



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.09.73 (P. 165305)

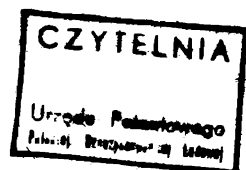
Pierwszeństwo: 21.09.72 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 30.04.73

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1977

MKP C07c 109/12

Int. Cl.² C07C 109/12



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sandoz AG., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych podstawionych fenylohydrazonów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych podstawionych fenylohydrazonów o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają trzeciorzędowy rodnik butylowy, R_3 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla, X oznacza wiązanie bezpośrednie lub rodnik 1,4-fenyleneowy, Y oznacza atom tlenu lub grupę -NH-, a Z oznacza rodniki alkilowe o 2—18 atomach węgla lub rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony 1, 2 lub 3 rodnikami alkilowymi, grupami alkoksylowymi lub alkilotio o 1—12 atomach węgla, przy czym suma atomów węgla podstawników nie przekracza 14.

Związki te mają właściwości przeciwutleniaczy. Stosuje się je też do stabilizowania polimerycznych materiałów organicznych przed rozkładem wskutek działania ciepła lub wysokich temperatur.

Sposób według wynalazku polega na tym, że związek o wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają znaczenie wyżej podane, a A oznacza atom tlenu lub grupę =N—NH₂, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze 3, w którym B oznacza grupę hydroksylową, -O-alkilową, atom chloru lub grupę -NH—NH₂-, a X, Y i Z mają znaczenie wyżej podane, przy czym zawsze albo związek o wzorze 2 stanowi hydrazon, albo związek o wzorze 3 stanowi hy-

drazyd. Korzystnie wytwarza się związki o wzorze 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 , X i Y mają znaczenie wyżej podane, a Z oznacza rodnik alkilowy o 2—18 atomach węgla, rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony

2

1 lub 2 rodnikami alkilowymi, grupami alkoksylowymi lub alkilotio o 1—9 atomach węgla, przy czym suma atomów węgla w podstawnikach nie przekracza 9.

Rodnikami alkilowymi są, o ile nie podano inaczej, rodniki pierwszorzędowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe lub dowolnie rozgałęzione rodniki naturalnie występujących węglowodorów alifatycznych. Przykładami pierwszorzędowych rodników są rodnik metylowy, etylowy, propylowy, butylowy, pentylowy, heksylowy i nierozgałęzione rodniki alkilowe o 7—18 atomach węgla. Przykładami drugorzędowych rodników alkilowych są: rodnik izopropylowy i 2-butylowy. Przykładami trzeciorzędowych rodników alkilowych są: rodnik III-rzęd.-butylowy i 2-metylo-2-butylowy.

Grupy alkoksylowe i alkilotio zawierają wyżej wymienione rodniki alkilowe, przy czym rodniki te są połączone poprzez atom tlenu lub siarki z sąsiednim atomem węgla.

Sposobem według wynalazku wytwarza się korzystnie związki o wzorach 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 i 24.

Reakcja prowadzona sposobem według wynalazku przebiega bardzo łatwo przy ogrzewaniu składników reakcji, przy czym można ją ułatwić przez usuwanie w toku reakcji odszczepianej wody. Reakcję prowadzi się na przykład w rozpuszczalniku rozpuszczającym przynajmniej częściowo substancje wyjściowe, z którym w czasie odparowy-

wania destyluje odszczepiona woda odbierana w pracującym w sposób ciągły rozdzielaczu wody. Reakcję można przyspieszyć przez dodanie katalizatorów, takich jak lodowaty kwas octowy lub mieszanin kwasu octowego i octanu sodu.

Przy stosowaniu związków o wzorze 1 jako stabilizatorów, wprowadza się je do substancji wrażliwych na ciepło, tlen i światło lub nanosi się je jako warstwę ochronną na substancje chronione. Działanie stabilizujące nowych związków zapobiega zniszczeniu wrażliwych substancji. Szczególnie szerokie zastosowanie mają one w tworzywach sztucznych. Stosuje się je na przykład w następujących tworzywach sztucznych: octan celulozy, acetomasłan celulozy, polietylen, polipropylen, polichlorek winylu, octan polichloru winylu, poliamidy, polistyren, etyloceluloza, azotan celulozy, alkohol poliwinylowy, kauczuk silikonowy, propionian celulozy, żywice melaminoformaldehydowe, żywice mocnikowo-formaldehydowe, allilowa żywica lana, polimetakrylan metylu, poliestry i poliakrylonitryl oraz odpowiednie kopolimery, np. polimery ABS. Można również stabilizować substancje naturalne, na przykład kauczuk, celulozę, wełnę i jedwab.

Poddawane ochronie tworzywa mogą występować w postaci płyt, prętów, powłok, folii, błon, taśm, włókien, granulatów, proszków i innych wyrobów lub roztworów, emulsji lub zawiesin. Wprowadzanie stabilizatorów lub pokrywanie nimi chronionych materiałów przeprowadza się w znany sposób. Szczególnie ważny sposób polega na dokładnym wymieszaniu tworzywa sztucznego, na przykład polipropylenu w granulacie, z nowymi związkami, np. w ugniatarce i następnym procesie wytłaczania. W ten sposób otrzymuje się jednorodną przedmieszkę, co jest ważnym czynnikiem w ochronie materiałów.

Przy wytłaczaniu otrzymuje się na przykład folie, węże lub nici, które przerabia się na tekstylia. W postępowaniu tym stabilizator miesza się z polipropylem przed jego przeróbką na materiał tekstylny. Można również traktować nowymi związkami nici i tkaniny, na przykład w kąpeli wodnej zawierającej drobnozdyspergowany związek o wzorze 1. Do takiej obróbki nadają się tekstylia z politereftalanu etylenu i octanu celulozy. Nie jest też bezwarunkowo konieczne zakończenie polimeryzacji lub kondensacji tworzyw sztucznych przed ich zmieszaniem z nowymi związkami o wzorze 1.

Można również mieszać monomery lub prepolimery lub prekondensaty z nowymi stabilizatorami i następnie uzyskać dogodną postać tworzywa sztucznego przez kondensację lub polimeryzację. Nowe stabilizatory o wzorze 1 stosuje się nie tylko do stabilizacji przezroczystych błon i tworzyw sztucznych, lecz również można je stosować w materiałach nieprzezroczystych, półprzezroczystych lub przeświecających. Przykładami takich materiałów są piankowe tworzywa sztuczne, nieprzezroczyste błony i powłoki, nieprzezroczyste papiery, nieprzezroczyste i przezroczyste barwione tworzywa sztuczne, fluorescencyjne pigmenty, politory dla samochodów i mebli, kremy i płyny do zmywania niezależnie od tego, czy są nieprzezroczyste, przezroczyste lub przeświecające. Jak wyżej podano, wpro-

wadzenie nowych związków do poddawanych zabezpieczeniu materiałów w dowolnym etapie przeróbki prowadzi się w znany sposób, przy czym ilość wprowadzanego środka ochronnego może wahać się w szerokich granicach, np. stanowi 0,01—5%, korzystnie 0,05—1% poddawanych zabezpieczeniu materiałów.

W niżej podanych przykładach części oznaczają części wagowe, a procenty procenty wagowe. Temperatury podaje się w stopniach Celsjusza. Budowę otrzymanych związków ustala się za pomocą mikroanalizy i widma w podczerwieni.

Przykład I. Rozpuszcza się 23,4 części 3,5-dwu-III-rzęd.-butylo-4-hydroksybenzaldehydu i 20,7 części 1-hydrazidu 2-(2'-etylofenylo)-amidu kwasu szczawowego w 100 częściach dioksanu i 100 częściach lodowatego kwasu octowego i ogrzewa się w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik i przekształca się żółtawą pozostałość z mieszaniny benzyna/octan etylu. Otrzymuje się biały proszek o temperaturze topnienia 195—196°C. Wzór podano w tablicy I.

Przykład II. Rozpuszcza się 3,81 części 1-hydrazidu 2-(2'-etylofenylo)-amidu kwasu szczawowego i 7,14 części ketonu 4-hydroksy-3,5-(dwu-III-rzęd.-butylo)-fenyloundecylowego w 100 częściach ksylenu i ogrzewa się w ciągu 14 godzin w atmosferze azotu pod chłodnicą zwrotną, przy czym odparowywaną wodę usuwa się w oddzielaczu wody. Następnie odparowuje się roztwór pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość krystalizuje z metanolu. Otrzymuje się słabo żółty proszek o temperaturze topnienia 125—127°C. Wzór podano w tablicy 1.

Przykład III. Rozpuszcza się 23,4 części 3,5-dwu-III-rzęd.-butylo-4-hydroksybenzaldehydu i 25 części 1-hydrazidu 2-(4'-metylofenylo)-amidu kwasu szczawowego w 100 częściach dioksanu i 100 częściach lodowatego kwasu octowego i ogrzewa się w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik i przekształca się żółtą pozostałość z mieszaniny benzyna/octan etylu. Otrzymuje się proszek o temperaturze topnienia 246—247°C. Wzór podano w tablicy 1.

Tablica 1

Związki o wzorze 1, w którym R_1 występuje w pozycji 3, a R_2 w pozycji 5

Przykład nr	R_3	A (odpowiada X-CO-Y-Z)
I	H	wzór 4
II	$C_{11}H_{23}(n)$	wzór 4
III	H	wzór 5

W sposób analogiczny wytwarza się związki podane w tablicy 2.

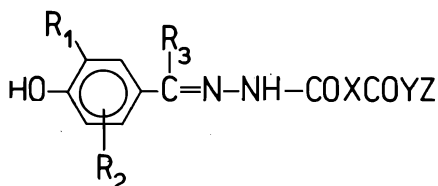
Tablica 2

Związki o wzorze 1, w którym R_1 występuje w pozycji 3, a R_2 w pozycji 5

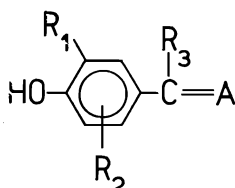
Przykład nr	R_3	A (odpowiada X-CO-Y-Z)	Temperatura topnienia
IV	H	wzór 6	130—132°C
V	H	wzór 7	179—181°C
VI	CH_3	wzór 7	176—178°C
VII	H	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{n})$	160—162°C
VIII	H	wzór 8	212—213°C
IX	H	wzór 9	259—260°C
X	H	wzór 10	279—280°C
XI	H	wzór 11	300°C
XII	H	wzór 12	209—211°C
XIII	H	wzór 13	197—198°C
XIV	H	wzór 14	166—167°C

Zastrzeżenie patentowe

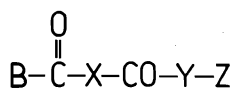
Sposób wytwarzania nowych podstawionych fenylhydrazonów o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają rodniki III-rzęd. butylowy, R_3 oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla, X oznacza wiązanie bezpośrednie lub rodnik 1,4-fenylenowy, Y oznacza atom tlenu lub grupę $-\text{NH}-$, a Z oznacza rodnik alkilowy o 2—18 atomach węgla lub rodnik fenylowy ewentualnie podstawiony 1, 2 lub 3 rodnikami alkilowymi, grupami alkoksylowymi lub alkilatio o 1—12 atomach węgla, przy czym suma atomów węgla w podstawnikach nie przekracza 14, **znamienny tym**, że związek o wzorze 2 w którym R_1 , R_2 i R_3 mają znaczenie wyżej podane, a A oznacza atom tlenu lub grupę $=\text{N}-\text{NH}_2$, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze 3, w którym B oznacza grupę hydroksylową, O-alkilową, atom chloru lub grupę $-\text{NH}-\text{NH}_2$, a X, Y i Z mają znaczenie wyżej podane, przy czym zawsze albo związek o wzorze 2 stanowi hydrazon, albo związek o wzorze 3 stanowi hydrazyd.



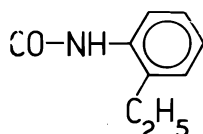
WZÓR 1



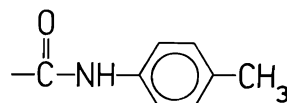
WZÓR 2



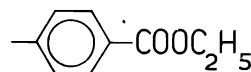
WZÓR 3



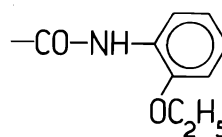
WZÓR 4



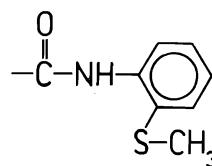
WZÓR 5



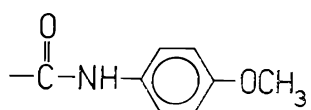
WZÓR 6



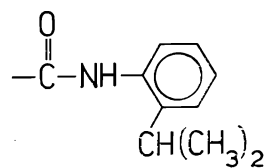
WZÓR 7



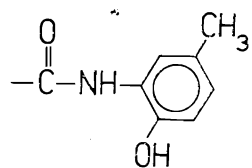
WZÓR 8



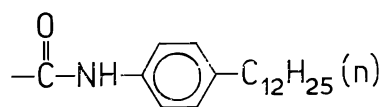
WZÓR 9



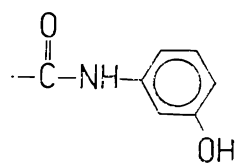
WZÓR 13



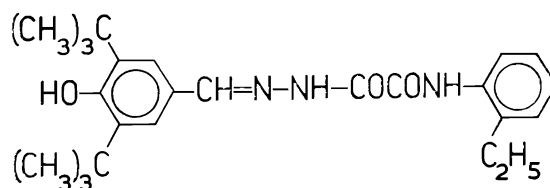
WZÓR 10



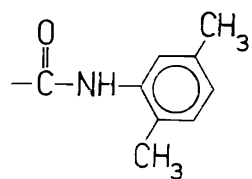
WZÓR 14



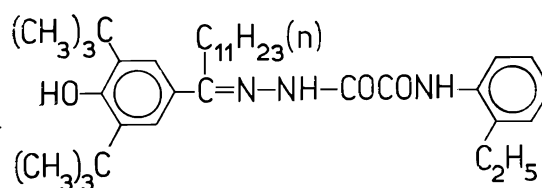
WZÓR 11



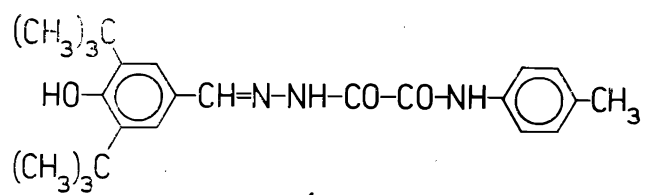
WZÓR 15



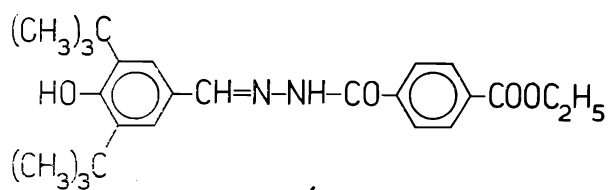
WZÓR 12



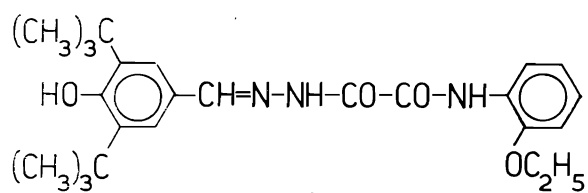
WZÓR 16



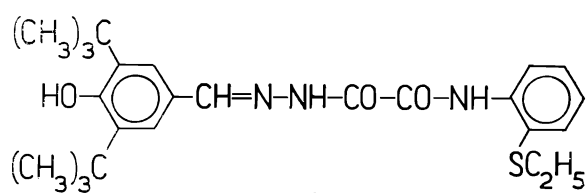
WZÓR 17



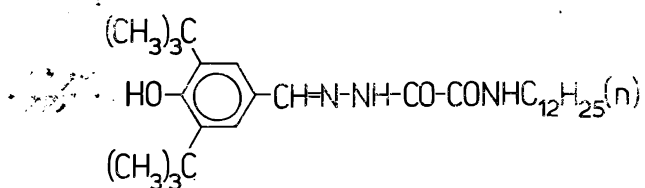
WZÓR 18



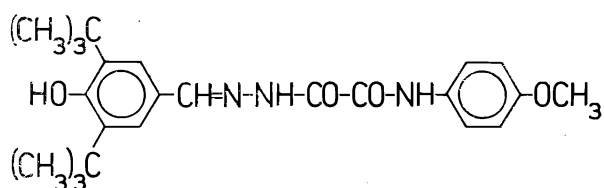
WZÓR 19



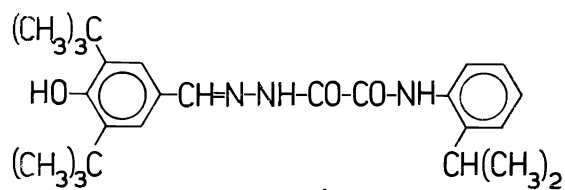
WZÓR 20



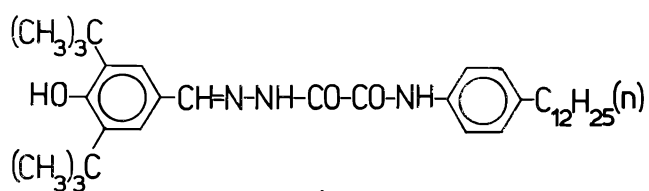
WZÓR 21



WZÓR 22



WZÓR 23



WZÓR 24