ČESKÁ REPUBLIKA

(19)

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 17.02.95

(32) 19.02.94

(31) 94/4405388

(33) DE

(40) 18.10.95

(21) 429-95

(13) A3

6(51)

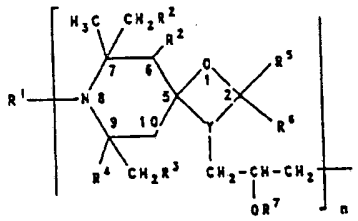
C 07 D 498/10
C 07 D 498/20
C 07 D 498/22
C 07 D 519/00
// C 08 K 5/35

(71) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt am Main, DE;

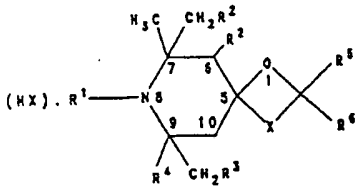
(72) Gaa Karl dr., Burtenbach, DE;
Zäh Matthias dr., Gersthofen, DE;

(54) Způsob výroby polyalkyl-1-oxa-diazaspirodekanových sloučenin

(57) 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 směsi 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 a po ukončení reakce se přidá tolik vody, že se vytvoří dvě fáze.



(I),



(IV)

JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hálkova 2

429-95

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
Došlo 17 11 95
Čí 009159

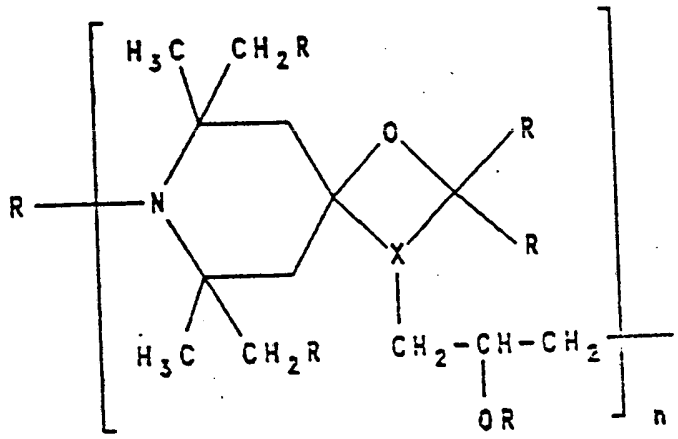
Způsob výroby polyalkyl-1-oxa-diazaspirodekanových sloučenin

Oblast techniky

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.

Dosavadní stav techniky

Sloučeniny vzorce



jsou známé (viz patentní spis EP 402 889). Způsob výroby těchto sloučenin se vyznačuje tím, že se syntesa provádí v inertním rozpouštědle za přítomnosti pevného nebo vodného hydroxidu alkalického kovu a dodatečně katalysátoru fázového přenosu. Přídavek katalysátoru fázového přenosu má však nevýhodu v tom, že při zpracování reakční směsi přechází do odpadních vod a tím představuje zatížení pro životní

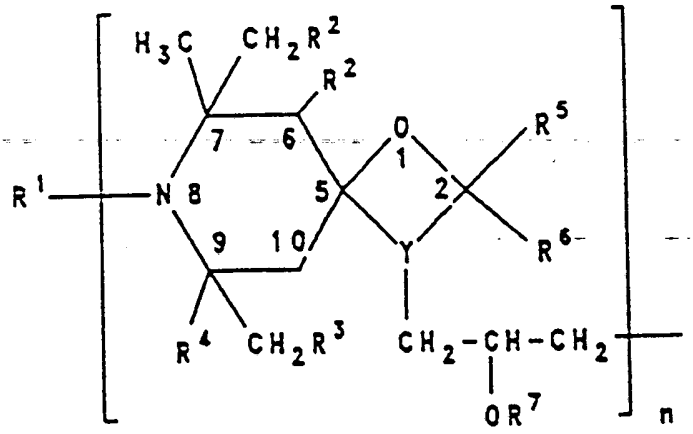
prostředí. Obzvláště kvarterní amoniumhalogenidy nebo fosfoniumhalogenidy, popisované jako zvláště účinné, způsobují nemožnost odvádění odpadních vod do biologických čistíren odpadních vod, neboť kvarterní amoniové a fosfoniové soli mají baktericidní účinky a nemohou být v biologických čistírnách odpadních vod zpracovávané. Odpadní voda se musí proto nákladně zneškodňovat jako zvláštní odpad.

Podstata vynálezu

Z uvedeného důvodu je tedy zapotřebí vypracovat způsob, kerý by umožnil výrobu uvedených sloučenin při pokud možno krátkých reakčních dobách v pokud možno vysokých výtěžcích při 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.

Bylo zjištěno, že uvedený úkol je možno vyřešit tak, že se pro výrobu uvedených sloučenin použije jako jediný katalysátor pevný nebo vodný hydroxid alkalického kovu a že se reakce provádí při teplotě v rozmezí 90 až 95 °C .

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

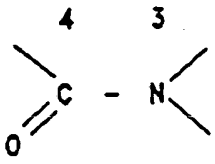


(I),

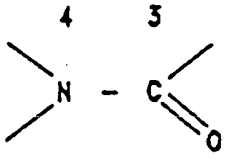
ve kterém

n značí celé číslo 1 až 50 ,

Y značí skupiny vzorců II nebo III ,



(II)



(III)

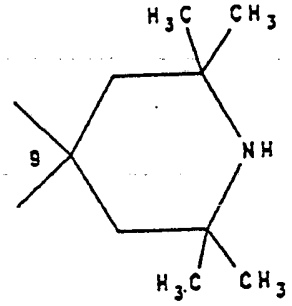
přičemž čísla 3 , popřípadě 4 udávají posici v kruhu diazaspirodekanového systému a je spojena vazba dusíku se skupinou CH_2 propylen-2-oxyskupiny,

R^1 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, alkoxyskupinu 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

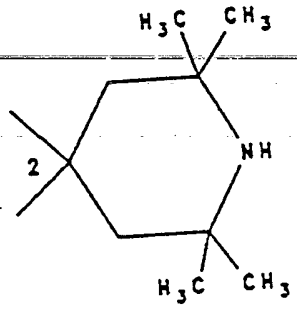
potom je R^4 methylová skupina, nebo

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



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

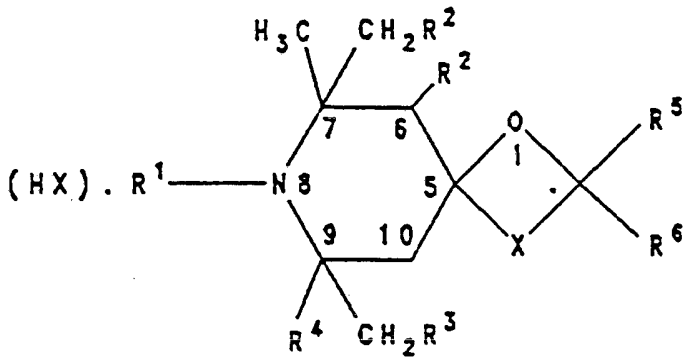
R^5 a R^6 společně s je spojujícími uhlíkovými atomy tvoří cykloalkylovou skupinu s 5 až 18 uhlíkovými atomy, která je nesubstituovaná nebo až čtyřikrát substituovaná alkylovými skupinami s 1 až 4 uhlíkovými atomy, nebo tvoří skupinu vzorce



R^7 nemá v případě, že n = 1 , žádný význam, takže je kyslíkový atomvázán s koncovou CH_2-skupinou a tovří oxiranový kruh, nebo

R^7 v případě, že n > 1 , značí vodíkový atom nebo acylovou skupinu s 1 až 22 uhlíkovými atomy, nebo v koncové monomerní jednotce nemá žádný význam, takže je kyslíkový atom spojen s koncovou CH_2-skupinou a tvoří oxiranový kruh,

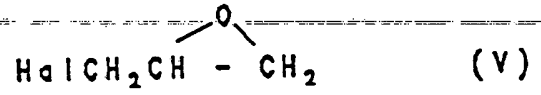
reakcí sloučeniny obecného vzorce IV



(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 epihalohydrinem vzorce V

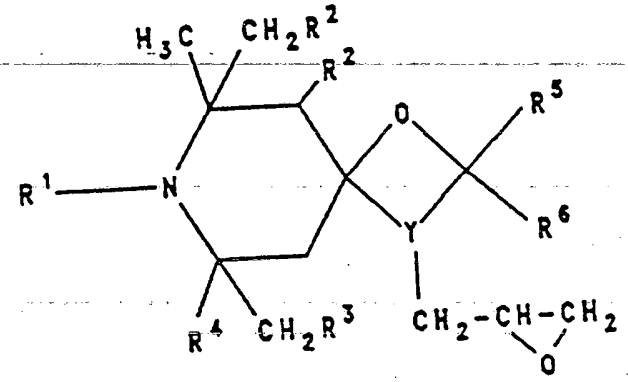


(V)

ve kterém značí Hal atom chloru, bromu nebo jodu,

v molárním poměru 1 : 1 až 1 : 10 , za přítomnosti hydro-

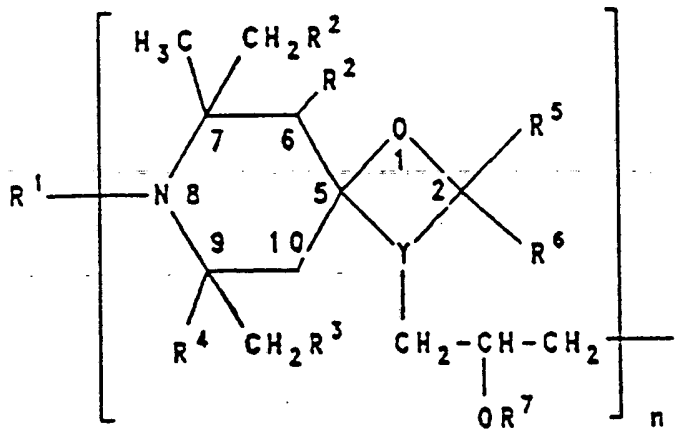
xidu alkalického kovu v inertním organickém rozpouštědle, a při $n \geq 1$, zahříváním vzniklé epoxidové sloučeniny vzorce VI



(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, 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 katalysátoru a po ukončení reakce se přidá tolik vody, že se vytvoří dvě fáze.

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

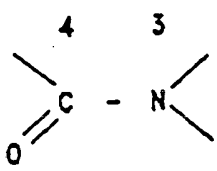


(I),

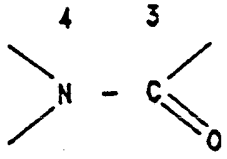
značí

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

Y skupiny vzorců II nebo III ,



(II)



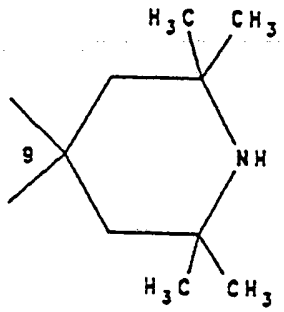
(III)

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

R^1 vodíkový atom, kyslíkový atom, skupinu 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, alkoxyskupinu 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,

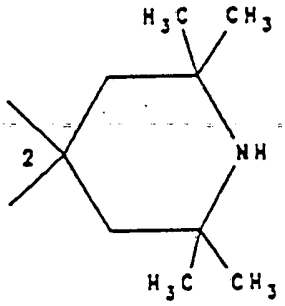
R^2 a R^3 jsou buď stejné a značí vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, výhodně vodíkový atom, přičemž potom je R^4 methylová skupina, nebo

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



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, fenylalkkylovou skupinu se 7 až 12 uhlíkovými atomy, která je nesubstituovaná nebo substituovaná chlorem nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, nebo

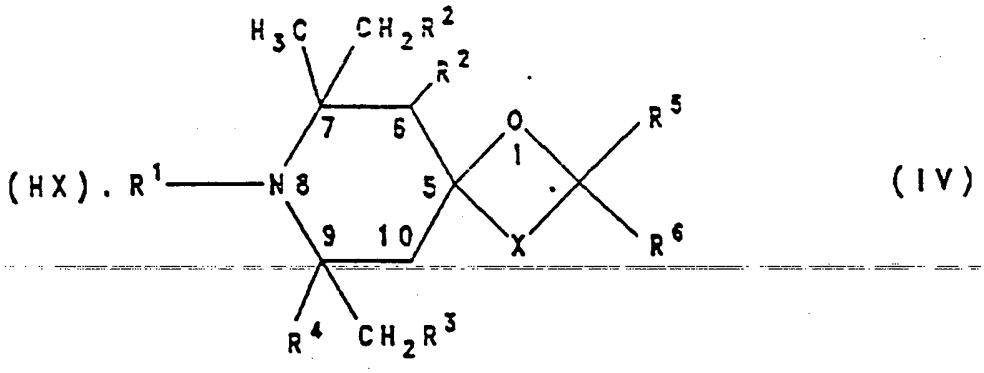
R^5 a R^6 společně s je spojujícími uhlíkovými atomy tvoří cykloalkylovou skupinu s 5 až 18 uhlíkovými atomy, která je nesubstituovaná nebo až čtyřikrát substituovaná alkylovými skupinami s 1 až 4 uhlíkovými atomy, nebo tvoří skupinu vzorce



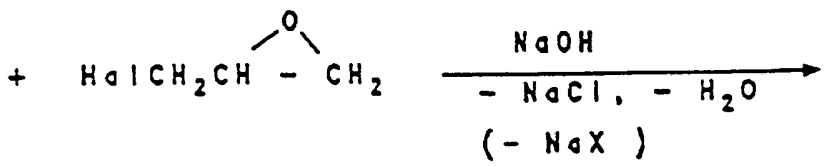
R^7 nemá v případě, že n = 1 , žádný význam, takže je kyslíkový atom vázán s koncovou CH_2-skupinou a tovří oxiranový kruh, nebo

R^7 v případě, že n > 1 , značí vodíkový atom nebo acylovou skupinu s 1 až 22 uhlíkovými atomy, výhodně s 1 až 12 uhlíkovými atomy, nebo v koncové monomerní jednotce nemá žádný význam, takže je kyslíkový atom spojen s koncovou CH_2-skupinou a tvoří oxiranový kruh.

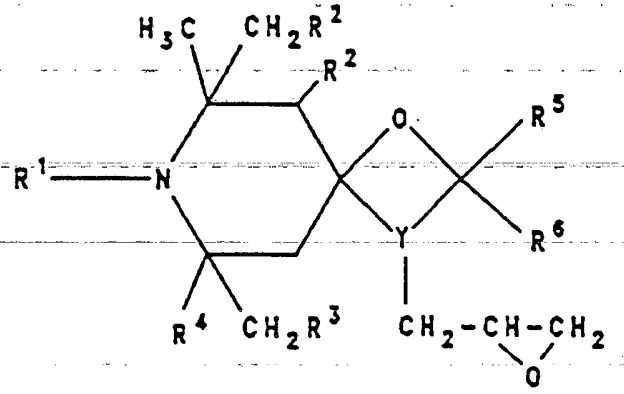
Výroba sloučenin obecného vzorce I se provádí podle následujícího reakčního schema :



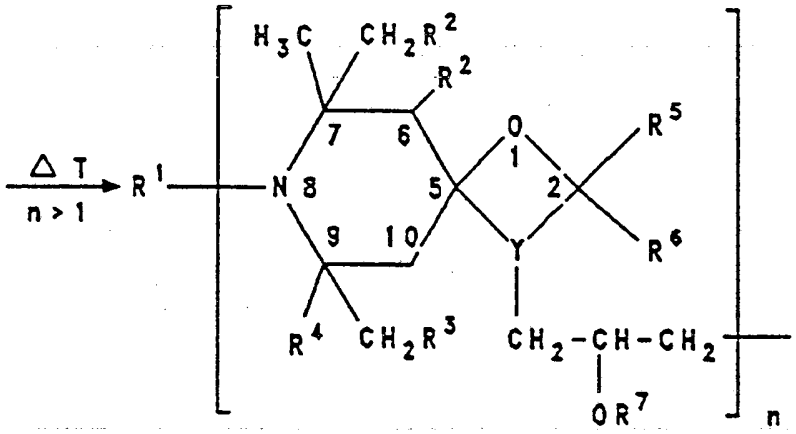
(IV)



(V)



(VI)



(I),

Ve vzorcích uvedeného reakčního schema mají zbytky R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, Y, Hal a n výše uvedené významy, R^1 značí vodíkový atom a R^7 značí rovněž vodíkový atom, nebo nemá v koncové monomerní jednotce žádný význam, takže kyslíkový atom tvoří s koncovou CH_2-skupinou oxiranový kruh.

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,
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,
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,
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,
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,
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,
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,
2,2,4,410,10,12,12-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,

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 .

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.

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 v inertním organickém rozpouštědle 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 60 až 120 °C a obzvláště 80 až 100 °C .

Jako organické rozpouštědlo 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.

Potom se k reakční směsi přidá tolik vody, aby se vytvořily dvě fáze. Tyto 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 isolovat (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, amorfní, 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 viskosita 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, derivatisovat na polohách R^1 a R^7 molekuly pomocí o sobě známých metod.

Sloučeniny, vyrobené způsobem podle předloženého vynálezu, slouží jako stabilisátory 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 zesítěn) , 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 kopoly-

mery, uvedenými v odstavci 5., které jsou známé například jako takzvané ABS-, MBS-, ASA- nebo AES-polymery.

7. Polyvinylchlorid.

8. Směsné polymery vinylchloridu, které mohou být vyrobeny pomocí známých způsobů (například suspensní 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 nenasycenými 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 nenasycených 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. Polyacetaly, 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. Zesítěné 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 zesítěné 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 celulosa, přírodní kaučuk, želatina, jakož i jejich polymerně homologní chemicky změněné deriváty, jako jsou acetáty celulosy, propionáty celulosy, butyráty celulosy, nebo ethery celulosy, například methylcelulosa.

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 basi syntetických esterů nebo také směsi těchto látek.

32. Vodné disperse přírodních nebo syntetických kaučuků.

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

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.

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.

3. Hydroxylované thiodifenylethery, 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).

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] .

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-hydroxybenzylfosfonové.

6. Acylaminofenoly, například
anilid kyseliny 4-hydroxy-laurové , anilid kyseliny 4-hydroxy-stearové , 2,4-bis-oktylmerkapto-6-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-anilino)-s-triazin nebo oktylester kyseliny N-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)-karbaminové.

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 nebo diamidem kyseliny dihydroxyethyl-šťavelové.

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, thiodiethylenglykolem nebo diamidem kyseliny dihydroxyethyl-šťavelové.

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.

Vedle toho mohou stabilisované 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

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-butylderivát , 4'-oktoxyderivát, 3',5'-di-t-amylderivát nebo 3',5'-bis-(α,α-dimethylbenzyl)-derivát.

1.2 2,2-hydroxybenzofenony, například

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
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
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.

1.5 Sloučeniny niklu, například
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 přídavnými 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 přídavnými ligandy, nebo nikelnaté soli 2-hydroxy-4-alko-

xybenzofenonu.

1.6 Stericky bráněné aminy, například

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-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin , 4-stearyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin , 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin , 4-stearyloxy-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-diazadispiro-[5.1.11.2]-heneikosan-21-on , 2,2,4,4-tetramethyl-3-acetyl-7-oxy-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]-heneikosan-21-on , 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-(β-lauryloxy-karbonylethyl)-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneikosan , 2,2,3,4,4-pentamethyl-7-oxa-3,20-diaza-20-[β-lauryloxy-karbonylethyl]-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneikosan , 2,2,4,4-tetramethyl-3-acetyl-7-oxa-3,20-diazo-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)-nitrilotriacetát ,
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,
kondensační produkt z 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinu a kyseliny jantarové , kondensační produkt z N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiaminu a 4-t-oktylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazinu , kondensační 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 šťavelové, 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)-oxalamid , 2-ethoxy-5-t-butyl-2'-ethyloxanilid 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'-difenylšťavelové , N-salicyl-N'-sali-

cyloyl-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-šťavelové.

3. Fosfity a fosfonity, například trifenylfosfit , difenylalkylfosfity , fenyldialkylfosfity, tris-nonylfenylfosfit , trilaurylfosfit , trioktadecylfosfit , distearylpentaerythrityl-difosfit , tris-(2,4-di-t--butylfenyl)-fosfit , diisodecyl-pentaerythrityl-difosfit, bis-(2,4-di-t-butylfenyl)-pentaerythrityl-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-difosfaspiro-[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 , merkaptobenzimidazol , zinečnatá sůl 2-merkapto-benzimidazolu, zinek-alkyl-dithiokarbamáty , dioktadecylsulfid , dioktadecyldisulfid nebo pentaerythrit-tetrakis-(β-dodecylmerkapto)-propionát .

5. Basické co-stabilisátory, například 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 , pyroka-

techinát antimonitý nebo pyrokatechinát cínatý , hydroxidy a oxidy kovů alkalických zemin nebo hliníku, jako je například oxid vápenatý, oxid hořečnatý nebo oxid zinečnatý .

6. Nukleační činidla, například kyselina 4-t-butylbenzoová , kyselina adipová , kyselina difenyloctová nebo dibenzylidensorbitol.

7. Plnidla a tužidla, například uhličitan vápenatý , silikáty , skleněná vlákna , azbest , mastek , kaolin , slída , síran barnatý , kovové oxidy a hydroxidy , saze nebo grafit.

8. Jiné přísady, například změkčovadla, kluzné prostředky, emulgátory, pigmenty, optické zjasňovače, samozhášecí prostředky, antistatika nebo nadouvadla.

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

Additiva se zapracovávají do organických polymerů pomocí všeobecně běžných metod. Zapracování se může provést například vmísením nebo vnesením sloučeniny a popřípadě dalších additiv do nebo na polymer bezprostředně po polymeraci nebo do taveniny před nebo během tvarování. Zapraco-

vání může také probíhat nanesením rozpuštěné nebo dispergované sloučeniny na polymer přímo, nebo vmícháním do roztoku, suspense nebo emulse polymeru, popřípadě za dodatečného odpaření rozpouštědla. Sloučeniny jsou také účinné tehdy, když se vnesou do již granulovaného polymeru dodatečně ve zvláštním stupni zpracování.

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

Způsob podle předloženého vynálezu má tu výhodu, že změnou vedení reakce ve vícefázovém systému a vypuštěním katalysátoru pro přenos fází se dosáhnou stejně dobré výsledky se zřetelem na kvalitu produktu a výtěžky. Kromě toho se může reakční doba snížit z hodnoty vyšší než 6 hodin na 30 minut. Toto vede k podstatnému zvýšení výtěžků na jednotku prostoru za jednotku času, čímž se přispívá ke zvýšení hospodárnosti způsobu podle předloženého vynálezu .

Příklady provedení vynálezu

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

P ř í k l a d 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

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, jakož i epichlorhydrin a hydroxid sodný v množstvích, uvedených v následující tabulce 1 , načež se tato směs míchá po dobu 30 minut při teplotě 90 až 95 °C . Po oddestilování přebytečného epichlorhydrinu se do reakční směsi přidá 100 g xylenu 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. Získá se takto bezbarvá pryskyřice, jejíž výtěžky a viskosita roztoku jsou rovněž uvedeny v tabulce 1 .

Tabulka 1

Příklad	ECh[1] [mol]	NaOH množství [mol]	NaOH koncent. [%]	výtěžek [%]	viskos.[2] [mm²/s]
1	0,50	0,75	100	97	1,69
2	0,75	0,75	100	95	1,80
3	1,00	0,75	100	96	1,87
4	0,50	0,91	100	97	1,78
5	0,75	0,91	100	93	1,90
6	1,00	0,91	100	96	1,82
7	1,25	0,91	100	92	1,91
8	1,50	0,91	100	97	2,33
9	0,50	0,91	100	94	1,46
10	0,75	0.91	70	96	1,55
11	1,00	0,91	70	96	1,79
12	0,50	0,91	60	95	1,61
13	0,75	0,91	60	96	1,71
14	1,00	0,91	60	96	1,82
15	0,50	0,91	50	95	1,44
16	0,75	0,91	50	94	1,52
17	1,00	0,91	50	95	1,64

1) epichlorhydrin

2) 20% roztok v toluenu při 25 °C podle DGF-M-III 8(75)

P ř í k l a d A až I (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

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 příkladech A až F , popřípadě 10 kapek trikaprylamoniumchloridu v příkladech G až I , jako katalysátoru pro transfer fází, jakož i epichlorhydrin a hydroxid sodný v množstvích, uvedených v následující tabulce 2 , načež se tato směs míchá po dobu 30 minut při teplotě 90 až 95 °C. Po oddestilování přebytečného epichlorhydrinu se do reakční směsi přidá 110 g xylenu 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. Získá se takto bezbarvá pryskyřice, jejíž výtěžky a viskosita roztoku jsou rovněž uvedeny v tabulce 2 .

T a b u l k a 2

Příklad	ECh [1] [mol]	NaOH množství [mol]	NaOH koncent. [%]	výtěžek [%]	viskos. [2] [mm²/sec]
A	0,50	0,75	100	98	1,64
B	0,75	0,75	100	96	1,78
C	1,00	0,75	100	95	1,82
D	0,50	0,91	100	98	1,62
E	0,75	0,91	100	97	1,83
F	1,00	0,91	100	95	1,96
G	0,50	0,91	50	95	1,46
H	0,75	0,91	50	97	1,50
I	1,00	0,91	50	93	1,62

1) epichlorhydrin

2) 20% roztok v toluenu při 25 °C podle DGF-M-III 8(75)

P ř í k l a d J (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

Ke 150 ml xylenu se postupně přidá 24,0 g (0,1 mol) hydrochloridu 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21--oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneikosanu, 18,5 g (0,2 mol) epichlorhydrinu , 5 kapek trikaprylmethylamoniumchloridu (^{R}Aliquat 336 firmy Fluka) a 40 g 50% hydroxidu sodného (≈ 0,5 mol NaOH) , načež se reakční směs míchá po dobu 12 hodin při teplotě 60 °C . Po odstavení míchadla se vytvoří dvě čiré fáze, které se oddělí. Organická fáze se třikrát promyje 50 ml vody, vysuší se pomocí 50 g bezvodého síranu sodného, míchá se po dobu 30 minut při teplotě místnosti s 1 g aktivního uhlí a potom se přefiltruje. Těkavé součásti se potom odtáhnou ve vakuu. Jako zbytek se získá bezbarvá olejovitá kapalina, což je v názvu uvedená sloučenina.

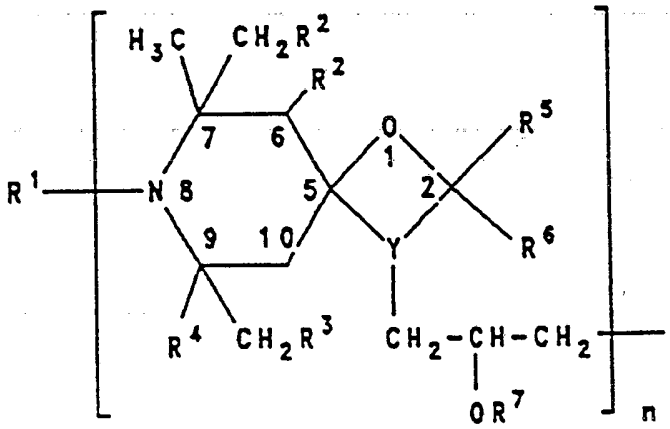
Tato olejovitá kapalina se zahřívá po dobu 3 hodin na teplotu 200 °C a zpolymeruje na pevnou bezbarvou pryskyřici o teplotě tání 130 až 184 °C a viskositě 1,50 mm^2/s (podle DFG-M-III 8 (75) ve 20% roztoku v toluenu při 25 °C).

Příklady ukazují, že se výhodně může upustit od používání katalysátoru 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. Způsob podle předloženého vynálezu má tedy tu výhodu, že málo zatěžuje životní prostředí a k tomu šetří suroviny.

429-95

P A T E N T O V É N Á R O K Y

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

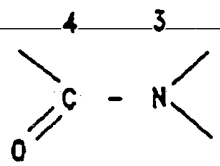


(I),

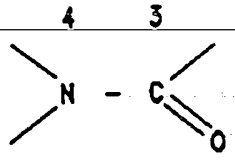
ve kterém

n značí celé číslo 1 až 50 ,

Y značí skupiny vzorců II nebo III ,



(II)



(III)

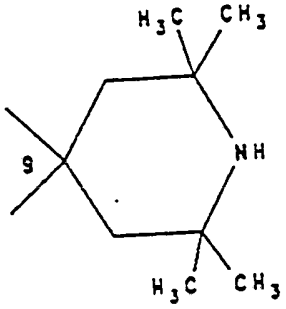
přičemž čísla 3 , popřípadě 4 udávají posici v kruhu diazaspirodekanového systému a je spojena vazba dusíku se skupinou CH_2 propylen-2-oxyskupiny,

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
Došlo 17 11 95
PV 3615-95

R^1 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, alkoxyskupinu 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

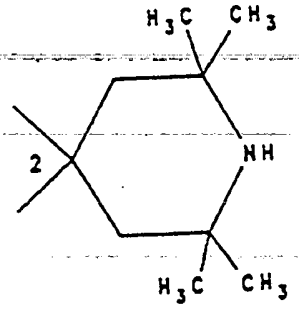
R^2 značí vodíkový atom nebo alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy a R^3 a R^4 společně s je spojujícími uhlíkovými atomy tvoří cykloalkylovou skupinu s 5 nebo 6 uhlíkovými atomy nebo skupinu vzorce



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

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 sub-

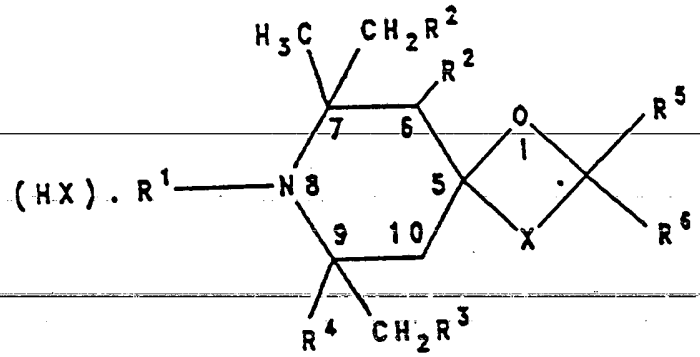
stituovaná alkylovými skupinami s 1 až 4 uhlíkovými atomy, nebo tvoří skupinu vzorce



R^7 nemá v případě, že n = 1 , žádný význam, takže je kyslíkový atom vázán s koncovou CH_2-skupinou a tovří oxiranový kruh, nebo

R^7 v případě, že n > 1 , značí vodíkový atom nebo acylovou skupinu s 1 až 22 uhlíkovými atomy, nebo v koncové monomerní jednotce nemá žádný význam, takže je kyslíkový atom spojen s koncovou CH_2-skupinou a tvoří oxiranový kruh,

reakcí sloučeniny obecného vzorce IV

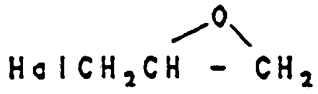


(IV)

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,

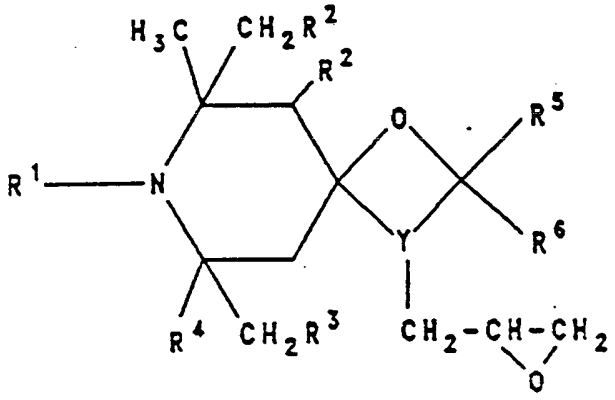
s epihalohydrinem vzorce V



(V)

ve kterém značí Hal atom chloru, bromu nebo jodu,

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



(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 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce sloučeniny vzorce IV se sloučeninou vzorce V provádí za přítomnosti ekvimolárního až dvanáctinásobného molárního množství pevného hydroxidu alkalického kovu nebo odpovída-

jícího množství směsi pevného hydroxidu alkalického kovu a vody ve hmotnostním poměru 1 : 9 až 9 : 1 jako jediného katalysátoru
a po ukončení reakce se přidá tolik vody, že se vytvoří dvě fáze.

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

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

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

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