

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

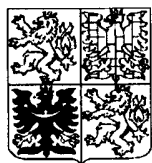
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3210-90

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27. 06. 90**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **30.06.89**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **89/2435**

(33) Země priority: **CH**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 08. 99**
(Věstník č. 8/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 K 5/13
C 07 C 39/06
C 09 K 15/08

(71) Přihlášovatel:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING
INC., Basel, CH;

(72) Původce:

Pitteloud Rita dr., Praroman, CH;
Dubs Paul dr., Marly, CH;

(74) Zástupce:

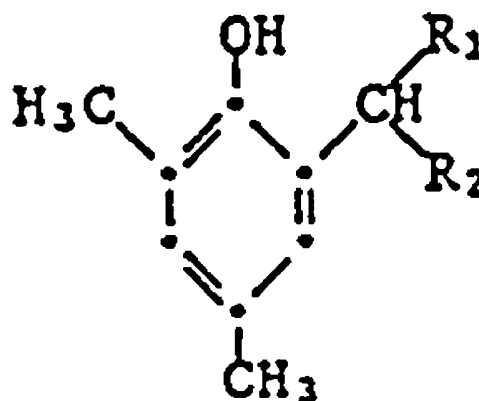
Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,
Praha 6, 16000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Derivát dimethylfenolu ke stabilizaci
polystyrenu, kopolymeru nebo terpolyme-
ru styrenu, polyurethanu nebo polyaceta-
lu a způsob jeho přípravy**

(57) Anotace:

Popsáno je použití alespoň jednoho derivátu dimethylfenolu obecného vzorce I, ve kterém R₁ znamená methylovou nebo ethylovou skupinu a R₂ představuje alkylovou skupinu s 2 až 30 atomy uhlíku, ke stabilizaci polystyrenu, kopolymeru nebo terpolymeru styrenu, polyurethanu nebo polyacetalu v hmotnostním množství 0,01 až 10 %, vztaženo na hmotnostní množství polymeru, proti tepelnému, oxidačnímu nebo aktinickému odbourání, dále derivát 2,4-dimethyl-6-sek. alkylfenolu a způsob přípravy takového derivátu katalytickou alkylací 2,4-xylenolu alfa-olefiny.



Derivát dimethylfenolu ke stabilizaci polystyrenu, kopolymeru nebo terpolymeru styrenu, polyurethanu nebo polyacetalu a způsob jeho přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká použití derivátu dimethylfenolu ke stabilizaci polystyrenu, kopolymeru nebo terpolymeru styrenu, polyurethanu nebo polyacetalu proti tepelnému, oxidačnímu nebo aktinickému odbourání a způsob přípravy takového derivátu.

Dosavadní stav techniky

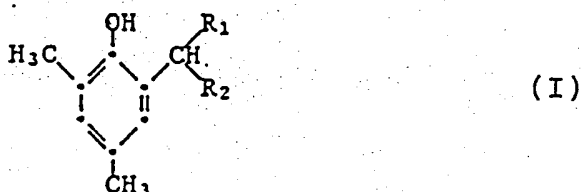
Jsou již známy četné trialkylfenoly, například 2,6-di-terc.-butyl-4-methylfenol a jejich použití ke stabilizaci organického materiálu. G. Scott popisuje ("Atmospheric Oxidation and Antioxidants", Elsevier Publishing Company (1965), str. 120 až 125) vzájemný vztah mezi stabilizačním účinkem a substitucí na fenolovém jádře pro minerální oleje.

V americkém patentovém spise US-A-3 511 802 se popisuje stabilizace polypropylenových průskyřic alkylsubstituovanými fenoly. Výroba, jakož i spektra sekundárních alkylfenolu jsou zmíněny v Chemical Abstracts 69: 10147s a 72: 11860t.

Stabilizaci polymerů se stále věnuje velká pozornost. Vynález je na takový zlepšený stabilizátor zaměřen.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je použití alespoň jednoho derivátu dimethylfenolu obecného vzorce I



ve kterém

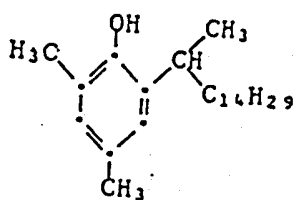
R_1 znamená methylovou nebo ethylovou skupinu a

R_2 představuje alkylovou skupinu s 2 až 30 atomy uhlíku,

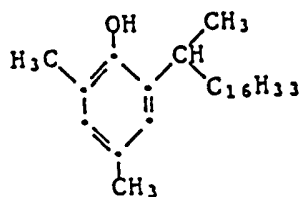
ke stabilizaci polystyrenu, kopolymeru nebo terpolymeru styrenu, polyurethanu nebo polyacetalu v hmotnostním množství 0,01 až 10 %, vztaženo na hmotnostní množství polymeru, proti tepelnému, oxidačnímu nebo aktinickému odbourání.

Podle výhodného provedení se používá derivátu dimethylfenolu obecného vzorce I, kde R_2 znamená alkylovou skupinu s 8 až 30 atomy uhlíku a R_1 má význam uvedený výše. Jiné výhodné provedení je založeno na použití 1 derivátu dimethylfenolu obecného vzorce I, kde R_2 znamená alkylovou skupinu s 12 až 18 atomy uhlíku a R_1 má význam uvedený výše.

Obzvláště výhodné provedení podle tohoto vynálezu používá derivátu dimethylfenolu obecného vzorce I, kterým je

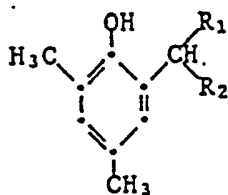


nebo



Hmotnostní poměr těchto sloučenin v uvedeném pořadí činí například 1 : 99 až 99 : 1, výhodně 99 : 1 až 70 : 30, zejména 95 : 5 až 80 : 20.

Předmětem vynálezu je také dosud nepopsaný derivát 2,4-dimethyl-6-sek.-alkylfenolu obecného vzorce I



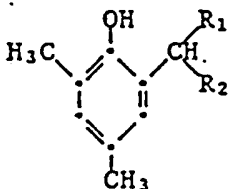
(I)

ve kterém

R₁ znamená methylovou nebo ethylovou skupinu a

R₂ představuje alkylovou skupinu s 8 až 30 atomy uhlíku.

Konečně dalším předmětem tohoto vynálezu je způsob přípravy výše uvedeného derivátu dimethylfenolu obecného vzorce I



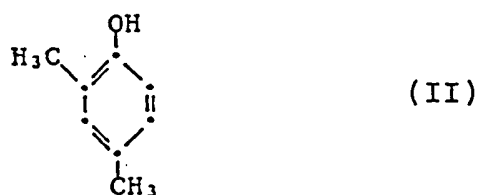
(I)

ve kterém

R_1 znamená methylovou nebo ethylovou skupinu a

R_2 představuje alkylovou skupinu s 8 až 30 atomy uhlíku,

který spočívá v tom, že se sloučenina vzorce II



nechává reagovat se sloučeninou obecného vzorce III



ve kterém

R znamená alkylovou skupinu se 7 až 30 atomy uhlíku,

v přítomnosti katalyzátoru.

Substituent R_2 znamená například ethylovou skupinu, propylovou skupinu, butylovou skupinu, pentylovou skupinu, hexylovou skupinu, heptylovou skupinu, oktylovou skupinu, nonylovou skupinu, decylovou skupinu, undecylovou skupinu, dodecylovou skupinu, tridecylovou skupinu, tetradecylovou skupinu, pentadecylovou skupinu, hexadecylovou skupinu, okta-decylovou skupinu, nonadecylovou skupinu, ikosylovou skupinu, henikosylovou skupinu, dokosylovou skupinu, trikosylovou skupinu, tetrakosylovou skupinu, pentakosylovou skupinu, hexakosylovou skupinu, heptakosylovou skupinu, oktakosylovou skupinu, nonakosylovou skupinu nebo triakontylovou skupinu.

Výhodným významem substituentu R_2 je alkylová skupina s 8 až 30 atomy uhlíku, například alkylová skupina s 8 až 18 atomy uhlíku nebo alkylová skupina s 10 až 30 atomy uhlíku. Výhodným významem substituentu R_2 je alkylová skupina s 12 až 18 atomy uhlíku.

Derivát dimethylfenolu s polymerními látkami určenými ke stabilizaci vytváří směs. Takovéto směsi jsou tvořeny a) polymerní látkou a b) derivátem dimethylfenolu svrchu uvedeného vzorce.

Podle tohoto vynálezu se jako složka a) používá polystyren, kopolymer nebo terpolymer styrenu, polyurethanu nebo polyacetalu. Z obecného hlediska však přicházejí v úvahu i další polymerní látky a jako jejich příklady lze uvést:

1. Polystyren, poly-(p-methylstyren), poly-(α -methylstyren).
2. Kopolymery styrenu nebo α -methylstyrenu s dieny nebo s akrylderiváty, jako například kopolymery styrenu a butadienu, kopolymery styrenu a akrylonitrilu, kopolymery styrenu a alkylmethakrylátu, kopolymery styrenu, butadienu a alkylakrylátu, kopolymery styrenu a anhydridu maleinové kyseliny, kopolymery styrenu, akrylonitrilu a methylakrylátu; směsi vysoké rázové houževnatosti z kopolymerů styrenu a dalšího polymeru, jako například polyakrylátu, polymeru dienu nebo terpolymeru ethylenu, propylenu a dienu; jakož i blokové kopolymery styrenu, jako například styrenu, butadienu a styrenu; styrenu, isoprenu a styrenu; styrenu, ethylenu, butylenu a styrenu nebo styrenu, ethylenu, propylenu a styrenu.

29481

- 7 -

3. Roubované kopolymery styrenu nebo α -methylstyrenu, jako například kopolymery styrenu na polybutadienu, styrenu na kopolymerech polybutadienu a styrenu nebo na kopolymerech polybutadienu a akrylonitrilu, styrenu a akrylonitrilu (popřípadě methakrylonitrilu) na polybutadienu; styrenu, akrylonitrilu a methylmethakrylátu na polybutadienu; styrenu a anhydridu maleinové kyseliny na polybutadienu; styrenu, akrylonitrilu a anhydridu maleinové kyseliny nebo imidu maleinové kyseliny na polybutadienu; styrenu a imidu maleinové kyseliny na polybutadienu styrenu a alkylakrylátů, popřípadě alkylmethakrylátu na polybutadienu; styrenu a akrylonitrilu na terpolymerech ethylenu, propylenu a dienu; styrenu a akrylonitrilu na polyalkylakrylátech nebo polyalkylmethakrylátech; styrenu a akrylonitrilu na kopolymerech akrylátu a butadienu, jakož i jejich směsi s kopolymery uvedenými ad 2), které jsou známe například jako tzv. polymery ABS, MBS, ASA nebo AES.

Zvláště výhodně přichází v úvahu jako složka a) polystyren s vysokou rázovou houževnatostí (IPS), kopolymery styrenu a akrylonitrilu (SAN) a terpolymery akrylonitrilu, butadienu a styrenu (ABS), zejména terpolymery akrylonitrilu, butadienu a styrenu (ABS) a roubované polymery methylmethakrylátu, butadienu a styrenu (MBS).

Významné jako složka a) jsou dále polykarbonát, polyesterkarbonát, polyurethan, polyamid, kopolyamid, polyacetal a polyfenylenoxid.

Jako příklady lze jmenovat:

- I. Polyurethany, které se odvozují od polyetherů, polyesterů a polybutadienů s koncovými hydroxylovými skupinami na straně jedné a alifatických nebo aromatických polyisokyanátů na straně druhé, jakož i jejich meziprodukty.
- II. Polyamidy a kopolyamidy, které se odvozují od diaminů a dikarboxylových kyselin nebo/a aminokarboxylových kyselin nebo od odpovídajících laktamů jako je polyamid 4, polyamid 6, polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, polyamid 11, polyamid 12, aromatické polyamidy vycházející z m-xyleny, diaminu a adipové kyseliny; polyamidy připravované z hexamethylen-diaminu a iso- nebo/a tereftalové kyseliny a popřípadě elastomeru jako modifikátoru, například poly-2,4,4-trimethylhexamethylen-tereftalamid, poly-m-fenylenisofthalamid. Blokové kopolymery shora uvedených polyamidů s polyolefiny, kopolymery olefinu, ionomery nebo chemicky vázanými nebo roubovanými elastomery; nebo s polyethery, jako například s polyethylenglykolem, polypropylenglykolem nebo polytetramethyleglykolem. Dále pomocí EPDM nebo ABS modifikované polyamidy nebo kopolyamidy; jakož i polyamidy kondenzované v průběhu zpracování ("RIM-polyamidové systémy").
- III. Polyacetaly, jako polyoxymethylen, jakož i takové polyoxymethyleny, které obsahují komonomery, jako například ethylenoxid; polyacetaly, které jsou modifikovány termoplas-

tickými polyurethany, akryláty nebo MBS.

Sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R_1 znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu a R_2 znamená alkylovou skupinu s 8 až 30 atomy uhlíku, jsou novými sloučeninami a představují další předmět tohoto vynálezu.

Jako výhodné významy substituentu R_2 přicházejí v úvahu výhodné významy uvedené shora.

Předmětem předloženého vynálezu jsou rovněž směsi, které obsahují organický materiál citlivý vůči odbourávání oxidací, teplem nebo zářením, a alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R_1 znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu a R_2 znamená alkylovou skupinu s 8 až 30 atomy uhlíku.

Jako příklady organických materiálů lze jmenovat organické materiály uvedené shora ad 1) až 3) a ad I) až III), jakož i

1. Polymery mono- a diolefinů, například polypropylen, polyisobutylen, polybut-1-en, polymethylpent-1-en, polyisopren nebo polybutadien, jakož i polymery cykloolefinů, jako například cyklopentenu nebo norbornenu; dále polyethylen (která může být popřípadě zesíťen), například polyethylen s vysokou hustotou (HDPE), polyethylen s nižší hustotou (LDPE), lineární polyethylen nižší hustoty (LLDPE).

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

3. Kopolymery mono- a diolefinů navzájem nebo s jinými vinylovými monomery, jako například kopolymery ethylenu a propylenu, lineární polyethylen nižší hustoty (LLDPE) a směsi tohoto lineárního polyethylenů nižší hustoty s polyethylenem nižší hustoty (LDPE), kopolymery propylenu a 1-butenu, kopolymery propylenu a isobutylenu, kopolymery ethylenu a 1-butenu, kopolymery ethylenu a hexenu, kopolymery ethylenu a methylpentenu, kopolymery ethylenu a heptenu, kopolymery ethylenu a oktenu, kopolymery propylenu a butadienu, kopolymery isobutylenu a isoprenu, kopolymery ethylenu a alkylakrylátu, kopolymery ethylenu a alkylmethakrylátu, kopolymery ethylenu a vinylacetátu nebo kopolymery ethylenu a akrylové kyseliny a jejích solí (ionomery), jakož i terpolymery ethylenu s propylenem a dienem, jako hexadienem, dicyklopentadienem nebo ethylidennorbornenem; dále směsi takových kopolymerů navzájem a s polymery uvedenými ad 1), například kopolymery polypropylenu, ethylenu a propylenu, kopolymery LDPE, ethylenu a vinylacetátu, kopolymery LDPE, ethylenu a akrylové kyseliny, kopolymery LLDPE, ethylenu a vinylacetátu a kopolymery LLDPE, ethylenu a akrylové kyseliny.

- 3a. Uhlovodíkové pryskyřice (například s 5 až 9 atomy uhlíku) včetně jejich hydrogenovaných modifikací (například pryskyřice způsobující lepivost).
4. Polymery obsahující halogen, jako například polychloropren, chlorkaučuk, chlorovaný nebo chlorsulfonovaný polyethylen, homo- a kopolymery epichlorhydrinu, zejména polymery z vinylsloučenin obsahujících halogen, jako například polyvinylchlorid, polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid, polyvinylfluorid, polyvinylidenfluorid, jakož i jejich kopolymery, jako kopolymer vinylchloridu a vinylidenchloridu, kopolymer vinylchloridu a vinylacetátu nebo kopolymer vinylidenchloridu a vinylacetátu.
5. Polymery, které se odvozují od α, β -nenasycených kyselin a jejich derivátů, jako polyakryláty a polymethakryláty, polyakrylamidy a polyakrylnitrily.
6. Kopolymery monomerů uvedených ad 5) navzájem nebo s dalšími 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.
7. Polymery, které se odvozují od nenasycených alkoholů a aminů, popřípadě jejich acylderivátů nebo acetalů, jako polyvinylalkohol, polyvinylacetát, polyvinylstearát,

polyvinylbenzoát, polyvinylmaleát, polyvinylbutyral, polyallylftalát, polyallylmelamin; jakož i jejich kopolymery s olefiny uvedenými ad 1).

8. Homopolymery a kopolymery cyklických etherů, jako polyalkylenglykoly, polyethylenoxid, polypropylenoxid nebo jejich kopolymery s bisglycidylethery.

9. Polyfenyl^{en}sulfidy a jejich směsi s polymery styrenu nebo s polyamidy.

10. Polymočoviny, polyimidy, polyamidimidy a polybenzimidazoly.

11. Polyestery, které se odvozují od dikarboxylových kyselin a dialkoholů nebo/a od hydroxykarboxylových kyselin nebo od odpovídajících laktomů, jako polyethylentereftalát, polybutylentereftalát, poly-1,4-dimethylolcyklohexantereftalát, polyhydroxybenzoáty, jakož i blokové polyether-estery, které se odvozují od polyetherů s koncovými hydroxylovými skupinami; dále polyestery modifikované polykarbonáty nebo MBS.

12. Polysulfony, polyethersulfony a polyetherketony.

13. Zesítněné polymery, které se odvozují na straně jedné od aldehydů a na straně druhé od fenolů, močoviny nebo melaminu, jako fenolformaldehydové pryskyřice, močovinoformaldehydové pryskyřice a melaminformaldehydové pryskyřice.

14. Vysýchavé a nevysýchavé alkydové pryskyřice.
15. Nenasycené polyesterové pryskyřice, které se odvozují od kopolyesterů nasycených a nenasycených dikarboxylových kyselin s vícemocnými alkoholy, jakož i vinylových sloučenin, jakožto zesíťovacího prostředku, jakož i jejich obtížně hořlavé, halogen obsahující modifikace.
16. Zesíťovatelné akrylové pryskyřice, které se odvozují od substituovaných esterů akrylové kyseliny, jako například od epoxyakrylátů, urethanakrylátů nebo polyesterakrylátů.
17. Alkydové pryskyřice, polyesterové pryskyřice a akrylátové pryskyřice, které jsou zesíťeny melaminovými pryskyřicemi, močovinovými pryskyřicemi, polyisokyanáty nebo epoxidovými pryskyřicemi.
18. Zesíťené epoxidové pryskyřice, které se odvozují od polyepoxidů, například od bis-glycidyletherů nebo od cykloalifatických diepoxidů.
19. Přírodní polymery, jako celulósa, přírodní kaučuk, želatina, jakož i jejich polymerhomologické chemicky obměněné deriváty, jako acetáty celulosy, propionáty celulosy a butyráty celulosy, popřípadě ethery celulosy, jako methylcelulósa; jakož i kalafunové pryskyřice a deriváty těchto pryskyřic.

20. Směsi (polyblends) shora uvedených polymerů, jako například směs PP a EPDM, směs polyamidů a EPDM nebo ABS, směs PVC a EVA, směs PVC a ABS, směs PVC a MBS, směs PC a ABS, směs PBTP a ABS, směs PC a ASA, směs PC a PBT, směs PVC a CPE, směs PVC a akrylátů, směs POM a termoplastického PUR, směs PC a termoplastického PUR, směs POM a akrylátu, směs POM a MBS, směs PPO a HIPS, směs PPO a PA 6,6 a kopolyмеры, směs PA a HDPE, směs PA a PP a směs PA a PPO.

21. Přírodní a syntetické organické látky, které představují čisté monomerní sloučeniny nebo směsi takových sloučenin, například minerální oleje, živočišné nebo rostlinné tuky, oleje a vosky, nebo oleje, vosky a tuky na bázi syntetických esterů (například ftalátů, adipátů, fosfátů nebo trimellitátů), jakož i směsi syntetických esterů s minerálními oleji v libovolných hmotnostních poměrech, tak jak se mohou používat například jako funkční kapaliny nebo jako spřádacích přípravků, včetně vodných emulzí spřádacích přípravků.

22. Vodné emulze přírodních nebo syntetických kaučuků, jako je například latex z přírodního kaučuku nebo latexy karboxylovaných kopolymerů styrenu a butadienu.

Směsi, které jsou předmětem tohoto vynálezu, obsahují účelně 0,01 až 10 % alespoň jedné sloučeniny vzorce I, vztaženo na celkovou hmotnost organického materiálu, který má být stabilizován. Výhodně obsahují tyto směsi 0,05 až 5 %, zejména 0,1 až 2 % alespoň jedné sloučeniny vzorce I, vztaženo na celkovou hmotnost organického materiálu, který má být stabilizován.

Vedle sloučeniny vzorce I mohou směsi, které jsou předmětem tohoto vynálezu, navíc obsahovat obvyklé přísady, jako například:

1. Antioxidační prostředky

1.1 Alkylované monofenoly, jako například

2,6-di-terc.butyl-4-methylfenol,

2-terc.butyl-4,6-dimethylfenol,

2,6-di-terc.butyl-4-ethylfenol,
2,6-di-terc.butyl-4-n-butylfenol,
2,6-di-terc.butyl-4-isobutylfenol,
2,6-dicyklopentyl-4-methylfenol,
2-(α -methylcyklohexyl)-4,6-dimethylfenol,
2,6-dioktadecyl-4-methylfenol,
2,4,6-tricyklohexylfenol,
2,6-di-terc.butyl-4-methoxymethylfenol,
2,6-dinonyl-4-methylfenol.

1.2 Alkylované hydrochinony, jako například

2,6-di-terc.butyl-4-methoxyfenol,
2,5-di-terc.butylhydrochinon,
2,5-di-terc.amylhydrochinon,
2,6-difenyl-4-oktadecyloxyfenol.

1.3 Hydroxylované thiodifenylethery, jako 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).

1.4 Alkyliiden-bisfenoly, jako 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-di-terc.butylfenol),
2,2'-ethyliden-bis-(4,6-di-terc.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-di-terc.butylfenol),
4,4'-methylen-bis-(6-terc.butyl-2-methylfenol),
1,1-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butan,
2,6-di-(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-dodecyl-
merkaptobutan,
ethylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-
butyrát],
di-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyklopentadien,
bis-[2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-terc.
butyl-4-methylfenyl)tereftalát.

1.5 Benzylderiváty, například

1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-tri-
methylbenzen,
bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid,
isooktylester 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylmerkapt-
octové kyseliny,
bis-(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiolterefta-
lát,

1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát,
1,3,5-tris-(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-
isokyanurát,
dioktadecylester 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonové
kyseliny,
vápenatá sůl monoethylesteru 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxy-
benzylfosfonové kyseliny,
1,3,5-tris-(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát.

1.6 Acylaminofenoly, například

anilid 4-hydroxylaurové kyseliny,
anilid 4-hydroxystearové kyseliny,
2,4-bis-(oktylmerkaptó)-6-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxy-
anilino)-s-triazin,
oktylester N-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)karbamové
kyseliny.

1.7 Estery β -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, jako například

s methanolem, oktadekanolem, 1,6-hexandiolem, neopentyl-
glykolem, thiodiethylenglykolem, diethylenglykolem, tri-
ethylenglykolem, pentaerythritem, tris-(hydroxyethyl)isc-
kyanurátem a N,N'-bis-(hydroxyethyl)oxaldiamidem.

1.8 Estery β -(5-terc.butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)propionové kyseliny s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, jako například s

methanolem, oktadekanolem, 1,6-hexandiolem, neopentylglykolem, thiodiethylenglykolem, diethylenglykolem, triethylenglykolem, pentaerythritem, tris-(hydroxyethyl)isokyanurátem a N,N'-bis-(hydroxyethyl)oxaldiamidem.

1.9 Estery β -(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, jako například s

methanolem, oktadekanolem, 1,6-hexandiolem, neopentylglykolem, thiodiethylenglykolem, diethylenglykolem, triethylenglykolem, pentaerythritem, tris-(hydroxyethyl)isokyanurátem a N,N'-bis-(hydroxyethyl)oxaldiamidem.

1.10 Amidy β -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny, jako například

N,N'-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexamethylendiamin,

N,N'-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimethylendiamin,

N,N'-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazin.

2. Absorbéry UV světla a prostředky k ochraně proti světlu

2.1 2-(2'-hydroxyfenyl)benztriazoly, jako například

5'-methyl-, 3',5'-di-terc.butyl-, 5'-terc.butyl-, 5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-, 5-chlor-3',5'-di-terc.butyl-, 5-chlor-3'-terc.butyl-5'-methyl-, 3'-sek.butyl-5'-terc. bu-

tyl-, 4'-oktoxy-, 3',5'-di-terc.amyl-, 3',5'-bis-(α , α -dimethylbenzyl)-derivát.

2.2 2-hydroxybenzofenony, jako například

4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-oktoxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4'-trihydroxy-, 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy-derivát.

2.3 Estery popřípadě substituovaných benzoových kyselin, jako například

4-terc.butylfenylsalicylát,
fenylsalicylát,
oktylfenylsalicylát,
dibenzoylresorcin,
bis-(4-terc.butylbenzoyl)resorcin,
benzoylresorcin,
2,4-di-terc.butylfenylester 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoové kyseliny,
hexadecylester 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoové kyseliny.

2.4 Akryláty, jako například

ethylester α -kyan-3,3-difenylakrylové kyseliny,
isooktylester α -kyan-3,3-difenylakrylové kyseliny,
methylester α -methoxykarbonylskořicové kyseliny,
methylester, popřípadě butylester α -kyan-3-methyl-p-methoxyskořicové kyseliny,
methylester α -methoxykarbonyl-p-methoxyskořicové kyseliny,

N-(β -methoxykarbonyl- β -kyanvinyl)-2-methylindolin.

2.5 Sloučeniny niklu, jako například komplexy 2,2'-thio-
-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenolu] s niklem,
jako například

komplex 1:1 nebo komplex 1:2, popřípadě s přídatnými li-
gandy, jako s n-butylaminem, triethanolaminem nebo N-cyklo-
hexyldiethanolaminem,

nikldibutyldithiokarbamat,

soli monoalkylesterů 4-hydroxy-3,5-di-terc.butylbenzyl-
fosfonové kyseliny s niklem, jako methylesteru nebo ethyl-
esteru,

komplexy ketoximů s niklem, jako

komplex 2-hydroxy-4-methylfenylundecylketooximu s niklem,

komplexy 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazolu s niklem a
popřípadě s přídatnými ligandy.

2.6 Stericky bráněné aminy, jako například

bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebakát,

bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebakát,

bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)ester n-butyl-3,5-di-
-terc.butyl-4-hydroxybenzylmalonové kyseliny,

kondenzační produkt 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-
-hydroxypiperidinu a jantarové kyseliny,

kondenzační produkt N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-pipe-
ridyl)hexamethylendioaminu s 4-terc.oktylamino-2,6-dichlor-
-1,3,5-s-triazinem,

tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitritotriacetát,
tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butan-
tetraoát,
1,1'-(1,2-ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon).

2.7 Diamidy šťavelové kyseliny, jako například

4,4'-dioktyloxyoxanilid,
2,2'-dioktyloxy-5,5'-di-terc.butoxyanilid,
2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-terc.butyloxanilid,
2-ethoxy-2'-ethyloxanilid,
N,N'-bis-(3-dimethylaminopropyl)oxalamid,
2-ethoxy-5-terc.butyl-2'-ethyloxanilid a jeho směs s
2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-terc.butyloxanilidem,
směsí ortho- a para-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.

3. Desaktivátory kovů, jako například

N,N'-difenyloxaldiamid,
N-salicylal-N'-salicyloylhydrazin,
N,N'-bis-salicyloylhydrazin,
N,N'-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazin
3-salicyloylamino-1,2,4-triazol,
bis-benzylidenoxaldihydrazid.

4. Fosfity a fosfonity, jako například

trifenylosfit,
difenylalkylfosfity,
fenyldialkylfosfity,
tri-(nonylfenyl)fosfit,
trilaurylosfit,
trioktadecylfosfit,
distearylpentaerythritdifosfit,
tris-(2,4-di-terc.butylfenyl)fosfit,
diisodecylpentaerythritdifosfit,
di-(2,4-di-terc.butylfenyl)pentaerythritdifosfit,
tristearylsorbit-trifosfit,

tetrakis-(2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4'-bifenylendifosfinit,
3,9-bis-(2,4-di-terc.butylfenoxy-2,4,8,10-tetraoxy-3,9-
-difosfaspiro[5,5]undekan.

5. Sloučeniny rozkládající peroxidy, jako například
estery β -thiodipropionové kyseliny, například
laurylester, stearylester, myristylester nebo tridecylester,
merkaptobenzimidazol,
zinečnatá sůl 2-merkaptobenzimidazolu,
dibutyldithiokarbamat zinečnatý,
dioktadecyldisulfid,
pentaerythrit-tetrakis- $[\beta$ -dodecylmerkaptol]propionát.

6. Stabilizátory polyamidů, jako například
solí mědi v kombinaci s jodidy nebo/a sloučeninami fosforu
a solí manganaté.

7. Bázecké pomocné stabilizátory, jako například
melamin, polyvinylpyrrolidon, dikyandiamid, triallylkyan-
urát, deriváty močoviny, deriváty hydrazinu, aminy, poly-
amidy polyurethany, solí vyšších mastných kyselin s alka-
lickými kovy a s kovy alkalických zemin, například vápe-
natá sůl stearové kyseliny, zinečnatá sůl stearové kyseli-
ny, hořečnatá sůl stearové kyseliny, natriumricinoleát,

draselná sůl palmitové kyseliny, antimonpyrikatechinát nebo cínpyrokatechinát.

8. Nukleační činidla, jako například

4-terc.butylbenzoová kyselina,
adipová kyselina,
difenyloctová kyselina.

9. Plnidla a zpevňující prostředky, jako například

uhličitan vápenatý, křemičitany, skleněná vlákna, azbest, mastek, kaolin, křída, síran barnatý, oxidy a hydroxidy kovů, saze, grafit.

10. Další přísady, jako například

změkčovadla, kluzné látky, emulgátory, pigmenty, optické zjasňovací prostředky, prostředky k nehořlavé úpravě, antistatické přípravky, nadouvadla.

Zpracování sloučenin vzorce I jakož i popřípadě dalších přísad do organického materiálu se provádí podle známých metod, například před nebo během tváření nebo také nanášením rozpuštěných nebo dispergovaných sloučenin na organický materiál, popřípadě za následujícího odpaření rozpouštědla. Sloučeniny vzorce I se mohou k materiálům, které mají být stabilizovány, přidávat také ve formě

masterbatche, který obsahuje uvedené sloučeniny například v koncentraci od 2,5 do 25 % hmotnostních.

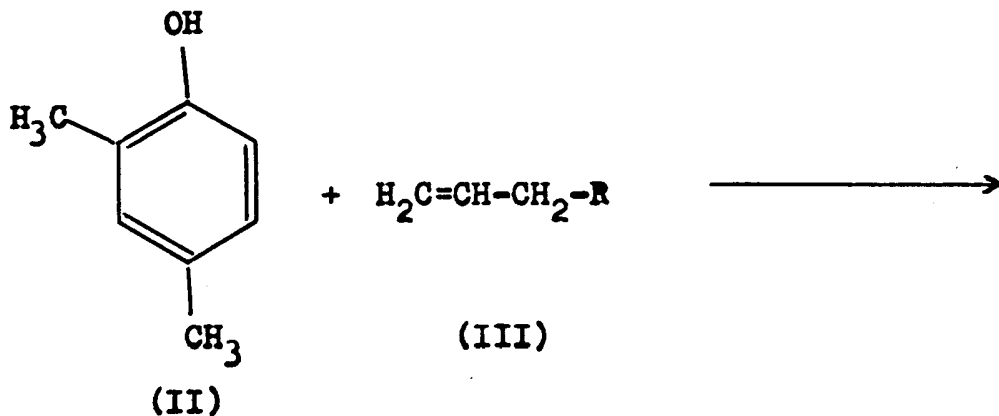
Sloučeniny vzorce I se mohou přidávat také před nebo během polymerace nebo před zesíťním.

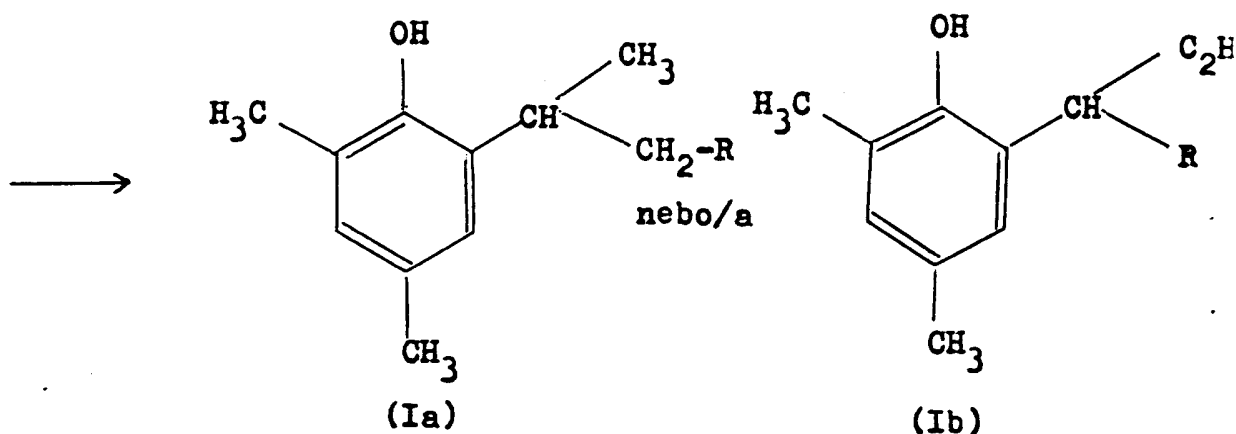
Sloučeniny vzorce I se mohou zapracovávat do materiálu, který má být stabilizován, v čisté formě nebo enkapsulovány ve voscích, olejích nebo polymerech.

Takto stabilizované materiály se mohou používat v nejrůznější formě, například ve formě fólií, vláken, pásků, tvářecích hmot, profilů nebo ve formě pojidla pro laky, lepidla nebo tmely.

Sloučeniny vzorce I jsou vhodné také jako složky k přerušení řetězce při aniontové rozpouštědlové polymeraci 1,3-dienů.

Sloučeniny vzorce I se mohou vyrábět analogicky podle známých postupů, například katalytickou alkylací 2,4-xylenolu α -olefiny, jak naznačuje následující reakční schéma:





kde

R znamená alkylovou skupinu.

Jako sloučeniny vzorce III se mohou používat také směsi α -olefinů, ve kterých R znamená například alkylovou skupinu se 13 až 17 atomy uhlíku, alkylovou skupinu s 17 až 21 atomy uhlíku nebo alkylovou skupinu s 21 až 27 atomy uhlíku.

Reakce se provádí účelně při teplotách od 80 do 250 °C, výhodně při teplotě 130 až 200 °C, v přítomnosti katalyzátoru. Jako vhodné katalyzátory lze jmenovat:

- a) anorganické a organické kyseliny, jako například kyselinu sírovou nebo kyselinu p-toluensulfonovou;
- b) zeolity, například ZSM-Zeolith;
- c) kyselé hlinky, například ^(R)Fulmont 234, ^(R)Fulcat 14 nebo ^(R)Fulmont 700;

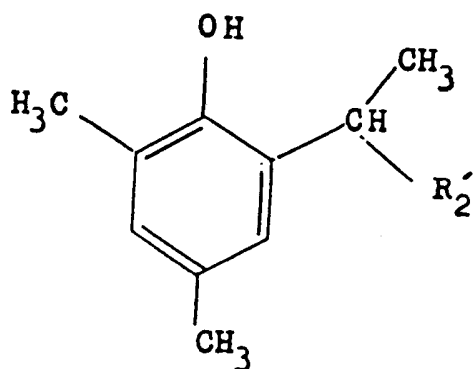
d) Friedel-Craftsovy katalyzátory, popsané například v následující literatuře: Kozlikovski Ya. B. a další, Žurnal org. chimii 23, 1918-1924 (1987); Laan J. A. M.; Chem. Ind. 1, 34-35 (1987) a Kurashev M. V. a další; Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 8: 1843-1846 (1986);

e) aktivní τ -oxid hlinitý, popsaný například v DE-B-1 142 873 a US-A-3 367 981.

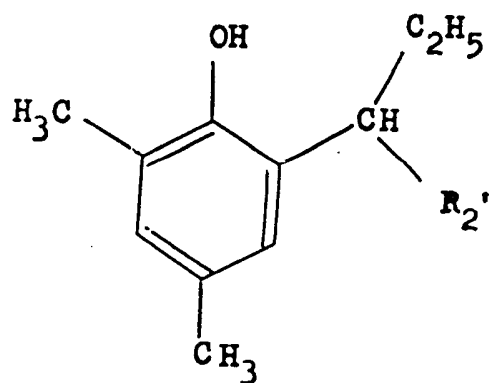
Jako katalyzátor je zvláště výhodný τ -oxid hlinitý.

Jestliže při výrobě sloučenin vzorce I vzniká směs sloučenin dále uvedeného vzorce Ia a Ib, lze tuto směs rozdělit například pomocí chromatografických postupů, zejména plynové chromatografie a vysokotlaké kapalinové chromatografie (HPLC).

Sloučeniny vzorce I mohou při výrobě vznikat ve formě směsi, a proto se předmětný vynález zabývá směsmi sloučenin obecného vzorce Ia a Ib



(Ia)



(Ib)

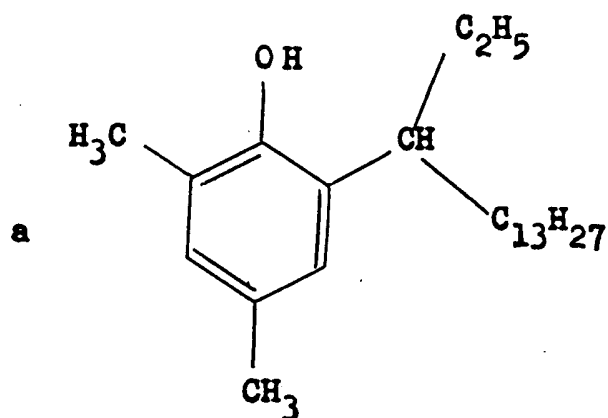
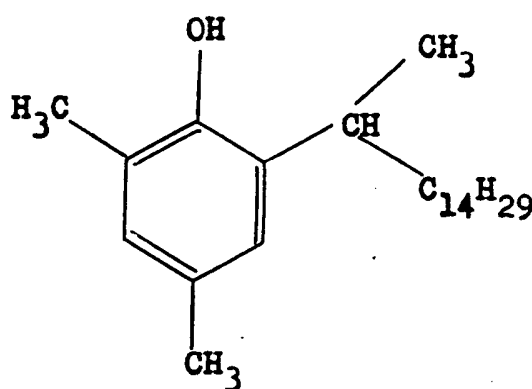
přičemž

R_2' znamená skupinu $-C_mH_{2m+1}$ a

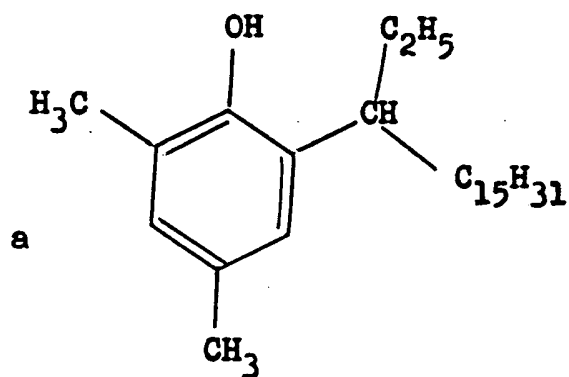
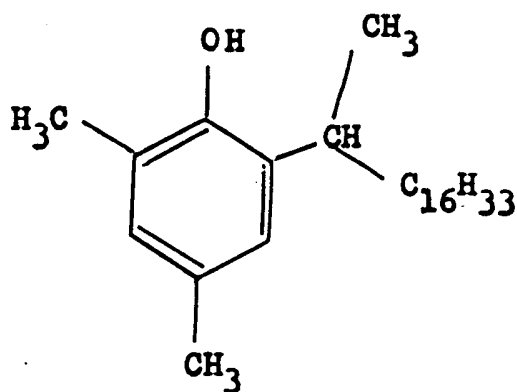
R_2'' znamená skupinu $-C_{m-1}H_{2m-1}$ a

m znamená celé číslo od 8 do 30, které je ve skupinách R_2' a R_2'' stejné.

Výhodná je směs sloučenin vzorců



Rovněž výhodná je směs sloučenin vzorců



Výhodné jsou sloučeniny vzorce I získané reakcí 2,4-xylenolu s α -alkenem s 10 až 30 atomy uhlíku v přítomnosti katalyzátoru.

Následující příklady vynález blíže objasňují, jeho rozsah však v žádném směru neomezují. Údaje dílů a procent se vztahují, pokud není uvedeno jinak, na hmotnost.

P ř í k l a d 1

Výroba 2,4-dimethyl-6-sek.oktadecylfenolu

Do autoklávu o obsahu 2000 ml se předloží 756 g α -oktadecenu (čistota: 85 %), 366,5 g 2,4-xylenolu a 30 aktivního křovídu hlinitého (upraveného postupem popsáným v příkladu 1, DE-B-1 142 873) jako katalyzátoru. Reakční směs se zahřeje na teplotu 310 °C a při této teplotě se míchá 15 hodin. Po ozhlázení se katalyzátor odfiltruje. Surový produkt se destiluje při teplotě 200 až 225 °C a při 1 kPa. Získaný produkt je bezbarvý vosk a vyskytuje se ve formě směsi 2,4-dimethyl-6-(1-methylheptadecyl)fenolu a 2,4-dimethyl-6-(2-ethylhexadecyl)fenolu v poměru 74:11.

Pokud je to žádoucí, může se směs isomerů rozdělit chromatografickými metodami (například plynovou chromatografií nebo vysokotlakou kapalinovou chromatografií).

Výtěžek: 770 g (tj. asi 67 % teorie).

Teplota tání: přibližně 30 °C.

Elementární analýza:

vypočteno 83,35 % C, 12,38 % H;

nalezeno 83,49 % C, 12,32 % H.

P ř í k l a d 2a

Výroba 2,4-dimethyl-6-sek.hexadecylfenolu

Postupuje se analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 1. Přitom se jako reakčních složek použije 672 g α -hexadecenu (čistota: 92 %) a 366,5 g 2,4-xylenolu. Získaným produktem je bezbarvá kapalina, která je ve formě směsi 2,4-dimethyl-6-(1-methylpentadecyl)fenolu a 2,4-dimethyl-6-(2-ethyltetradecyl)fenolu v poměru 81:7.

Pokud je to žádoucí, může se směs isomerů rozdělit chromatografickými metodami.

Výtěžek: 749 g (tj. asi 72 % teorie).

Teplota varu: 170 až 200 °C při 1 kPa.

P ř í k l a d 2b

Výroba 2,4-dimethyl-6-sek.hexadecylfenolu

V autoklávu o obsahu 0,75 litru se předloží 220 g (1 mol) lineárního α -hexadecenu (čistota: 92 %), 122 g (1 mol) 2,4-xylenolu a 10 g aktivního zeolitu (ZSM-Zeolith) jako katalyzátoru. Reakční směs se zahřívá na teplo-

tu 220 °C a při této teplotě se míchá po dobu 15 hodin. Po ochlazení se katalyzátor odfiltruje a nezreagované výchozí látky (xylenol: teplota varu 40 °C při 10 Pa; α -hexadecen: teplota varu: 60 až 70 °C při 8 Pa) se odstraní destilační cestou. Potom se kapalný zbytek destiluje ve vysokém vakuu (1 Pa) při teplotě 142 až 147 °C.

Produktem je bezbarvá kapalina, kterou tvoří směs 2,4-dimethyl-6-(1-methylpentadecyl)fenolu a 2,4-dimethyl-6-(2-ethyltetradecyl)fenolu v poměru 56:11.

Pokud je to žádoucí, může se směs isomerů rozdělit chromatografickými metodami.

Elementární analýza:

vypočteno 83,17 % C, 12,21 % H;

nalezeno 83,14 % C, 12,08 % H.

P ř í k l a d 3a

Výroba 2,4-dimethyl-6-sek.dodecylfenolu

Postupuje se analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 1. Získaný produkt je směsí 2,4-dimethyl-6-(1-methylundecyl)fenolu a 2,4-dimethyl-6-(1-ethyldecyl)fenolu v poměru 53:25.

Pokud je to žádoucí, může se směs isomerů rozdělit chromatografickými metodami.

Teplota varu 175 °C/400 Pa.

P ř í k l a d 3b

Výroba 2,4-dimethyl-6-sek.dodecylfenolu

Postupuje se analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 1. Získaný produkt se vyskytuje ve formě směsi 2,4-dimethyl-6-(1-methylundecyl)fenolu a 2,4-dimethyl-6-(1-ethyldecyl)fenolu v poměru 73:15.

Pokud je to žádoucí, může se směs isomerů rozdělit chromatografickými metodami.

Teplota varu 180 °C/400 Pa.

P ř í k l a d 4

Výroba směsi 2,4-dimethyl-6-sek.(C₂₀-C₂₄-alkyl)fenolů

Postupuje se analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 1. Jako reakční složky slouží 2,4-xylenol a směs α -olefinů ($H_2C=CH-CH_2-R$, kde R znamená alkylovou skupinu se 17 až 21 atomy uhlíku). Získaná reakční směs obsahuje 2,4-dimethyl-6-(1-methylnonadecyl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1-methylhenikosyl)fenol a 2,4-dimethyl-6-(1-methyltrikosyl)fenol v poměru 45:35:3. Produkt se získá ve formě viskosního oleje.

Pokud je to žádoucí, může se tato směs rozdělit chromatografickými metodami.

Elementární analýza:

vypočteno 83,88 % C, 12,84 % H;

nalezeno 84,12 % C, 13,22 % H.

P ř í k l a d 5

Výroba směsi 2,4-dimethyl-6-sek.(C₂₄-C₃₀-alkyl)fenolů

Postupuje se analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 1. Jako reakční složky se používají 2,4-xylenol a směs α -olefinů ($H_2C=CH-CH_2-R$, kde R znamená alkylovou skupinu s 21 až 27 atomy uhlíku). Získaná reakční směs obsahuje 2,4-dimethyl-6-(1-methyltrikosyl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1-methylpentakosyl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1-methylheptakosyl)fenol a 2,4-dimethyl-6-(1-methylnonakosyl)fenol v poměru 15:35:33:14. Produkt se získá ve formě vosku.

Pokud je to žádoucí, může se směs rozdělit chromatografickými metodami.

Teplota varu 50 až 60 °C.

P ř í k l a d 6

Stabilizace terpolymeru akrylonitrilu, butadienu a styrenu (ABS)

Ve 40 ml směsi rozpouštědel hexanu a isopropyl-alkoholu se rozpustí přísady uvedené v tabulce 1, popřípadě v tabulce 2. Tento roztok se za intenzivního míchání přidá k disperzi 100 g ABS v 600 g vody, přičemž je roztok v krátké době úplně absorbován polymerem ABS (během asi 1 minuty). Práškový ABS se odfiltruje a v průběhu 40 hodin se vysuší při teplotě 40 °C za sníženého tlaku. K vysušenému prášku se přidají 2 % oxidu titaničitého (pigment), jakož i 1 % amidu ethylen-bis-stearové kyseliny (lubrikátor). Směs se poté zpracuje během 4 minut na dvouválci při teplotě 180 °C.

Ze získané směsi se při teplotě 175 °C vylisují desky o tloušťce 0,8 mm, ze kterých se vysekají vzorky o rozměrech 45x17 mm. Testování na účinnost přidávaných přísad se provádí stárnutím za tepla v cirkulační sušárně při teplotě 180 °C. Jako kritérium slouží zbarvení vzorků po 45 minutách testu. Intensita zbarvení se stanoví indexem zežloutnutí "Yellowness Index" podle ASTM D 1925-70. Vyšší čísla znamenají intenzivnější žluté zbarvení. Pokusy ukazují, že žluté zbarvení je přidávanými sloučeninami podle vynálezu účinně potlačeno.

T a b u l k a 1

přísada	index zežloutnutí po 45 minutách při 180 °C
---------	--

-	78
0,5 % DLTPD	75
0,25 % sloučeniny z příkla- du 2b + 0,5 % DLTPD	44

DLTPD = dilaurylthiodipropionát

T a b u l k a 2

přísada	index zežloutnutí po 45 minutách při 180 °C
---------	--

-	58
0,5 % DLTPD	66
0,25 % směsi z příkladu 4 + 0,5 % DLTPD	34
0,25 % směsi z příkladu 5 + 0,5 % DLTPD	36

DLTPD = dilaurylthiodipropionát

P ř í k l a d 7

Stabilizace roubovaného polymeru na bázi methylmethakrylátu, butadienu a styrenu (MBS)

Příprava emulze přísad

Směs 6,4 dílu sloučeniny z příkladu 2a, 25,6 dílu dilaurylthiodipropionátu a 3,4 dílu stearové kyseliny se zahřívá tak dlouho (asi na 80 °C) až vznikne tavenina. Za intenzivního míchání se k tavenině přidá teplý roztok sestávající z 0,4 dílu pevného hydroxidu sodného a 21,4 dílu vody. K získané emulzi (kapky vody v organickém prostředí) se potom přidá 42,8 dílu teplé vody, přičemž se získá inverzní emulze. Potom se emulze zředí teplou vodou na 1/10 a opatrně se míchá při teplotě 60 °C až do doby použití.

Podmínky koagulace

Emulze přísad v množství uvedeném v tabulce 3 se přidá ke 100 ml ochlazeného latexu MBS. Získaná směs se míchá po dobu 30 minut. Potom se směs při teplotě 70 °C přidá do 200 ml 0,1N roztoku kyseliny chlorovodíkové, přičemž se teplota upraví na asi 60 °C. Za silného míchání se přidá asi 20 ml 1N roztoku hydroxidu sodného, aby se dosáhlo hodnoty pH 5,5 až 6. Potom se suspenze zahřeje na teplotu 95 °C

a po dobu 5 minut se vystaví této teplotě. Konečně se suspenze filtruje a získaný pevný MBS se promyje vodou a vysouší se 48 hodin při teplotě 60 °C za sníženého tlaku. Průměr částic MBS činí 3 až 10,um.

Prášek MBS se podrobí na vzduchu při teplotě 200 °C termoanalýze. Exothermní reakce, ke které dochází, je mírou odbourávání polymeru. Kriteřiem pro stabilizaci je doba až k výskytu, popřípadě až k dosažení maxima exothermní reakce. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3. Získaný průběh teplot ukazuje na dobrou stabilizaci polymeru.

T a b u l k a 3

koncentrace emulze přísad v latexu MBS	T _o v minutách	T _m v minutách
--	---------------------------	---------------------------

1 % x)	9-11	14-16
--------	------	-------

T_o = čas až do začátku exothermní reakce

T_m = čas až k dosažení maxima exothermní reakce

x) tato hodnota odpovídá 3 % v suchém MBS.

P ř í k l a d 8

Stabilizace termoplastického polyurethanu

Hmotnostně 30% roztok termoplastického polyurethanu v dimethylformamidu, který obsahuje v tabulce 4 uvedený stabilizátor, se nanese špachtlí na skleněnou desku. Suší se po dobu jedné hodiny při teplotě místnosti a přibližně 18 hodin při teplotě 80 °C, čímž se získá 30 až 40 mikrometrů tlustý film, na který se působí ultrafialovým světlem. V různých časových intervalech se měří index žloutnutí vzorku normalizovaným způsobem ASTM D 1925. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4. Čím nižší je konečná hodnota tím menší je žloutnutí vzorku.

T a b u l k a 4

stabilizátor	koncentrace (%)	index žloutnutí po hodinách ultrafialového ozáření		
		0	7	24
—	—	0,4	8,8	26,6
sloučenina podle příkladu 2b	0,5	0,6	6,8	15,3

Koncentrace stabilizátoru se vztahuje na suchý polyurethan.

P ř í k l a d 9

Stabilizace polyacetalu

Polyacetalová formulace, obsahující hmotnostně 0,3 % stearátu vápenatého a 0,3 % stabilizátoru podle tabulky 5, se hněte v Brabenderově plastografu při teplotě 190 °C po dobu přibližně 10 minut a lisuje se na výlisky, ze kterých se vyrábí v lisu při

teplotě 190 °C a za tlaku 20 MPa v průběhu tří minut lisované desky o tloušťce 1 mm. Z vylisované desky se vyrábějí vzorky o hmotnosti 250 mg, které se podrobují zkoušce oxidace v zařízení Rancimat (společnosti Merohm).

Když se přes polyacetal při zvýšené teplotě vede kyslík, dochází k oxidační reakci. Reakce se snadno dokáže, jelikož jsou vytvořené oxidační produkty snadno těkavé a kromě toho kyselé, takže při jejich jímání ve vodě dochází k vodivosti roztoku (měřitelné v $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Přísadou stabilizátorů se tato oxidační reakce kvantitativně zbrzdí až do dokonalého spotřebování stabilizátoru. Jestliže se měří vodivost v závislosti na čase, prozradí se začátek oxidační reakce průběhem křivky (lineární stoupání). Čas od začátku zkoušky po vzestup křivky je mírou účinnosti stabilizátoru. Výsledky zkoušky jsou uvedeny v tabulce 5.

T a b u l k a 5

stabilizátor	koncentrace (%)	minuty k dosažení vodivosti 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ při 200 °C v kyslíku
--------------	--------------------	--

sloučenina podle		
------------------	--	--

příkladu 2b	0,3	14
-------------	-----	----

Výsledky zkoušky dokládají dobré stabilizační působení na polyacetylové vzorky.

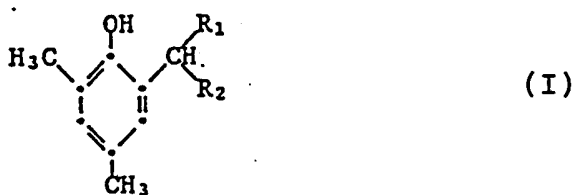
Průmyslová využitelnost

Derivát dimethylfenolu vhodný pro stabilizaci polystyrenu kopolymeru nebo terpolymeru styrenu, polyurethanu nebo polyacetalu proti působení tepla, světla a oxidace.

18003

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Použití alespoň jednoho derivátu dimethylfenolu obecného vzorce I



ve kterém

R_1 znamená methylovou nebo ethylovou skupinu a

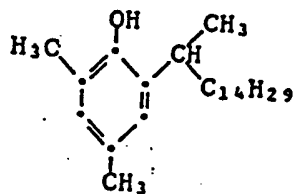
R_2 představuje alkylovou skupinu s 2 až 30 atomy uhlíku,

ke stabilizaci polystyrenu, kopolymeru nebo terpolymeru styrenu, polyurethanu nebo polyacetalu v hmotnostním množství 0,01 až 10 %, vztaženo na hmotnostní množství polymeru, proti tepelnému, oxidačnímu nebo aktinickému odbourání.

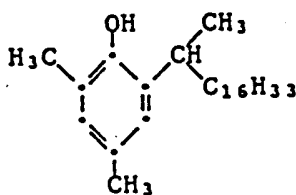
2. Použití podle nároku 1 derivátu dimethylfenolu obecného vzorce I, kde R_2 znamená alkylovou skupinu s 8 až 30 atomy uhlíku a R_1 má význam uvedený v nároku 1.

3. Použití podle nároku 1 derivátu dimethylfenolu obecného vzorce I, kde R_2 znamená alkylovou skupinu s 12 až 18 atomy uhlíku a R_1 má význam uvedený v nároku 1.

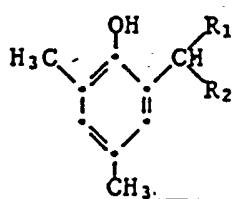
4. Použití podle nároku 1 derivátu dimethylfenolu obecného vzorce I, kterým je



nebo



5. Derivát 2,4-dimethyl-6-sek.-alkylfenolu obecného vzorce I



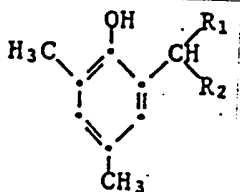
(I)

ve kterém

R_1 znamená methylovou nebo ethylovou skupinu a

R_2 představuje alkylovou skupinu s 8 až 30 atomy uhlíku.

6. Způsob přípravy derivátu dimethylfenolu podle nároku 5 obecného vzorce I



(I)

ve kterém

R_1 znamená methylovou nebo ethylovou skupinu a

R_2 představuje alkylovou skupinu s 8 až 30 atomy uhlíku.

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se sloučenina vzorce II



nechá ~~va~~ reagovat se sloučeninou obecného vzorce III



ve kterém

R znamená alkylovou skupinu se 7 až 30 atomy uhlíku,

v přítomnosti katalyzátoru.