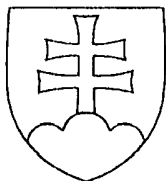


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

(21)

1501-93

(22) 30.12.93
(31) P 41 22 475.2
(32) 06.07.91
(33) DE
(43) 06.07.94
(86) PCT/EP92/01432

(13) A3

(51)

**C 07 C 255/30,
C 08 K 5/18, A 61 K
7/42, C 07 D 239/26,
213/38**

(71) BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, DE;

(72) HOLDERBAUM Martin, Ludwigshafen, DE; AUMUELLER Alexander, Neustadt, DE; TRAUTH Hubert, Dudenhofen, DE;

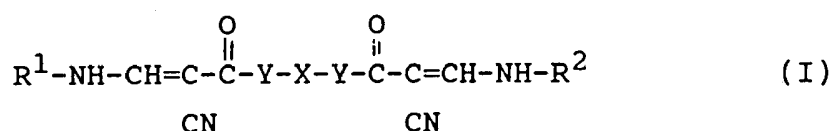
(54) Estery a amidy kyseliny amino-metylénkyanoctovej

(57) Sú popísané estery a amidy kyseliny aminometylénkyanoctovej všeobecného vzorca I, v ktorom R^1 a R^2 znamenajú nezávisle od seba fenyly, naftyl, bifenyly alebo päťčlennú alebo šesťčlennú heteroarylovú skupinu s jedným, dvomi alebo tromi atómami dusíka alebo atómom kyslíka, atómom síry alebo atómom dusíka a atómom kyslíka alebo atómom dusíka a atómom síry, ktorá môže byť benzanelovaná, pričom tieto zvyšky môžu byť substituované jednou až tromi alkylovými skupinami s 1 až 12 atómami uhlíka, alkoxy skupinami s 1 až 12 atómami uhlíka, alebo skupinami vzorca $COOR^3$, COR^3 , $CONHR^3$, $OCOR^3$ alebo $NHCOR^3$, kde R^3 znamená alkylovú skupinu s 1 až 12 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 5 až 8 atómami uhlíka alebo fenyly, X predstavuje alkylénovú skupinu s 2 až 30 atómami uhlíka, ktorá môže byť prerušená napr. nesusediacimi atómami kyslíka, alkenylovou skupinou so 4 až 12 atómami uhlíka pričom nenasýtené väzby nesusedia s esterovými atómami kyslíka, alebo predstavuje cykloalkylénovú skupinu s 5 až 8 atómami uhlíka alebo fenylovú skupinu a predstavuje atóm kyslíka alebo skupinu vzorca NH.

Estery a amidy kyseliny aminometyléncyanoctovej

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka nových esterov a amidov kyseliny aminometyléncyanoctovej všeobecného vzorca I



v ktorom

R^1 a R^2 znamenajú nezávisle od seba fenyl, naftyl, bifenyl alebo päťčlennú alebo šesťčlennú heteroarylovú skupinu s jedným, dvomi alebo tromi atómami dusíka alebo atómom kyslíka alebo atómom síry alebo atómom dusíka a atómom kyslíka alebo atómom dusíka a atómom síry, ktorá môže byť benzenovaná, pričom tieto zvyšky môžu byť substituované jednou až tromi alkylovými skupinami s 1 až 12 atómami uhlíka, alkoxyskupinami s 1 až 12 atómami uhlíka, atómami halogénu, kyanoskupinami, hydroxyskupinami alebo skupinami vzorca COOR^3 , COR^3 , CONHR^3 , OCOR^3 alebo NHCOR^3 a kde

R^3 znamená alkylovú skupinu s 1 až 12 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 5 až 8 atómami uhlíka alebo fenyl,

X predstavuje alkylénovú skupinu s 2 až 30 atómami uhlíka, ktorá môže byť prerušená nesusediacimi atómami kyslíka, alkenylovou skupinou so 4 až 12 atómami uhlíka alebo alkinylovou skupinou so 4 až 12 atómami uhlíka, pričom nenасыtené väzby nesusedia s esterotvornými atómami kyslíka, alebo predstavuje cykloalkylénovú skupinu s 5 až 8 atómami uhlíka alebo fenylovú skupinu a

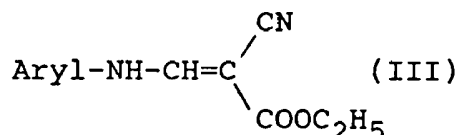
Y predstavuje atóm kyslíka alebo skupinu vzorca NH.

Vynález sa ďalej týka spôsobu výroby zlúčenín všeobecného vzorca I, rovnako ako organických materiálov obsahujúcich zlúčeniny všeobecného vzorca I a tým stabilizovaných proti pôsobeniu svetla, kyslíka a tepla, predovšetkým stabilizovaných plastických hmôt a lakov a ďalej kozmetických prípravkov, ktoré obsahujú zlúčeninu všeobecného vzorca I ako látku chrániacu proti účinkom svetla.

Doterajší stav techniky

Organické materiály, predovšetkým plastické hmoty a laky, sa, ako je známe, veľmi rýchlo rozkladajú, predovšetkým pôsobením svetla. Tento rozklad sa prejavuje zvyčajne žltnutím, odfarbovaním, tvorbou trhlín alebo krehnutím materiálu. S až doteraz používanými látkami chrániacimi proti účinkom svetla a stabilizátormi sa nemohla dosiahnuť uspokojivá ochrana proti rozkladu organických materiálov pôsobením svetla, kyslíka a tepla.

Tak napríklad v US patente č. 3 079 366A sa okrem iného doporučujú arylaminoetylény všeobecného vzorca III



ako absorbéry autrafialového žiarenia pre plastické hmoty. Zlúčeniny všeobecného vzorca III majú síce priaznivé spektroskopické vlastnosti, nepostačujú však v súčasnej dobe kladeným požiadavkám z hľadiska ich stabilizačného účinku a chrániaceho účinku proti pôsobeniu svetla. Plastické hmoty stabilizované zlúčeninami všeobecného vzorca III majú ešte príliš vysoký sklon k žltnutiu.

Podstata vynálezu

Účelom tohoto vynálezu sú teda prostriedky proti pôsobeniu svetla alebo stabilizátory, ktoré poskytnú účinnú ochranu organickému materiálu.

K tomuto boli nájdené už vymedzené estery a amidy kyseliny aminometyléncyánoctovej všeobecného vzorca I.

Ako heteroarylové zvyšky R^1 alebo R^2 prichádzajú napríklad do úvahy zvyšky odvodené od pyrolu, pyrazolu, imidazolu, 1,2,3-triazolu, 1,2,4-triazolu, pyridínu, pyridazínu, pyrimidínu, pyrazínu, 1,2,3-triazínu, 1,2,4-triazínu, 1,3,5-triazínu, furánu, tiofénu, oxazolu, izoxazolu, tiazolu, indolu, benzofuránu, benzo-tiofénu, benzimidazolu, chinolínu, izochinolínu, cinolínu, chinazolínu, chinoxalínu alebo ftalazínu.

Ako substituenty na arylových alebo heteroarylových zvyškoch R^1 alebo R^2 sú vhodné:

- priame alebo rozvetvené alkylové skupiny s 1 až 12 atómami uhlíka, ako predovšetkým metyl, etyl, n-propyl, izopropyl, n-butyl, izobutyl, sek.-butyl a terc.-butyl, okrem tohto však tiež n-pentyl, terc.-pentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-oktyl, 2-etylhexyl, n-nonyl, izononyl, n-decyl, izodecyl, n-undecyl alebo n-dodecyl,
- priame alebo rozvetvené alkoxyskupiny s 1 až 12 atómami uhlíka, ako predovšetkým metoxyskupina, etoxyskupina, n-propoxyskupina, izopropoxyskupina, n-butoxyskupina, izobutoxyskupina, sek.-butoxyskupina, n-pentyloxyskupina a terc.-pentyloxyskupina, okrem tohto však tiež n-hexyloxyskupina, n-heptyloxyskupina, n-oktyloxyskupina, 2-etylhexyloxyskupina, n-nonyloxyskupina, izononyloxyskupina, n-decyloxyskupina, izodecyloxyskupina, n-undecyloxyskupina alebo n-dodecyloxyskupina,
- atómy halogénu, predovšetkým atóm chlóru, okrem toho však tiež atóm fluóru, brómu a jódu,
- kyanoskupiny,
- hydroxyskupiny,
- esterifikované karboxyskupiny vzorca $COOR^3$, napríklad meto-

- xykarbonyl, etoxykarbonyl, propoxykarbonyl alebo butoxykarbonyl,
- acylové skupiny vzorca COR^3 , napríklad acetyl alebo benzoyl,
 - karbamidoskupiny vzorca CONHR^3 , napríklad N-metylaminokarbonyl, N-etylaminokarbonyl alebo N-fenylaminokarbonyl,
 - karbonyloxyskupiny vzorca OCOR^3 , napríklad metoxykarbonyloxyskupiny alebo etoxykarbonyloxyskupiny a
 - karbonylaminoskupiny vzorca NHCOR^3 , napríklad N-acetylaminoskupiny, N-propionylaminoskupiny alebo N-benzoylaminoskupiny.

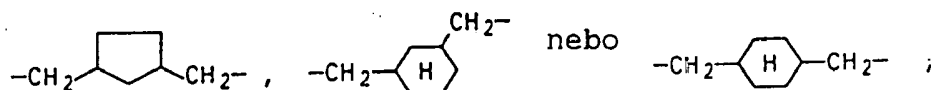
Zvyšky R^3 pritom znamenajú priame alebo rozvetvené alkylové skupiny s 1 až 12 atómami uhlíka, pre ktoré sa môžu uviesť rovnaké príklady ako vyššie, cykloalkylové skupiny s 5 až 8 atómami uhlíka, ako predovšetkým cyklopentyl a cyklohexyl, okrem tohto tiež cykloheptyl, cyklooktyl, metylcyklopentyl, dimetylcyklopentyl, metylcyklohexyl alebo dimetylcykloxylov rovnako ako fenyl.

Počet substituentov na arylovom alebo heteroarylovom zvyšku R^1 alebo R^2 môže byť až 3, s výhodou však je do 2. Pri väčšom počte substituentov môžu byť tieto substituenty rovnaké alebo rôzne.

Pre výhodné formy uskutočnenia zvyšky R^1 a R^2 nezávisle od seba znamenajú predovšetkým fenyl, ktorý môže byť substituovaný jednou alebo dvoma alkylovými skupinami s 1 až 12 atómami uhlíka, predovšetkým alkylovými skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinami s 1 až 12 atómami uhlíka, predovšetkým alkoxykupinami s 1 až 5 atómami uhlíka, atómami chlóru, kyanoskupinami, hydroxykupinami alebo skupinami vzorca COOR^3 , kde R^3 má vyššie uvedený význam, predovšetkým však znamenajú alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cyklopentyl, cyklohexyl alebo fenyl, okrem tohto však tiež znamenajú pyridylové alebo 2-pyrimidinylové zvyšky, ktoré môžu byť substituované jednou alebo dvoma alkylovými skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka, predovšetkým metylom alebo etylom.

Ako mostíkový člen X sú vhodné:

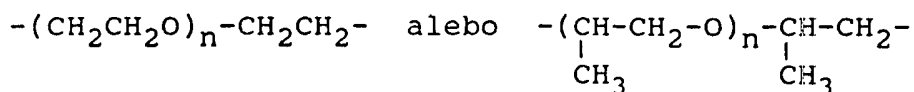
- priame alebo rozvetvené alkylénové skupiny s 2 až 30 atómami uhlíka, ako je 1,2-etylén, 1,2-propylén, 1,3-propylén, 1,4-butylén, 1,2-butylén, 2,3-butylén, pentametylén, hexametylén, heptametylén, oktametylén, nonametylén, dekametylén, undekametylén alebo dodekametylén,
- alkylénové skupiny s 2 až 30 atómami uhlíka, predovšetkým alkylénové skupiny s 2 až 18 atómami uhlíka, s výhodou s priamym reťazcom alebo len v nepatrnej miere rozvetvené, ktoré sú prerušené 1 alebo až 9, predovšetkým 1 alebo až 5, nesusediacimi atómami kyslíka,
- alkenylové skupiny so 4 až 12 atómami uhlíka, ako je 1,4-but-2-enylén, 1,6-hex-3-enylén alebo 1,8-okt-4-enylén,
- alkynylénové skupiny so 4 až 12 atómami uhlíka, ako je 1,4-but-2-ynylén, 1,6-hex-3-ynylén alebo 1,8-okt-4-ynylén,
- cykloalkylénové skupiny s 5 až 8 atómami uhlíka, ako je 1,3-cyklopentylén, 1,2-cyklohexylén, 1,3-cyklohexylén, 1,4-cyklohexylén, 1,5-cyklooktalén alebo zoskupenie vzorca



- o-, m- alebo predovšetkým p-fenylén.

Pri výhodných formách uskutočnenia majú mostíkové členy X tieto významy:

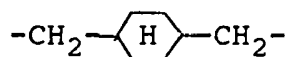
- alkylénová skupina s 2 až 12 atómami uhlíka, predovšetkým alkylénová skupina s 2 až 6 atómami uhlíka, s výhodou polymetylénová skupina,
- polyetylénglykolová skupina alebo polypropylénglykolová skupina vzorca



kde

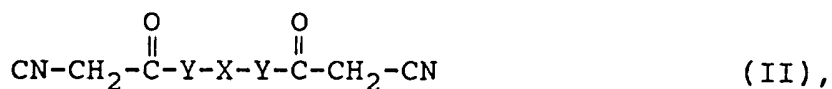
n predstavuje číslo 1 až 9, predovšetkým 1 až 5 (číselná hodnota n zvyčajne predstavuje priemernú hodnotu),

- cis-1,4-but-2-enylénová skupina,
- 1,4-but-2-ynylénová skupina,
- cykloalkylénová skupina so 6 až 8 atómami uhlíka, predovšetkým 1,2-cyklohexylénová alebo 1,4-cyklohexylénová skupina alebo zoskupenie vzorca



- p-fenylénová skupina.

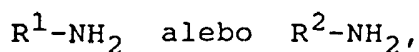
Výroba zlúčenín všeobecného vzorca I sa s výhodou uskutočňuje reakciou esterov alebo amidov kyseliny kyánoctovej všeobecného vzorca



v ktorom

X a Y majú významy uvedené vyššie,

s 2 ekvivalentami aromatického alebo heteroaromatického amínu všeobecného vzorca



v ktorom R^1 a R^2 majú významy uvedené vyššie,

a najmenej 2 ekvivalentami trialkyl-ortoformiátu.

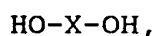
Ako trialkyl-ortoformiát je označený trimetyl-ortoformiát a predovšetkým trietyl-ortoformiát.

Reakcie sa účelne uskutočňujú vo vhodnom polárnom organickom rozpúšťadle, ako alkohole, napríklad v n-propanole, n-butanole, etylénglykole, dietylénglykole, monometylénétere etylénglykole, cyklohexanole alebo podobných zlúčeninách. Ako rozpúšťadlo sú vhodné taktiež amidy karboxylových kyselín, ako dimetylformiát alebo prebytok trialkyl-ortoformiátu. Ak vytvárajú použité východiskové zlúčeniny už tekutú zmes, môže sa použiť dodatočné rozpúšťadlo.

Reakcia sa zvyčajne uskutočňuje pri teplotách od 70 do 180 °C, s výhodou od 100 do 150 °C a za normálneho tlaku. Tri reakčné zložky sa používajú v uvedených stechiometrických pomeroch alebo v pomeroch, ktoré sú podobné stechiometrickému pomeru, pokiaľ trialkyl-ortoformiát dodatočne neslúži ako rozpúšťadlo, pričom sa môže počítať s miernym prebytkom niektorej z reakčných zložiek, približne až do 15 %.

Ako katalyzátory pre reakciu sa môžu pri veľmi dlhých reakčných časoch podľa potreby použiť dodatočne pridávané Lewisove kyseliny, ako chlorid hlinitý, chlorid zirkoničitý, chlorid titaničitý alebo predovšetkým chlorid zinočnatý.

Estery kyseliny kyánoctovej všeobecného vzorca II sa môžu vyrobiť napríklad reakciou kyseliny kyánoctovej so zodpovedajúcimi diolmi všeobecného vzorca



v ktorom

X má význam uvedený vyššie,

v prítomnosti katalyzátora, ako kyseliny boritej alebo tetrabutylortotitanátu, a sú napríklad známe z US patentu č. 4 218 515A a Európskeho patentu č. 136 260A.

Priemyselná využiteľnosť

Estery a amidy kyseliny aminometylénkyánoctovej všeobecného vzorca I sú vhodné vynikajúcim spôsobom na stabilizáciu organických materiálov proti pôsobeniu svetla, kyslíka a tepla. Tieto zlúčeniny taktiež pôsobia ako dezaktivátory kovov. Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa používajú na stabilizáciu organických materiálov v koncentrácii od 0,01 do 5 % hmotnostných, s výhodou od 0,02 do 2 % hmotnostných, vzťahnuté na organický materiál, pred, počas alebo po jeho výrobe.

Pod organickým materiálom sa rozumia napríklad kozmetické prípravky, ako masti alebo lotiony, liečebné prípravky, ako pilulky a čípky, alebo prekursor pre plastické hmoty a laky, predovšetkým však samotné plastické hmoty a laky.

Predmet tohoto vynálezu zahrňuje okrem toho organický materiál, predovšetkým plastickú hmotu a lak, stabilizovaný proti účinku svetla, kyslíka a tepla, ktorý obsahuje zlúčeninu všeobecného vzorca I v koncentrácii uvedenej vyššie.

Pre miešanie zlúčenín všeobecného vzorca I podľa tohoto vynálezu predovšetkým s plastickými hmotami sa môžu používať všetky známe zariadenia a spôsoby pre primiešanie stabilizačných prostriedkov alebo iných prísad do polyméru.

Organický materiál stabilizovaný zlúčeninami všeobecného vzorca I môže prípadne obsahovať ďalšie prísady, napríklad antioxidačné prostriedky, iné látky stabilizujúce proti účinku svetla, iné dezaktivátory kovov, antistatické prípravky, prípravky zamedzujúce horenie, pigmenty a plnivá.

Antioxidačné prostriedky a stabilizátory proti pôsobeniu svetla, ktoré sa môžu pridávať popri zlúčeninách podľa tohoto vynálezu, sú napríklad zlúčeniny na báze stéricky bránených fenolov

alebo spolustabilizátory obsahujúce síru alebo fosfor.

Ako takéto antioxidačné prostriedky sa dajú napríklad zvoliť 2,6-di-terc.-butyl-4-metylfenol, n-oktadecyl- β -(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxyfenyl)propionát, 1,1,3-tris-(2-metyl-4-hydroxy-5-terc.-butylfenyl)bután, 1,3,5-trimetyl-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzén, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát, 1,3,5-tris-/ β -(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxyfenyl)propionyletyl/izokyanurát, 1,3,5-tris-(2,6-dimetyl-3-hydroxy-4-terc.-butylbenzyl)izokyanurát a pentaerytrit-tetrakis- $[\beta$ -(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxyfenyl)propionát].

Ako antioxidačné prostriedky obsahujúce fosfor môžu napríklad prichádzať do úvahy tris(nonylfenyl)fosfit, distearyl-pentaerytritdifosfit, tris-(2,4-di-terc.-butylfenyl)fosfit, tris-(2-terc.-butyl-4-metylfenyl)fosfit, bis-(2,4-di-terc.-butylfenyl) pentaerytritdifosfit a tetrakis-(2,4-di-terc.-butylfenyl)-4,4'-bifenyléndifosfit.

Ako antioxidačné prostriedky obsahujúce síru sa napríklad uvádza dilauryltiodipropionát, dimyristyltiodipropionát, distearyl-tiodipropionát, pentaerytrittetrakis-(β -lauryltiopropionát) a pentaerytrittetrakis-(β -hexyltiopropionát).

Ďalšie antioxidačné prostriedky a stabilizátory proti pôsobeniu svetla, ktoré sa môžu používať spoločne so zlúčeninami všeobecného vzorca I, sú napríklad 2,(2'-hydroxyfenyl)-benztriazol, 2-hydroxybenzofenón, arylestery kyseliny hydroxybenzoovej, deriváty kyseliny α -kyánškoricovej, anilid kyseliny benzimidazolkarboxylovej, zlúčeniny niklu alebo anilid kyseliny oxálovej.

Predovšetkým dobrá stabilizácia sa dosiahne, ak sa ku zlúčeninám všeobecného vzorca I pridá ešte najmenej jeden iný stabilizátor proti pôsobeniu svetla, vybraný zo súboru zlúčenín zahrňujúcich stéricky bránené amíny vo zvyčajnej koncentrácii.

Ako stéricky bránené amíny prichádzajú napríklad do úvahy bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)sebakát, bis-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)sebakát, bis-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)ester, kondenzačný produkt 1-hydroxyetyl-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxy-

piperidínu a kyseliny jantárovej, kondenzačný produkt N,N'-(2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)-hexymetyléndiamínu a 4-terc.-oktylamino-2,6-dichlór-1,3,5-sym.-triazínu, tris-(2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)nitrilotriacetát, kyselina tetrakis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butántetrakarboxylová, 1,1'-(1,2-etándiyl)-bis-(3,3,5,5-tetrametylpiperazinón) a kondenzačné produkty 4-amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu a tetrametylolacetyléndimocoviny.

Ako plastické hmoty, ktoré sa môžu stabilizovať zlúčeninami všeobecného vzorca I podľa tohoto vynálezu, sú napríklad vymenované:

- polyméry monoolefínov a diolefinov, ako napríklad polyetylén s nízkou alebo vysokou hustotou, polypropylén, lineárny poly-1-butén, polyizoprén, polybutadién, rovnako ako kopolyméry monoolefínov alebo diolefinov a zmesi uvedených polymérov,
- kopolyméry monolefínov alebo diolefinov s inými vinylovými monomérmi, ako napríklad kopolymér etylénu s alkylakrylátom, kopolymér etylénu s alkylmetakrylátom, kopolyméry etylénu s vinylacetátom alebo kopolyméry etylénu s kyselinou akrylovou,
- polystyrén
- kopolyméry styrénu alebo α -metylstyrénu s diénmi a/alebo akrylovými derivátmi, ako napríklad styrén-butadién, styrén-akrylonitril (SAN), styrén-ethylmetakrylát, akrylonitril-butadién-ethylakrylát, styrén-akrylonitril-metakrylát, akrylonitril-butadién-styrén (ABS) alebo metylmetakrylát-butadién-styrén (MBS),
- polyméry obsahujúce halogén, ako napríklad polyvinylchlorid, polyvinylfluorid polyvinylidénfluorid, rovnako ako ich kopolyméry,
- polyméry, ktoré sú odvodené od α, β -nenasýtených kyselín alebo ich derivátov, ako polyakryláty, polymetakryláty, polyakrylamidy a polyakrylonitrily,

- polyméry, ktoré sú odvodené od nenasýtených alkoholov a amínov alebo od ich akrylových derivátov alebo acetálov, napríklad polyvinylalkohol alebo polyvinylacetát,

- polyuretány, polyamidy, polymočoviny, polyestery polykarbonáty, polysulfóny, polyétersulfóny a polyéterketóny.

So zlúčeninami všeobecného vzorca I podľa tohoto vynálezu sa môžu ďalej stabilizovať lakové nátery, napríklad pri priemyselnom lakovaní. Z nich sú predovšetkým výhodné vypaľovacie nátery, medzi ktorými sú opäť výhodné nátery pre vozidlá, s výhodou dvojvrstvové vypaľovacie nátery.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa môžu pridávať v pevnej alebo kvapalnej forme k lakom. Ich dobrá rozpustnosť v lakových systémoch je pritom predovšetkým výhodná.

Taktiež pri použití zlúčenín všeobecného vzorca I ako stabilizátora v lakoch sa môžu spoločne používať už uvedené doplnkové prísady, predovšetkým antioxidačné prostriedky a stabilizátory proti pôsobeniu svetla.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I sú vhodné v špecifickom rozsahu na stabilizáciu polystyrénu, kopolymérov styrénu s akrylonitrilom (SAN) a akrylonitril-butadién-styrénu (ABS), polyuretánov, polyamidov, polyesterov, polyolefínov, rovnako ako lakov.

Mimoriadne dobrá stabilizácia polyuretánov sa dosiahne, pokiaľ sa polyuretán stabilizuje zmesou najmenej jednej zlúčeniny všeobecného vzorca I, najmenej jedného z vyššie uvedených antioxidačných prostriedkov a najmenej jednej zo stéricky bránených aminozlúčenín, ktoré sú uvedené vyššie.

Estery a amidy kyseliny aminometylénkyánoctovej všeobecného vzorca I sú ďalej vhodné taktiež ako látky chrániace proti účinkom svetla v kozmetických prípravkoch, tiež predovšetkým pre starostlivú ochranu ľudskej pokožky pred škodlivým účinkom svetla, predovšetkým slnečného žiarenia, ale taktiež umelého svetla, ktoré má vysoký podiel ultrafialového žiarenia. Pod organickými ma-

teriami sa v najširšom zmysle slova rozumie taktiež ľudská pokožka. Kozmetické prípravky ako také sa prirodzene rovnako stabilizujú, aby zostali účinné, ako je čo najviac možné.

Podľa toho je taktiež predmetom tohoto vynálezu kozmetický prípravok, ktorý obsahuje od 0,1 do 10 % hmotnostných, s výhodou od 1 do 7 % hmotnostných, vzťahnuté na množstvo kozmetického prípravku, jeden alebo väčší počet esterov a amidov kyseliny aminometylénkyánoctovej všeobecného vzorca I. Takýmito kozmetickými prípravkami sú napríklad prostriedky pre ochranu proti slnku v tekutej, tuhej forme alebo vo forme pasty, ako sú krémy, lotiony, aerosoly - penové krémy, želé, oleje, tukové tyčinky, púdre alebo spreje.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa používajú v kozmetických prípravkoch vo zvyčajných nosných alebo riediacich prostriedkoch, napríklad ako roztok v kozmetickom oleji. Obvyklými olejovými zložkami v kozmetike sú napríklad parafínový olej, glycerylsteárat, izopropylmyristát, diizopropyladipát, cetylstearylester kyseliny 2-etylhexánovej, hydrátovaný polyizobutén, vazelína, triglycerid kyseliny kaprylovej a kyseliny kaprínovej, mikrokryštalický vosk, lanolín a kyselina steárová. Špecifickou prednosťou je dobrá rozpustnosť zlúčenín všeobecného vzorca I v týchto olejových zložkách.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I podľa tohoto vynálezu sa vyznačujú dobrou znášanlivosťou s bežnými druhmi plastických hmôt, rovnako ako dobrou rozpustnosťou v bežných lakových systémoch a bežných kozmetických olejoch. Tieto zlúčeniny spravidla nemajú žiadne vlastné zafarbenie alebo toto zafarbenie je len nepatrné, sú stabilné pri bežných teplotách pre spracovanie plastických hmôt a lakov a nie sú prchavé, prejavujú len nepatrný sklon k migrácii a spôsobujú u všetkých predmetov dlhodobú ochranu organického materiálu, ktorý bol pomocou nich ošetrovaný.

Príklady uskutočnenia vynálezu

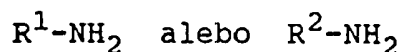
Príklad 1

21,0 g (0,10 mol) 1,3-propándioldikyánacetátu, 19,6 g (0,21 mol) anilínu, rovnako ako 34,1 g (0,23 mol) trietyl-ortoformiátu sa v 50 ml etylénglakolu zahrieva na teplotu 110 °C počas 2 hodín a potom sa pomaly oddestiluje 38 ml etanolu, pričom teplota vystúpi na 140 °C. Reakčná zmes sa potom ochladí na 80 °C, pridá sa 100 ml metanolu a všetko sa ochladí na teplotu miestnosti. Zrazenina sa odfiltruje a premyje metanolom. Pre ďalšie prečistenie sa reakčná zmes vyvarí s metanolom. Získa sa 27,3 g produktu s teplotou topenia 164 až 166 °C. Výťažok zodpovedá 66 % teórie.

Spektroskopické hodnoty sú uvedené v tabuľke 1.

Príklady 2 až 57

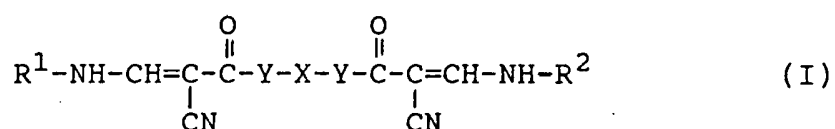
Analogicky ako v príklade 1 sa pri použití zodpovedajúcich aromatických alebo heteroaromatických amínov všeobecného vzorca



vyrobia zo zodpovedajúcich esterov kyseliny kyánoctovej všeobecného vzorca II a trietyl-ortoformiátu produkty, ktoré sú uvedené v tabuľke 1. Teploty topenia a spektroskopické údaje produktov sú rovnako v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Štruktúra, teplota topenia a spektroskopické údaje vyrobených esterov kyseliny aminometyléncyánoctovej všeobecného vzorca I



Príklad číslo	Štruktúra R ¹	R ²	X	Teplota topenia (°C)	UV-hodnoty (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm)	ε
R ¹ , R ² = fenyl substituovaný týmito skupinami:						
1	H	H	(CH ₂) ₃	164-166	321	53800
2	4-COOC ₂ H ₅	4-COOC ₂ H ₅	(CH ₂) ₃	228-230	333	79800
3	3-CH ₃ 5-CH ₃	3-CH ₃ 5-CH ₃	(CH ₂) ₃	246-248	324	34200
4	2-CH ₃ 4-CH ₃	2-CH ₃ 4-CH ₃	(CH ₂) ₃	185	330	46900
5	4-CH ₃	4-CH ₃	(CH ₂) ₃	186	326	51400
6	4-OCH ₃	4-OCH ₃	(CH ₂) ₃	189	333	45400
7	4-OCH ₃	2-CH ₃ 4-OCH ₃	(CH ₂) ₃	175	335	41400
8	H	H	(CH ₂) ₂	219	323	51700
9	4-COOC ₂ H ₅	4-COOC ₂ H ₅	(CH ₂) ₂	246-248	330	

Priklad Štruktúra

Číslo	R ¹	R ²	X	Teplota topenia (°C)	UV-hodnoty (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm)	ε
10	3-CH ₃ 5-CH ₃	3-CH ₃ 5-CH ₃	(CH ₂) ₂	225-228	325	49500
11	2-CH ₃ 4-CH ₃	2-CH ₃ 4-CH ₃	(CH ₂) ₂	222	331	44300
12	4-CH ₃	4-CH ₃	(CH ₂) ₂	260	327	51900
13	4-OCH ₃	4-OCH ₃	(CH ₂) ₂	262	332	
14	2-CH ₃ 4-OCH ₃	2-CH ₃ 4-OCH ₃	(CH ₂) ₂	220	335	37800
15	H	H	(CH ₂) ₄	189	321	51200
16	4-COOC ₂ H ₅	4-COOC ₂ H ₅	(CH ₂) ₄	246	334	64600
17	3-CH ₃	4-CH ₃	(CH ₂) ₄	212	327	52200
18	2-CH ₃ 4-CH ₃	2-CH ₃ 4-CH ₃	(CH ₂) ₄	226	331	46500
19	4-OCH ₃	4-OCH ₃	(CH ₂) ₄	219	332	45300
20	3-CH ₃ 5-CH ₃	3-CH ₃ 5-CH ₃	(CH ₂) ₄	239	324	52500
21	H	H	(CH ₂) ₆	145	321	54900
22	4-COOC ₂ H ₅	4-COOC ₂ H ₅	(CH ₂) ₆	232	333	77700
23	3-CH ₃ 5-CH ₃	3-CH ₃ 5-CH ₃	(CH ₂) ₆	188	324	53000
24	2-CH ₃ 4-CH ₃	2-CH ₃ 4-CH ₃	(CH ₂) ₆	223	330	44900
25	4-CH ₃	4-CH ₃	(CH ₂) ₆	193	323	50700
26	4-OCH ₃	4-OCH ₃	(CH ₂) ₆	163	331	45800

Příklad Štruktúra		Teplota UV-hodnoty		X	topenia (°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ
Číslo	R ¹	R ²					
27	4-Cl	4-Cl	(CH ₂) ₆	191	324	46200	
28	4-CN	4-CN	(CH ₂) ₆	268-271	330		
29	H	H		255-264	324	62700	
30	4-OCH ₃	4-OCH ₃		265	333	44800	
31	4-COOC ₂ H ₅	4-COOC ₂ H ₅		239-247	336	81700	
32	3-CH ₃ 5-CH ₃	3-CH ₃ 5-CH ₃		259-264	325	51200	
33	2-CH ₃ 4-CH ₃	2-CH ₃ 4-CH ₃		247	332	48400	
34	4-CH ₃	4-CH ₃		280	326	53500	
35	4-CN	4-CN		310	334	61700	
36	H	H		113	320	49700	
37	H	H	CH ₂ -CH=CH-CH ₂	139	322	54400	

Příklad Štruktúra

Číslo	R ¹	R ²	X	Teplota topenia (°C)	UV-hodnoty (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm)	ε
38	4-COOC ₂ H ₅	4-COOC ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH-CH ₂	183	332	77400
39	3-CH ₃ 5-CH ₃	3-CH ₃ 5-CH ₃	CH ₂ -CH=CH-CH ₂	137	325	52400
40	2-CH ₃ 4-CH ₃	2-CH ₃ 4-CH ₃	CH ₂ -CH=CH-CH ₂	206	330	48600
41	4-CH ₃	4-CH ₃	CH ₂ -CH=CH-CH ₂	184	326	52700
42	4-Cl	4-Cl	CH ₂ -CH=CH-CH ₂	213	326	59700
43	H	H	CH ₂ -C≡C-CH ₂	185	322	52400
44	4-COOC ₂ H ₅	4-COOC ₂ H ₅	CH ₂ -C≡C-CH ₂	242	332	79100
45	3-CH ₃ 5-CH ₃	3-CH ₃ 5-CH ₃	CH ₂ -C≡C-CH ₂	239	324	
46	2-CH ₃ 4-CH ₃	2-CH ₃ 4-CH ₃	CH ₂ -C≡C-CH ₂	249	331	45000

Příklad číslo	Štruktúra R ¹	R ²	X	Teplota topenia (°C)	UV-hodnoty (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm)	ε
47	4-CH ₃	4-CH ₃	CH ₂ -C≡C-CH ₂	244	327	50500
48	4-Cl	4-Cl	CH ₂ -C≡C-CH ₂	243	326	54600
49	2-CH ₃ 5-Cl	2-CH ₃ 5-Cl	(CH ₂) ₆	205	328	48500
50	H	H		257	320	
51	4-COOC ₂ H ₅	4-COOC ₂ H ₅		263	329	
52	2-OCH ₃ 4-OCH ₃	2-OCH ₃ 4-OCH ₃	(CH ₂) ₆	242-245	348	
53	H	H	(CH ₂ CH ₂ O) ₄ , 2-CH ₂ CH ₂ (pryskyřice)		321	

R¹ = R² = heteroaryl:

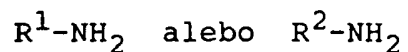
54	3-pyridyl		(CH ₂) ₂	200	318	
55	4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl		(CH ₂) ₂	228	316	63400

Příklad číslo	Struktúra R ¹	R ²	X	Teplota UV-hodnoty		
				topenia (°C)	(CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm)	ε
56	4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl			262-265	315	71700
57	4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl		(CH ₂) ₄	203	314	64800

Poznámka: Dvojná vazba v 1,4-but-2-enylenové skupině pro X v příkladech 37 až 42 je v poloze cis.

Príklady 58 až 80

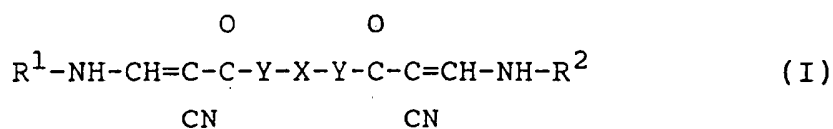
Analogicky ako v príklade 1 sa pri použití zodpovedajúcich aromatických alebo heteroaromatických amínov všeobecného vzorca

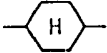
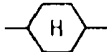


vyrobia zo zodpovedajúcich bisamidov kyseliny kyánoctovej všeobecného vzorca II a trietyl-ortoformiátu produkty, ktoré sú uvedené v tabuľke 2. Teploty topenia a spektroskopické údaje produktov sú rovnako uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Štruktúra, teplota topenia a spektroskopické údaje vyrobených amidov kyseliny aminometylénkyánocovej všeobecného vzorca I



Príklad číslo	Štruktúra $\text{R}^1 = \text{R}^2$	X	Teplota topenia (°C)	UV-hodnoty (CH ₂ Cl ₂)	
				λ_{max} (nm)	ϵ
58	fenyl	(CH ₂) ₆	202	323	57500
59	3,5-dimethylfenyl	(CH ₂) ₆	233	326	57800
60	4-ethoxykarbonylfenyl	(CH ₂) ₆	205	334	75000
61	4-methoxyfenyl	(CH ₂) ₆	215	332	48600
62	4-methylfenyl	(CH ₂) ₆	210	326	54100
63	2,4-dimethylfenyl	(CH ₂) ₆	198	330	51000
64	fenyl		306	327	53300
65	4-methylfenyl		293	329	60100

Příklad Štruktúra		Teplota UV-hodnoty		X	topenia (°C)	λ _{max} (nm)	ε
Číslo	R ¹ = R ²						
66	4-methoxyfenyl		295	334	50500		
67	3,5-dimethylfenyl		265	327	49400		
68	fenyl		218	324	54000		
69	4-ethoxykarbonyl-fenyl		271	337	83600		
70	4-methoxyfenyl		246	332	46300		
71	fenyl		268	325	56100		
72	4-ethoxykarbonyl-fenyl		235	337	73200		
73	3,5-dimethylfenyl		261	327	56300		
74	4-methylfenyl		263	328	57200		
75	4-methoxyfenyl		244	333			

Příklad číslo	Struktúra $R^1 = R^2$	Teplota UV-hodnoty		ϵ
		topenia (°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)	
76	4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl	263	315	71500
77	4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl	311	315	
78	fenyl	203	324	58400
79	4-methylfenyl	231	328	58600
80	4-methoxyfenyl	191	333	51000

Príklady použitia

Pre výrobu vzoriek pre osvetľovanie ABS sa rozpustí 0,5 % hmotnostných stéricky bráneného amínu vzorca IV a 0,5 % hmotnostných absorbéra ultrafialového žiarenia podľa tohoto vynálezu, uvedeného v tabuľke 3, v ABS typu Terluran 967 K (nepigmentovaného) raz vykonaným extrudovaním pri teplote hmoty 250 °C a príslušný granulát sa nastrieka na tvarovacie telieska o hrúbke 2 mm pri teplote 260 °C.

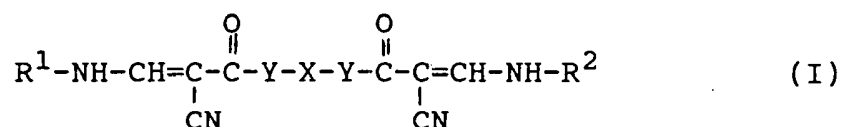
Vzorky opatrené nástrekom sa testujú na zariadení pre rýchle napodobnenie počasia typu XenotestR 1200 na stálosť proti pôsobeniu svetla a počasia.

Meradlom žltnutia, v závislosti od času pôsobenia počasia je index žltnutia (YI), ktorý sa stanoví podľa Annual Book of ASTM Standards D 1925-70 (Reapproved 1977). S pribúdajúcim žltnutím sa zvyšuje fotooxidačné odbúravanie polyméru.

Použité zmesi stabilizátorov, rovnako ako výsledky osvetľovania, sú zahrnuté v tabuľke 3.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Estery a amidy kyseliny aminometylénkyánocovej všeobecného vzorca I.



v ktorom

R^1 a R^2 znamenajú nezávisle od seba fenyl, naftyl, bifenyl alebo päťčlennú alebo šesťčlennú heteroarylovú skupinu s jedným, dvomi alebo tromi atómami dusíka alebo atómom kyslíka alebo atómom síry alebo atómom dusíka a atómom kyslíka alebo atómom dusíka a atómom síry, ktorá môže byť benzanelovaná, pričom tieto zvyšky môžu byť substituované jednou až tromi alkylovými skupinami s 1 až 12 atómami uhlíka, alkoxy skupinami s 1 až 12 atómami uhlíka, atómami halogénu, kyanoskupinami, hydroxyskupinami alebo skupinami vzorca COOR^3 , COR^3 , CONHR^3 , OCOR^3 alebo NHCOR^3 a kde

R^3 znamená alkylovú skupinu s 1 až 12 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 5 až 8 atómami uhlíka alebo fenyl,

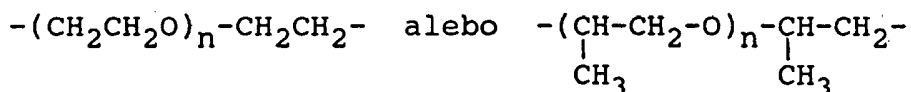
X predstavuje alkylénovú skupinu s 2 až 30 atómami uhlíka, ktorá môže byť prerušená nesusediacimi atómami kyslíka, alkenylovou skupinou so 4 až 12 atómami uhlíka alebo alkinylovou skupinou so 4 až 12 atómami uhlíka, pričom nenasytené väzby nesusedia s esterotvornými atómami kyslíka, alebo predstavuje cykloalkylénovú skupinu s 5 až 8 atómami uhlíka alebo fenylovú skupinu a

Y predstavuje atóm kyslíka alebo skupinu vzorca NH.

2. Estery a amidy kyseliny aminometylénkyánocovej všeobecného vzorca I podľa nároku 1, kde R^1 a R^2 nezávisle od seba zname-

najú fenyl, ktorý môže byť substituovaný jednou alebo dvoma alkylovými skupinami s 1 až 12 atómami uhlíka, alkoxy skupinami s 1 až 12 atómami uhlíka, atómami chlóru, kyanoskupinami, hydroxyskupinami alebo skupinami vzorca COOR^3 , kde R^3 má vyššie uvedený význam, alebo pyridylové alebo 2-pyrimidinylové zvyšky, ktoré môžu byť substituované jednou alebo dvoma alkylovými skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka.

3. Estery a amidy kyseliny aminometylénkyánocovej všeobecného vzorca I podľa nároku 1, kde X predstavuje alkylénovú skupinu s 2 až 12 atómami uhlíka, skupinu vzorca

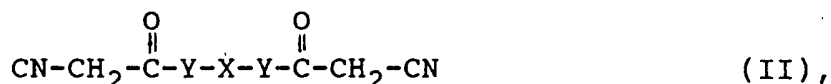


kde

n predstavuje číslo 1 až 9,

1,4-but-2-enylénovú skupinu, 1,4-but-2-inylnú skupinu, cykloalkylénovú skupinu so 6 až 8 atómami uhlíka alebo fenylénovú skupinu.

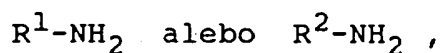
4. Spôsob výroby esterov a amidov kyseliny aminometylénkyánocovej všeobecného vzorca I podľa nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa estery alebo amidy kyseliny kyánocovej všeobecného vzorca II



v ktorom

X a Y majú významy uvedené vyššie,

nechá reagovať s 2 ekvivalentami aromatického alebo heteroaromatického amínu všeobecného vzorca



v ktorom

R^1 a R^2 majú významy uvedené vyššie,

a najmenej 2 ekvivalentami trialkyl-ortoformiátu.

5. Použitie esterov a amidov kyseliny aminometylénkyánoctovej všeobecného vzorca I podľa nárokov 1 až 3 ako stabilizátorov pre organické materiály.
6. Použitie esterov a amidov kyseliny aminometylénkyánoctovej všeobecného vzorca I podľa nárokov 1 až 3 ako stabilizátorov pre plastické hmoty a laky.
7. Organické materiály stabilizované proti pôsobeniu svetla, kyslíka a tepla, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahujú od 0,01 do 5 % hmotnostných, vzťahnuté na množstvo organického materiálu, jedného alebo väčšieho počtu esterov alebo amidov kyseliny aminometylénkyánoctovej všeobecného vzorca I podľa nárokov 1 až 3.
8. Plastické hmoty a laky stabilizované proti pôsobeniu svetla, kyslíka a tepla, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahujú od 0,01 do 5 % hmotnostných, vzťahnuté na množstvo plastickej hmoty alebo laku, jedného alebo väčšieho počtu esterov alebo amidov kyseliny aminometylénkyánoctovej všeobecného vzorca I podľa nárokov 1 až 3.
9. Kozmetické prípravky, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahujú od 0,01 do 10 % hmotnostných, vzťahnuté na množstvo kozmetických prípravkov, jedného alebo väčšieho počtu esterov alebo amidov kyseliny aminometylénkyánoctovej všeobecného vzorca I podľa nárokov 1 až 3 ako látky chrániacej proti účinkom svetla.

10. Spôsob stabilizácie organických materiálov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa k tomu použijú estery alebo amidy kyseliny aminometylénkyánocovej všeobecného vzorca I podľa nárokov 1 až 3.
11. Spôsob stabilizácie plastických hmôt a lakov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa k tomu použijú estery alebo amidy kyseliny aminometylénkyánocovej všeobecného vzorca I podľa nárokov 1 až 3.
12. Spôsob ochrany ľudskej pokožky pred účinkami svetla, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa k tomu použijú kozmetické prípravky, ktoré obsahujú estery alebo amidy kyseliny aminometylénkyánocovej všeobecného vzorca I podľa nárokov 1 až 3 ako látky chrániace proti účinkom sveta.