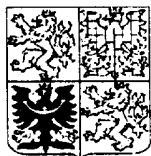


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2615-93**

(22) Přihlášeno: **02. 12. 93**

(30) Právo přednosti:
04. 12. 92 CH 92/3722

(40) Zveřejněno: **15. 06. 94**
(Věstník č. 6/94)

(47) Uděleno: **29. 06. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **12. 08. 98**
(Věstník č. 8/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 G 79/04

C 08 K 5/51

C 07 F 9/59

C 08 K 5/529

(73) Majitel patentu:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING
INC., Basel, CH;

(72) Původce vynálezu:

Pitteloud Rita dr., Praroman, CH;

(74) Zástupce:

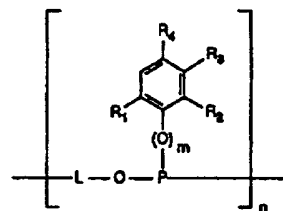
Kubát Jan ing., Přístavní 24, Praha 7,
17000;

(54) Název vynálezu:

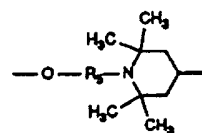
**Oligomerní sloučeniny, stabilizovaná
kompozice tyto sloučeniny obsahující
a použití těchto sloučenin jako
stabilizátorů syntetických polymerů**

(57) Anotace:

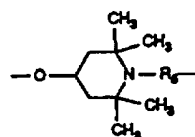
Nové oligomerní sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém L znamená skupinu obecného vzorce 1 nebo 2, přičemž atom kyslíku ve skupině L je vždy vázán na atom fosforu v opakující se strukturní jednotce a zbytek R₅, popřípadě atom uhlíku v poloze 4 piperidinového kruhu ve skupině L je vždy vázán na atom kyslíku v opakující se strukturní jednotce, a obecné symboly mají specifické významy. Jsou popsány i kompozice, které obsahují uvedené oligomerní sloučeniny jako účinné látky, a použití uvedených oligomerních sloučenin jako stabilizátorů syntetických polymerů proti oxidační, tepelné nebo světlem-indukované degradaci, zejména jako zpracovatelských stabilizátorů termoplastických polymerů.



(I)



(1)



(2)

Oligomerní sloučeniny, stabilizovaná kompozice tyto sloučeniny obsahující a použití těchto sloučenin jako stabilizátorů syntetických polymerů

5 Oblast techniky

Vynález se týká nových oligomerních sloučenin, kompozic obsahujících tyto sloučeniny jako účinné látky a použití těchto sloučenin jako stabilizátorů syntetických polymerů.

10

Dosavadní stav techniky

Organické fosfity jsou známy jako kostabilizátory, sekundární antioxidační činidla a zpracovatelské stabilizátory zejména polyolefinů. Příklady takových známých fosfitových stabilizátorů lze najít v R. Gächter/H. Müller (nakl.), *Plastics Additivs Handbook*, 3. vyd., str. 47, Hanser, Mnichov 1990 a EP-A-356 688.

Jako prostředky proti degradaci světlem nachází použití stéricky bráněné aminy (HALS = hindered amine light stabilizers) a mezi nimi zejména sloučeniny obsahující 2,2,6,6-tetramethylpiperidyllové skupiny.

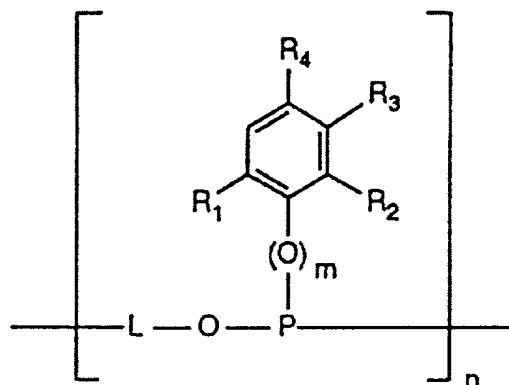
Fosfity nebo fosfonity s HALS-strukturními složkami byly popsány například W. D. Habicherem a kol. v *J. Prakt. Chem.* 334-349 (1992) a v GB-A-2 247 241.

25 I v současné době trvá potřeba účinných stabilizátorů pro organické látky, které jsou náchylné k oxidační, tepelné nebo/a světlem indukované degradaci.

Nyní bylo nově nalezeno, že vybraná skupina takových HALS-fosfitů a HALS-fosfonitů se obzvláště hodí jako stabilizátory pro organické látky, které jsou náchylné k oxidační, tepelné nebo světlem-indukované degradaci. Zejména je třeba zdůraznit vhodnost uvedených sloučenin pro použití ve funkci zpracovatelských stabilizátorů pro syntetické polymery.

35 Podstata vynálezu

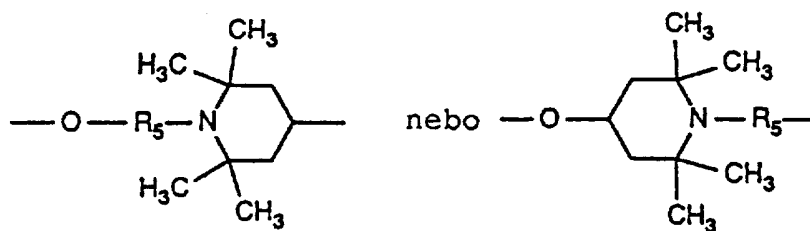
Předmětem vynálezu jsou proto oligomerní sloučeniny obecného vzorce I



(I).

40 ve kterém

L znamená skupinu obecného vzorce



přičemž atom kyslíku skupiny L je vždy vázán na atom fosforu v opakující se strukturní jednotce a zbytek R₅, popřípadě atom uhlíku v poloze 4 piperidinylového kruhu ve skupině L je vždy vázán na atom kyslíku v opakující se strukturní jednotce,

R₁ a R₂ nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 12 uhlíkových atomů, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo cyklohexenylovou skupinu,

R₃ znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu,

R₄ atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 12 uhlíkových atomů, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, cyklohexenylovou skupinu, benzylovou skupinu, skupinu —CH₂—S—R₆, skupinu —(CH₂)_pCOOR₇ nebo skupinu —(CH₂)_qOR₈,

R₅ znamená alkylenovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů nebo fenylethylovou skupinu,

R₆ znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 8 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo skupinu —(CH₂)_rCOOR₇,

R₇ znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 8 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu nebo benzylovou skupinu,

R₈ znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, alkanoylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, atomem kyslíku přerušenu alkanoylovou skupinu obsahující 2 až 12 uhlíkových atomů, cyklohexylkarbonylovou skupinu nebo benzoylovou skupinu,

m znamená 0 nebo 1,

n znamená celé číslo od 2 do 30,

p znamená 2,

q znamená celé číslo od 3 do 6 a

r znamená 1,

přičemž zbytky L, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ a R₉, jakož i čísla m, p, q a r jsou v opakujících se strukturních jednotkách obecného vzorce I stejné nebo odlišné.

Výhodnými sloučeninami podle vynálezu jsou oligomerní sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R₅ znamená ethylenovou skupinu nebo propylenovou skupinu.

Výhodnějšími sloučeninami podle vynálezu jsou oligomerní sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R_1 a R_2 nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a R_3 znamená ethylenovou skupinu nebo propylenovou skupinu.

Obzvláště výhodnými sloučeninami podle vynálezu jsou oligomerní sloučeniny výše uvedeného obecného vzorce I, ve kterém R_1 a R_2 nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, cyklohexylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, R_4 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, cyklohexylovou skupinu nebo skupinu $-(CH_2)_pCOOR_7$, R_5 znamená ethylenovou skupinu, propylenovou skupinu nebo fenylethylenovou skupinu, R_7 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů nebo benzylovou skupinu, n znamená celé číslo od 2 do 20 a p znamená 2.

Mimořádně výhodnými sloučeninami podle vynálezu jsou oligomerní sloučeniny výše uvedeného obecného vzorce I, ve kterém R_1 a R_2 nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, R_3 znamená atom vodíku, R_4 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo skupinu $-(CH_2)_pCOOR_7$, R_5 znamená ethylenovou skupinu nebo propylenovou skupinu, R_7 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, n znamená celé číslo od 2 do 10 a p znamená 2.

Předmětem vynálezu je rovněž stabilizovaná kompozice, jejíž postata spočívá v tom, že obsahuje a) syntetický polymer náchylný k oxidační, tepelné nebo světlem indukované degradaci a b) alespoň jednu oligomerní sloučeninu obecného vzorce I, přičemž hmotnostní poměr složky a) ke složce b) je v kompozici roven 100:0,01 až 100:25.

Výhodně kompozice podle vynálezu obsahuje vedle složek a) a b) ještě další přísady.

Jako další přísadu kompozice výhodně obsahuje fenolické antioxidační prostředky, prostředky proti degradaci účinkem světla nebo zpracovatelské stabilizátory.

Jako další přísadu kompozice podle vynálezu výhodně obsahuje alespoň jednu sloučeninu typu benzofuran-2-onu.

Jako složku a) kompozice podle vynálezu výhodně obsahuje termoplastické polymery.

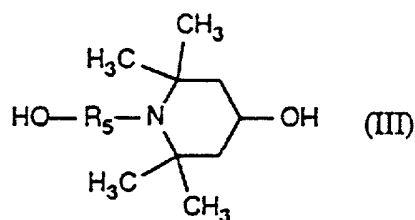
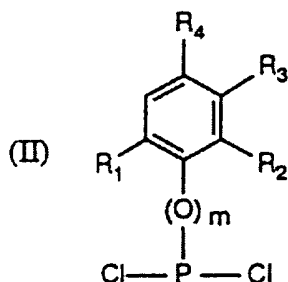
Jako složku a) kompozice podle vynálezu výhodně obsahuje polyolefin.

Jako složku a) kompozice podle vynálezu obsahuje polyethylen nebo polypropylen.

Předmětem vynálezu je také použití oligomerních sloučenin obecného vzorce I jako stabilizátorů syntetických polymerů proti oxidační, tepelné nebo světlem-indukované degradaci, výhodně jako zpracovatelských stabilizátorů neboli termostabilizátorů v termoplastických polymerech.

Oligomerní sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu mohou být připraveny o sobě známým způsobem.

Takto se například výhodně uvede v reakci sloučenina obecného vzorce II nebo směs sloučenin obecného vzorce II se sloučeninou obecného vzorce III nebo se směsí sloučenin obecného vzorce III



ve kterých R_1 , R_2 , R_3 , R_4 a R_5 a číslo m mají výše uvedené významy, z vzniku oligomerních sloučenin obecného vzorce I. Tato reakce se provádí v tavenině nebo v přítomnosti vhodného organického polárního nebo apolárního aprotického rozpouštědla. Výhodně se tato reakce provádí v přítomnosti báze při teplotě od $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ do teploty varu použitého rozpouštědla, zejména při teplotě 20 až $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Báze, jakými jsou například aminy, mohou být současně použité také jako rozpouštědlo.

Uvedená báze může být použita v různých množstvích a to od katalytického množství do stechiometrického množství, ale i v množstvích vyšších, a to až do několikanásobného molárního přebytku, vztaheného na použité množství sloučenin obecného vzorce II nebo sloučenin obecného vzorce III. Chlorovodík, který se tvoří v průběhu reakce, může být případně bázi převeden na chlorid, který může být odstraněn filtrací nebo/a promytím vhodnou vodnou fází nebo převedením přes vhodnou pevnou fázi. Přitom může být použito také druhé, s vodou mísitelné rozpouštědlo. Izolace produktu se výhodně provádí odpařením organické fáze a vysušením zbytku.

Vhodnými rozpouštědly pro provedení uvedené reakce jsou mezi jinými uhlovodíky (například mesitylen, toluen, xylen, hexan, pentan nebo další petroletherové frakce), halogenované uhlovodíky (například di- nebo trichlormethan, 1,2-dichlorethan, 1,1,1-trichlorethan nebo chlorbenzen), ethery (například diethylether, dibutylether nebo tetrahydrofuran), ketony (například aceton, ethylmethylketon, diethylketon, methylpropylketon nebo cyklohexanon), dále acetonitril, butylacetát, dimethylformamid, dimethylsulfoxid nebo N-methylpyrrolidon.

Vhodnými bázemi jsou mezi jinými terciární aminy (například trimethylamin, triethylamin, tributylamin, N,N-dimethylanilin, N,N-diethylanilin nebo pyridin), hydridy (například hydrid lithný, hydrid sodný nebo hydrid draselný) nebo alkoxidy (například methoxid sodný).

V případě, že se jako báze použijí hydridy (například hydrid sodný, natriumborhydrid nebo lithiumaluminiumhydrid), alkalické kovy, hydroxidy alkalických kovů nebo methoxid sodný, potom může být nejdříve vytvořen odpovídající alkoxid sloučeniny obecného vzorce III. Reakční produkt, který přitom případně vznikne (například voda nebo methanol), se před reakcí se sloučeninou obecného vzorce II oddestiluje (například za použití azeotropní destilace s toluenem).

Strukturní složení oligomerních sloučenin obecného vzorce I je závislé na použitých reakčních podmínkách, jakými jsou například použité rozpouštědlo nebo použitá reakční teplota, jakož i molární poměr a koncentrace použitých sloučenin obecného vzorce II a obecného vzorce III.

Sloučeniny obecných vzorců II a III mohou být použity v ekvimolárním poměru. Výhodně se však HALS-diol obecného vzorce III použije v přebytku. Výhodné molární poměry sloučenin obecného vzorce II ke sloučeninám obecného vzorce III se pohybují v rozmezí od 1:1,05 do 1:1,9. Obzvláště výhodný je molární poměr 1:1,3 až 1:1,8.

Vynález se proto také týká oligomerních produktů, které mohou být připraveny reakcí sloučeniny obecného vzorce II nebo směsi sloučenin obecného vzorce II se sloučeninou obecného vzorce III nebo se směsí sloučenin obecného vzorce III.

5

Příprava sloučenin obecného vzorce II a sloučenin obecného vzorce III je známa.

Arylfosfordichloridit obecného vzorce II, ve kterém $m = 1$, jsou známými sloučeninami nebo mohou být připraveny o sobě známými způsoby, které jsou například popsány v patentu DE-A-3 928 291 nebo v R. A. Bartlett a kol. J. Amer. Chem. Soc. 109 (19), 5699 (1987).

10

Aryldichlorfosfiny obecného vzorce II, ve kterém $m = 0$, jsou rovněž známými sloučeninami nebo mohou být připraveny o sobě známými způsoby, které jsou například popsány v Org. Syntheses Coll., sv. IV, 784 (1963) nebo v Th. Weil a kol., Helv. Chim. Acta 1952, 1412 nebo v Nief a kol., Tetrahedron 47(33), 6673 (1991).

15

Sloučeniny obecného vzorce II, které jsou nezbytné pro přípravu sloučenin podle vynálezu obecného vzorce I, mohou být připraveny postupy, které jsou analogické s postupy popsány v uvedených literárních odkazech, in situ a bez izolace z reakční směsi přímo uvedeny v reakci se sloučeninami obecného vzorce III za vzniku sloučenin obecného vzorce I.

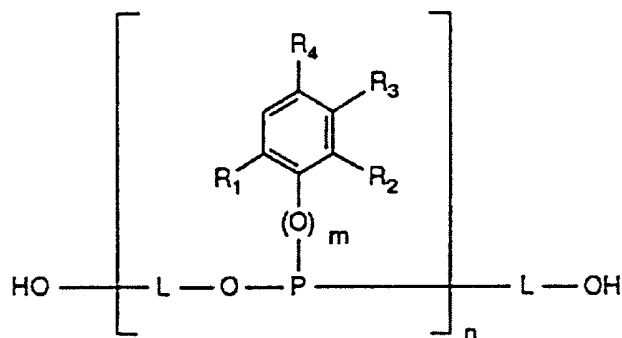
20

HALS-sloučeniny obecného vzorce III jsou známými sloučeninami nebo mohou být připraveny o sobě známými způsoby, které jsou například popsány v patentu US-A-4 233 412.

25

V opakujících se strukturních jednotkách obecného vzorce I mohou mít skupiny L stejné nebo odlišné významy.

Z následujícího obecného vzorce IV

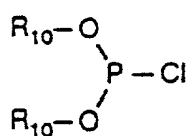


30

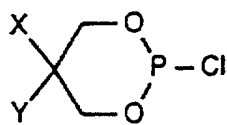
(IV),

je zřejmé, že koncové skupiny oligomerních sloučenin obecného vzorce I jsou převážně tvořeny hydroxy-skupinami, které mohou být v případě potřeby snadno derivatizovány známými metodami. Tyto hydroxy-skupiny mohou být například esterifikovány působením halogenidů kyselin, jakými jsou například halogenidy karboxylových kyselin nebo halogenidy kyseliny fosforečné, nebo působením anhydridů kyselin, nebo alkylovány, popřípadě benzylovány působením alkylhalogenidů nebo benzyhalogenidů nebo převedeny na urethanové skupiny reakcí s isokyanáty nebo derivatizovány na thiourethanové skupiny reakcí s isothiokyanáty nebo převedeny na halogenidové skupiny reakcí se sulfonylhalogenidy, například reakcí s thionylchloridem, nebo uvedeny v reakci s chlorfosfity, jakými jsou například chlorfosfity následujících vzorců V, VI nebo VII

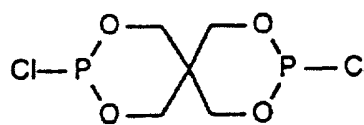
40



(V)



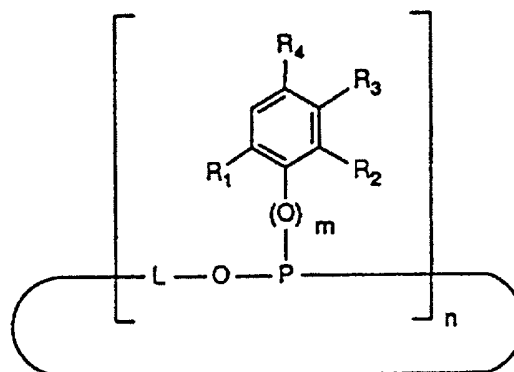
(VI)



(VII)

ve kterých R_{10} znamená například alkylovou skupinu obsahující 1 až 25 uhlíkových atomů, nesubstituovanou nebo alkylovou skupinou obsahující 1 až 25 uhlíkových atomů, substituovanou fenylovou skupinu nebo fenylalkylovou skupinu obsahující 7 až 9 uhlíkových atomů, X a Y nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo tvoří dohromady s atomem uhlíku, ke kterému jsou vázány, 3,4-dehydrocyklohexylidenový kruh.

- 10 Oligomerní sloučeniny obecného vzorce I mohou mít také formu kruhového systému obecného vzorce VIII



(VIII),

- 15 ve kterém koncové hydroxy-skupiny v L uzavírají kruh s dalším koncem řetězce (— P — Cl) za odštěpení kyseliny chlorovodíkové.

Sloučeniny podle vynálezu obecného vzorce I jsou vhodné pro stabilizaci syntetických polymerů proti oxidační, tepelné a světlem-indukované degradaci.

- 20 Příklady takových syntetických polymerů jsou:

1. Polymery mono- a diolefinů, například polypropylen, polyisobutylen, poly-1-buten, poly-4-methyl-1-penten, polyisopren nebo polybutadien, jakož i polymery cykloolefinů, jako například cyklopentenu nebo norbornenu, dále polyethylen (popřípadě zesíťovaný), například polyethylen vysoké hustoty (HDPE), polyethylen nízké hustoty (LDPE), lineární polyethylen nízké hustoty (LLDPE), rozvětvený polyethylen nízké hustoty (VLDPE).

- 30 Polyolefiny, to je polymery monoolefinů, jaké jsou příkladně uvedeny v předcházejícím odstavci, zejména polyethylen a polypropylen, lze připravit různými způsoby, zejména následujícími metodami:

- a) radikálově (obvykle při vysokém tlaku a vysoké teplotě).
- 35 b) použitím katalyzátoru, přičemž katalyzátor obsahuje obvykle jeden nebo více kovů skupiny IVb, Vb, VIb nebo VIII. Tyto kovy mají obvykle jeden nebo více ligandů, jako oxidy,

halogenidy, alkoholáty, estery, ethery, aminy, alkyly, alkenyly a/nebo aryly, které mohou být buď π - nebo σ -koordinovány. Tyto komplexy s kovy mohou být použity jako volné nebo nanesené na nosiči, jako například na aktivním chloridu hořečnatém, chloridu titanitím, oxidu hlinitém nebo oxidu křemičitým. Tyto katalyzátory mohou být v polymeračním prostředí rozpustné nebo nerozpustné. Tyto katalyzátory mohou být při polymeraci aktivní jako takové, nebo mohou být použity další aktivátory, jako jsou například alkyly kovů, hydridy kovů, alkyhalogenidy kovů, alkoxidy kovů nebo alkyloxany kovů, přičemž kovový prvek je ze skupin Ia, IIa a/nebo IIIa. Tyto aktivátory mohou být například modifikovány dalšími esterovými, etherovými, aminovými nebo silyletherovými skupinami. Tyto katalyzátorové systémy jsou obvykle označovány jako katalyzátor Phillips, katalyzátor Standard Oil Indiana, katalyzátor Ziegler (–Natta), katalyzátor TNZ (DuPont), katalyzátor Metallocen nebo katalyzátor Single Site (SSC).

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

3. Kopolymery monoolefinů a diolefinů mezi sebou nebo s jinými vinylmonomery, jako například kopolymery ethylenů a propylenů, lineární polyethylen nízké hustoty (LLDPE) a jeho směsi s polyethylenem nízké hustoty (LDPE), kopolymery propylenů a 1-butenu, kopolymery propylenů a isobutylenů, kopolymery ethylenů a 1-butenu, kopolymery ethylenů a hexenu, kopolymery ethylenů a methylpentanů, kopolymery ethylenů a heptenu, kopolymery ethylenů a oktenů, kopolymery propylenů a butadienů, kopolymery isobutylenů a isoprenů, kopolymery ethylenů a alkylakrylátů, kopolymery ethylenů a alkylmethakrylátů, kopolymery ethylenů a vinylacetátů a jejich kopolymery s oxidem uhelnatým, nebo kopolymery ethylenů a kyseliny akrylové a jejich solí (ionomery), jakož i terpolymery ethylenů s propylenem a diem, jako je hexadien, dicyklopentadien nebo ethylidennorbornen, dále směsi těchto kopolymerů mezi sebou a s polymery uvedenými v odstavci 1., například kopolymery polypropylen/ethylen a propylenů, kopolymery LDPE/ethylen a vinylacetátů, kopolymery LDPE/ethylen a kyseliny akrylové, kopolymery LLDPE/ethylen a vinylacetátů, kopolymery LLDPE/ethylen a kyseliny akrylové a alternující nebo statistické kopolymery vytvořené z polyalkylenů a oxidu uhelnatého a jejich směsi s jinými polymery, jako například s polyamidy.

4. Uhlovodíkové pryskyřice (například C_5 až C_9), včetně jejich hydrogenovaných modifikací (například pryskyřice pro přípravu lepidel) a směs polyalkylenů a škrobu.

5. Polystyren, poly-(p-methylstyren), poly-(α -methylstyren).

6. Kopolymery styrenů nebo α -methylstyrenů s dieny nebo s akrylovými deriváty, jako například styren–butadien, styren–akrylonitril, styren–alkylmethakrylát, styren–butadienalkylakrylát a styren–butadien–methakrylát, styren–anhydrid kyseliny maleinové, styren–akrylonitril–methakrylát, směsi o vysoké rázové houževnatosti z kopolymerů styrenů a jiného polymeru, jako například polyakrylátů, dienového polymeru nebo terpolymerů ethylen–propylen–dien, jakož i blokové kopolymery styrenů, jako například styren–butadien–styren, styren–isopropen–styren, styren–ethylen/butylen–styren nebo styren–ethylen/propylen–styren.

7. Roubované kopolymery styrenů nebo α -methylstyrenů, jako například styren na polybutadien, styren na kopolymer polybutadien–styren nebo na kopolymer polybutadien–akrylonitril, styren a akrylonitril (popřípadě methakrylonitril) na polybutadien, styren, akrylonitril a methylmethakrylát na polybutadien, styren a anhydrid kyseliny maleinové na polybutadien, styren, akrylonitril a anhydrid kyseliny maleinové nebo maleinimid na polybutadien, styren a maleinimid na polybutadien, styren a alkylakrylát, popřípadě alkylmethakrylát na polybutadien, styren a akrylonitril na terpolymer ethylen–propylen–dien, styren a akrylonitril na

polyalkylakryláty nebo polyalkylmethakryláty, styren a akrylonitril na kopolymery akrylátu a butadienu, jakož i jejich směsi s kopolymery uvedenými v odstavci 6., jako jsou například známy jako tak zvané ABS-, MBS-, ASA- nebo AES-polymery.

5 8. Halogenované polymery, jako například polychloropren, chlorkaučuk, chlorovaný nebo chlórsulfonovaný polyethylen, kopolymery ethyleny a chlorovaného ethyleny, epichlorhydrin-homo- a -kopolymery, zejména polymery z halogenovaných vinylových sloučenin, jako například polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid, polyvinylfluorid, polyvinylidenfluorid, jakož i jejich kopolymery, jako vinylchlorid-vinylidenchlorid, vinyl-chlorid-vinylacetát nebo
10 vinylidenchlorid-vinylacetát.

9. Polymery odvozené od α,β -nenasycených kyselin nebo jejich derivátů, jako polyakryláty a polymethakryláty, polymethylmethakryláty, polyakrylamidy a polyakrylonitrily, jejichž rázová houževnatost je modifikována butylakrylátem.

15 10. Kopolymery z monomerů uvedených v odstavci 9. mezi sebou nebo s jinými nenasyčenými monomery, jako například kopolymery akrylonitrilu a butadienu, kopolymery akrylonitrilu a alkylakrylátu, kopolymery akrylonitrilu a alkoxyalkylakrylátu, kopolymery akrylonitrilu a vinylhalogenidu nebo terpolymery akrylonitrilu, alkylmethakrylátu a butadienu.

20 11. Polymery odvozené od nenasyčených alkoholů a aminů, popřípadě jejich acylderivátů nebo acetalů, jako je polyvinylalkohol, polyvinylacetát, polyvinylstearát, polyvinylbenzoát, polyvinylmaleinát, polyvinylbutyral, polyallylftalát, polyallylmelamin, jakož i jejich kopolymery s olefiny jmenovanými v odstavci 1..

25 12. Homopolymery a kopolymery cyklických etherů, jako jsou polyalkylenglykoly, polyethylenoxid, polypropylenoxid nebo jejich kopolymery s bisglycidylethery.

30 13. Polyacetal, jako polyoxymethylen, jakož i takové polyoxymethyleny, které obsahují komonomery, jako například ethylenoxid, dále polyacetal, které jsou modifikovány termoplastickými polyurethany, akryláty nebo MBS.

14. Polyfenylenoxidy a polyfenylensulfidy a jejich směsi s polymery styrenu nebo s polyamid.

35 15. Polyurethany, které jsou odvozeny jednak od polyetherů, polyesterů a polybugradienů s koncovými hydroxylovými skupinami a jednak od alifatických nebo aromatických polyisokyanátů, jakož i jejich předprodukty.

40 16. Polyamidy a kopolyamidy, odvozené od diaminů a dikarboxylových kyselin a/nebo aminokyselin nebo odpovídajících laktamů, jako polyamid 4, polyamid 6, polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, polyamid 11, polyamid 12, aromatické polyamidy vzniklé z m-xylenu, diaminu a kyseliny adipové, polyamidy, připravené z hexamethylendiaminu a iso- a/nebo tereftalové kyseliny a popřípadě z elastomeru jako modifikačního činidla, například poly-2,4,4-trimethylhexamethylentereftalamid nebo poly-m-fenylenisoftalamid. Blokované kopolymery výše
45 uvedených polyamidů s polyolefiny, kopolymery olefinů, ionomery nebo chemicky vázanými nebo roubovanými elastomery, nebo s polyethery, jako například s polyethylenglykolem, polypropylenglykolem nebo polytetramethylenglykolem. Dále polyamidy nebo kopolyamidy modifikované s EPDM nebo ABS, jakož i polyamidy vzniklé během zpracovávání („RIM-polyamidový systém“).

50 17. Polymočoviny, polyimidy, polyamid-imidy a polybenzimidazoly.

18. Polyestery, odvozené od dikarboxylových kyselin a dialkoholů a/nebo hydroxykarboxylových kyselin nebo odpovídajících laktonů, jako je polyethylentereftalát, polybutylentereftalát, poly-1,4-dimethylolcyklohexantereftalát, polyhydroxybenzoát, jakož i blokové polyether-estery, odvozené od polyetherů s koncovými hydroxylovými skupinami, dále polyestery modifikované polykarbonáty nebo MBS.
19. Polykarbonáty a polyesterkarbonáty.
20. Polysulfony, polyethersulfony a polyetherketony.
21. Zesítené polymery, odvozené jednak od aldehydů a jednak od fenolů, močoviny nebo melaminu, jako jsou fenolformaldehydové pryskyřice, močovinoformaldehydové pryskyřice a melaminoformaldehydové pryskyřice.
22. Vysychavé a nevysychavé alkydové pryskyřice.
23. Nenasycené polyesterové pryskyřice, odvozené od kopolyesterů nasycených a nenasycených dikarboxylových kyselin s vícesytnými alkoholy, jakož i z vinylsloučenin použitých jako síťující činidlo, a jejich halogenované těžko hořlavé modifikace.
24. Zesítené akrylové pryskyřice odvozené od substituovaných esterů akrylové kyseliny, jako například epoxyakryláty, urethan-akryláty nebo polyester-akryláty.
25. Alkydové pryskyřice, polyesterové pryskyřice a akrylové pryskyřice, zesítené s melaminovými pryskyřicemi, močovinovými pryskyřicemi, polyisokyanáty nebo epoxidovými pryskyřicemi.
26. Zesítené epoxidové pryskyřice odvozené od polyepoxidů, například od bis-glycidyletherů nebo od cykloalifatických diepoxidů.
27. Přírodní polymery, jako je celulóza, přírodní kaučuk a želatina, jakož i polymerní homology jejich chemicky pozměněných derivátů, jako acetát celulosy, propionát celulosy a butyrát celulosy, popřípadě ethery celulosy, jako je methylcelulóza, jakož i kalafunová pryskyřice a deriváty.
28. Směsi (polyblends) uvedených polymerů, jako například PP/EPDM, polyamid/EPDM nebo ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, POVC/CPE, PVC/akrylát, POM/termoplastický PUR, PC/termoplastický PUR, POM/akrylát, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6,6 a kopolymery, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.
29. Přírodní a syntetické organické látky, které jsou představovány čistými monomerními sloučeninami nebo jejich směsmi, například minerální oleje, zvířecí tuky nebo rostlinné tuky, oleje a vosky, nebo oleje, vosky a tuky na bázi syntetických esterů (například ftaláty, adipáty, fosfáty nebo trimelitháty), jakož i směsi syntetických esterů s minerálními oleji v libovolných hmotnostních poměrech, jako jsou například preparáty používané při zvlákňování, jakož i jejich vodné emulze.
30. Vodné emulze přírodních nebo syntetických kaučuků, jako například latex z přírodního kaučuku nebo latexy karboxylovaných kopolymerů styrenu a butadienu.
- Obzvláště je třeba zdůraznit účinek sloučenin podle vynálezu proti tepelné a oxidační degradaci, ke které především dochází při tepelném zatížení, vyskytujícím se při zpracování termoplastů. Sloučeniny podle vynálezu se proto znamenitě hodí jako zpracovatelské stabilizátory.

Oligomerní sloučeniny obecného vzorce I se výhodně přidávají k polymerům určeným ke stabilizaci v množství od 0,01 do 10 %, například v množství od 0,01 do 5 %, výhodně v množství od 0,025 do 3 %, zejména v množství od 0,025 do 1 %, vztaheno na hmotnost polymeru určeného ke stabilizaci. Kromě oligomerních sloučenin obecného vzorce I mohou kompozice podle vynálezu obsahovat i další kostabilizátory, jakými jsou například:

1. Antioxidanty

1.1. Alkylované monofenoly, například 2,6-diterc.-butyl-4-methylfenol, 2-butyl-4,6-dimethylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-ethylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-n-butylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-isobutylfenol, 2,6-dicyklopentyl-4-methylfenol, 2-(α -methyl-cyklohexyl)-4,6-dimethylfenol, 2,6-dioktadecyl-4-methylfenol, 2,4,6-tricyklohexylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-methoxymethylfenol, 2,6-dinonyl-4-methylfenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyl-1'-undecyl)-fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyl-1'-heptadecyl)-fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyl-1'-tridecyl)-fenol a jejich směsi.

1.2. Alkylthiomethylfenoly, například 2,4-dioktylthiomethyl-6-terc.butylfenol, 2,4-dioktylthiomethyl-6-methylfenol, 2,4-dioktylthiomethyl-6-ethylfenol, 2,6-didodecylthiomethyl-4-nonylfenol.

1.3. Hydrochinony a alkylované hydrochinony, například 2,6-diterc.butyl-4-methoxyfenol, 2,5-diterc.butylhydrochinon, 2,5-diterc.amylhydrochinon, 2,6-difenyl-4-oktadecyloxyfenol, 2,6-diterc.-butylhydrochinon, 2,5-diterc.butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylstearát, bis-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)adipát

1.4. Hydroxylované thiodifenylethery, například 2,2'-thio-bis-(6-terc.butyl-4-methylfenol), 2,2'-thio-bis-(4-oktylfenol), 4,4'-thio-bis-(6-terc.butyl-3-methylfenol), 4,4'-thio-bis-(6-terc.butyl-2-methylfenol), 4,4'-thio-bis-(3,6-disek.amylfenol), 4,4'-bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyfenyl)disulfid.

1.5. Alkyliden-bisfenoly, například 2,2'-methylen-bis-(6-terc.butyl-4-methylfenol), 2,2'-methylen-bis-(6-terc.butyl-4-ethylfenol), 2,2'-methylen-bis-/4-methyl-6-(α -methylcyklohexyl)-fenol/, 2,2'-methylen-bis-(4-methyl-6-cyklohexylfenol), 2,2'-methylen-bis-(6-nonyl-4-methylfenol), 2,2'-methylen-bis-(4,6-diterc.butylfenol), 2,2'-ethyliden-bis-(4,6-diterc.butylfenol), 2,2'-ethyliden-bis-(6-terc.butyl-4-isobutylfenol), 2,2'-methylen-bis-/6-(α -methylbenzyl)-4-nonylfenol/, 2,2'-methylen-bis-/6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol/, 4,4'-methylen-bis-(2,6-diterc.butylfenol), 4,4'-methylen-bis-(6-terc.butyl-2-methylfenol), 1,1-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butan, 2,6-bis-(3-terc.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfenol, 1,1,3-tris-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butan, 1,1-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-3-n-dodecylmerkaptobutan, ethylenglykol-bis-/3,3-bis-(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)butyrát/, bis-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyklopentadien, bis-/2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-terc.butyl-4-methylfenyl/tereftalát, 1,1-bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyfenyl)butan, 2,2-bis-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propan, 2,2-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-4-n-dodecylmerkaptobutan, 1,1,5,5-tetra-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)pentan.

1.6. O-, N- a S-benzylové sloučeniny, například 3,5,3',5'-tetraterc.butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, oktadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmerkaptacetát, tris-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)amin, bis-(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiotereftalát, bis-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, isooktyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylmerkaptacetát.

1.7. Hydroxybenzylované malonáty, například dioktadecyl-2,2-bis-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonát, dioktadecyl-2-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonát, didodecylmerkptoethyl-2,2-bis-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonát, di-/4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl-/2,2-bis-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonát.

5

1.8. Hydroxybenzylaromáty, například 1,3,5-tris-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzen, 1,4-bis-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzen, 2,4,6-tris-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)fenol.

10

1.9. Triazinové sloučeniny, například 2,4-bis-oktylmerkpto-6-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-oktylmerkpto-4,6-bis-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-oktylmerkpto-4,6-bis-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-tris-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-tris-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát, 1,3,5-tris-(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isokyanurát, 2,4,6-tris-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-tris-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-tris-(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát.

15

1.10. Benzylfosfonáty, například dimethyl-2,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, diethyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dioktadecyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dioktadecyl-5-terc.butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylfosfonát, vápenatá sůl monoethylesteru, 3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonové kyseliny.

20

1.11. Acylaminofenoly, například anilid 4-hydroxylaurové kyseliny, anilid 4-hydroxystearové kyseliny, oktylester N-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)karbamové kyseliny.

25

1.12. Estery β -(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s jednosytnými nebo vícesytnými alkoholy, jako jsou například methanol, ethanol, oktadekanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, ethylenglykol, 1,2-propandiol, neopentylglykol, thiodiethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, pentaerythritol, tris-(hydroxyethyl)isokyanurát, N,N'-diamid bis-(hydroxyethyl)oxalové kyseliny, 3-thiaundekanol, 3-thiapentadekanol, trimethylhexandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo-/2,2,2/-oktan.

30

1.13. Estery β -(5-terc.butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)propionové kyseliny s jednosytnými nebo vícesytnými alkoholy, jako jsou například methanol, ethanol, oktadekanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, ethylenglykol, 1,2-propandiol, neopentylglykol, thiodiethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, pentaerythritol, tris-(hydroxyethyl)isokyanurát, N,N'-diamid bis-(hydroxyethyl)oxalové kyseliny, 3-thiaundekanol, 3-thiapentadekanol, trimethylhexandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo-/2,2,2/-oktan.

35

40

1.14. Estery β -(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s jednosytnými nebo vícesytnými alkoholy, jako jsou například methanol, ethanol, oktadekanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, ethylenglykol, 1,2-propandiol, neopentylglykol, thiodiethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, pentaerythritol, tris-(hydroxyethyl)isokyanurát, N,N'-diamid bis(hydroxyethyl)oxalové kyseliny, 3-thiaundekanol, 3-thiapentadekanol, trimethylhexandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo-/2,2,2/-oktan.

45

1.15. Estery 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyloctové kyseliny s jednosytnými nebo vícesytnými alkoholy, jako jsou například methanol, ethanol, oktadekanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, ethylenglykol, 1,2-propandiol, neopentylglykol, thiodiethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, pentaerythritol, tris-(hydroxyethyl)isokyanurát, N,N'-diamid bis-(hydroxyethyl)oxalové kyseliny, 3-thiaundekanol, 3-thiapentadekanol, trimethylhexandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo-/2,2,2/-oktan.

50

1.16. Amidy β -(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny, jako například N,N'-bis-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxy-fenylpropionyl)hexamethyldiamin, N,N'-bis-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimethyldiamin, N,N'-bis-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazin.

5

2. Látky pohlcující UV záření a ochranné prostředky proti světlu

2.1. 2-(2'-hydroxyfenyl)benztriazoly, jako například 2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benztriazol, 2-(3',5'-diterc.butyl-2'-hydroxyfenyl)benztriazol, 2-(5'-terc.butyl-2'-hydroxyfenyl)benztriazol, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl)benztriazol, 2-(3',5'-diterc.butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chlorbenztriazol, 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chlorbenztriazol, 2-(3'-sek.butyl-5'-terc.butyl-2'-hydroxyfenyl)benztriazol, 2-(2'-hydroxy-4'-oktyloxyfenyl)benztriazol, 2-(3',5'-diterc.amyl-2'-hydroxyfenyl)benztriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benztriazol, směs z 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-oktyloxykarbonylethyl)-fenyl)-5-chlorbenztriazolu, 2-(3'-terc.butyl-5'-/2-(2-ethyl-hexyloxy)karbonylethyl/-2'-hydroxyfenyl)-5-chlorbenztriazolu, 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxykarbonylethyl)fenyl)-5-chlorbenztriazolu, 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxykarbonylethyl)fenyl)benztriazolu, 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-oktyloxykarbonylethyl)fenyl)benztriazolu, 2-(3'-terc.-butyl-5'-/2-(2-ethylhexyloxy)karbonylethyl/-2'-hydroxyfenyl)-benztriazolu, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benztriazolu a 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooktyloxykarbonylethyl)fenyl)benztriazolu, 2,2'-methylen-bis-/4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benztriazol-2-yl-fenol/, produkt reesterifikace 2-/3'-terc.butyl-5'-(2-methoxykarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl/benztriazolu polyethylenglykolem 300, /R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃, kde R je 3'-terc.butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benztriazol-2-yl-fenyl.

2.2. 2-hydroxybenzofenony, jako například jeho 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-oktoxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4'-trihydroxy-, 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxyderiváty.

30

2.3. Estery popřípadě substituovaných benzoových kyselin, jako například 4-terc.butyl-fenylsalicylát, fenylsalicylát, oktylfenylsalicylát, dibenzoylresorcin, bis-(4-terc.butylbenzoyl)resorcin, benzoylresorcin, 2,4-diterc.butylfenylester 3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzoové kyseliny, hexadecylester 3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzoové kyseliny, oktadecylester 3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzoové kyseliny, 2-methyl-4,6-di-terc.butylfenylester 3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzoové kyseliny.

35

2.4. Akryláty, jako například ethylester, popřípadě isookylester α -kyan-, β,β -difenylakrylové kyseliny, methylester α -karbomethoxyskořicové kyseliny, methylester, popřípadě butylester α -kyan- β -methyl-p-methoxyskořicové kyseliny, methylester α -karbomethoxy-p-methoxyskořicové kyseliny, N-(β -karbomethoxy- β -kvanvinyl)-2-methylindolin.

40

2.5. Sloučeniny niklu, jako například komplexy niklu s 2,2'-thio-bis-/4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenolem/, jako 1:1 nebo 1:2 komplex, popřípadě s dalšími ligandy, jako n-butylaminem, triethanolaminem nebo N-cyklohexyldiethanolaminem, dibutyldithiokarbamat nikelnatý, soli niklu s monoalkylestery 4-hydroxy-3,5-diterc.butylbenzylfosfonové kyseliny, jako je methylester nebo ethylester, komplexy niklu s ketoximy, jako s 2-hydroxy-4-methylfenylundecylketoximem, komplexy niklu s 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazolem, popřípadě s dalšími ligandy.

50

2.6. Stericky bráněné aminy, jako například bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebakát, bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sukcinát, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebakát, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)ester n-butyl-3,5-diterc.-butyl-4-hydroxybenzylmalonové kyseliny,

kondenzační produkt 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinu a kyseliny jantarové, kondenzační produkt N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiaminu a 4-terc.oktylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazinu, tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetát, tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoát, 1,1'-(1,2-ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-diterc.butylbenzyl)malonát, 3-on-oktyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro/4,5/dekan-2,4-dion, bis-(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebakát, bis-(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sukcinát, kondenzační produkt N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiaminu a 4-morfolino-2,6-dichlor-1,3,5-triazinu, kondenzační produkt 2-chlor-4,6-di-(4-n-butyl-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazinu a 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethanu, kondenzační produkt 2-chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazinu a 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethanu, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro/4,5/dekan-2,4-dion, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion.

2.7. Diamidy kyseliny oxalové, jako například 4,4'-dioktyloxy-oxanilid, 2,2'-dioktyloxy-5,5'-diterc.butyl-oxanilid, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-diterc.butyl-oxanilid, 2-ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-ethoxy-5-terc.butyl-2'-ethyl-oxanilid a jeho směs s 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-diterc.butyl-oxanilidem, směsi o- a p-methoxy-, jakož i o- a p-ethoxy-disubstituovaných oxanilidů.

2.8. 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triaziny, jako například 2,4,6-tris-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-bis-(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis-(4-methylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-/2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)fenyl/-4,6-bis-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-/2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-oktyloxypropyloxy)fenyl/-4,6-bis-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin.

3. Deaktivátory kovů, jako například N,N'-diamid difenyloxalové kyseliny, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-bis-(salicyloyl)hydrazin, N,N'-bis-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazin, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazol, dihydrazid bis-(benzyliden)oxalové kyseliny, oxanilid, dihydrazid isoftalové kyseliny, bis-fenylhydrazid sebakové kyseliny, N,N'-dihydrazid diacetalu adipové kyseliny, N,N'-dihydrazid bis-salicyloyloxalové kyseliny, N,N'-dihydrazid bis-salicyloylthiopropionové kyseliny.

4. Další fosfity a fosfony, jako například trifenylofosfit, difenylalkylfosfit, fenyldialkylfosfit, tris-(nonylfenyl)fosfit, trilaurylfosfit, trioktadecylfosfit, distearyl-pentaerythritoldifosfit, tris-(2,4-diterc.butylfenyl)fosfit, diisodecylpentaerythritoldifosfit, bis-(2,4-diterc.butylfenyl)pentaerythritoldifosfit, bis-(2,6-diterc.butyl-4-methylfenyl)pentaerythritoldifosfit, bis-isodecyloxy-pentaerythritoldifosfit, bis-(2,4-diterc.butyl-6-methylfenyl)-pentaerythritoldifosfit, bis-(2,4,6-triterc.butylfenyl)-pentaerythritoldifosfit, tristearylsorbitolfosfit, tetrakis-(2,4-diterc.butylfenyl)-4,4'-bifenylendifosfonit, 6-isooktyloxy-2,4,8,10-tetraterc.butyl-12H-dibenz/d,g/-1,3,2-dioxafosfocin, 6-fluor-2,4,8,10-tetraterc.butyl-12-methyl-dibenz/d,g/-1,3,2-dioxafosfocin, bis-(2,4-diterc.butyl-6-methylfenyl)methylfosfit, bis-(2,4-diterc.butyl-6-methylfenyl)ethylfosfit.

5. Sloučeniny rozrušující peroxidy, jako například estery β -thiodipropionové kyseliny, například laurylester, stearylester, myristylester nebo tridecylester, merkaptobenzimidazol, zinečnatá sůl 2-

merkaptobenzimidazolu, dibutyldithiokarbamat zinečnatý, dioktadecyldisulfid, pentaerythritol-tetrakis-(β -dodecylmerkapt)propionát.

5 6. Stabilizátory polyamidů, jako například soli mědi v kombinaci s jodidy a/nebo sloučeninami fosforu a dále soli dvojmocného manganu.

7. Bázické kostabilizátory, jako například melamin, polyvinylpyrrolidon, dikyandiamid, triallylkyanurát, deriváty močoviny, deriváty hydrazinu, aminy, polyamidy, polyurethany, soli vyšších mastných kyselin s alkalickými kovy nebo s kovy alkalických zemin, například stearát vápenatý, stearát zinečnatý, behenát hořečnatý, stearát hořečnatý, ricinoleát sodný, palmitát draselný, pyrokatechinát antimonitý nebo pyrokatechinát zinečnatý.

8. Nukleární činidla, jako například 4-terc.butylbenzoová kyselina, adipová kyselina, difenyl-octová kyselina.

15 9. Plnidla a ztužovací prostředky, jako například uhličitan vápenatý, silikáty, skleněná vlákna, asbest, mastek, kaolin, slída, síran barnatý, oxidy a hydroxidy kovů, saze a grafit.

20 10. Ostatní přísady, jako například změkčovadla, mazací prostředky, emulgátory, pigmenty, optické zjasňovací prostředky, ochranné prostředky proti plamenům, antistatické prostředky a nadouvadla.

25 11. Benzofuranony, popřípadě indolinony, jako například benzofuranony a indolinony popsané v patentech US-A-4 325 863, US-A-4 338 244 nebo US-A-5 175 312, nebo 3-/4-(2-acetoxyethoxy)fenyl-/5,7-di-terc.butylbenzofuran-2-on, 5,7-di-terc.butyl-3-/4-(2-stearoyloxyethoxy)fenyl/benzofuran-2-on, 3,3'-bis-/5,7-di-terc.butyl-3-(4-/2-hydroxyethoxy/fenyl)-benzofuran-2-on, 5,7-di-terc.butyl-3-(4-ethoxyfenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-acetoxy-3,5-dimethylfenyl)-5,7-di-terc.butylbenzofuran-2-on a 3-(3,5-dimethyl-4-pivaloyloxyfenyl)-5,7-di-terc.butylbenzofuran-2-on.

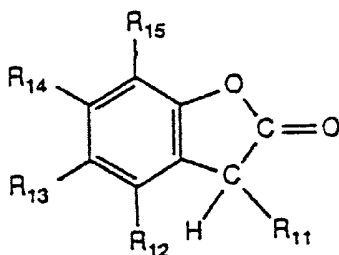
30 Uvedené kostabilizátory s výjimkou benzofuranonů uvedených v bodě 11 se přidávají například v koncentraci 0,01 až 10 %, vztaženo na celkovou hmotnost látky určené ke stabilizaci.

35 Další výhodné kompozice obsahují vedle složek a) a oligomerních sloučenin obecného vzorce I ještě další přísady, zejména fenolické antioxidační prostředky, prostředky proti degradaci světlem nebo/a zpracovatelské stabilizátory.

40 Obzvláště výhodnými přísadami jsou fenolické antioxidační prostředky (bod 1 výše uvedeného výčtu), stéricky bráněné aminy (bod 2 výše uvedeného výčtu), fosfity a fosfonity (bod 4 uvedeného výčtu) a peroxid-rozkládající sloučeniny (bod 5 uvedeného výčtu).

Obzvláště výhodnými dodatečnými přísadami (stabilizátory) jsou rovněž benzofuran-2-ony, které jsou například popsány v patentech US-A-4 325 863, US-A-4 338 244 nebo US-A-5 175 312.

45 Příklady takových benzofuran-2-onů jsou sloučeniny následujícího obecného vzorce



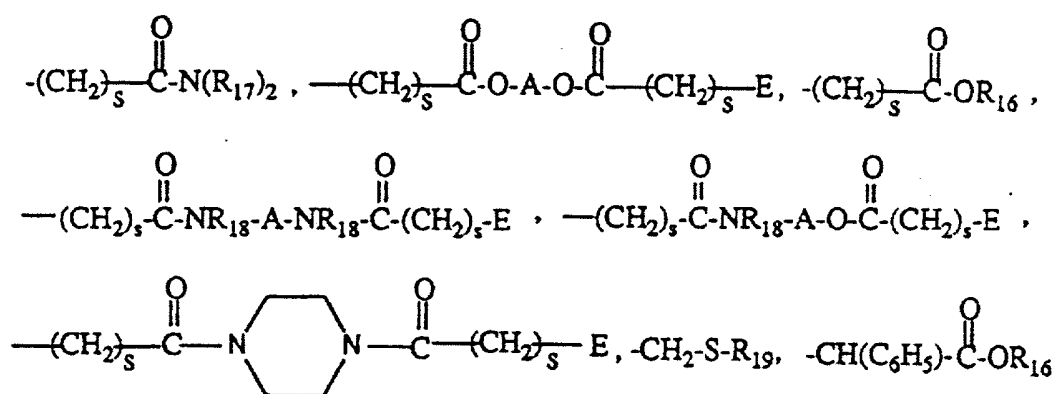
ve kterém

5 R_{11} znamená fenylovou skupinu nebo 1 až 3 alkylové zbytky, které celkem obsahují 18 uhlíkových atomů, alkoxylovou skupinou obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, alkoxykarbonylovou skupinou se 2 až 18 uhlíkovými atomy nebo chlorem substituovanou fenylovou skupinu,

R_{12} znamená atom vodíku,

10 R_{14} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, cyklopentylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu nebo atom chloru,

R^{13} má stejný význam jako R_{12} nebo R_{14} nebo znamená zbytek vzorce



15

nebo $-D-E$, kde

20 R^{16} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, atomem kyslíku nebo atomem síry přerušenu alkylovou skupinu obsahující 2 až 18 uhlíkových atomů, dialkylaminoalkylovou skupinu s celkem 3 až 16 uhlíkovými atomy, cyklopentylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo 1 až 3 alkylovými zbytky, které celkem obsahují nejvýše 18 uhlíkových atomů, substituovanou fenylovou skupinu,

25

s znamená 0, 1 nebo 2,

30 R^{17} nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, cyklopentylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, 1 až 2 alkylovými zbytky, které celkem obsahují nejvýše 16 uhlíkových atomů, substituovanou fenylovou skupinu, skupinu vzorce $-C_2H_4OH$, $-C_2H_4-O-C_{t+1}H_{2t+1}$ nebo $-C_2H_4-O-C-R_{20}$ nebo tvoří společně s atomem dusíku, ke

35 $\begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array}$ kterému jsou připojeny, piperidinovou nebo morfolinovou skupinu,

t znamená 1 až 18,

40 R_{20} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 22 uhlíkových atomů nebo cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 12 uhlíkových atomů,

A znamená případně atomem dusíku, atomem kyslíku nebo atomem síry přerušenou alkylenovou skupinu se 2 až 22 uhlíkovými atomy,

5 R_{18} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, cyklopentyl-
lovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, 1 nebo 2 alkylovými
skupinami, které celkem obsahují nejvýše 16 uhlíkových atomů, substituovanou fenylovou
skupinu nebo benzylovou skupinu,

10 R^{19} znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů,

D znamená $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ nebo $-C(R_{21})_2-$

15 R_{21} nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až
16 uhlíkových atomů, přičemž oba R_{21} dohromady obsahují 1 až 16 uhlíkových atomů, R_{21}
dále znamená fenylovou skupinu nebo skupinu vzorce $-(CH_2)_5-C-OR_{16}$



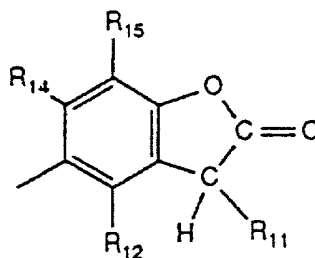
nebo $-(CH_2)_5-C-N(R_{17})_2$, kde



20

s, R_{16} a R_{17} mají výše uvedené významy,

25 E znamená skupinu vzorce



ve kterém R_{11} , R_{12} a R_{14} mají výše uvedené významy a

30 R_{15} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů,
cyklopentyllovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, atom chloru nebo skupinu vzorce
 $-CH_2-C-OR_{16}$ nebo $-CH_2-C-N(R_{17})_2$, kde R_{16} a R_{17} mají výše uvedené významy, nebo R_{15}



35 tvoří společně s R_{14} tetramethylenovou skupinu.

Výhodné jsou takové benzofuran-2-ony, ve kterých R_{13} znamená atom vodíku, alkylovou
skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, cyklopentyllovou skupinu, cyklohexylovou
skupinu, atom chloru nebo skupinu vzorce $-(CH_2)_5-C-OR_{16}$, $-(CH_2)_5-C-N(R_{17})_2$

40

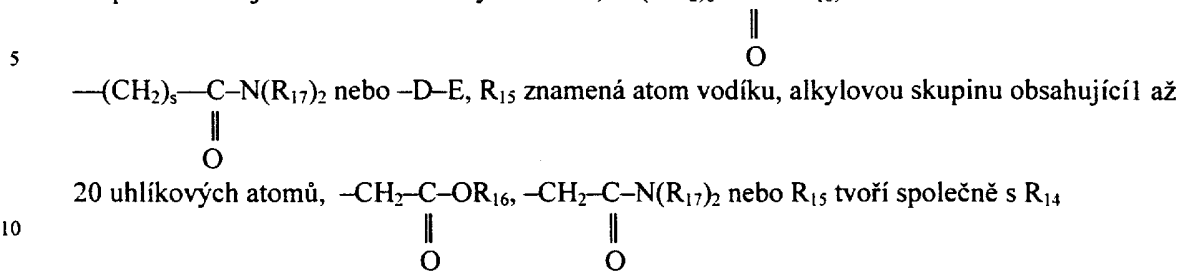


nebo $-D-E$, kde s, R_{16} , R_{17} , D a E mají výše uvedené významy, R_{16} zejména znamená atom
vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, cyklopentyllovou skupinu nebo
cyklohexylovou skupinu.

45

Výhodné jsou dále takové benzofuran-2-ony, ve kterých R_{11} znamená fenylovou skupinu nebo 1
nebo 2 alkylovými skupinami, které dohromady obsahují nejvýše 12 uhlíkových atomů,

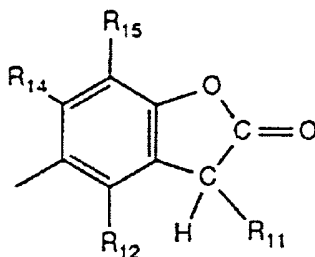
substituovanou fenylovou skupinu, R_{12} znamená atom vodíku, R_{14} znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, R_{13} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, $-(CH_2)_5-C-OR_{16}$,



Obzvláště zajímavé jsou rovněž takové benzofuran-2-ony, ve kterých R_{11} znamená fenylovou skupinu, R_{13} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů nebo $-D-E$, R_{12} a R_{14} nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a R_{15} znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 uhlíkových atomů, přičemž D a E mají na počátku uvedené významy.

20 Mimořádně významné jsou rovněž takové benzofuran-2-ony, ve kterých R_{11} znamená fenylovou skupinu, R_{13} znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo $-D-E$, R_{12} a R_{14} znamenají atom vodíku a R_{15} znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu, přičemž D znamená skupinu $-C(R_{21})_2-$ a E znamená skupinu obecného vzorce

25



přičemž R_{21} jsou stejné nebo odlišné a znamenají alkylové skupiny obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a R_{11} , R_{12} , R_{14} a R_{15} mají výše uvedené atomy.

30

Množství dodatečně použitých benzofuran-2-onů, může kolísat v širokých mezích. Tyto benzofuran-2-ony mohou být například v kompozicích podle vynálezu obsaženy v množství 0,0001 až 5 % hmotnosti, výhodně v množství 0,001 až 2 % hmotnosti, zejména v množství 0,01 až 2 % hmotnosti.

35

Zabudování oligomerních sloučenin podle vynálezu obecného vzorce I, jakož i případných dalších přísad do syntetického polymeru, se provádí známými postupy, například před nebo v průběhu tváření nebo také nanesením rozpuštěných nebo dispergovaných sloučenin na syntetické polymery a následným odpařením rozpouštědla. Oligomerní sloučeniny obecného vzorce I mohou být také k polymerům určeným ke stabilizaci přidány ve formě předsměsi, která například tyto sloučeniny obsahuje v koncentraci od 2,5 do 25 % hmotnosti.

40

Oligomerní sloučeniny obecného vzorce I mohou být také přidány před nebo v průběhu polymerace anebo přes zesíťování.

45

Oligomerní sloučeniny obecného vzorce I mohou být do syntetických polymerů určených ke stabilizaci zabudovány v čisté formě nebo zapouzdřené do vosků, olejů nebo polymerů.

5 Oligomerní sloučeniny obecného vzorce I mohou být také na polymery určené ke stabilizaci nastříkány. Tyto sloučeniny, popřípadě jejich taveniny, jsou schopné zředit další přísady (například výše uvedené obvyklé přísady), takže mohou být na polymery nastříkány také společně s těmito přísadami. Obzvláště výhodné je přidání nastříkáním v průběhu deaktivace polymeračních katalyzátorů, přičemž může být využito například páry použité k uvedené deaktivaci katalyzátorů.

10 U sféricky polymerovaných polyolefinů může být například výhodné aplikovat oligomerní sloučeniny obecného vzorce I, případně společně s dalšími přísadami nastříkáním.

15 Takto stabilizované látky mohou být použity v nejrůznějších formách, například jako fólie, vlákna, pásy, tvářecí hmoty, profily nebo jako pojiva pro laky, lepidla nebo kity.

Použitím oligomerních sloučenin vzorce I se výhodně chrání termoplastické látky, zejména polyolefiny. Především je však přitom třeba zdůraznit znamenitou účinnost oligomerních sloučenin obecného vzorce I ve funkci zpracovatelských stabilizátorů (stabilizátorů proti účinku 20 tepla). Za tímto účelem se tyto sloučeniny výhodně přidávají před nebo v průběhu zpracování polymerů. Avšak takto mohou být stabilizovány i další polymery (například elastomery) nebo maziva, popřípadě hydraulické kapaliny proti degradaci, například proti světlem-indukované nebo termooxidační degradaci. Elastomery mohou být zvoleny z výše uvedeného výčtu možných organických látek.

25 V úvahu přicházející maziva a hydraulické kapaliny jsou založeny například na minerálních nebo syntetických olejích nebo jejich směsích. Tato maziva jsou odborníkovi v daném oboru běžně známá a jsou popsána v příslušné odborné literatuře, například v Dieter Klamann „Schmierstoffe und verwandte Produkte“ (nakl. Chemie, Weinheim, 1982), Schewe-Kobek „Das Schmiermittel-Taschenbuch“ (Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1974) a „Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie“, sv. 13, str. 85–94 (Verlag Chemie, Weinheim, 1977).

35 V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, které mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezuji rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen formulací patentových nároků. Hmotnostní díly a procentické obsahy, uvedené v těchto příkladech, jsou hmotnostními díly a hmotnostními procentickými obsahy.

Příklady provedení vynálezu

40

Příklad I

Příprava oligomerní sloučeniny 101 (tabulka 1)

45

a) K tavenině 52,9 g (0,24 molu) 2,4-di-terc.butyl-6-methylfenolu a 580 mg (4,8 mmolu) dimethylaminopyridinu, udržované na teplotě 50 °C, se po kapkách přidá 42,9 g (0,31 molu) chloridu fosforitého. Po asi jedné hodině se tavenina vyhřeje na teplotu 100 °C a při této teplotě se míchá po dobu dalších 3 hodin. Přebytný chlorid fosforitý se oddestiluje ve vakuové rotační 50 odparce a zbytek se destiluje za hlubokého vakua. Získá se 70,0 g (91 %) 2,4-di-terc.butyl-6-methylfenylfosfordichloriditu ve formě bezbarvého oleje.

Teplota varu: 95 °C/0,003 kPa,

elementární analýza:

	C(%)	H(%)	Cl(%)
vypočteno	56,09	7,22	22,07
nalezeno	56,37	7,20	21,97,

5

³¹P–nukleární magnetickorezonanční spektrum:
(146,785 MHz, CDCl₃): 162,661 ppm.

- 10 b) K míchanému roztoku 6,73 g (21,0 mmolu) 2,4–di–terc.butyl–6–methylfenylfosfordichloriditu (příklad 1a) a 6,4 ml (46 mmolů, 2,2 ekvivalentu) triethylaminu v 5 ml tetrahydrofuranu se pod atmosférou dusíku a při teplotě 10 °C po kapkách přidá 7,19 g (36 mmolu, 1,7 ekvivalentu) N–2'–hydroxyethyl–4–hydroxy–2,2,6,6–tetramethylpiperidinu ve 160 ml tetrahydrofuranu. Potom se reakční směs míchá po dobu 3 hodin při teplotě 55 až 60 °C. Bílá suspenze se zfiltruje přes celit a filtrát se zahustí v rotační vakuové odparce. Zbytek se vyjme toluenem a opětovně
15 zfiltruje. Po odpaření toluenu ve vakuové rotační odparce a vysušení za hlubokého vakua se získá 10,5 g (77 %) oligomerní sloučeniny 101 (tabulka 1).

Teplota tání: 83 až 86 °C.

- 20 Střední hmotnostní molekulová hmotnost a střední číselná molekulová hmotnost (M_w, resp. M_n) získaného produktu se stanoví permeační gelovou chromatografií (GPC).

Postupem, který je analogický s postupem popsáným v příkladu 1b, se z odpovídajících arylchlorfosfitů a komerčně dostupného fenyldichlorfosfinu získají sloučeniny 102, 103, 104 a
25 105 (tabulka 1).

Příklad 2

- 30 Příprava oligomerní sloučeniny 106 (tabulka 1)

Postupem, který je analogický s postupem popsáným v příkladu 1b, se z 6,73 g (21 mmolů) 2,4–di–terc.butyl–6–methylfenylfosfordichloriditu (příklad 1a) a 6,34 g (31,5 mmolu, 1,5 ekvivalentu) N–2'–hydroxyethyl–4–hydroxy–2,2,6,6–tetramethylpiperidinu získá 9,3 g (98 %) oligo-
35 merní sloučeniny 106 (tabulka 1).

Teplota tání: 90 až 93 °C.

- 40 Příklad 3

Příprava oligomerní sloučeniny 107 (tabulka 1)

Postupem, který je analogický s postupem popsáným v příkladu 1b, se z 6,73 g (21 mmolů) 2,4–di–terc.butyl–6–methylfenylfosfordichloriditu (příklad 1a) a 5,5 g (27,3 mmolu, 1,3 ekvivalentu) N–2'–hydroxyethyl–4–hydroxy–2,2,6,6–tetramethylpiperidinu získá 8,6 g (91 %) oligomerní
45 sloučeniny 107 (tabulka 1).

Teplota tání: 92 až 96 °C.

Příklad 4

Příprava oligomerní sloučeniny 108 (tabulka 1)

Postupem, který je analogický s postupem popsaným v příkladu 1b, se z 6,73 g (21 mmolů) 2,4-di-
 5 di-terc.butyl-6-methylfenylfosfordichloriditu (příklad 1a) a 4,65 g (23 mmolů, 1,1 ekvivalentu) N-2'-hydroxyethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu získá 8,5 g (90 %) oligomerní sloučeniny 108 (tabulka 1).

Teplota tání: 92 až 95 °C.

10

Příklad 5

Příprava oligomerní sloučeniny 109 (tabulka 1)

15

K míchané bílé suspenzi 7,19 g (36 mmolů, 1,7 ekvivalentu) N-2'-hydroxyethyl-4-hydroxy-
 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu a 5,1 g (50 mmolů, 2,5 ekvivalentu) triethylaminu v 80 ml toluenu
 se pod atmosférou dusíku a při teplotě 10 °C přidá po kapkách roztok 6,73 g (21 mmolů) 2,4-di-
 20 terc.butyl-6-methylfenylfosfordichloriditu (příklad 1a) v 10 ml toluenu. Potom se reakční směs
 intenzivně míchá po dobu 3 hodin při teplotě 95 až 100 °C. Po ochlazení při okolní teplotě se
 hutná suspenze zfiltruje přes celit a filtrát se zahustí ve vakuové rotační odparce. Po vysušení
 zbytku za hlubokého vakua se získá 9,5 (75 %) oligomerní sloučeniny 109 (tabulka 1).

Teplota tání: 95 až 99 °C.

25

Postupem, který je analogický s postupem popsaným v příkladu 5, se z odpovídajících
 aryldichlorfosfitů, popřípadě aryldichlorfosfinů získají oligomerní sloučeniny 110, 111, 112 a
 113 (tabulka 1).

30

Příklad 6

Příprava oligomerní sloučeniny 114 (tabulka 1)

35

K míchané suspenzi 10,98 g (51 mmolů, 1,7 ekvivalentu) N-2'-hydroxypropyl-4-hydroxy-
 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu a 7,59 g (75 mmolů, 2,5 ekvivalentu) triethylaminu ve 170 ml
 xylenu se pod atmosférou dusíku a při okolní teplotě po kapkách přidá roztok 9,64 g (30 mmolů)
 2,4-di-terc.butyl-6-methylfenylfosfordichloriditu (příklad 1a) v 10 ml xylenu. Potom se reakční
 směs míchá po dobu 5 hodin při teplotě 130 °C. Po ochlazení na okolní teplotu se reakční směs
 40 zfiltruje přes celit a filtrát se zahustí ve vakuové rotační odparce. Po vysušení zbytku za
 hlubokého vakua se získá 16,9 (92 %) oligomerní sloučeniny 114 (tabulka 1).

Teplota tání: 55 až 72 °C.

45

Příklad 7

Příprava oligomerní sloučeniny 115 (tabulka 1)

50

a) Do 200 ml sulfonační baňky o obsahu 200 ml, opatřené teploměrem, míchadlem, zpětným
 chladičem a kapací nálevkou, se pod atmosférou dusíku zavede 44,07 g (0,20 molu) 2,4-di-
 terc.butyl-6-methylfenolu, 0,49 g (4,0 mmolu) dimethylaminopyridinu a 44 ml toluenu. Reakční
 směs se zahřeje na teplotu 50 °C. Při této teplotě se v průběhu 20 minut po kapkách přidá 35,7 g
 (0,26 molu, 1,3 ekvivalentu) chloridu fosforitého. Tvořící se plynný chlorovodík se neutralizuje

10% vodným roztokem hydroxidu sodného. Potom se reakční směs zahřeje na teplotu 105 °C během 95 minut, načež se při této teplotě míchá po dobu 30 minut (konec vývoje plynného chlorovodíku). Reakční směs se potom zahřívá na teplotu 105 °C po dobu 60 minut a to pod mírným proudem dusíku. Získaný roztok se zředí 20 ml toluenu, načež se oddestiluje přebytek chloridu fosforitého a asi 20 ml toluenu.

b) Do 1,5 l sulfonační baňky se pod dusíkovou atmosférou zavede 68,45 g (0,34 molu, 1,7 ekvivalentu) N-2'-hydroxyethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu, 46,5 g (0,46 molu, 2,3 ekvivalentu) triethylaminu a 100 ml toluenu. K této suspenzi se potom při okolní teplotě v průběhu 45 minut po kapkách přidá výše popsany (příklad 7a) roztok. Hutná suspenze se potom zahřeje na teplotu 105 °C a při této teplotě se míchá po dobu dalších 3,5 hodin. Reakční směs se potom ochladí na okolní teplotu a zfiltruje přes celit. Filtrát se zahustí ve vakuové rotační odparce. Po vysušení zbytku za hlubokého vakua se získá 82,5 g (70 %) oligomerní sloučeniny 115 (tabulka 1) ve formě bílého prášku.

Teplota tání: 98 až 99 °C.

Příklad 8

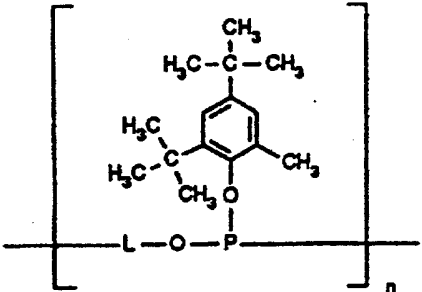
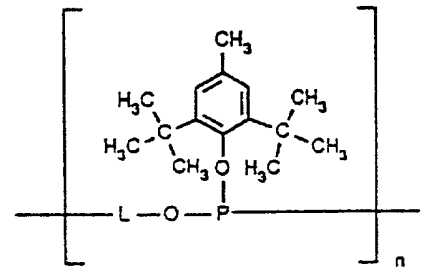
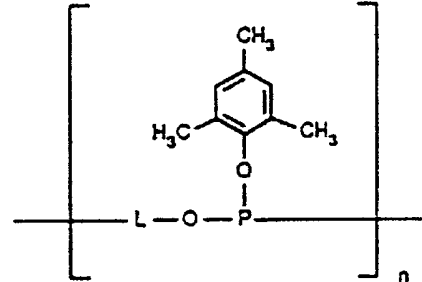
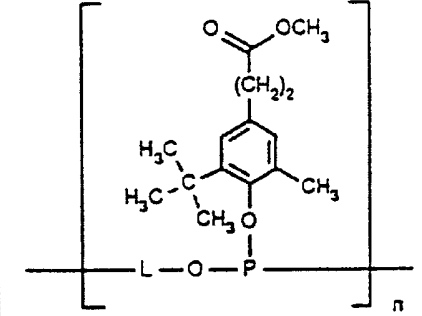
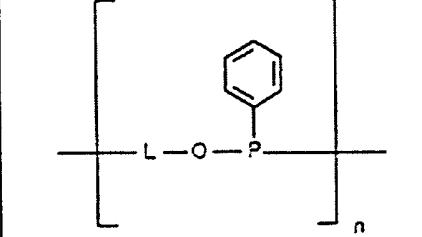
Příprava oligomerní sloučeniny 116 (tabulka 1)

a) Postupem, který je analogický s postupem popsáním v příkladu 7a, se z 33,05 (0,15 molu) 2,4-di-terc.butyl-6-methylfenolu, 17,1 ml (0,195 molu) chloridu fosforitého a 0,37 g (3,0 mmoly) dimethylaminopyridinu ve 33 ml toluenu získá odpovídající roztok dichlorfosfitu.

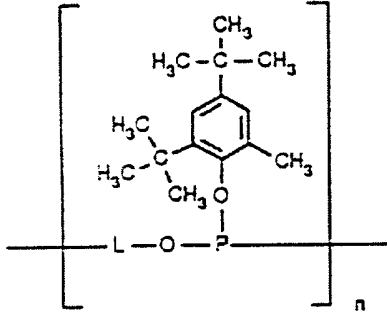
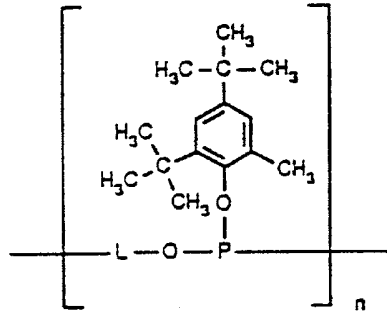
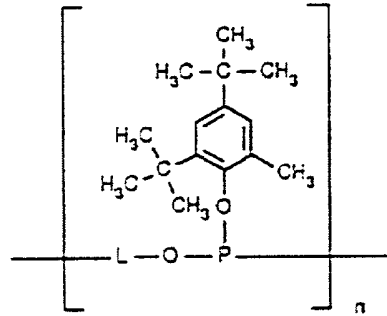
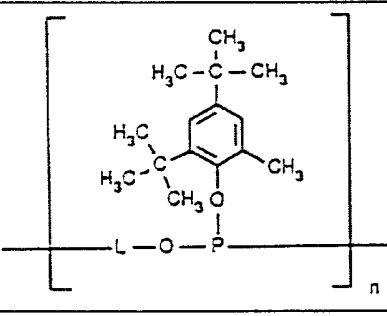
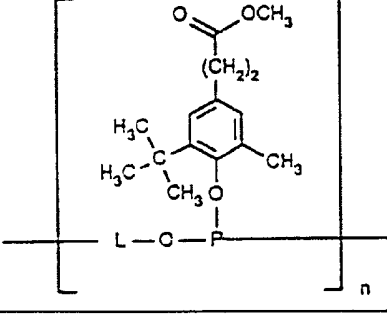
b) Do sulfonační baňky o obsahu 750 ml se pod atmosférou dusíku zavede 71,3 g (0,255 molu) N-2'-hydroxyethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu, 170 ml triethylaminu a 170 ml toluenu. K této suspenzi se při okolní teplotě a v průběhu 45 minut po kapkách přidá výše popsany roztok (příklad 8a). Hutná suspenze se potom zahřeje na teplotu 100 °C a při této teplotě se míchá po dobu 3,5 hodiny. Reakční směs se ochladí na okolní teplotu a zfiltruje přes celit. Filtrát se zahustí ve vakuové rotační odparce. Po vysušení zbytku za hlubokého vakua se získá 75,0 g (85 %) oligomerní sloučeniny 116 (tabulka 1).

Teplota tání: 92 až 96 °C.

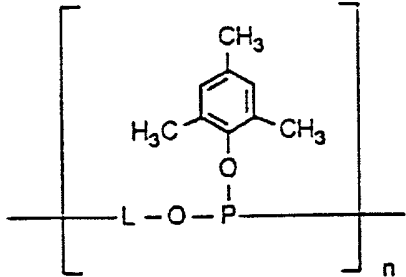
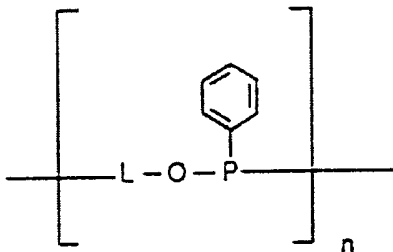
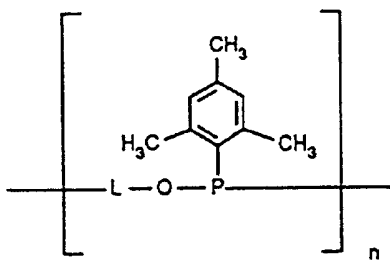
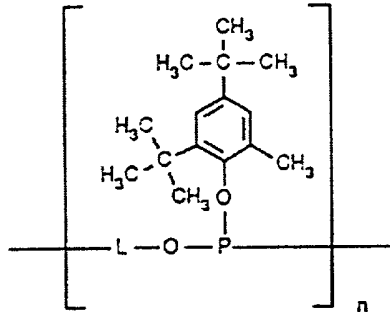
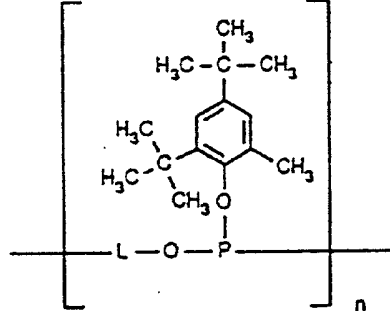
Tabulka 1

č.	Sloučenina	R ₅ v L	Mn	Mw/Mn	T.t. (°C)
101		-CH ₂ CH ₂ -	1550	1,94	83 až 86
102		-CH ₂ CH ₂ -	1090	1,40	76 až 79
103		-CH ₂ CH ₂ -	1412	2,3	58 až 60
104		-CH ₂ CH ₂ -	1699	2,0	Přiskyřice
105		-CH ₂ CH ₂ -	1129	3,7	80 až 84

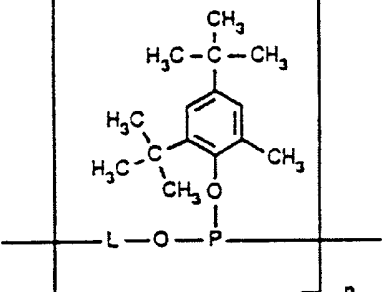
Tabulka 1 - pokračování

č.	Sloučenina	R ₅ v L	Mn	Mw/Mn	T.t. (°C)
106		-CH ₂ CH ₂ -	1544	1,83	90 až 93
107		-CH ₂ CH ₂ -	2374	2,1	92 až 96
108		-CH ₂ CH ₂ -	2072	1,8	92 až 95
109		-CH ₂ CH ₂ -	2007	2,62	95 až 99
110		-CH ₂ CH ₂ -	2799	3,5	30

Tabulka 1 - pokračování

č.	Sloučenina	R ₅ v L	Mn	Mw/Mn	T.t. (°C)
111		-CH ₂ CH ₂ -	2345	3,8	65 až 67
112		-CH ₂ CH ₂ -	2270	4,6	85 až 88
113		-CH ₂ CH ₂ -	1614	1,7	83 až 89
114		$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	950	1,7	55 až 72
115		-CH ₂ CH ₂ -	2246	3,31	98 až 99

Tabulka 1 - pokračování

č.	Sloučenina	R ₅ v L	Mn	Mw/Mn	T.t. (°C)
116		-CH ₂ CH ₂ -	1549	4,61	92 až 96

5

Příklad 9

Stabilizace polypropylenů při vícenásobném vytlačování

- 10 1,3 kg polypropylenového prášku (Profax 6501), který byl stabilizován 0,025 % produktu Irganox 1076 (n-oktadecylester kyseliny 3-/3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl/propionové) (index toku taveniny měřený při teplotě 230 °C a za použití 2,16 kg: 3,2) se smísí s 0,05 % produktu Irganox 1010 (pentaerythrityl-tetrakis-/3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát), 0,05 % steáratu vápenatého, 0,03 % dihydrotalcitu /DHT 4A, Kyowa Chemical Industry
- 15 Co., Ltd., Mg_{4,5}Al₂(OH)₁₃CO₃·3,5H₂O/ a 0,05 % sloučeniny z tabulky 1. Tato směs se potom vytlačuje ve vytlačovacím stroji, jehož válec má průměr 20 mm a délku 400 mm, při 100 otáčkách za minutu, přičemž tři výhřevné zóny jsou nastaveny na následující teploty: 260, 270 a 280 °C. Vytlačený polymer se za účelem chlazení protahuje vodní lázní, načež se granuluje. Tento granulát se potom opakovaně vytlačuje a po 3 vytlačeních se změří index toku taveniny
- 20 (při teplotě 230 °C a za použití 2,16 kg). Velké zvýšení hodnoty indexu toku taveniny znamená vysoký stupeň odbourání řetězců a tedy špatnou stabilizaci. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 2.

25 Tabulka 2

Sloučenina z tabulky 1	Index toku taveniny po 3 vytlačeních
—	20,0
101	4,8
102	4,6
103	4,9
104	4,8
105	4,5
108	4,8
109	5,0
111	4,9
112	4,3
113	4,6

Příklad 10

Stabilizace polypropylenů při vícenásobném vytlačování

- 5 1,3 kg polypropylenového prášku (Profax 6501), který byl stabilizován 0,025 % produktu Irganox 1076 (n-oktadecylester kyseliny 3-/3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl/propionové) (index toku taveniny měřený při teplotě 230 °C a za použití 2,16 kg: 3,2) se smísí s 0,05 % produktu Irganox 1010 (pentaerythryl-tetrakis-/3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát), 0,05 % stearátu vápenatého, 0,03 % dihydrotalcitu /DHT 4A, Kyowa Chemical Industry
- 10 Co., Ltd., $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ a 0,025 % sloučeniny z tabulky 1. Tato směs se potom vytlačuje ve vytlačovacím stroji, jehož válec má průměr 20 mm a délku 400 mm, při 100 otáčkách za minutu, přičemž tři výhřevné zóny jsou nastaveny na následující teploty: 260, 270 a 280 °C. Vytlačený polymer se za účelem chlazení protahuje vodní lázní, načež se granuluje. Tento granulát se potom opakovaně vytlačuje a po 3 vytlačeních se změní index toku taveniny
- 15 (při teplotě 230 °C a za použití 2,16 kg). Velké zvýšení hodnoty indexu toku taveniny znamená vysoký stupeň odbourání řetězců a tedy špatnou stabilizaci. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 3.

20 Tabulka 3

Sloučenina z tabulky 1	Index toku taveniny po 3 vytlačeních
—	20,0
106	6,3
107	6,7
114	6,9
115	6,3
116	6,3

Příklad 11

25

Stabilizace polyethylenu v průběhu zpracování

- 100 dílů polyethylenového prášku (Lupolen 5260 Z) se smísí s 0,05 dílu produktu Irganox 1010 (pentaerythryl-tetrakis-/3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát/) a 0,1 dílu stabilizátoru z tabulky 1 a získaná směs se hněte v Brabenderově plastografu při teplotě 220 °C a při 50
- 30 otáčkách za minutu. V průběhu tohoto hnětení se kontinuálně zaznamenává odpor kladený při hnětení ve formě točivého momentu. V průběhu doby hnětení začíná polymer po určité době zesíťovat, což se projeví rychlým zvýšením točivého momentu. V následující tabulce 4 je uvedena doba hnětení až do okamžiku, kdy bylo pozorováno prudké zvýšení točivého momentu,
- 35 jako míra stabilizačního účinku.

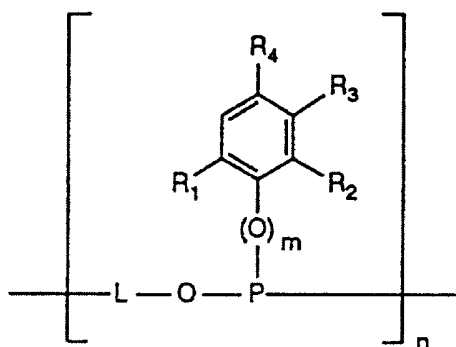
Tabulka 4

Sloučenina z tabulky 1	Doba uplynulá do okamžiku, kdy došlo ke zvýš. toč. mom.(min)
—	5,0
101	12,0
103	12,5
105	14,0
107	14,0
109	12,5
111	12,5
115	14,5

5

PATENTOVÉ NÁROKY

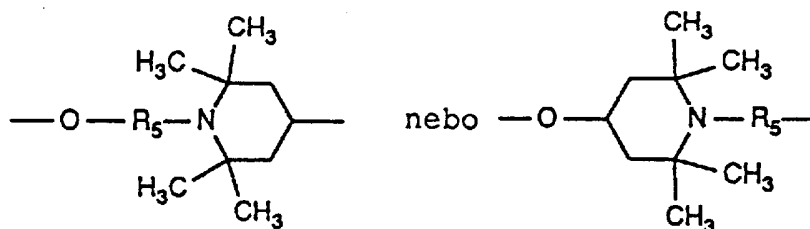
10 1. Oligomerní sloučeniny obecného vzorce I



(I),

15 ve kterém

L znamená skupinu obecného vzorce



20

příčemž atom kyslíku skupiny L je vždy vázán na atom fosforu v opakující se strukturní jednotce a zbytek R₅, popřípadě atom uhlíku v poloze 4 piperidinylového kruhu ve skupině L, je vždy vázán na atom kyslíku v opakující se strukturní jednotce,

25 R₁ a R₂ nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 12 uhlíkových atomů, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo cyklohexenylovou skupinu,

- R_3 znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu,
- R_4 atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, alkenylovou skupinu obsahující 2 až 12 uhlíkových atomů, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, cyklohexenylovou skupinu, benzylovou skupinu, skupinu $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}_6$, skupinu $-(\text{CH}_2)_p\text{COOR}_7$ nebo skupinu $-(\text{CH}_2)_q\text{OR}_8$,
- R_5 znamená alkýlenovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů nebo fenylethylovou skupinu,
- R_6 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 8 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo skupinu $-(\text{CH}_2)_r\text{COOR}_7$,
- R_7 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 8 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu nebo benzylovou skupinu,
- R_8 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, alkanoylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, atomem kyslíku přerušenou alkanoylovou skupinu obsahující 2 až 12 uhlíkových atomů, cyklohexylkarbonylovou skupinu nebo benzoylovou skupinu,
- m znamená 0 nebo 1,
- n znamená celé číslo od 2 do 30,
- p znamená 2,
- q znamená celé číslo od 3 do 6 a
- r znamená 1,

příčemž zbytky L , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 a R_9 , jakož i čísla m , p , q a r jsou v opakujících se strukturních jednotkách obecného vzorce I stejné nebo odlišné.

2. Oligomerní sloučeniny podle nároku 1 obecného vzorce I, ve kterém R_5 znamená ethylenovou skupinu nebo propylenovou skupinu.
3. Oligomerní sloučeniny podle nároku 1 obecného vzorce I, ve kterém R_1 a R_2 nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a R_5 znamená ethylenovou skupinu nebo propylenovou skupinu.
4. Oligomerní sloučeniny podle nároku 1 obecného vzorce I, ve kterém R_1 a R_2 nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, cyklohexylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, R_4 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, cyklohexylovou skupinu nebo skupinu $-(\text{CH}_2)_p\text{COOR}_7$, R_5 znamená ethylenovou skupinu, propylenovou skupinu nebo fenylethylenovou skupinu, R_7 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů nebo benzylovou skupinu, n znamená celé číslo od 2 do 20 a p znamená 2.
5. Oligomerní sloučeniny podle nároku 1 obecného vzorce I, ve kterém R_1 a R_2 nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, R_3

znamená atom vodíku, R_4 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo skupinu $-(CH_2)_pCOOR_7$, R_5 znamená ethylenovou skupinu nebo propylenovou skupinu, R_7 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, n znamená celé číslo od 2 do 10 a p znamená 2.

5

6. Stabilizovaná kompozice, **v y z n a ě n á t í m**, že obsahuje

a) syntetický polymer náchylný k oxidační, tepelné nebo světlem–indukované degradaci a

10

b) alespoň jednu oligomerní sloučeninu obecného vzorce I podle nároku 1,

příčemž hmotnostní poměr složky a) ke složce b) je v kompozici roven 100:0,01 až 100:25.

15

7. Stabilizovaná kompozice podle nároku 6, **v y z n a ě n á t í m**, že vedle složek a) a b) obsahuje ještě další přísady.

20

8. Stabilizovaná kompozice podle nároku 7, **v y z n a ě n á t í m**, že jako další přísady obsahuje fenolické antioxidační prostředky, prostředky proti degradaci účinkem světla nebo zpracovatelské stabilizátory.

9. Stabilizovaná kompozice podle nároku 7, **v y z n a ě n á t í m**, že jako další přísadu obsahuje alespoň jednu sloučeninu typu benzofuran–2–onu.

25

10. Stabilizovaná kompozice podle nároku 6, **v y z n a ě n á t í m**, že jako složku a) obsahuje termoplastické polymery.

11. Stabilizovaná kompozice podle nároku 6, **v y z n a ě n á t í m**, že jako složku a) obsahuje polyolefin.

30

12. Stabilizovaná kompozice podle nároku 6, **v y z n a ě n á t í m**, že jako složku a) obsahuje polyethylen nebo polypropylen.

35

13. Použití oligomerních sloučenin obecného vzorce I definovaného v nároku 1 jako stabilizátorů syntetických polymerů proti oxidační, tepelné nebo světlem–indukované degradaci.

14. Použití oligomerních sloučenin podle nároku 13 jako zpracovatelských stabilizátorů neboli termostabilizátorů v termoplastických polymerech.

40

Konec dokumentu

45