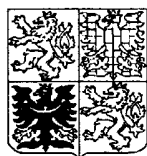


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 389

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1995 - 430
(22) Přihlášeno: 17.02.1995
(30) Právo přednosti:
19.02.1994 DE 1994/4405387
(40) Zveřejněno: 18.10.1995
(Věstník č. 10/1995)
(47) Uděleno: 12.09.2000
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15.11.2000
(Věstník č. 11/2000)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:
C 07 D 498/10
C 07 D 519/00
C 08 G 73/06

/(C 07 D 498/10, C 07 D 263:00, C
07 D 221:00, C 07 D 519/00, C 07 D
498:00)

(73) Majitel patentu:

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt
am Main, DE;

(72) Původce vynálezu:

Gaa Karl dr., Burtenbach, DE;
Nowy Günter dr., Aystetten, DE;
Schmailzl Georg dr., Neusäss, DE;

(74) Zástupce:

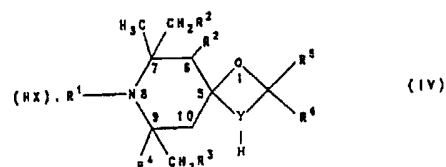
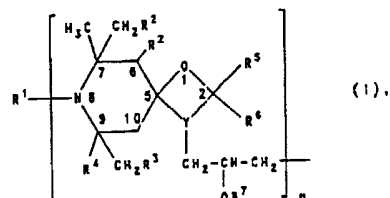
Všetečka Miloš Dr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby polyalkyl-1-oxa-
diazaspirodekanových sloučenin**

(57) Anotace:

Způsob výroby polyalkyl-1-oxa-diazaspirodekanových sloučenin obecného vzorce I, které se mohou použít jako vysoce účinné prostředky pro ochranu proti světlu pro polymerní materiály. Uvedené sloučeniny se získají reakcí sloučenin obecného vzorce IV s epihalogenhydrinem, přičemž reakce se provádí za přítomnosti ekvimolárního až dvanáctinásobného molárního množství pevného hydroxidu alkalického kovu nebo odpovídajícího množství směsi pevného hydroxidu alkalického kovu a vody ve hmotnostním poměru 1 : 9 až 9 : 1 jako jediného katalyzátoru ve směsi rozpouštědel z alespoň jednoho alkoholu a popřípadě inertního organického rozpouštědla.



CZ 287389 B6



CZ 287389B6
Batch : NOV2000

Způsob výroby polyalkyl-1-oxa-diazaspirodekanových sloučenin

Oblast techniky

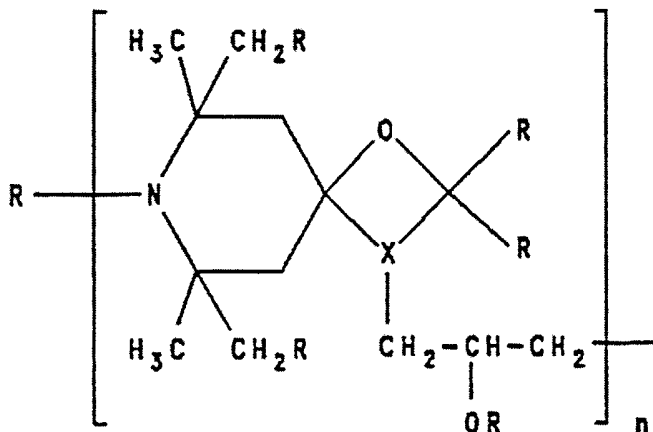
5

Vynález se týká způsobu výroby polyalkyl-1-oxa-diazaspirodekanových sloučenin, které se mohou použít jako vysoce účinné prostředky pro ochranu proti světlu pro polymerní materiály.

10

Dosavadní stav techniky

Sloučeniny vzorce



15 jsou známé (viz patentový spis EP 402 889). Způsob výroby těchto sloučenin se vyznačuje tím, že se syntéza provádí v inertním rozpouštědle za přítomnosti pevného nebo vodného hydroxidu alkalického kovu a dodatečně katalyzátoru fázového přenosu. Přídavek katalyzátoru fázového přenosu má však nevýhodu v tom, že při zpracování reakční směsi přechází do odpadních vod a tím představuje zatížení pro životní prostředí. Obzvláště kvarterní amoniumhalogenidy nebo
20 fosfoniumhalogenidy, popisované jako zvláště účinné, způsobují nemožnost odvádění odpadních vod do biologických čistíren odpadních vod, neboť kvarterní amoniové a fosfoniové soli mají baktericidní účinky a nemohou být v biologických čistírnách odpadních vod zpracovávány. Odpadní voda se musí proto nákladně zneškodňovat jako zvláštní odpad.

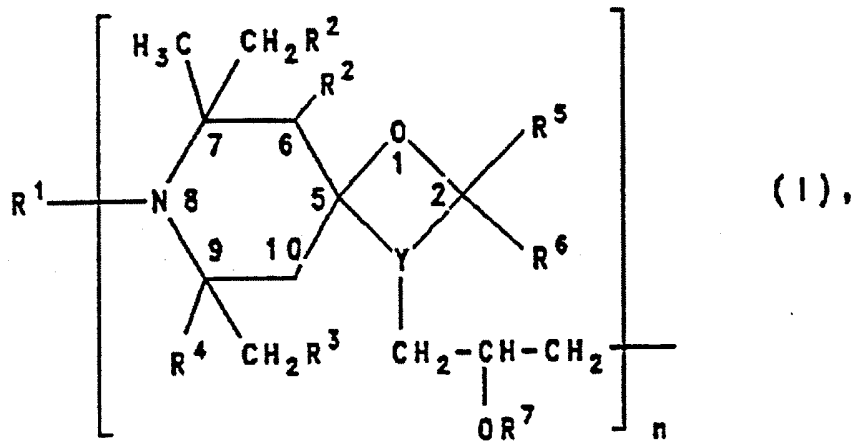
25

Podstata vynálezu

Z uvedeného důvodu je tedy zapotřebí vypracovat způsob, který by umožnil výrobu uvedených sloučenin při pokud možno krátkých reakčních dobách v pokud možno vysokých výtěžcích při
30 alespoň stejné kvalitě produktu, bez toho, že by se při tom vyskytovaly nevýhody, známé ze stavu techniky, totiž malá přijatelnost pro životní prostředí a z toho vyplývající nákladná likvidace při tom vznikajících odpadních vod.

35 Bylo zjištěno, že uvedený úkol je možno vyřešit tak, že se pro výrobu uvedených sloučenin použije jako jediný katalyzátor pevný nebo vodný hydroxid alkalického kovu a že se reakce provádí ve směsi rozpouštědel, sestávající z alespoň jednoho alkoholu a popřípadě inertního rozpouštědla, které se může výhodně zpětně získávat.

40 Předmětem předloženého vynálezu tedy je způsob výroby polyalkyl-1-oxa-diazaspirodekanových sloučenin obecného vzorce I

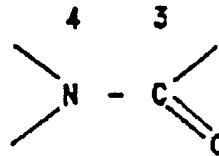
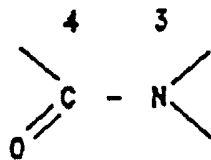


ve kterém

5

n značí celé číslo 1 až 50,

Y značí skupiny vzorců II nebo III,



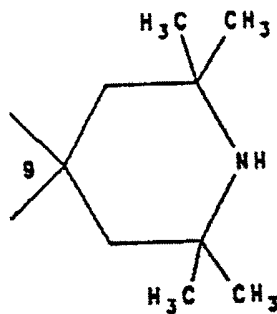
10

přičemž čísla 3, popřípadě 4 udávají posici v kruhu diazaspironového systému a dusíkový atom je spojen vazbou se skupinou CH₂ propylen-2-oxyskupiny,

15 R¹ značí vodíkový atom, kyslíkový atom, skupinu NO-, alkylovou skupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy, allylovou skupinu, acylovou skupinu s 1 až 22 uhlíkovými atomy, benzylovou skupinu, alkoxykupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 12 uhlíkovými atomy,

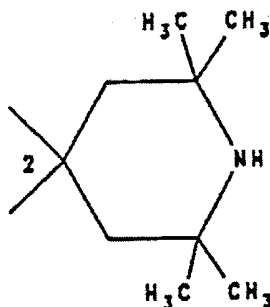
20 R² a R³ jsou buď stejné a značí vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, přičemž potom je R⁴ methylová skupina, nebo

25 R² značí vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy a R³ a R⁴ společně s je spojujícími uhlíkovými atomy tvoří cykloalkylovou skupinu s 5 nebo 6 uhlíkovými atomy nebo skupinu vzorce



R^5 a R^6 jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 30 uhlíkovými atomy nebo fenylalkylovou skupinu se 7 až 12 uhlíkovými atomy, která je nesubstituovaná nebo substituovaná chlorem nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, nebo

- 5 R^5 a R^6 společně s je spojujícími uhlíkovými atomy tvoří cykloalkylovou skupinu s 5 až 18 uhlíkovými atomy, která je nesubstituovaná nebo až čtyřikrát substituovaná alkylovými skupinami s 1 až 4 uhlíkovými atomy, nebo tvoří skupinu vzorce

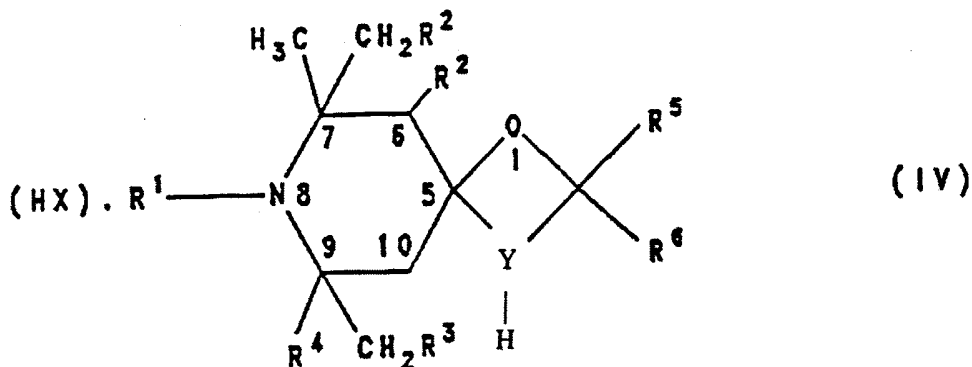


10

R^7 znamená v případě, že $n = 1$, vazbu, takže je kyslíkový atom vázán s koncovou CH_2 -skupinou a tvoří oxiranový kruh, nebo

- 15 R^7 v případě, že $n > 1$, značí vodíkový atom, nebo v koncové monomerní jednotce značí vazbu, takže je kyslíkový atom spojen s koncovou CH_2 -skupinou a tvoří oxiranový kruh,

reakcí sloučeniny obecného vzorce IV

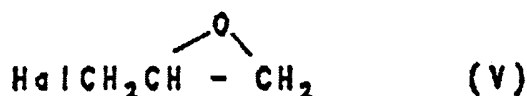


20

ve kterém mají R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 výše uvedený význam a HX je zbytek kyseliny, nebo její soli s protonovou kyselinou,

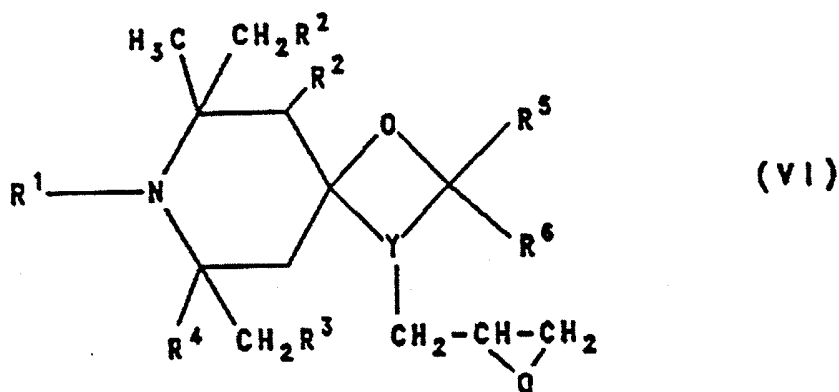
25

s epihalogenhydrinem vzorce V



ve kterém značí Hal atom chloru, bromu nebo jodu,

- 30 v molárním poměru 1:1 až 1:10, za přítomnosti hydroxidu alkalického kovu v inertním organickém rozpouštědle, a při $a > 1$, zahříváním vzniklé epoxidové sloučeniny vzorce VI

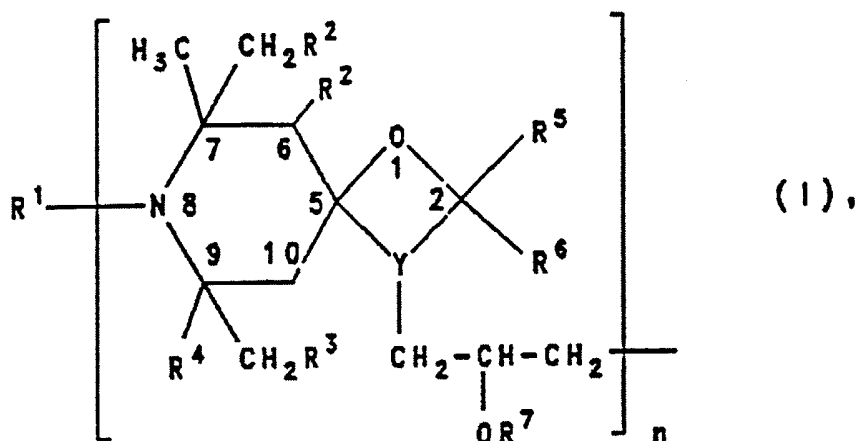


ve kterém mají R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 výše uvedený význam, na teplotu v rozmezí 100 až 240 °C,

5 jehož podstata spočívá v tom, že se reakce sloučeniny vzorce IV se sloučeninou vzorce V provádí za přítomnosti ekvimolárního až dvanáctinásobného molárního množství pevného hydroxidu alkalického kovu nebo odpovídajícího množství směsi pevného hydroxidu alkalického kovu a vody ve hmotnostním poměru 1:9 až 9:1 jako jediného katalyzátoru ve směsi rozpouštědel z alespoň jednoho alkoholu a popřípadě inertního organického rozpouštědla.

10

V podle předloženého vynálezu vyrobených polyalkyl-1-oxa-diazaspirodekanových sloučeninách obecného vzorce I



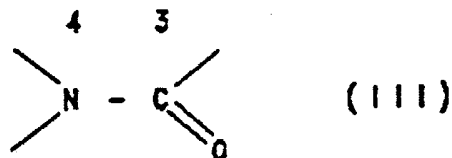
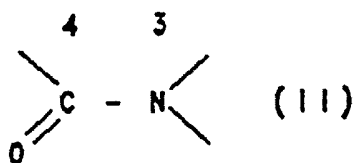
15

značí

n celé číslo 1 až 50, výhodně 1 až 25, obzvláště 1 až 7,

20

Y skupiny vzorců II nebo III,



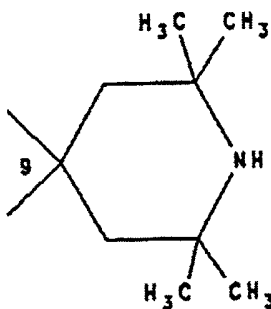
25

příčemž čísla 3, popřípadě 4 udávají posici v kruhu diazaspironodekanového systému a je spojena vazba dusíku se skupinou CH_2 propylen-2-oxyskupiny,

5 R^1 vodíkový atom, kyslíkový atom, skupinu $\text{NO}-$, alkylovou skupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy, výhodně s 1 až 4 uhlíkovými atomy, allylovou skupinu, acylovou skupinu s 1 až 22 uhlíkovými atomy, výhodně acetylovou skupinu, benzylovou skupinu, alkoxy skupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy, výhodně s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 12 uhlíkovými atomy, výhodně se 3 až 6 uhlíkovými atomy,

R^2 a R^3 jsou buď stejné a značí vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, výhodně vodíkový atom, přičemž potom je R^4 methylová skupina, nebo

10 R^2 značí vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy a R^3 a R^4 společně s je spojujícími uhlíkovými atomy tvoří cykloalkylovou skupinu s 5 nebo 6 uhlíkovými atomy nebo skupinu vzorce

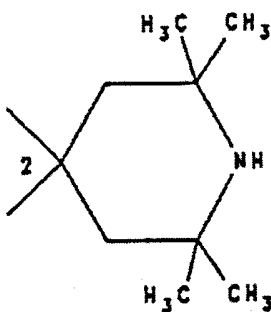


15

R^5 a R^6 jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 30 uhlíkovými atomy, výhodně s 1 až 18 uhlíkovými atomy, fenylalkylovou skupinu se 7 až 12 uhlíkovými atomy, která je nesubstituovaná nebo substituovaná chlorem nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, nebo

20

R^5 a R^6 společně s je spojujícími uhlíkovými atomy tvoří cykloalkylovou skupinu s 5 až 18 uhlíkovými atomy, která je nesubstituovaná nebo až čtyřikrát substituovaná alkylovými skupinami s 1 až 4 uhlíkovými atomy, nebo tvoří skupinu vzorce

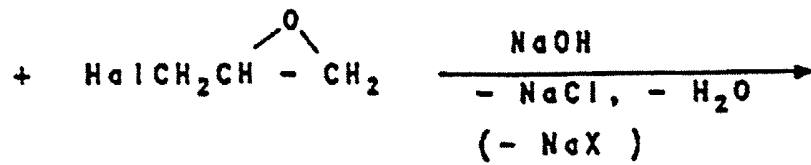
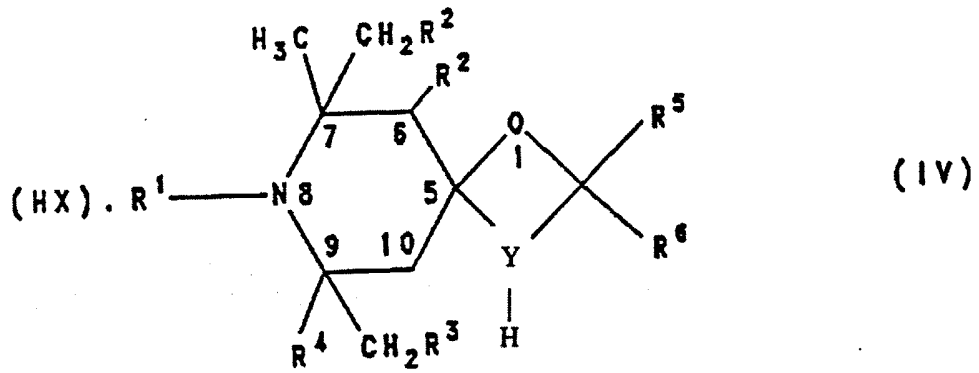


25

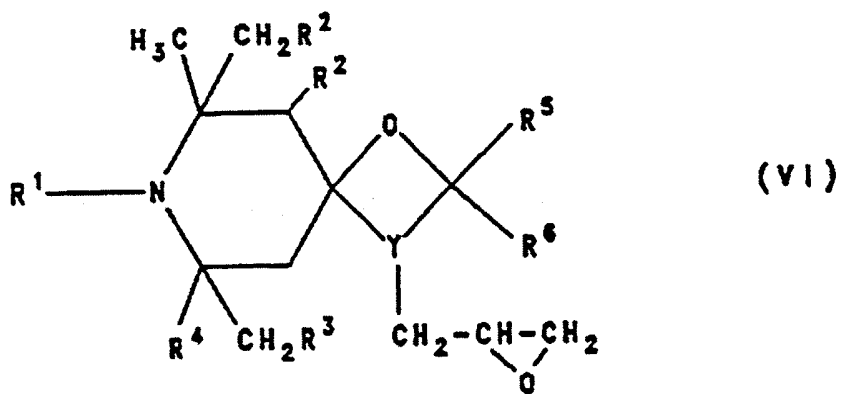
R^7 znamená v případě, že $n = 1$, vazbu, takže je kyslíkový atom vázán s koncovou CH_2 -skupinou a tvoří oxiranový kruh, nebo

30 R^7 v případě, že $n > 1$, značí vodíkový atom, nebo v koncové monomerní jednotce značí vazbu, takže je kyslíkový atom spojen s koncovou CH_2 -skupinou a tvoří oxiranový kruh.

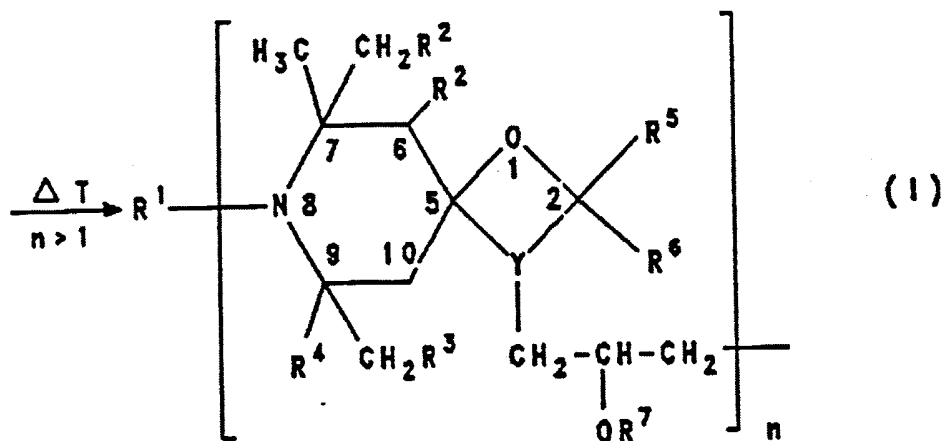
Výroba sloučenin obecného vzorce 1 se provádí podle následujícího reakčního schéma:



(V)



5



10 Ve vzorcích uvedeného reakčního schéma mají zbytky R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, Y, Hal a n výše uvedené významy,

R¹ značí vodíkový atom a

R⁷ značí rovněž vodíkový atom, nebo nemá v koncové monomerní jednotce žádný význam, takže kyslíkový atom tvoří s koncovou CH₂-skupinou oxiranový kruh.

5

Jako vhodné sloučeniny obecného vzorce IV je možno například uvést

- 2-isopropyl-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-butyl-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 10 2-isobutyl-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-pentyl-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-hexyl-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-heptyl-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]-dekan,
 2-isoheptyl-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 15 2-isooctyl-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]-dekan,
 2-nonyl-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-isononyl-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-undecyl-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-fenyl-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 20 2-(4-chlor-fenyl)-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2,2-dimethyl-7,7,9,9,-tetramethyl-1-oxo-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-ethyl-2,7,7,9,9-pentamethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-propyl-2,7,7,9,9-pentamethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-isopropyl-2,7,7,9,9-pentamethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 25 2-butyl-2,7,7,9,9-pentamethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-isobutyl-2,7,7,9,9-pentamethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]-dekan,
 2-pentyl-2,7,7,9,9-pentamethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-hexyl-2,7,7,9,9-pentamethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-nonyl-2,7,7,9,9-pentamethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]-dekan,
 30 2,2-diethyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2,2-dipropyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2,2-dibutyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2-ethyl-2-pentyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]-dekan,
 2,2-dibenzyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro [4,5]-dekan,
 35 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,12-diaza-14-oxo-dispiro-[5,1,4,2]-tetradekan,
 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro-[5,1,11,2]-heneikosan,
 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,14-diaza-15-oxo-dispiro-[5,5,5,2]-pentadekan,
 2,2,4,4,10,10,12,12-oktamethyl-7-oxa-3,11,14-triaza-15-oxo-dispiro-[5,1,5,2]-pentadekan a
 2-ethyl-2,7,7,9,9-pentamethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-8-oxyl-spiro-[4,5]-dekan.

40

Polyalkyloxa-diazaspirodekany, použité jako výchozí sloučeniny, jsou známé a dostupné podle předpisů, uvedených v patentových spisech US č. 4 110 334 a 4 107 139.

45

Obzvláště výhodný je ze sloučenin obecného vzorce IV 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneikosan nebo jeho hydrochlorid.

50

Sloučeniny obecného vzorce IV se nechají reagovat s epihalogenhydrinem obecného vzorce V, ve kterém se pod pojmem Hal rozumí atom chloru, bromu nebo jodu, výhodně chloru, v molárním poměru 1 : 1 až 1 : 10, výhodně 1 : 1 až 1 : 5, obzvláště 1 : 1 až 1 : 3. Reakce se provádí ve směsi rozpouštědel, sestávající z alespoň jednoho alkoholu a popřípadě inertního organického rozpouštědla za přítomnosti ekvimolárního až dvacetinásobného molárního množství hydroxidu alkalického kovu nebo odpovídajícího množství směsi pevného hydroxidu alkalického kovu a vody ve hmotnostním poměru 1 : 9 až 9 : 1, výhodně 4 : 6 až 8 : 2, obzvláště 5 : 5 až 7 : 3.

Reakční teplota je v rozmezí 20 až 220 °C, výhodně 40 až 120 °C a obzvláště 60 až 100 °C.

Jako organické rozpouštědlo obsahuje reakční vsázka alespoň jeden alkohol. Jako alkohol je vhodný přímý nebo rozvětvený alkohol s délkou řetězce C₁ až C₁₀, výhodně C₁ až C₄ a obzvláště isopropylalkohol.

Alkohol se používá v množství 1 až 100 % hmotnostních, výhodně 20 až 80 % hmotnostních a obzvláště 30 až 70 % hmotnostních, vztaheno na celkové množství rozpouštědla.

Vedle alkoholu obsahuje reakční vsázka inertní organické rozpouštědlo. Jako takové přichází v úvahu alifatický nebo aromatický uhlovodík, jako je například petrolether, hexan, heptan, benzinové frakce, toluen, cyklohexan, xylen a podobně.

Reakce je ukončena obvykle po 30 až 60 minutách.

Po reakci se reakční směs tak dlouho zahušťuje, až je alkohol a přebytečný epichlorhydrin zcela oddestilován, čímž se současně zpětně získává.

Potom se k reakční směsi přidá čerstvé rozpouštědlo a voda. Vytvořené fáze se potom oddělí, organická fáze se několikrát promyje vodou a rozpouštědlo se odstraní, přičemž se produkt jako azeotrop vysuší.

Získaný epoxid vzorce VI, vypadávající většinou ve formě olejovité kapaliny, se dá izolovat (když $n = 1$), nebo se může bez dalšího čištění převést zahřátím na teplotu 100 až 240 °C, výhodně 120 až 220 °C a obzvláště 150 až 200 °C, na pevný, amorfni, nejprve sklovitý polymer vzorce I, kde $n > 1$. Nižší polymerační stupně se mohou docílit krátkým a vysokým polymeračním stupněm dlouhou dobou polymerace. Dále je při stejné době polymerace se stoupající teplotou tendence k vyšším polymeračním stupňům. U produktů, získaných za stejných podmínek polymerace, je viskozita roztoku závislá na stupni reakce sloučeniny vzorce IV s epihalohydrinem vzorce V a je tedy mírou čistoty epoxidu vzorce VI před polymerací.

Po polymeraci se může polymer, pokud je to požadováno, derivatizovat na polohách R¹ a R⁷ molekuly pomocí o sobě známých metod.

Sloučeniny, vyrobené způsobem podle předloženého vynálezu, slouží jako stabilizátory proti působení světla v organických polymerech, například v dále uvedených polymerech:

1. Polymery monoolefinů a diolefinů, například polyethylenu vysoké, střední nebo nízké hustoty (který může být popřípadě zesíťen), polypropylenu, polyisobutylenu, polybutenu-1, polymethylpentenu-1, polyisoprenu nebo polybutadienu, jakož i polymery cykloolefinů, jako například cyklopentenu nebo norbornenu.

2. Směsi polymerů, uvedených v odstavci 1, například směsi polypropylenu s polyethylenem nebo s polyisobutylenem

3. Kopolymery monoolefinů a diolefinů navzájem nebo s jinými vinylovými monomery, jako jsou například kopolymery ethylenu a propylenu, propylenu a 1-butenu, propylenu a isobutylenu, ethylenu a 1-butenu, propylenu a butadienu, isobutylenu a isoprenu, ethylenu a alkylakrylátu, ethylenu a alkylmethakrylátu, ethylenu a vinylacetátu, ethylenu a kyseliny akrylové a jejích solí (ionomery), jakož i terpolymery ethylenu s propylenem a dienem, jako je například hexadien, dicyklopentadien nebo ethylidennorbornen.

4. Polystyren a poly(p-methylstyren).

5. Kopolymery styrenu nebo α -methylstyrenu s dieny nebo akrylderiváty, jako jsou například kopolymery styrenu a butadienu, styrenu a anhydridu kyseliny maleinové, styrenu a akrylonitrilu, styrenu a ethylmethakrylátu, styrenu, akrylonitrilu a methakrylátu a styrenu, butadienu a ethylakrylátu, směsi s vyšší rázovou houževnatostí ze styrenových kopolymerů a jiného polymeru, jako je například polyakrylát, dienové polymery nebo ethylen-propylen-dienové terpolymery, jakož i blokové kopolymery styrenu, jako je například styren-butadien-styren, styren-isopren-styren, styren-ethylen/butylen-styren nebo styren-ethylen/propylen-styren.
6. Roubované kopolymery styrenu, jako je například styren na polybutadienu, styren a akrylonitril na polybutadienu, styren a anhydrid kyseliny maleinové na polybutadienu, styren a alkylakryláty nebo alkylmethakryláty na polybutadienu, styren a akrylonitril na ethylen-propylen-dienových terpolymerech, styren a akrylonitril na polyalkylakrylátech nebo polyalkylmethakrylátech, styren a akrylonitril na akrylát-butadienových kopolymerech, jakož i jejich směsi s kopolymery, uvedenými v odstavci 5, které jsou známe například jako takzvané ABS-, MBS-, ASA- nebo AES-polymery.
7. Polyvinylchlorid.
8. Směsné polymery vinylchloridu, které mohou být vyrobeny pomocí známých způsobů (například suspenzní polymerace, polymerace ve hmotě nebo emulsní polymerace).
9. Směsné polymery vinylchloridu s až 30 % hmotnostními komonomerů, jako je například vinylacetát, vinylidenchlorid, vinylether, akrylonitril, ester kyseliny akrylové, monoester nebo diester kyseliny maleinové nebo olefiny, jakož i roubované polymery vinylchloridu.
10. Polymery obsahující halogeny, jako je například polychlorpropen, chlorkaučuk, chlorovaný nebo chlorsulfonovaný polyethylen, homopolymery a kopolymery epichlorhydrinu, obzvláště polymery z halogeny obsahujících vinylových sloučenin, jako je například polyvinylidenchlorid, polyvinylfluorid a polyvinylidenfluorid, jakož i jejich kopolymery, jako například vinylchlorid-vinylidenchloridu, vinylchlorid-vinylacetátu nebo vinylidenchlorid-vinylacetátu.
11. Polymery, které jsou odvozené od α - β -nenasycených kyselin a jejich derivátů, jako jsou polyakryláty, polymethakryláty, polyakrylamidy a polyakrylonitrily.
12. Kopolymery monomerů, uvedených v odstavci 11, navzájem nebo s jinými nenasyčenými monomery, jako jsou například akrylonitril-butadienové kopolymery, akrylonitril-alkylakrylátové kopolymery, akrylonitril-alkoxyakrylátové kopolymery, akrylonitril-vinylhalogenidové kopolymery nebo akrylonitril-alkylmethakrylát-butadienové kopolymery.
13. Polymery, které jsou odvozené od nenasyčených alkoholů a aminů, popřípadě jejich acylderivátů nebo acetalů, jako je například polyvinylalkohol, polyvinylacetát, polyvinylstearát, polyvinylbenzoát, polyvinylmaleát, polyvinylbutyral, polyallylftalát nebo polyallylmelamin.
14. Homopolymery a kopolymery cyklických etherů, jako jsou například polyethylenglykoly, polyethylenoxid, polypropylenoxid nebo jejich kopolymery s bis-glycidylethery.
15. Polyacetyly, jako je například polyoxymethylen, jakož i takové polyoxymethyleny, které obsahují komonomery, jako je například ethylenoxid.
16. Polyfenylenoxidy a polyfenylensulfidy a jejich směsi se styrenovými polymery.
17. Polyurethany, odvozené od polyetherů, polyesterů a polybutadienů s koncovými hydroxylovými skupinami na straně jedné a alifatických nebo aromatických polyisokyanátů na straně

druhé, jakož i jejich předprodukty (polyisokyanát-polyolové prepolymery).

18. Polyamidy a kopolyamidy, které jsou odvozené od diaminů a dikarboxylových kyselin a/nebo aminokarboxylových kyselin nebo odpovídajících laktamů, jako je například polyamid-4, polyamid-6, polyamid-6.6, polyamid-6.10, polyamid-11, polyamid-12, poly-2,4,4-trimethylhexamethylentetraftalamid, poly-m-fenylenisoftalamid, jakož i jejich kopolymery s polyethery, jako například s polyethylenglykolem, polypropylenglykolem nebo polytetramethylenglykolem.
19. Polymočoviny, polyimidy a polyamid-imidy.
20. Polyestery, které jsou odvozené od dikarboxylových kyselin a/nebo hydroxykarboxylových kyselin nebo odpovídajících laktonů, jako je například polyethylentereftalát, polybutylentereftalát, poly-1,4-dimethylolcyklohexantereftalát, poly-[2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-propan]-tereftalát, polyhydroxybenzoáty, jakož i blokové polyether-estery, odvozené od polyethylenu s koncovými hydroxylovými skupinami, dialkoholů a dikarboxylových kyselin.
21. Polykarbonáty a polyesterkarbonáty.
22. Polysulfony, polyethersulfony a polyetherketony.
23. Zesítné polymery, odvozené jednak od aldehydů a jednak od fenolů, močoviny nebo melaminu, jako jsou například fenol-formaldehydové pryskyřice, močovino-formaldehydové pryskyřice, formaldehydové pryskyřice a melamin-formaldehydové pryskyřice.
24. Vysychavé a nevysychavé alkydové pryskyřice.
25. Nenasycené polyesterové pryskyřice, které jsou odvozené od kopolyesterů nasycených a nenasycených dikarboxylových kyselin s vícemocnými alkoholy, jakož i vinylových sloučenin jako zesíťovadel, jakož i také jejich halogeny obsahující těžko hořlavé modifikace.
26. Zesíťovatelné akrylové pryskyřice, které jsou odvozené od substituovaných esterů kyseliny akrylové, jako jsou například epoxyakryláty, urethan-akryláty nebo polyester-akryláty.
27. Alkydové pryskyřice, polyesterové pryskyřice a akrylátové pryskyřice, které jsou zesítné s melaminovými pryskyřicemi, močovinovými pryskyřicemi nebo také epoxidovými pryskyřicemi.
28. Zesíťovatelné epoxidové pryskyřice, odvozené od polyepoxidů, například bis-glycidyletherů nebo cykloalifatických diepoxidů.
29. Přírodní polymery, jako je například celulóza, přírodní kaučuk, želatina, jakož i jejich polymerně homologní chemicky změněné deriváty, jako jsou acetáty celulózy, propionáty celulózy, butyráty celulózy, nebo ethery celulózy, například methylcelulóza.
30. Směsi výše uvedených polymerů, jako je například PP/EPDM, polyamid-6/EPDM nebo ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVD/akrylát. POM/termoplastický PUR, POM/akrylát. POM/MBS, PPE/HIPS, PPE/polyamid-6.6 a kopolymery, PA/HDPE, PA/PP a PA/PPE.
31. V přírodě se vyskytující a syntetické organické látky, které jsou čistými monomery nebo směsí monomerů, jako jsou například minerální oleje, živočišné a rostlinné tuky, oleje a vosky na bázi syntetických esterů nebo také směsi těchto látek.
32. Vodné disperse přírodních nebo syntetických kaučuků.

Stabilizované organické polymery mohou obsahovat ještě další přísady, například ještě následující antioxidanty:

- 5 1. Alkylované monofenoly, například
2,6-di-t-butyl-4-methylfenol, 2-t-butyl-4,6-dimethylfenol, 2,6-di-t-butyl-4-ethylfenol, 2,6-di-t-butyl-4-i-butylfenol, 2,6-dicyklopentyl-4-methylfenol, 2-(α -methylcyklohexyl)-4,6-dimethylfenol, 2,6-dioktadecyl-4-methylfenol, 2,4,6-tricyklohexylfenol a nebo 2,6-di-t-butyl-4-methoxymethylfenol.
- 10 2. Alkylované hydrochinony, například
2,6-di-t-butyl-4-methoxyfenol, 2,5-di-t-butyl-hydrochinon, 2,5-di-t-amyl-hydrochinon nebo 2,6-difenyl-4-oktadecyloxyfenol.
- 15 3. Hydroxylované thiodifenyletery, například
2,2'-thio-bis-(6-t-butyl-4-methylfenol), 2,2'-thio-bis-(4-oktylfenol), 4,4'-thio-bis-(6-t-butyl-3-methylfenol) nebo 4,4'-thio-bis-(6-t-butyl-2-methylfenol).
- 20 4. Alkyliden-bisfenoly, například
2,2'-methylen-bis-(6-t-butyl-4-methylfenol), 2,2'-methylen-bis-(6-t-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-t-butylfenol), 2,2'-ethyliden-bis-(4,6-di-t-butylfenol), 2,2'-ethyliden-bis-(6-t-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-t-butylfenol), 4,4'-methylen-bis-(6-t-butyl-2-methylfenol), 1,1-bis-(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-butan, 2,6-di-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfenol, 1,1,3-tris-(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-butan, 1,1-bis-(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-3-n-dodecylmerkaptobutan, di-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)-dicyklopentadien, di-[2-(3'-t-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-t-butyl-4-methylfenyl]-tereftalát nebo ethylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-t-butyl-4'-hydroxyfenyl)-butyrát].
- 30 5. Benzylové sloučeniny, například
1,3,5-tri-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzen, di-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, isooktylester kyseliny 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylmerkaptooctové, bis-(4-t-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiol-tereftalát, 1,3,5-tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-isokyanurát, 1,3,5-tris-(4-t-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isokyanurát, dioktadecylester kyseliny 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl-fosfonové nebo vápenatá sůl monoethylesteru kyseliny 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl fosfonové.
- 40 6. Acylaminofenoly, například
anilid kyseliny 4-hydroxy-laurové, anilid kyseliny 4-hydroxy-stearové, 2,4-bis-oktylmerkpto-6-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-anilino)-s-triazin nebo oktylester kyseliny N-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)-karbaminové.
- 45 7. Estery kyseliny β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionové s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, například
s methylalkoholem, diethylenglykolem, oktadekanolem, triethylenglykolem, 1,6-hexandiolem, pentaerythritolem, neopentylglykolem, tris-hydroxyethyl-isokyanurátem, thiodiethylenglykolem
50 nebo diamidem kyseliny dihydroxyethyl-šřavelové.
8. Estery kyseliny β -(5-t-butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)-propionové s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, například

s methylalkoholem, diethylenglykolem, oktadekanolem, triethylenglykolem, 1,6-hexandiolem, pentaerythritolem, neopentylglykolem, tris-hydroxyethyl-isokyanurátem, thiodiethylen glykolem nebo diamidem kyseliny dihydroxyethyl-šťavelové.

- 5 9. Amidy kyseliny β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionové, například N,N'-di-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-di-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-di-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-hydrazin.

- 10 Vedle toho mohou stabilizované polymery obsahovat ještě další additiva, jako jsou například :

1. UV-absorbéry a ochranné prostředky proti působení světla, například

1.1 2-(2'-hydroxyfenyl)-benztriazoly, například

- 15 5'-methylderivát, 3',5'-di-t-butylderivát, 5'-t-butylderivát, 5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-derivát, 5-chlor-3',5'-di-t-butylderivát, 5-chlor-3'-t-butyl-5'-methylderivát, 3'-sek, butyl-5'-t-butyl-derivát, 4'-oktoxyderivát, 3',5'-di-t-amylderivát nebo 3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-derivát.

1.2 2,2-hydroxybenzofenony, například

- 20 4-hydroxyderivát, 4-methoxyderivát, 4-oktoxyderivát, 4-decyloxyderivát, 4-dodecyloxyderivát, 4-benzyloxyderivát, 4,2',4'-trihydroxyderivát nebo 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxyderivát.

1.3 Estery případně substituované kyseliny benzoové, například

- 25 4-t-butyl-fenylsalicylát, fenylsalicylát, oktylfenylsalicylát, dibenzoylresorcin, bis-4-t-butylbenzoyl)-resorcin, benzoylresorcin, 2,4-di-t-butylfenylester kyseliny 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoové nebo hexadecylester kyseliny 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoové.

1.4 Akryláty, například

- 30 ethylester kyseliny α -kyan- β , β -difenylakrylové, isooktylester kyseliny α -kyan- β , β -difenylakrylové, methylester kyseliny α -karbomethoxyskořicové, methylester kyseliny α -karbomethoxy-p-methoxyskořicové, methylester kyseliny α -kyano- β -methyl-p-methoxyskořicové, butylester kyseliny α -kyano- β -methyl-p-methoxyskořicové nebo N-(β -karbomethoxy-9-kyano-vinyl)-2-methyl-indolin.

- 35 1.5 Sloučeniny niklu, například

- 40 nikelnaté komplexy 2,2'-thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-fenolu], jako je 1 : 1-komplex nebo 1 : 2-komplex, popřípadě s přídatnými ligandy, jako je n-butylamin, triethanolamin nebo N-cyklohexyl-diethanolamiN, Niklalkyl-dithiokarbamáty, nikelnaté soli monoalkylesterů kyseliny 4-hydroxy-3,5-di-t-butyl-benzylfosfonové, jako je methylester nebo ethylester, nikelnaté komplexy ketoximů, jako je 2-hydroxy-4-methylfenyl-undecylketoxim, nikelnaté komplexy 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazolu, popřípadě s přídatnými ligandy, nebo nikelnaté soli 2-hydroxy-4-alkoxybenzofenonu.

1.6 Stericky bráněné aminy, například

45

- 1.6.1 Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebakát, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebakát, bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-glutarát, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-glutarát, bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sukcinát, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sukcinát, 4-stearoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-stearoxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin, 4-stearoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-stearoxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin, 2,2,6,6-tetramethylpiperidylbehenát, 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidylbehenát, 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diazaspiro-[5.1.11.2]-heneikosan-21-on, 2,2,3,4,4-pentamethyl-7-oxa-3,20-diazaspiro-[5.1.11.2]-heneikosan-21-on, 2,2,4,4-tetramethyl-3-acetyl-7-oxy-3,20-diazaspiro-

-[5.1.11.2]-heneikosan-21-on, 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-(β -lauryloxy-karbonyl-ethyl)-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneikosan, 2,2,3,4,4-pentamethyl-7-oxa-3,20-diaza-20-
 [5.1.11.2]-heneikosan, 2,2,4,4-tetramethyl-3-
 acetyl-7-oxa-3,20-diaza-20-(β -lauryloxykarbonyl-ethyl)-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-
 heneikosan,
 1,1',3,3',5,5'-hexahydro-2,2',4,4',6,6,-hexaaza-2,2',6,6,-bis-methano-7,8-dioxo-4,4'-bis-
 (1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-bifenyl,
 N,N',N'',N'''-tetrakis-[2,4-bis-/N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-butylamino/-1,3,5-triazin-
 6-yl]-4,7-diazadekan-1,10-diamin,
 N,N',N'',N'''-tetrakis-[2,4-bis-/N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-butylamino/-1,3,5-
 triazin-6-yl]-4,7-diazadekan-1,10-diamin,
 N,N',N'',N'''-tetrakis-[2,4-bis-/N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-methoxypropylamino/-
 1,3,5-triazin-6-yl]-4,7-diazadekan-1,10-diamin,
 N,N',N'',N'''-tetrakis-[2,4-bis-/N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-methoxypropylamino/-
 1,3,5-triazin-6-yl]-4,7-diazadekan-1,10-diamin,
 bis-(1,2,6,6-pentamethyl-piperidyl)-n-butyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-benzylmalonát,
 tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrioltriacetát, kyselina tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-
 piperidyl)-1,2,3,4-butantetrakarboxylová nebo 1,1'-(1,2-ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-
 piperazinon).

1.6.2 Poly-N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,8-diazadecylen,
 kondenzační produkt z 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinu a kyseliny
 jantarové, kondenzační produkt z N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylen-
 diaminu a 4-t-oktylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazinu, kondenzační produkt z N,N'-bis-
 (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiaminu a 4-morfolino-2,6-dichlor-1,3,5-
 triazinu.

1.7 Diamidy kyseliny šřavelové, například

4,4'-dioktyloxy-oxanilid, 2,2' dioktyloxy-5,5'-di-t-butyl-oxanilid, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-
 t-butyl-oxanilid, 2-ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxamid, 2-
 ethoxy-5-t-butyl-2'-ethyl-oxanilid a jeho směs s 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4-di-t-butyl-oxanilidem,
 směsi o-methoxy a p-methoxy disubstituovaných oxanilidů a o-ethoxy a p-ethoxy
 disubstituovaných oxanilidů.

2. Desaktivátory kovů, například

diamid kyseliny N,N'-difenylišřavelové. N-salicyl-N'-salicyloyl-hydrazin, N,N'-bis-salicyloyl-
 hydrazin, N,N'-bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-hydrazin, 3-salicyloylamino-
 1,2,3-triazol nebo hydrazid kyseliny bis-benzyliden-šřavelové.

3. Fosfity a fosfony, například

trifenyfosfit, difenylalkylfosfity, fenyldialkylfosfity, tris-nonylfenyfosfit, trilaurylfosfit,
 trioktadecylfosfit, distearyl-pentaerythryl-difosfit, tris-(2,4-di-t-butylfenyl)-fosfit, diisodecyl-
 pentaerythryl-difosfit, bis-(2,4-di-t-butylfenyl)-pentaerythryl-difosfit, tristearyl-sorbityl-
 trifosfit,
 tetrakis-(2,4-di-t-butylfenyl)-4,4'-bifenylen-difosfonit, 3,9-bis-(2,4-di-t-butylfenoxy)-
 2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspino-[5,5]-undekan nebo tris-(2-t-butyl-4-thio-(2'-methenyl-
 4'-hydroxy-5'-t-butyl)-fenyl-5-methenyl)-fenylfosfit.

4. Sloučeniny rozrušující peroxidy, například

estery kyseliny β -thio-dipropionové, jako například laurylester, stearylester, myristylester nebo
 tridecylester, mer kaptobenzimidazol, zinečnatá sůl 2-merkaptobenzimidazolu, zinek-alkyl-
 dithiokarbamáty, dioktadecylsulfid, dioktadecyldisulfid nebo pentaerythrit-tetrakis(β -dodecyl-

merkaptó)-propionát.

5. Bázické ko-stabilizátory, například

5 melamin, polyvinylpyrrolidon, dikyandiamid, triallylkyanurát, deriváty močoviny, deriváty hydrazinu, aminy, polyaminy, polyurethany, soli vyšších mastných kyselin nebo fenoláty s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin, například stearát vápenatý, stearát zinečnatý, stearát hořečnatý, ricinoleát sodný, palmitát draselný, pyrokatechinát antimonitý nebo pyrokatechinát cínatý, hydroxidy a oxidy kovů alkalických zemin nebo hliníku, jako je například oxid vápenatý, oxid hořečnatý nebo oxid zinečnatý.

10

6. Nukleační činidla, například

kyselina 4-t-butylbenzoová, kyselina adipová, kyselina difenylctová nebo dibenzylidensorbitol.

7. Plnidla a tužidla, například

15 uhličitán vápenatý, silikáty, skleněná vlákna, azbest, mastek, kaolín, slída, síran barnatý, kovové oxidy a hydroxidy, saze nebo grafit.

8. Jiné přísady, například

20 změkčovadla, kluzné prostředky, emulgátory, pigmenty, optické zjasňovače, samozhášecí prostředky, antistatika nebo nadouvadla.

Různá dodatečná aditiva výše uvedených skupin 1 až 6 se přidávají ke stabilizovaným polymerům v množství 0,01 až 10 % hmotnostních, výhodně 0,01 až 5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost tvarované hmoty. Hmotnostní podíl aditiv výše uvedených skupin 7 a 8 činí 1 až 80 % hmotnostních, výhodně 10 až 50 % hmotnostních, vztaženo na celkovou tvarovanou hmotu.

25

Aditiva se zapracovávají do organických polymerů pomocí všeobecně běžných metod. Zapracování se může provést například vmísením nebo vnesením sloučeniny a popřípadě dalších aditiv do nebo na polymer bezprostředně po polymeraci nebo do taveniny před nebo během tvarování. Zapracování může také probíhat nanesením rozpuštěné nebo dispergované sloučeniny na polymer přímo, nebo vmícháním do roztoku, suspence nebo emulze polymeru, popřípadě za dodatečného odpaření rozpouštědla. Sloučeniny jsou také účinné tehdy, když se vnesou do již granulovaného polymeru dodatečně ve zvláštním stupni zpracování.

35

Sloučeniny, vyrobené způsobem podle předloženého vynálezu, se mohou ke stabilizovaným polymerům přidávat také ve formě směsi, která tyto sloučeniny obsahuje například v koncentraci 1 až 75 % hmotnostních, výhodně 2,5 až 30 % hmotnostních.

40

Způsob podle předloženého vynálezu má tu výhodu, že použitím směsi rozpouštědel za vypuštění katalyzátoru pro přenos fází se dosáhnou vyšší stupně konverze a tím vyšší kvalita produktu při srovnatelných výtěžcích. Překvapivě se při tom za silně alkalických podmínek nepozoruje žádná reakce epichlorhydrinu ve směsi rozpouštědel, jak by bylo možno očekávat. Použitý alkohol se může ve všech případech zpětně získávat.

45

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady provedení a srovnávací příklady slouží k bližšímu objasnění předmětu vynálezu.

50

Příklad 1

2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-20-(2,3-epoxypropyl)-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneikosan a z něj získaný oligomer

5 Ke 180 g směsi xylenu a isopropylalkoholu v poměrech uvedených v následující tabulce 1 se postupně přidá 100,0 g (0,25 mol) hydrochloridu 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneikosanu, jakož i 69,4 g (0,75 mol) epichlorhydrinu a 72,8 g 50 % vodného hydroxidu sodného, načež se tato směs míchá po dobu 30 minut při teplotě 80 °C. 10 Vsázka se potom ve vakuu zahustí, až se všechny isopropylalkohol a e epichlorhydrin oddestiluje. Destilát se může použít pro další vsázky. Do reakční směsi se potom přidá 110 g xylenu a 110 g vody a fáze se oddělí. Organická fáze se potom třikrát promyje vždy 70 g vody. Po oddestilování rozpouštědla ve vakuu se získá bezbarvá olejovitá kapalina, což je v nadpise uvedená epoxysloučenina. Tato se při teplotě 200 °C ve vakuu polymeruje po dobu 3 hodin. 15 Získá se takto bezbarvá pryskyřice, jejíž výtěžky a viskozita roztoku jsou rovněž uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad	xylen/isopropanol	výtěžek [%]	viskozita ¹ [mm ² /s]
1	8/1	97,0	1,69
2	7/2	96,3	1,81
3	2/1	97,0	1,97
4	5/4	97,2	2,04
25 5	1/2	97,8	2,12
6	0/1	98,1	2,01

¹⁾ 20 % roztok v toluenu při 25 °C podle DGF-M-III 8(75)

30

Příklad A a B (srovnávací)

2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-20-(2,3-epoxypropyl)-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneikosan a z něj získaný oligomer

35

Ke 180 g xylenu se postupně přidá 100,0 g (0,25 mol) hydrochloridu 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneikosanu, 1,3 g polyethylenglykolu 200 (v příkladu A), popřípadě 10 kapek trikaprylamoniumchloridu (v příkladu B), jako katalyzátoru pro transfer fázi, jakož i 69,4 g (0,75 mol) epichlorhydrinu a 72,8 g 50 % vodného hydroxidu sodného, načež se tato směs míchá po dobu 30 minut při teplotě 80 °C. Po oddestilování přebytečného epichlorhydrinu se do reakční směsi přidá 110 g xylenu a 110 g vody a fáze se oddělí. Organická fáze se potom ještě dvakrát promyje vždy 70 g vody. Po oddestilování rozpouštědla ve vakuu se získá bezbarvá olejovitá kapalina, což je v nadpise uvedená epoxysloučenina. Tato se při teplotě 200 °C ve vakuu polymeruje po dobu 3 hodin. Získá se takto bezbarvá pryskyřice, jejíž výtěžky a viskozita roztoku jsou rovněž uvedeny v tabulce 2. 45

Tabulka 2

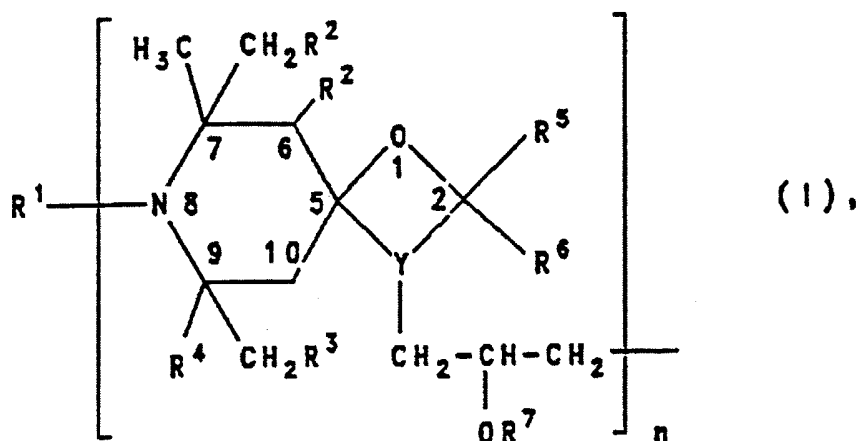
Příklad	výtěžek [%]	viskozita ¹ [mm ² /s]
50 A	95,6	1,75
B	97,2	1,77

¹⁾ 20 % roztok v toluenu při 25 °C podle DGF-M-III 8(75)

Příklady ukazují, že se výhodně může upustit od používání katalyzátoru pro přenos fází, který je podle stavu techniky považován za nutný a který je nevýhodný pro odpadní vody a tedy i pro životní prostředí, bez toho, že by byly ztráty na kvalitě produktu a výtěžku. Tohoto se dosáhne použitím znovuvyužitelné směsi rozpouštědel. Překvapivě probíhá reakce eduktů úplněji, než při použití katalyzátoru pro transfer fází. Dosáhnou se vyšší polymerační stupně, což je patrné z vyšších viskozit roztoků produktů polymerace za stejných podmínek. Podle údajů v literatuře bylo možno očekávat, že by měly být katalyzátory pro přenos fází při vícefázových reakci, jak je tomu v tomto případě, výhodnější.

PATENTOVÉ NÁROKY

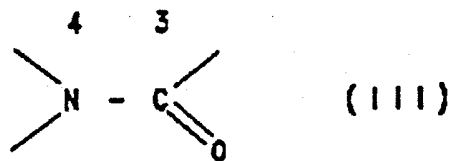
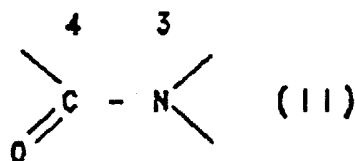
1. Způsob výroby polyalkyl-1-oxa-diazaspirodekanových sloučenin obecného vzorce I



ve kterém

n značí celé číslo 1 až 50,

Y značí skupiny vzorců II nebo III,

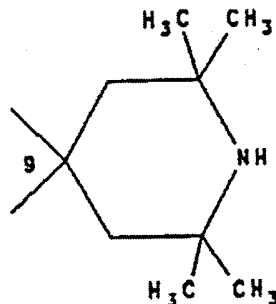


přičemž čísla 3, popřípadě 4 udávají pozici v kruhu diazaspironodekanového systému a dusíkový atom je spojen vazbou se skupinou CH₂ propylen-2-oxyskupiny,

R¹ značí vodíkový atom, kyslíkový atom, skupinu NO-, alkylovou skupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy, allylovou skupinu, acylovou skupinu s 1 až 22 uhlíkovými atomy, benzylovou skupinu, alkokyskupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 12 uhlíkovými atomy,

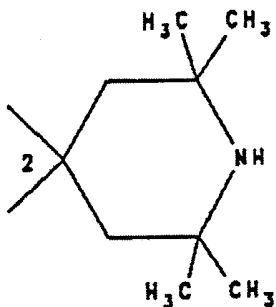
R^2 a R^3 jsou buď stejné a značí vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, přičemž potom je R^4 methylová skupina, nebo

- 5 R^2 značí vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy a R^3 a R^4 společně s je spojujícími uhlíkovými atomy tvoří cykloalkylovou skupinu s 5 nebo 6 uhlíkovými atomy nebo skupinu vzorce



- 10 R^5 a R^6 jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 30 uhlíkovými atomy nebo fenylylalkylovou skupinu se 7 až 12 uhlíkovými atomy, která je nesubstituovaná nebo substituovaná chlorem nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, nebo

- 15 R^5 a R^6 společně s je spojujícími uhlíkovými atomy tvoří cykloalkylovou skupinu s 5 až 18 uhlíkovými atomy, která je nesubstituovaná nebo až čtyřikrát substituovaná alkylovými skupinami s 1 až 4 uhlíkovými atomy, nebo tvoří skupinu vzorce

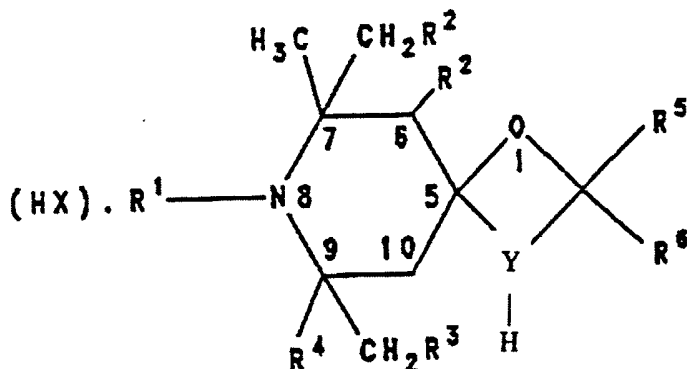


- 20 R^7 znamená v případě, že $n = 1$, vazbu, takže je kyslíkový atom vázán s koncovou CH_2 -skupinou a tvoří oxiranový kruh, nebo

- R^7 v případě, že $n > 1$, značí vodíkový atom, nebo v koncové monomerní jednotce nemá žádný význam, takže je kyslíkový atom spojen s koncovou CH_2 -skupinou a tvoří oxiranový kruh,

25

reakcí sloučeniny obecného vzorce IV

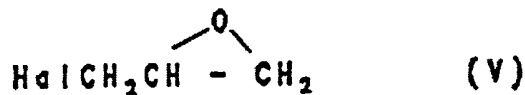


(IV)

ve kterém mají R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 výše uvedený význam a HX je zbytek kyseliny, nebo její soli s protonovou kyselinou,

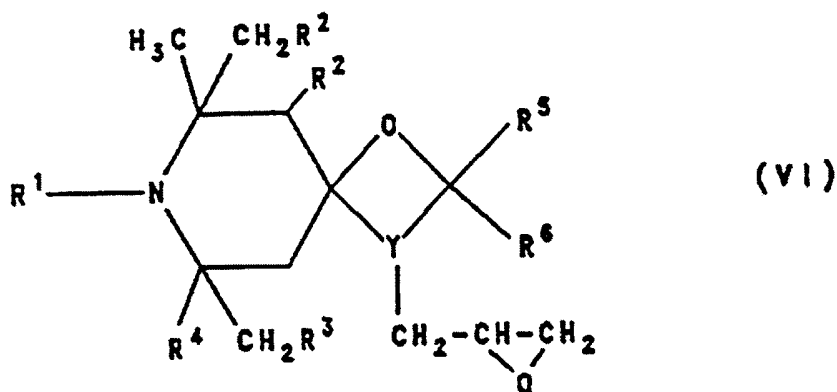
s epihalogenhydrinem vzorce V

5



ve kterém značí Hal atom chloru, bromu nebo jodu,

10 v molárním poměru 1 : 1 až 1 : 10, za přítomnosti hydroxidu alkalického kovu v inertním organickém rozpouštědle, a při $n > 1$, zahříváním vzniklé epoxidové sloučeniny vzorce VI



15 ve kterém mají R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 výše uvedený význam, na teplotu v rozmezí 100 až 240 °C, **vyznačující se tím**, že se reakce sloučeniny vzorce IV se sloučeninou vzorce V provádí za přítomnosti ekvimolárního až dvanáctinásobného molárního množství pevného hydroxidu alkalického kovu nebo odpovídajícího množství směsi pevného hydroxidu alkalického kovu a vody ve hmotnostním poměru 1 : 9 až 9 : 1 jako jediného katalyzátoru ve směsi
20 rozpouštědel z alespoň jednoho alkoholu a popřípadě inertního organického rozpouštědla.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se jako alkohol použije isopropylalkohol.

25 3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se jako inertní rozpouštědlo použije toluen nebo xylen.

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se jako katalyzátor použije hydroxid sodný v pevné formě nebo ve směsi s vodou.

30

5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se jako sloučenina obecného vzorce IV použije 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-díaza-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneikosan nebo jeho hydrochlorid.

35 6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se jako sloučenina vzorce V použije epichlorhydrin.

40

Konec dokumentu