

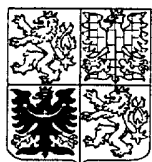
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

285 993

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **3210-90**

(22) Přihlášeno: **27. 06. 90**

(30) Právo přednosti:
30. 06. 89 CH 89/2435

(40) Zveřejněno: **11. 08. 99**
(Věstník č. 8/99)

(47) Uděleno: **18. 10. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **15. 12. 99**
(Věstník č. 12/99)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 K 5/13

C 07 C 39/06

C 09 K 15/08

(73) Majitel patentu:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING
INC., Basel, CH;

(72) Původce vynálezu:

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

(74) Zástupce:

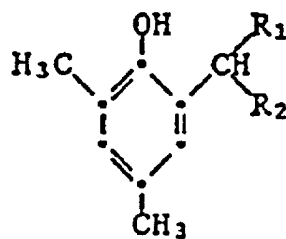
Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,
Praha 6, 16000;

(54) Název vynálezu:

**Derivát dimethylfenolu ke stabilizaci
polystyrenu, kopolymeru nebo
terpolymeru styrenu, polyurethanu nebo
polyacetalu, 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 α-olefiny.



(I)

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

5 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.

10

Dosavadní stav techniky

15 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.

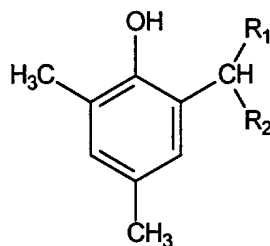
20 V americkém patentovém spise US-A-3 511 802 se popisuje stabilizace polypropylenových pryskyřic alkylsubstituovanými fenoly. Výroba, jakož i spektra sekundárních alkylfenolů jsou zmíněna v Chemical Abstracts 69: 10147s a 72: 11860t.

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

25

Podstata vynálezu

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



(I),

35 ve kterém

R_1 znamená methylovou nebo ethylovou skupinu, a

R_2 představuje alkylovou skupinu s 2 až 30 atomy uhlíku,

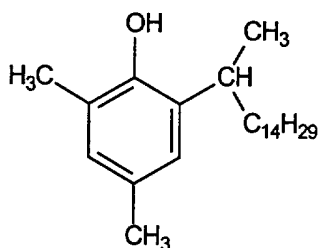
40

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.

45 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

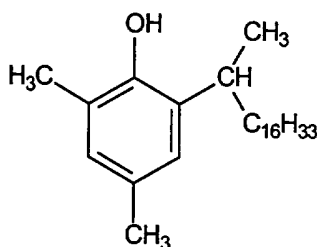
provedení je založeno na použití 1 derivátu dimethylfenolu obecného vzorce I, kde R_2 znamená alkylovou skupinu s 12 až 18 atomy uhlíku a R_1 má význam uvedený výše.

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



nebo

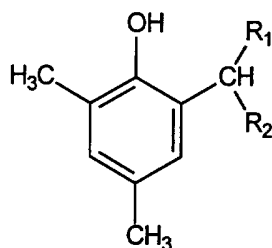
10



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.

15

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



20

(I),

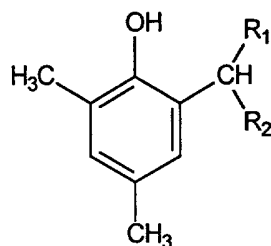
ve kterém

25

R_1 znamená methylovou nebo ethylovou skupinu, a

R_2 představuje alkylovou skupinu s 8 až 30 atomy uhlíku.

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



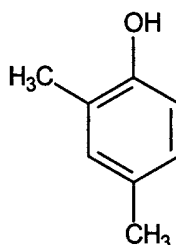
(I),

ve kterém

5

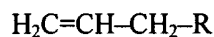
R₁ znamená methylovou nebo ethylovou skupinu, aR₂ představuje alkylovou skupinu s 8 až 30 atomy uhlíku,

10 který spočívá v tom, že se sloučenina vzorce II



(II)

15 nechává reagovat se sloučeninou obecného vzorce III



(III)

20 ve kterém

R znamená alkylovou skupinu se 7 až 30 atomy uhlíku,

v přítomnosti katalyzátoru.

25

Substituent R₂ 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, oktadecylovou skupinu, nonadecylovou skupinu, ikosylovou skupinu, henikosylovou skupinu, dokosylovou skupinu, trikosylovou skupinu, tetrakosylovou skupinu, pentakosylovou skupinu, hexakosylovou skupinu, heptakosylovou skupinu, oktakosylovou skupinu, nonakosylovou skupinu nebo triakosylovou skupinu.

35 Výhodným významem substituentu R₂ 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 R₂ je alkylová skupina s 12 až 18 atomy uhlíku.

40 Derivát dimethylfenolu s polymerními látkami, určenými ke stabilizaci, vytváří směsi. 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:

5

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, izoprenu a styrenu; styrenu, ethylenu, butylenu a styrenu nebo styrenu, ethylenu, propylenu a styrenu.

15

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 známé například jako tzv. polymery ABS, MBS, ASA nebo AES.

20

25

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).

30

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

35

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 polyizokyanátů na straně druhé, jakož i jejich meziprodukty.

40

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-xylenu, diaminu a adipové kyseliny; polyamidy, připravované z hexamethyldiaminu a izo- nebo/a tereftalové kyseliny a popřípadě elastomeru jako modifikátoru, například poly-2,4,4-trimethylhexamethylentereftalamid, poly-m-fenylenizoftalamid. Blokované kopolymery shora uvedených polyamidů s polyolefiny, kopolymery olefinu, ionomery nebo chemicky vázanými nebo roubovanými elastomery; nebo s polyethery, jako například s polyethylen-glykolem, polypropylenglykolem nebo polytetramethylenglykolem. Dále pomocí EPDM nebo ABS modifikované polyamidy nebo kopolyamidy; jakož i polyamidy, kondenzované v průběhu zpracování („RIM-polyamidové systémy“).

50

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

5

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.

10

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

15

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

20

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

25

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

30

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 polyethylenu nižší hustoty s polyethylenem nižší hustoty (LDPE), kopolymery propylenu a 1-butenu, kopolymery propylenu a izobutylenu, 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 izobutylenu a izoprenu, kopolymery ethylenu a alkylakrylátu, kopolymery ethylenu a alkylmethakrylátu, kopolymery ethylenu a vinylacetátu nebo kopolymery ethylenu a akrylové kyseliny a jejich solí (ionomery), jakož i terpolymery ethylenu s propylenem a dienem, jako hexadienem, dicyklopentadienem nebo ethylidennorbornem; 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.

45

3a. Uhlovodíkové pryskyřice (například s 5 až 9 atomy uhlíku) včetně jejich hydrogenovaných modifikací (například pryskyřice, způsobující lepivost).

50

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 acyl-derivátů nebo acetalů, jako polyvinylalkohol, polyvinylacetát, polyvinylstearát, polyvinylbenzoát, polyvinylmelamin; 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. Polyfenylensulfidy 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 polyethyltereftalát, polybutyltereftalát, 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. Zesítené 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 nenasyčených 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 zesíteny melaminovými pryskyřicemi, močovinovými pryskyřicemi, polyizokyanáty nebo epoxidovými pryskyřicemi.
18. Zesítené epoxidové pryskyřice, které se odvozují od polyepoxidů, například od bisglycidyletherů nebo od cykloalifatických diepoxidů.
19. Přírodní polymery, jako celulóza, přírodní kaučuk, želatina, jakož i jejich polymerhomologické chemicky obměněné deriváty, jako acetáty celulózy, propionáty celulózy a butyráty celulózy, popřípadě ethery celulózy, jako methylcelulóza; 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 akrylátů, směs POM a MBS, směs PPO a HIPS, směs PPO a PA 6,6 a kopolymery, 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 sprádací přípravky, včetně vodných emulzí sprádacích 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, vztaheno 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, vztaheno 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-izobutylfenol,
 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-methoxyfenyl,
 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 Alkyliden-bisfenoly, jako například

- 5
2,2'-metylen-bis-(6-terc.butyl-4-methylfenol),
2,2'-metylen-bis-(6-terc.butyl-4-ethylfenol),
2,2'-metylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyklohexyl)fenol],
2,2'-metylen-bis-(4-methyl-6-cyklohexylfenol),
10 2,2'-metylen-bis-(6-nonyl-4-methylfenol),
2,2'-metylen-bis-(4,6-di-terc.butylfenol),
2,2'-ethyliden-bis-(4,6-di-terc.butylfenol),
2,2'-ethyliden-bis-(6-terc.butyl-4-izobutylfenol),
2,2'-metylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylfenol],
15 2,2'-metylen-bis-[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol],
4,4'-metylen-bis-(2,6-di-terc.butylfenol),
4,4'-metylen-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,
20 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],
di-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyklopentadien,
bis-[2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-terc.butyl-4-methylfenyl]tereftalát.

25

1.5 Benzylderiváty, například

- 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzen,
bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid,
30 izooktylester 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylmerkaptooctové kyseliny,
bis-(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioltereftalát,
1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát,
1,3,5-tris-(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)izokyanurát,
dioktadecylester 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonové kyseliny,
35 vápenatá sůl monoethylesteru 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonové kyseliny,
1,3,5-tris-(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát.

1.6 Acylaminofenoly, například

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

- 45 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, neopentylglykolem, thiodiethylenglykolem,
diethylenglykolem, triethylenglykolem, pentaerythritem, tris-(hydroxyethyl)izokyanurátem
50 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

5 methanolem, oktadekanolem, 1,6-hexandiolem, neopentylglykolem, thiodiethylenglykolem, diethylenglykolem, triethylenglykolem, pentaerythritem, tris-(hydroxyethyl)izokyanurátem 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

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

15 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.

20

2. Absorbéry UV světla a prostředky k ochraně proti světlu

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

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

2.2 2-hydroxybenzofenony, jako například

30

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

35

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

45 2.4 Akryláty, jako například

ethylester α -kyan- β,β -difenylakrylové kyseliny,
izooktylester α -kyan- β,β -difenylakrylové kyseliny,
methylester α -methoxykarbonylskořicové kyseliny,
50 methylester, popřípadě butylester α -kyan- β -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

- 5 komplex 1:1 nebo komplex 1:2, popřípadě s přidavnými ligandy, jako s n-butylaminem, triethanolaminem nebo N-cyklohexyldiethanolaminem,
nikldibutyldithiokarbamat,
soli monoalkylesterů 4-hydroxy-3,5-di-terc.butylbenzylfosfonové kyseliny s niklem, jako methylesteru nebo ethylesteru,
10 komplexy ketoximů s niklem, jako
komplex 2-hydroxy-4-methylfenylundecylketooximu s niklem,
komplexy 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazilu s niklem a popřípadě s přidavnými ligandy.

2.6 Stericky bráněné aminy, jako například

- 15 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,
20 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-piperidyl)hexamethylendioaminu s 4-terc.oktylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazinem,
tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetát,
25 tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoát,
1,1'-(1,2-ethandiylo)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon).

2.7 Diamidy šťavelové kyseliny, jako například

- 30 4,4'-dioktyloxyoxanilid,
2,2'-dioktyloxy-5,5'-di-terc.butoxyanilid,
2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-terc.butylloxanilid,
2-ethoxy-2'-ethyloxanilid,
N,N'-bis-(3-dimethylaminopropyl)oxalamid,
35 2-ethoxy-5-terc.butyl-2'-ethyloxanalid a jeho směs s
2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-terc.butylloxanilidem,
směsi ortho- a para-methoxy-, jakož i o- a p-ethoxy-disubstituovaných oxanilidů.

2.8 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triaziny, jako například

- 40 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,
45 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. Dezaktivátory kovů, jako například

- 50 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

5

trifenyfosfit,
difenyalkylfosfity,
fenyldialkylfosfity,
tri-(nonylfenyl)fosfit,
10 trilaurylfosfit,
trioktadecylfosfit,
distearyl-pentaerythritdifosfit,
tris-(2,4-di-terc.butylfenyl)fosfit,
diizodecyl-pentaerythritdifosfit,
15 di-(2,4-di-terc.butylfenyl)-pentaerythritdifosfit,
tristearylsorbit-trifosfit,
tetrakis-(2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4'-bifenyldifosfinit,
3,9-bis-(2,4-di-terc.butylfenoxy-2,4,8,10-tetraoxy-3,9-difosfaspiro[5,5]undekan.

20 5. Sloučeniny rozkládající peroxidy, jako například

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

30 6. Stabilizátory polyamidů, jako například

soli mědi v kombinaci s jodidy nebo/a sloučeninami fosforu a soli manganaté.

7. Bazické pomocné stabilizátory, jako například

35 melamin, polyvinylpyrrolidon, dikyandiamid, triallylkyanurát, deriváty močoviny, deriváty
hydrazinu, aminy, polyamidy polyurethany, soli vyšších mastných kyselin s alkalickými kovy
a s kovy alkalických zemin, například vápenatá sůl stearové kyseliny, zinečnatá sůl stearové
kyseliny, hořečnatá sůl stearové kyseliny, natriumricinoleát, draselná sůl palmitové kyseliny,
antimonpyrikatechinát nebo cínpyrokatechinát.

40

8. Nukleární činidla, jako například

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

9. Plnidla a zpevňující prostředky, jako například

uhličitan vápenatý, křemičitany, skleněná vlákna, azbest, mastek, kaolin, křída, síran barnatý,
50 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.

5

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.

10

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

15

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

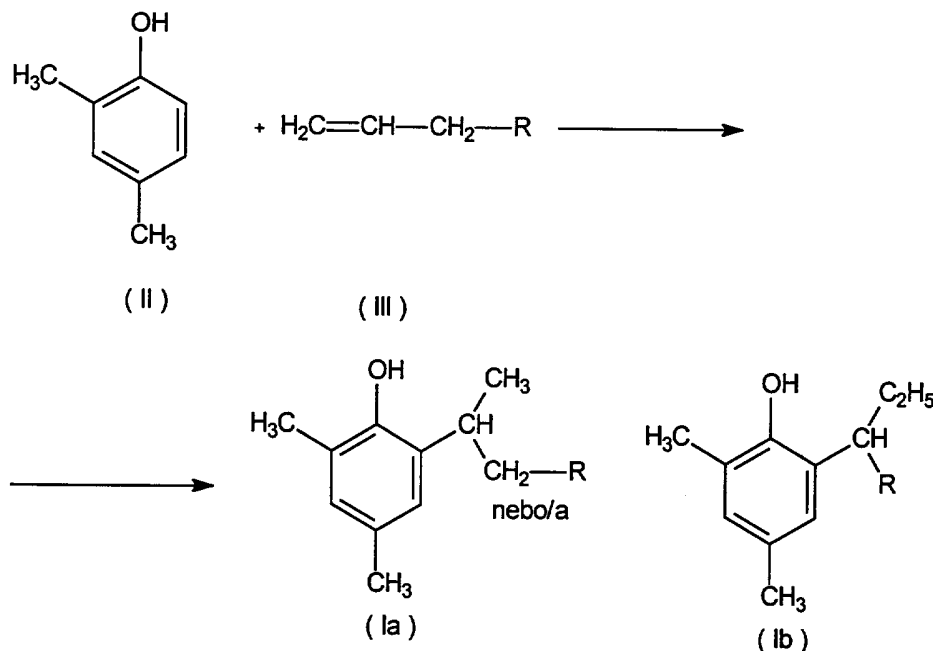
Takto stabilizované materiály se mohou používat v nejrůznější formě, například ve formě fólií, vláken, pásků, tvářecích hmot, profilů nebo ve formě pojidla pro laky, lepidla nebo tmely.

20

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

25

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



kde

30

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 se 17 až 21 atomy uhlíku nebo alkylovou skupinu s 21 až 27 atomy uhlíku.

35

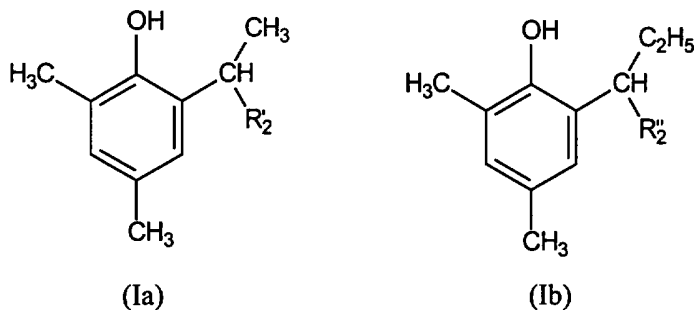
Reakce se provádí účelně při teplotách od 80 do 250 °C, výhodně při teplotě 130 až 200 °C, v přítomnosti katalyzátoru. Jako vhodné katalyzátory lze jmenovat:

- 5 a) anorganické a organické kyseliny, jako například kyselinu sírovou nebo kyselinu p-toluensulfonovou;
- b) zeolity, například ZSM-Zeolith;
- 10 c) kyselé hlínky, například [®]Fulmont 234, [®]Fulcat 14 nebo [®]Fulmont 700;
- d) Friedel-Craftsovy katalyzátory, popsány 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);
- 15 e) aktivní τ -oxid hlinitý, popsány například v DE-B-1 142 873 a US-A-3 367 981.

Jako katalyzátor je zvláště výhodný τ -oxid hlinitý.

- 20 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).

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



- 30 přičemž

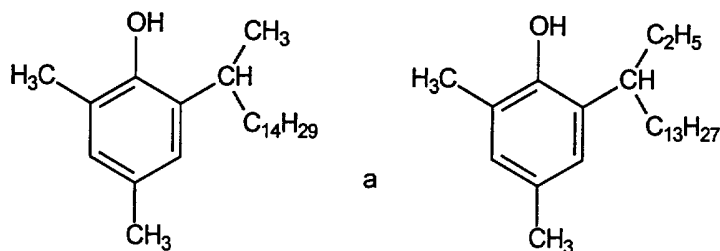
R'_2 znamená skupinu $-C_mH_{2m+1}$ a

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

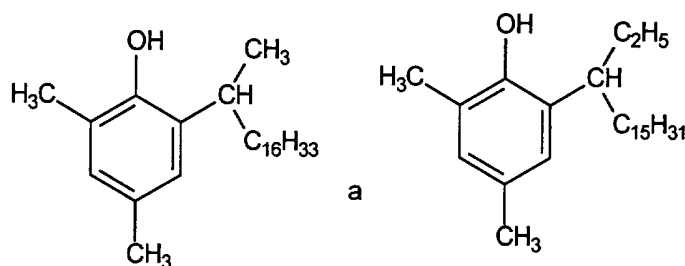
35

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



5

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

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

Příklad 1

15

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

20 Do autoklávu o obsahu 2000 ml se předloží 756 g α -oktadecenu (čistota: 85 %), 366,5 g 2,4-xylenolu a 30 g aktivního γ -oxidu hlinitého (upraveného postupem, popsáním 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 ochlazení 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.

25

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

30

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.

Příklad 2a

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

5 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.

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

Výtěžek: 749 g (tj. asi 72 % teorie).

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

15

Příklad 2b

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

20 Do 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 teplotu 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
25 kapalný zbytek destiluje ve vysokém vakuu (1 Pa) při teplotě 142 až 147 °C.

Produkt 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.

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

Elementární analýza:

vypočteno: 83,17 % C, 12,21 % H;

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

35

Příklad 3a

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

40

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 izomerů rozdělit chromatografickými metodami.

45

Teplota varu 175 °C/400 Pa.

Příklad 3b

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

5 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 izomerů rozdělit chromatografickými metodami.

10

Teplota varu 180 °C/400 Pa.

Příklad 4

15

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 viskózního oleje.

20

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

25

Elementární analýza:

vypočteno: 83,88 % C, 12,84 % H;

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

30

Příklad 5

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

35 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

40

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

Teplota varu 50 až 60 °C.

45

Příklad 6

Stabilizace terpolymeru akrylonitrilu, butadienu a styrenu (ABS)

50

Ve 40 ml směsi rozpouštědel hexanu a izopropylalkoholu 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 titaničitýho (pigment), jakož i 1 % amidu ethylen-bis-stearové kyseliny (lubrikátor). Směs se poté zpracuje během 4 minut na dvouválci při teplotě 180 °C.

5

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 přidaných přísad se provádí stárnutím za tepla v cirkulační sušárně při teplotě 180 °C. Jako kritérium slouží zbarvení vzorků po 45 minutách testu. Intenzita 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.

10

Tabulka 1

15

přísada	index zežloutnutí po 45 minutách při 180 °C
–	78
0,5 % DLTDP	75
0,25 % sloučeniny z příkladu 2b + 0,5 % DLTDP	44

DLTDP = dilaurylthiodipropionát

20 Tabulka 2

přísada	index zežloutnutí po 45 minutách při 180 °C
–	58
0,5 % DLTDP	66
0,25 % směsi z příkladu 4+ 0,5 % DLTDP	34
0,25 % směsi z příkladu 5+ 0,5 % DLTDP	36

DLTDP = dilaurylthiodipropionát

25

Příklad 7

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

30

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.

35

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 µm.

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

Tabulka 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 exotermní reakce

T_m = čas až k dosažení maxima exotermní reakce

^{x)} tato hodnota odpovídá 3 % v suchém MBS.

Příklad 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.

Tabulka 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.

Příklad 9

Stabilizace polyacetalu

5 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 z tlaku 20 MPa v průběhu tří minut lisované desky o tloušťce 1 mm. Z vylisované desky se vyrážejí 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 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

15 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.

20

Tabulka 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

25 Výsledky zkoušky dokládají dobré stabilizační působení na polyacetalové vzorky.

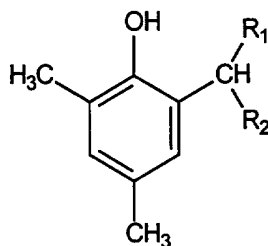
Průmyslová využitelnost

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

35

PATENTOVÉ NÁROKY

40 1. Použití alespoň jednoho derivátu dimethylfenolu obecného vzorce I



(I),

ve kterém

R_1 znamená methylovou nebo ethylovou skupinu, a

5 R_2 představuje alkylovou skupinu s 2 až 30 atomy uhlíku,

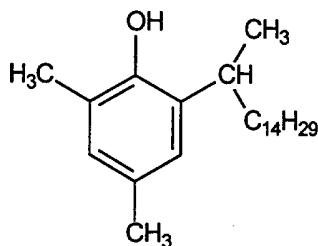
ke stabilizaci polystyrenu, kopolymeru nebo terpolymeru styrenu, polyurethanu nebo polyacetalu v hmotnostním množství 0,01 až 10 %, vztaženo na hmotnostní množství polymeru, proti tepelnému, oxidačnímu nebo aktinickému odbourání.

10

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.

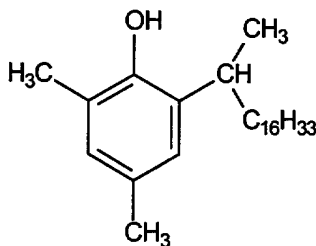
15 3. Použití podle nároku 1 derivátu dimethylfenolu obecného vzorce I, kde R_2 znamená alkylovou skupinu s 12 až 18 atomy uhlíku a R_1 má význam, uvedený v nároku 1.

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



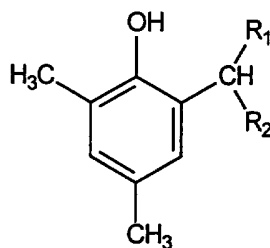
20

nebo



25

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



30

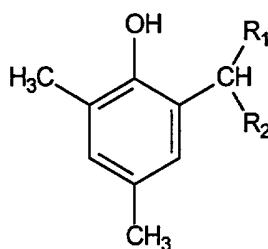
(I),

ve kterém

R₁ znamená methylovou nebo ethylovou skupinu, a

5 R₂ představuje alkylovou skupinu s 8 až 30 atomy uhlíku.

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



10

(I),

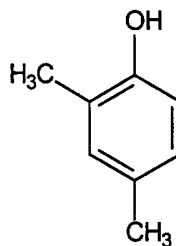
ve kterém

15 R₁ znamená methylovou nebo ethylovou skupinu, a

R₂ představuje alkylovou skupinu s 8 až 30 atomy uhlíku,

vyznačující se tím, že se sloučenina vzorce II

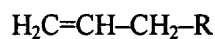
20



(II)

nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III

25



(III),

ve kterém

30

R znamená alkylovou skupinu se 7 až 30 atomy uhlíku,

v přítomnosti katalyzátoru.

35

Konec dokumentu
