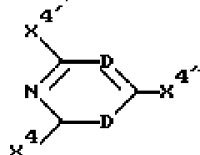
6. Стабилизированная композиция по п.1, отличающаяся тем, что она содержит в качестве компонента б) амины формулы I



где X^1 и X^2 каждый независимо друг от друга означает H, $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -алкил, $\text{C}_4 - \text{C}_{20}$ -алкил, прерванный одним или несколькими -O-, и оптимально замещенный на одну или несколько гидроксильных групп, или гидроксиалкил $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$;

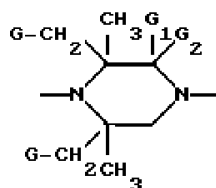
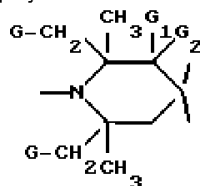
X^3 означает $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ -алкил, $\text{C}_4 - \text{C}_{20}$ -алкил, прерванный одним или несколькими -O-, и оптимально замещенный на одну или несколько гидроксильных групп, $-(\text{CH}_2)_m\text{-NX}^1\text{X}^2$ или гидроксиалкил $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ или X^2 и X^3 вместе означают $-(\text{CH}_2)_m$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4-$ или $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NX}^1\text{C}_2\text{H}_4$, где m - целое число от 4 до 6 и X^1 X^2 имеют приведенные значения;

или ароматический амин формулы Ia



где D означает атом азота или группу $-\text{CX}^5$, где X^4 , $\text{X}^{4'}$, $\text{X}^{4''}$ и X^5 каждый независимо друг от друга является атомом водорода или алкилом $\text{C}_1 - \text{C}_4$;

или циклический стерически затрудненный амин из ряда производных полиалкилпиперидинов либо пиперазинов, содержащих, по меньшей мере, одну группу формулы II и III



где G является водородом или метилом; G_1 и G_2 означают водород, метил или

вместе = O.

7. Стабилизированная композиция по п.6, отличающаяся тем, что она содержит в качестве компонента б) стерически затрудненный амин ряда производных полиалкилпиперидинов со средней молекулярной массой $\bar{M}_n$ от 300 до 10000.

8. Способ стабилизации органического фосфита, или фосфонита, или смеси органических фосфитов или фосфонитов против гидролиза, отличающийся тем, что в стабилизируемый фосфит или фосфонит прибавляют в качестве стабилизатора б) органический амин и с) связывающую кислоту соль металла таким образом, чтобы стабилизированный фосфит или фосфонит содержал от 0,01 до 50 мас.% компонента б) и от 0,01 до 25 мас.% связывающей кислоту соли металла с) в расчете на общую массу.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что компоненты б) и с) добавляют к раствору или расплаву фосфита или фосфонита перед кристаллизацией.

5 10. Способ по п.9, отличающийся тем, что полученный при 50 - 100°C гомогенный расплав фосфита или фосфонита, растворитель или смесь растворителей и от 0,1 до 100 мас.% в расчете на фосфит или фосфонит амина, в котором диспергировано от 0,05 до 25 мас.% связывающей кислоту соли металла в расчете на фосфит или фосфонит, вводят в жидкую кристаллизационную среду, температуру которой во время введения поддерживают на 10 - 70°C ниже температуры расплава.

15 11. Стабилизированный против гидролиза органический фосфит или фосфонит, полученный способом по пп.8 - 10.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1.

Разложение фосфита Ph-1 при 50°C и влажности воздуха 75%

Проба	Содержание стабилизатора	Содержание стабилизатора в продукте	Процент разложения		
			0 ч	24ч	41ч
1	2	3	4	5	6
a	нет	нет	0	100	100
b	10% амина N	9% амина N	0	13,6	35,9
c	2% IX с	1,7% IXс	0	11,5	77,8
d	10% амина N +2% IXс	9,0% амина N+ 0,19% IXс	0	5,2	17,0
e	10% амина N +2% IX с + 2% амина P	9,0% амина N +0,19% IX с + 0,5% амина P	0	6,5	15,0

RU 2140419 C1

RU 2140419 C1

Таблица 2.

Разложение фосфита Ph-1 при выдерживании при 50°C и влажности воздуха 75%. Количество добавок, рассчитанное на фосфит

Металлическая соль		Амин		Процентное содержание фосфита после		
введено	относительно Ph-1 в продукте	введено	относительно Ph-1 в продукте	24ч	48ч	72ч
1	2	3	4	5	6	7
O(нестабильно-лизированный)						
		0	0	48,3	0	0
0	0	10%амина N	8%	79,4	21,2	0
0	0	10%амина P	1,4%	88,5	22,2	0
0	0	10%амина A	0,35%	60,4	15,6	0
0	0	10%пиперазина	0,35%	62,1	20,2	0
2% IXc	1,1%	0	0	85,7	20,3	0
10% IXc	1,3%	10% пиперазина	0,02%	90,1	81,3	60,2
10% IXc	1,2%	10% амина X	0,03%	85,8	75,2	51
10% IXc	1,4%	10% амина Z	0,04%	87	78,1	52,4
10% IXc	1,6%	10%дибутиламина	0,01%	90,2	81,5	60,5
10% IXc	1,4%	10% амина J	0,2%	100	95,8	80,4
10% IXc	1,5%	10% амина C	0,18%	94,5	89,8	72
10% IXc	1,3%	10% амина H	0,19%	98,4	92,1	75,9
10% IXc	1,2%	10% амина U	0,15%	96,3	90,8	74,1
10% IXc	1,4%	10% амина Q	0,21%	100	94,2	78,3
0,5 IXc	0,06%	0,5%пиперазина	0,015%	85,3	74,1	50,9
0,5 IXc	0,07%	0,5% амин X	0,02%	79,7	68,9	45,2
0,5 IXc	0,08%	0,5% амин Z	0,01%	81,2	72,6	46,1
0,5 IXc	0,06%	0,5%дибутиламина	0,01%	84	75,9	54,2
0,5 IXc	0,07%	0,5% амин J	0,02%	98,4	90,8	75,2
0,5 IXc	0,07%	0,5% амин C	0,03%	90	84,2	66
0,5 IXc	0,08%	0,5% амина H	0,02%	93,3	87,4	71
0,5 IXc	0,09%	0,5% амин U	0,02%	91,5	85,7	69,1

0,5 IXc	0,06%	0,5% амин Q	0,02%	97,3	88,4	71,4
2% IXc	1,1%	10% амин N	8%	91,7%	77,8	63,8
0,5 IXc	0,2%	0,5% амин N	0,3%	88,3	70,1	53,2
10% ZnO	1,4%	10% амина A	0,22%	85,4	73,2	48,5
10% ZnO	1,3%	10% амина N	8,3%	89,8	75	59,4
10% ZnO	1,5%	10% амина P	0,24%	98,6	90,4	72,2
0,5 ZnO	0,06%	0,5% амина A	0,05%	80,1	61,8	35,4
0,5 ZnO	0,08%	0,5% амина N	0,21%	84,6	66,4	49,9
0,5 ZnO	0,07%	0,5% амина P	0,04%	95,8	86,3	69,1
10% CaO	1,3%	10% пиперизина	0,03%	85,0	75,4	53,2
10% CaO	1,4%	10% амина P	0,27%	97,2	89,8	71,4
10% CaO	1,2%	10% амина J	0,26%	95,4	86,9	68,1
10% CaO	1,2%	10% амина U	0,27%	91,8	82,4	61,9
0,5% CaO	0,1%	0,5% пиперазина	0,02%	78	68,8	42
0,5% CaO	0,08%	0,5% амина P	0,03%	90,6	83,4	65,9
0,5% CaO	0,07%	0,5% амина J	0,02%	87,9	79,1	60
0,5% CaO	0,09%	0,5% амина U	0,03%	84,1	75,9	53
10% MgO	1,3%	10% амина J	0,25%	94,8	88,1	70
10% MgO	1,2%	10% амина C	0,23%	88,2	79,2	60,2
0,5% MgO	0,08%	0,5% амина J	0,02%	86,8	78	58
10% CaCO ₃	1,3%	10% амина P	0,25%	90,8	83	50,4
10% CaCO ₃	1,4%	10% амина H	0,26%	89,4	81,1	43,7
0,5% CaCO ₃	0,08%	0,5% амина P	0,02%	85,4	78,4	42,9
10% Ca(OH) ₂	1,6%	10% амина Q	0,27%	90,4	82,6	48,7
2% Zr-карб.	1,2%	10% амина N	6,3%	85,6	66	43,8
0,5% Zr-карб.	0,15%	0,5% амина N	0,23%	80,4	57,3	32,5
2% Al(OH) ₃	1,1%	10% амина N	6,3%	76,3	50,6	42,3
0,5% Al(OH) ₃	0,2%	0,5% амина N	0,25%	73,2	41,8	25,6

Таблица 3.

Разложение фосфита Ph-2 в процессе хранения при 70°C и влажности воздуха 75%. Количество добавок в расчете на фосфит

Металлическая соль введено	относи- тельно Ph-2 в продукте	Амин		Процентное содержа- ние фосфита после		
		введено	относи- тельно Ph-2 в продукте	24ч	48ч	72ч
1	2	3	4	5	6	7
0(неста- билизиро- ванные)	0	0	0	95,4	60,3	0
0	0	10% амина J	1,6	97,1	86	21,4
0	0	10% амина N	8,7%	97,2	85,3	20,6
0	0	10% амина A	1,55%	80,2	25,4	0
10% IXc	3,8%	0	0	90,2	40,9	0
10% IXc	3,6%	10% амина J	1,5%	100	96	74,1
10% IXc	3,7%	10% амина N	8,7%	100	95,3	70,2
10% IXc	3,6%	10% амина A	0,9%	100	80,6	45,3
0,5% IXc	0,26%	0,5% амина J	0,03%	100	89,4	50,9
0,5% IXc	0,27%	0,5% амина N	0,3%	100	88,8	48,7
0,5% IXc	0,25%	0,5% амина A	0,07%	100	70,8	30,3
10% Zr-карб.	3,5%	10% амина J	1,4%	100	89,4	55,7
10% Zr-карб.	3,4%	10% амина N	9%	100	88,8	53
10% Zr-карб.	3,6%	10% амина A	1,2%	100	73,2	38,6
0,5% Zr-карб.	0,23%	0,5% амина J	0,03%	100	82,1	47,9
0,5% Zr-карб.	0,24%	0,5% амина N	0,3%	100	81,6	45
0,5% Zr-карб.	0,25%	0,5% амина A	0,06%	100	61,9	29,7
10% CaO	2,9%	10% амина J	1,2%	100	93,3	62,8
10% CaO	3,1%	10% амина N	8,6%	100	92,4	61,2
10% CaO	3,3%	10% амина A	1,1%	100	86,6	41,4
0,5% CaO	0,24%	0,5% амина J	0,04%	100	85,4	48,4
0,5% CaO	0,25%	0,5% амина N	0,35%	100	83,9	47,1
0,5% CaO	0,25%	0,5% амина A	0,06%	100	70,8	30

RU 2140419 C1

RU 2140419 C1

Таблица 4.

Разложение фосфонита Ph-3 при выдерживании при 50°C и влажности воздуха 75%. Количество добавок рассчитанное на фосфонит

Металлическая соль		Амин		Процентное содержание фосфита после	
введено	относительно Ph-3 в продукте	введено	относительно Ph-3 в продукте	24ч	48ч
1	2	3	4	5	6
0(нестабилизированные)					
		0	0	45	20,3
0	0	10% амина J	6,0	60,8	40,7
0	0	10% амина N	10%	64,9	46,3
0	0	10% амина A	6,1%	55,4	32,6
10% IXc	7,9%	0	0	61,2	44,7
10% IXc	7,4%	10% амина J	5,8%	84,6	72,1
10% IXc	7,5%	10% амина N	10%	90,5	78,4
10% IXc	7,3%	10% амина A	6,0%	72,3	52,4
0,5% IXc	0,4%	0,5% амина J	0,4%	76,6	64,6
0,5% IXc	0,4%	0,5% амина N	0,5%	82,3	69,1
10% Zr-карб. 7,5%		10% амина J	5,7%	79,4	67,5
10% Zr-карб. 7,5%		10% амина N	10%	84,9	67,5
0,5% Zr-карб. 0,35%		0,5% амина J	0,4%	71,3	60
0,5% Zr-карб. 0,35%		0,5% амина N	0,5%	77,4	64,7
10% CaO	7,6%	10% амина J	5,8%	79,8	67
10% CaO	7,5%	10% амина N	10%	85,4	74,1
0,5% CaO	0,3%	0,5% амина J	0,4%	71,6	61,2
0,5% CaO	0,3%	0,5% амина N	0,5%	78	65

RU 2140419 C1

RU 2140419 C1