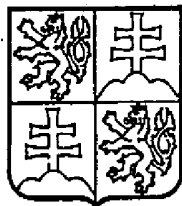


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 04159-91.G

(13) A3

5(51)

C 08 G 65/22,
C 07 D 491/107,
C 08 K 5/3432

(22) 30.12.91

(32) 10.10.79

(31) 79/2941004

(33) DE

(40) 13.05.92

(71) HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, Frankfurt am Main, DE

(72) Wieser Hartmut, Gersthofen, DE
Pfahler Gerhard, Augsburg, DE

(54) Ethers odvozené od polyalkyl-1-oxadiazaspirodeca-
nu

(57) Epoxidové sloučeniny, které mohou být polymerizovány za vzniku polyetheru a které vznikají z polyalkyl-1-oxadiazaspirodekanu vzorce IV, kde X je skupina vzorce (II) nebo (III), a epichlorhydrinu spojením atomu dusíku v pětičlenném kruhu k 2,3-epoxypropylovému radikálu. Polyethery, které jsou polymerovány až do stupně cca 50, které vykazují velmi nízkou těkavost a jsou vhodné jako stabilizátory organických polymerů vůči působení světla, mohou být připraveny z uvedených epoxidů působením tepla.

Příl.	PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	010349	Čj.
			25. 92	ROŠTEK

Ethers odvozené od polyalkyl-1-oxadiazaspirodekánů

Oblast techniky

Vynález se týká etherů nebo polyetherů odvozených od polyalkyldiazaspirodekánů, způsobu jejich přípravy a jejich použití jako vysoce kvalitních stabilizátorů pro stabilizaci organických polymerů proti fotooxidaci.

Dosavadní stav techniky

V současné době jsou již známy vysokomolekulární stabilizátory na bázi polyalkylpiperidinu. Na rozdíl od nových polyesterů, které se připravují polymerací, uvedené látky jsou adiční a kondenzační polymery, které obsahují polyalkylpiperidinové radikály, například podle německého Offenlegungsschrift č. 2 719 131 a Published European Application č. 1 835, 2005 a 769. Z uvedených polymerních stabilizátorů je nejbližší stabilizátorům podle vynálezu produkt připravený intramolekulární polyadiční reakcí látky podle příkladu 2 z německého Offenlegungsschrift č. 2 223 122, kdy se jedná o 3-(2,3-epoxypropyl)-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-(4,5)-dekan-2,4-dion. Za stejných testovacích podmínek je produkt podle příkladu 2 německého Offenlegungsschrift č. 2 233 122 mnohem méně účinný než produkt připravený podle příkladu 58 německého Offenlegungsschrift č. 2 227 689, který také patří mezi stabilizátory blízké podstatě vynálezu (stabilita polypropylenu s látkou podle příkladu 2 je 750 hodin, s látkou podle příkladu 58 je 1 420 hodin). Produkt podle německého Offenlegungsschrift 2 227 689 byl použit jako srovnávací látka pro provádění technologických testů látek podle vynálezu. Uvedené polymerní stabilizátory mají nedostatky, kdy nespňňují technické požadavky ve všech důležitých parametrech aplikované technologie, jako jsou (kromě účinnosti) těkavost, migrační odolnost (nízká ztráta) a tepelná stabilita. Na rozdíl od toho nové stabilizátory podle vynále-

zu splňují tyto požadavky vynikajícím způsobem. Jsou velmi účinné jako stabilizátory a třebaže mají podobnou strukturu jako stabilizátory uvedené výše, nemají nevýhody způsobené fyzikálními vlastnostmi.

Podstata vynálezu

Nové sloučeniny mají obecný vzorec (I), kde n je číslo od 1 do 50, s výhodou 1 až 20, zejména od 2 do 15, a v případě, že $n = 1$ je oxiranový kruh dotvořen volnými vazbami;

X je skupina vzorce (II) nebo (III), kde značky 3 a 4 značí pozice kruhu v diazaspirodekanovém systému a jedna vazba dusíku je spojena s CH_2 skupinou etherového radikálu,

R_1 je vodík, kyslík nebo C_1 -až C_{12} -alkyl, s výhodou vodík, kyslík nebo C_1 -až C_4 -alkyl, zejména vodík

R_2 a R_3 jsou buď stejné a značí vodík nebo C_1 -až C_5 -alkylskupinu, s výhodou vodík, kdy

R_4 je methylová skupina, nebo je R_2 vodík nebo C_1 - C_5 -alkyl a R_3 a R_4 , v závislosti na atomech uhlíku, se kterými jsou spojeny, jsou C_5 - nebo C_6 -cykloalkylová skupina nebo skupina vzorce (VII),

R_5 je vodík, C_1 -až C_{30} -alkyl, s výhodou C_1 -až C_{18} -alkyl a zejména C_1 -až C_5 -alkyl, fenyl- nebo naftylskupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná chlorem nebo C_1 -až C_4 -alkylem, nebo C_7 - až C_{12} fenylalkylová skupina, s výhodou benzoylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná C_1 - až C_4 -alkylem,

R_6 je vodík, C_1 -až C_{30} -alkyl, s výhodou C_1 -až C_{18} -alkyl, zejména C_1 -až C_{13} -alkyl, fenylová nebo naftylová skupina, s výhodou fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná chlorem nebo C_1 - až C_4 -alkylem, nebo C_7 až C_{12} fenylalkylová skupina, s výhodou ben-

zoylskupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná C_1 - až C_4 -alkylem, nebo R_5 a R_6 , v závislosti na atomech uhlíku, se kterými jsou spojeny, značí C_5 - až C_{18} -, s výhodou C_5 - až C_{12} cykloalkylovou skupinu, která je nesubstituovaná nebo substituovaná až čtyřmi C_1 - až C_4 -alkylovými skupinami, s výhodou methylovými skupinami, nebo značí skupinu vzorce (VIII).

Dále jsou uvedeny příklady etherových derivátů podle vynálezu, podle vzorce (I), kdy $n = 1$ a ze kterých mohou být připraveny oligoethery a polyethery.

- (1) 2,2,7,7,9,9-hexamethyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (2) 2,2,7,7,9,9-hexamethyl-4-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3-exo-4,8-diazaspiro-(4,5)-dekan
- (3) 2,2,7,7,8,9,9-heptamethyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (4) 2,2,7,7,8,9,9-heptamethyl-4-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3-oxo-4,8-diazaspiro-(4,5)-dekan
- (5) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-ethyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (6) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-propyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (7) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-isopropyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (8) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-butyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (9) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-sec.butyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (10) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-pentyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (11) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-hexyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan

- (12) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-(3-methylbutyl)-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (13) 7,7,9,9-pentamethyl-2-ethyl-2-(2-methylbutyl)-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (14) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-heptyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (15) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-oktyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (16) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-nonyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (17) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-undecyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (18) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-oktadecyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (19) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-benzyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (20) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-(2-phenylethyl)-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (21) 7,7,9,9-tetramethyl-2,2-diethyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (22) 7,7,9,9-tetramethyl-2-ethyl-2-propyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (23) 7,7,9,9-tetramethyl-2-ethyl-2-butyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (24) 7,7,9,9-tetramethyl-2-ethyl-2-pentyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (25) 7,7,9,9-tetramethyl-2,8-dipropyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (26) 7,7,9,9-tetramethyl-2,2-dibutyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (27) 7,7,9,9-tetramethyl-2,2-dipentyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (28) 7,7,9,9-tetramethyl-2,2-diheptyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan

- (29) 7,7,9,9-tetramethyl-2,2-dibenzyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-
-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (30) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-(2-methyl-2-phehylpropyl)-3-(2,3-
-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (31) 7,7,9,9-tetramethyl-2-methyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-
-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (32) 7,7,9,9-tetramethyl-2-butyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-
-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (33) 7,7,9,9-tetramethyl-2-isopentyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-
-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (34) 7,7,9,9-tetramethyl-2-isoheptyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-
-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (35) 7,7,9,9-tetramethyl-2-isooctyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-
-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (36) 7,7,9,9-tetramethyl-2-isononyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-
-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan
- (37) 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,13-diaza-13-(2,3-epoxypropyl)-
-14-oxodispiro-(5,1,4,2)-tetradekan
- (38) 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,13-diaza-10-terc. butyl-13-
-(2,3-epoxypropyl)-14-oxodispiro-(5,1,4,2)-tetradekan
- (39) 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,14-diaza-14-(2,3-epoxypropyl)-
-15-oxodispiro-(5,1,5,2)-pentadekan
- (40) 2,2,4,4,10,12-hexamethyl-7-oxa-3,14-diaza-14(2,3-epoxy-
propyl)-15-oxodispiro-(5,1,5,2)-pentadekan
- (41) 2,2,4,4,10,10,12-heptamethyl-7-oxa-3,14-diaza-14-(2,3-
-epoxypropyl)-15-oxodispiro-(5,1,5,2)-pentadekan
- (42) 2,2,4,4,10,10,12,12-oktamethyl-7-oxa-3,14-diaza-14-(2,3-
-epoxypropyl)-15-oxodispiro-(5,1,5,2)-pentadekan
- (43) 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-20-(2,3-epoxypro-
pyl)-21-oxodispiro-(5,1,11,2)-heneikosan
- (44) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-ethyl-1-oxa-3-oxo-4-(2,3-epoxy-
propyl)-4,8-diazaspiro-(4,5)-dekan
- (45) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-hexyl-1-oxa-3-oxo-4-(2,3-epoxy-
propyl)-4,8-diazaspiro-(4,5)-dekan

- (46) 2,7,7,9,9-pentamethyl-2-undecyl-1-oxa-3-oxo-4-(2,3-epoxypropyl)-4,8-diazaspiro-(4,5)-dekan
- (47) 7,7,9,9-tetramethyl-2,2-diehtyl-1-oxa-3-oxo-4-(2,3-epoxypropyl)-4,8-diazaspiro-(4,5)-dekan
- (48) 7,7,9,9-tetramethyl-2,2-dibutyl-1-oxa-3-oxo-4-(2,3-epoxypropyl)-4,8-diazaspiro-(4,5)-dekan
- (49) 7,7,9,9-tetramethyl-2-ethyl-1-oxa-3-oxo-4-(2,3-epoxypropyl)-4,8-diazaspiro-(4,5)-dekan
- (50) 7,7,9,9-tetramethyl-2-pentyl-1-oxa-3-oxo-4-(2,3-epoxypropyl)-4,8-diazaspiro-(4,5)-dekan
- (51) 7,7,9,9-tetramethyl-2-iso-pentyl-1-oxa-3-oxo-4-(2,3-epoxypropyl)-4,8-diazaspiro-(4,5)-dekan
- (52) 7,7,9,9-tetramethyl-2-isoheptyl-1-oxa-3-oxo-4-(2,3-epoxypropyl)-4,8-diazaspiro-(4,5)-dekan
- (53) 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,14-diaza-14-(2,3-epoxypropyl)-13-oxodispiro-(5,1,4,2)-tetradekan
- (54) 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,15-diaza-15-(2,3-epoxypropyl)-14-oxodispiro-(5,1,5,2)-pentadekan
- (55) 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,12-diaza-21-(2,3-epoxypropyl)-20-oxodispiro-(5,1,5,2)-heneikosan
- (56) 2,2,4,4,10,10,12,12-oktamethyl-7-oxa-3,11,14-triaza-14-(2,3-epoxypropyl)-15-oxodispiro-(5,1,5,2)-pentadekan
- (57) 7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-2-(2,4-dichlorofenyl)-3-(2,3-epoxypropyl)-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan.

Nové sloučeniny, které mají $n = 1$, se získají nukleofilní substitucí atomu halogenu v epihalogenohydrinu vzorce (V), kdy halogen je chlor, brom nebo jód, s výhodou chlor, polyalkyloxadiazaspirodekany vzorce (IV) podle rovnice (IX), kdy se při reakci uvolní halogenovodík. Následující zahřívání oxiranu vede ke vzniku polyetherů, které mají n větší než 1. V rovnici (IX) jsou radikály $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, X$, Hal a n typů, které byly uvedeny výše.

Sloučeniny, které mají $n = 1$, se připravují syntézou látek (IV) a (V) v molárním poměru 1:1 až 1:5, s výhodou 1:1 do 1:2, zejména 1:1 do 1:1,2, v inertním organickém rozpouštědle za přítomnosti ekvimolárního až dvacetinásobného molárního přebytku pevného hydroxidu alkalického kovu nebo odpovídajícího množství 20 % až 50% vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu, s použitím katalyzátoru přenosu hmoty. Reakční teplota je v rozmezí 20° až 120° , s výhodou 20° až 80° , nejlépe 40° až 60°C .

Vhodná organická rozpouštědla jsou alifatické nebo aromatické uhlovodíky, jako jsou například petrolether, hexan, heptan, benzínové frakce, toluen, cyklohexan, xylen nebo podobné.

Jako katalyzátory pro přenos hmoty jsou považovány takové látky, které patří do skupiny tvořené kvarterními amonijními halidy. Zejména vhodný je trikaprylmethylamonium chlorid. Požadované množství je 0,1 % až 5 % hmotnostních vzhledem ke sloučenině (IV).

Obecně reakce proběhne během jedné až 20 hodin.

Sloučeniny s $n = 1$ se získají oddělením fází, případně po přidání malého množství vody. Organická fáze se promyje několikrát vodou, vysuší nad Na_2SO_4 nebo MgSO_4 a zakoncentruje. Ve většině případů je získán olejovitý produkt.

Pevné amorfní polyethery, ve sklovité formě, které mají n v rozmezí 1 až 50, mohou být získány z připravených epoxidů zahřátím na 100° až 240° , s výhodou na 100° až 200° , zejména na 120° až 180°C . Nižšího stupně polymerace se dosáhne kratší polymerační periodou a vyššího polymeračního stupně se dosáhne při polymeraci prováděné delší dobu. Podobně bylo pozorováno zvýšení polymeračního stupně při zvýšené

teplotě.

Polymery nebo oligomery mohou být připraveny následným způsobem, kdy epoxidy se neizolují, ale celá reakční směs, po reakci epichlorhydrinu s azaspirodekanem, se zahřeje na vyšší uvedené teploty a zpracována je až potom, co proběhne polymerace.

Protože při polymeraci je vždy v reakční směsi voda, jsou koncové skupiny polymerů $-H$ a $-OH$.

Polyalkyloxadiazaspirodekany, které se používají jako výchozí materiál, jsou známy a je možno je získat postupy popsanými v německých Offenlegungsschriften č. 2 606 026, 2 634 957 a 2 834 962.

Reakce, které se provádějí popsaným způsobem, probíhají s neočekávaným výsledkem. Zejména v případě látek (IV), kdy $R_1=H$, nebylo možno očekávat, že nukleofilní působení epichlorhydrinu bude pouze na amidový dusík (poloha 3 nebo 4 v loubu). Naopak bylo nutno předpokládat, že bazický aminový dusík v piperidinovém kruhu, který má výrazně silnější nukleofilní vlastnosti, bude reagovat s epichlorhydrinem.

Skutečnost, že je možné polymerovat oxirany získané jako primární produkt (sloučenina I, která má $n=1$) nebylo také možno předpovědět, i když obecně polyadiční reakce, nastávající u aminového dusíku (poloha 8 v kruhovém systému I) adicí na epoxidovou skupinu, je také možná. Dále jsou uvedené příklady plastů, které mohou být chráněny proti poškození působením kyslíku, světla a tepla:

Polymery, které jsou odvozeny od mono-nenasycených nebo di-nenasycených uhlovodíků, například polyolefinů, jako je polyethylen, který může být případně zesíťován, polypropylen,

polybut-1-en, polyisobuten, polymethylbut-1-en, polymethylpent-1-en, polyisopren, polybutadien, polystyren, kopolymery monomerů uvedených homopolymerů, jako jsou ethylenpropylen kopolymery, propylen-but-1-en kopolymery, propylen-isobuten kopolymery a styren-butadien kopolymery a také terpolymery ethylenu a propylenu s diénem, jako je například hexadien, dicyklopentadien nebo ethylidennorbornen; směsi uvedených homopolymerů, jako jsou například směsi polypropylenu a polyethylenu, polypropylenu a polybut-1-enu, polypropylenu a polyisobutylenu nebo butadien-akrylonitril kopolymery s obsahem styren-butadien kopolymeru.

Halogenované vinylové polymery, jako je polyvinylchlorid, polyvinyliden chlorid, polyvinyl fluorid, polychloropren a chlorované kaučuky, a také kopolymery vinylchloridu a vinylidenchloridu s jinými obdobnými a s jinými olefinickými nenasycenými monomery.

Polymery, které jsou derivovány od α, β -nenasycených kyselin a jejich derivátů, jako jsou polyakryláty a polymethakryláty, polyakrylamidy a polyakrylonitril a také jejich kopolymery spolu a s jinými vinylovými sloučeninami, jako jsou akrylonitril/butadien/styren, akrylonitril/styren a akrylonitril/styren/akrylester kopolymery.

Polymery, které jsou derivovány od nenasycených alkoholů a aminů nebo acylderivátů nebo acetalů, jako jsou polyvinylalkohol, polyvinylacetát, stearát, benzoát nebo maleát, polyvinylbutyral, polyallylfthalát nebo polyallyl-melamin a jejich kopolymery s ostatními vinylovými sloučeninami, jako jsou ethylen/vinylacetátové kopolymery.

Monomery a kopolymery odvozené od epoxidů, jako je polyethylen oxid, nebo polymery odvozené od bisglycidyl etherů.

Polyacetaly, jako jsou polyoxymethylen a polyoxyethylen, a také polyoxymethyleny, které obsahují ethylenoxid jako komonomer.

Polyurethany a polymočoviny.

Polykarbonáty.

Polyamidy a kopolyamidy odvozené od diaminů a dikarboxylových kyselin a/nebo od aminokarboxylových kyselin nebo příslušných laktamů, jako je polyamid 6, polyamid 6/6, polyamid 6/10, polyamid 11 a polyamid 12.

Polyestery odvozené od dikarboxylových kyselin a di-alkoholů a/nebo od hydroxykarboxylových kyselin nebo příslušných laktonů, jako jsou polyethylen tereftaláty, polybutylentereftaláty a poly-1,4-dimethylolcyklohexantereftaláty.

Síťované polymery odvozené od aldehydů, ale také od fenolů, močovin a melaminů; jako jsou fenol-formaldehydové pryskyřice, močovino-formaldehydové pryskyřice a melamin-formaldehydové pryskyřice.

Zejména je důležitá stabilizace polyolefinů, styrenových polymerů, polyamidů, poly(meth-)akrylátů a polyurethanů. Jako příklady mohou posloužit vysokohustotní a nízkohustotní polyethylen, polypropylen, ethylen-propylen kopolymery, polystyren, styren-butadien-akrylonitril terkopolymer, směsi polyolefinů nebo styrenových polymerů a polyuretanů odvozených od polyetherů nebo polyesterů, které jsou ve formě laků, vláken, desek, panelů, filmů, elastomerů nebo pěn.

Nové stabilizátory jsou vpracovány do polymerních látek obecně používanými postupy. Vmísení se může například provádět

dět mícháním sloučenin, a případně dalších aditiv, v tave-
ninách před nebo během tvářecích procesů, nebo aplikací roz-
puštěných nebo dispergovaných sloučenin přímo do polymeru
nebo mísením látek v roztoku, suspenzi nebo emulzi polymeru,
jestliže je možné následné odpaření rozpouštědla. Množství,
které se přidává do plastů je 0,05 až 5, s výhodou 0,1 až
2,5 a zejména 0,1 až 1 % hmotnostních, vzhledem ke stabili-
zované látce.

Nové sloučeniny mohou být do stabilizovaných plastů při-
dány také ve formě hlavní vsázky, která obsahuje tyto slou-
čeniny, například v koncentraci 2,5 až 50, s výhodou 5,0 až
20 % hmotnostních.

Stabilizované plasty také mohou, je-li to potřebné, ob-
sahovat další známé běžné přísady. Například přicházejí v úva-
hu antioxidanty na bázi fenolů a sulfidů, absorbéry UV záře-
ní a stabilizátory před světlem, fosfitové stabilizátory,
kovové sloučeniny, epoxydové stabilizátory a polyhydričné
alkoholy.

Příklady vhodných antioxidantů jsou stericky bráněné
fenoly, jako jsou 4,4'-butyliden-bis-(2,6-ditercbutylfenol),
4,4'-thio-bis(2-tercbutyl-5-methylfenol), fenolické triazi-
nové sloučeniny, estery thiodipropionové kyseliny a mastných
alkoholů a dioktadecylsulfid a disulfid.

Absorbéry UV záření a stabilizátory před světlem jsou
například 2-(2'-hydroxyfenyl)-benztriazoly, jako je 2-(2'-
-hydroxy-5'-methylfenyl)-benztriazol, 2-hydroxybenzofenony,
jako je 2-hydroxy-4-oktoxybenzofenon, stabilizátory ze sku-
piny salicylátů, jako je oktylfenolsalicylát, niklové eluáty,
oxamidy a stericky bráněné piperidinové sloučeniny.

Mezi uváděné fosfity patří trisonyfenylfosfit, tris-lauryl fosfit nebo estery pentaerythritol fosfitu. .

Dále uvedené kovové sloučeniny se v tomto případě používají jako stabilizátory: vápenatá, zinečnatá, barnatá, strontnatá, kademnatá, hořečnatá, hlinitá a olovnatá mýdla alifatických karboxylových kyselin nebo hydroxykarboxylových kyselin, které mají 12 až 32 atomů uhlíku, soli uvedených kovů s aromatickými karboxylovými kyselinami, jako jsou benzoáty, nebo salicyláty, a také (alkyl)-fenáty těchto kovů, a také organo-zinkové sloučeniny, jako jsou například dialkylthioglykoláty zinečnaté a karboxyláty.

Příklady známých epoxy-stabilizátorů jsou epoxidizované mastné kyseliny, jako je epoxidizovaný sojový olej, hovězí tuk, nebo lněný olej nebo epoxidizovaný butyloleát, a také epoxidizované olefiny s dlouhým řetězcem. Polyhydrikové alkoholy jsou například pentaerythritol, trimethylolpropan, sorbitol nebo mannitol, kdy se jedná o alkoholy, které mají s výhodou 5 až 6 atomů uhlíku a 2 až 6 OH skupin.

Účinná kombinace stabilizátorů pro poly- α -60-olefiny, jako jsou například vysokotlaké, středotlaké a nízkotlaké polymery C_2 - až C_4 - α -olefinů, zejména kopolymerů těchto α -olefinů, je tvořena (na 100 hmotnostních dílů polymeru) například 0,01 až 5 hmotnostními díly sloučenin podle vynálezu, 0,05 až 5 hmotnostními díly fenolického stabilizátoru, případně 0,01 až 5 hmotnostními díly kostabilizátoru s obsahem síry a případně 0,01 až 3 hmotnostními díly zásaditého nebo neutrálního mýdla, jako je například stearát vápenatý nebo stearát zinečnatý, a případně 0,1 až 5 hmotnostními díly fosfitu a případně 0,01 až 5 hmotnostními díly známého UV stabilizátoru ze skupiny alkoxyhydroxybenzofenonů, 4-hydroxy-fenylbenztriazolů, mononitrilester kyseliny benzyliidenmalonové a takzvané kvenčery, jako jsou cheláty niklu.

Plasty, které jsou stabilizovány podle vynálezu, mohou být použity v různých formách, například jako jsou filmy, vlákna, pásy nebo profily, nebo jako pojiva pro laky, adheziva nebo pojiva.

Příklady provedení vynálezu

Dále uvedené příklady slouží k popsání vynálezu v konkrétních detailech.

Příklad 1

2,2,7,7,9,9-hexamethyl-1-oxa-3-(2,3-epoxypropyl)-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan a oligomery z něj připravené

24,0 g (0,1 molu) 2,2,7,7,9,9-hexamethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan, 18,5 g (0,2 molu) epichlorhydrinu, 5 kapek trikaprylmethylamoniumchloridu (Aliquat 336, výrobek Messers. Fluka) a 40 g 50% roztoku hydroxidu sodného (cca 0,5 molu NaOH) bylo postupně přidáno do 150 ml toluenu a směs byla při 65 °C míchána po dobu 16 hodin. Po ukončení míchání se vytvořily dvě čiré fáze, které byly od sebe odděleny. Organická fáze byla třikrát promyta 50 ml vody, vysušena 50 g síranu sodného, míchána po dobu 30 minut při laboratorní teplotě s 1 g aktivního uhlí a odfiltrována. Těkavé složky byly odděleny ve vakuu. Zbytek byl bezbarvý olej a jednalo se o epoxidovou sloučeninu, uvedenou v titulku. Látka byla po dobu 3 hodin zahřívána na 170 °C a během té doby vznikla tuhá, bezbarvá pryskyřice s bodem tání 130 ° až 184 °C. Relativní specifická viskozita (RSV) při 25 °C v 1%hm. roztoku v toluenu byla 0,03.

Příklady 2 až 44

Reakce byly provedeny způsobem uvedeným u příkladu 1. V následující tabulce jsou uvedeny experimentální podmínky

a data monomerních a polymerních produktů procesů. Sloupec 2 (č. sloučeniny) se vztahuje na typické monomerní produkty popsané na předchozích stranách, které mohou být použity k přípravě polyalkyldiazaspirodekanu.

Příklad Slouče- Příprava Epoxy- Polymerace. Polymer								
č.	nina	č. epoxy-	slouč.	čas	teplota	b.t.	hodnota	
		slouč.	b.t.	(hod)	(°C)	(°C)	RSV	
		hod. °C	(°C)					
2	2	15	60	175	6	170	142-183	0,02
3	4	10	60	olej	6	150	56-88	0,05
4	5	16	50	olej	6	170	59-92	0,03
5	6	9	60	olej	3	175	102-154	0,02
6	7	19	65	olej	3	170	99-171	0,02
7	7	19	65	olej	6	170	140-196	0,02
8	9	15	70	olej	3	170	100-149	0,02
9	9	15	70	olej	6	170	134-188	0,02
10	10	20	57	olej	6	150	84-138	0,03
11	11	13	60	olej	1	200	95-121	0,02
12	12	7	66	olej	5	180	98-161	0,03
13	13	11	60	olej	5	170	91-141	0,04
14	14	15	60	olej	1	200	55-128	0,02
15	45	15	60	olej	5	170	80-119	0,03
16	54	13	55	95-99	5	170	168-229	0,02
17	1	16	65	olej	6	170	151-208	0,04
18	56	18	50	165	6	170	55-191	0,03
19	19	15	60	olej	6	180	128-149	0,04
20	20	15	50	olej	6	150	74-117	0,02
21	21	16	55	olej	3	170	86-139	0,02
22	21	16	55	olej	6	170	148-201	0,02
23	23	14	60	olej	6	150	105-137	0,02
24	24	3	60	olej	3	180	84-134	0,03
25	25	16	65	olej	6	150	66-103	0,02
26	26	20	60	olej	5	170	60-116	0,03
27	27	8	50	olej	3	150	72-124	0,03

Tabulka - pokračování

28	28	14	40	olej	3	150	57-94	0,03
29	29	14	60	olej	6	180	144-170	0,03
30	42	13	50	olej	6	170	72-96	0,03
31	30	16	60	olej	1	200	123-176	0,02
32	37	14	70	olej	1,5	190	138-189	0,02
33	37	14	70	olej	3	170	131-174	0,02
34	38	8	55	olej	3	170	136-198	0,02
35	39	15	60	olej	3	170	138-190	0,01
36	39	15	60	olej	6	170	172-247	0,03
37	40	13	50	olej	6	170	65-84	0,02
38	41	14	50	olej	1	200	129-166	0,01
39	42	13	50	olej	6	170	72-96	0,03
40	43	6	50	olej	3	170	101-163	0,02
41	43	12	60	olej	6	170	129-177	0,03
42	50	14	55	olej	6	170	57-78	0,02
43	51	9	60	olej	6	170	78-111	0,03
44	57	20	50	olej	6	170	58-86	0,04

Příklad 45

V tomto příkladu je uvedena těkavost nového stabilizátoru ve srovnání s produkty podle německého Offenlegungsschrift č. 2 227 689.

Těkavost byla určena v přístroji pro termogravimetrickou analýzu. Za tím účelem byla stejná množství (500 mg) látek podle vynálezu a srovnávacích látek zahřívána v atmosféře dusíku na 300 °C, rychlostí 2K/min a byla měřena ztráta látky v mg/cm². V následující tabulce jsou uvedeny výsledky.

Stabilizátor podle příkladu	Ztráta hmotnosti v mg/cm ² při dosažené teplotě (°C)			
	220	260	300	10 min při 300
1	0,32	0,63	3,16	9,80
2	0,16	2,21	6,64	16,91
6	0,16	0,47	1,42	3,63

Tabulka - pokračování

7	0,32	1,26	4,27	9,48
8	0,16	0,47	2,05	7,74
9	0,16	0,63	2,53	9,01
17	0,16	0,47	2,21	8,37
21	0,32	0,79	2,21	5,37
22	0,00	0,16	1,74	4,58
32	0,00	0,47	4,27	11,69
33	0,00	0,36	6,64	17,22
35	0,00	0,16	0,95	3,48
36	0,00	0,32	1,26	3,79
40	0,32	1,26	2,84	7,90
40	0,48	2,25	3,00	7,11
(Monomer)				
41	0,16	0,47	1,90	6,64
Srovnání	+ 14,06	45,82	148,52	153,26

Příklad 46

Následující postup byl použit pro ilustraci stabilizačních vlastností nových sloučenin.

100 hmotnostních dílů polypropylenů s tavným indexem i_5 přibližně 6g/10 min (stanoveno postupem podle ASTM D 1238-62 T) a hustotou 0,90 bylo smícháno s 0,1 hmotnostního dílu pentaerythritol tetrakis-3-(3,5-ditercbutyl-4-hydroxyfenyl)-propionátu, 0,2 hmotnostními díly stearátu vápenatého a 0,3 hmotnostními díly stabilizátoru podle vynálezu a látka byla testována.

Za účelem dosažení homogenního rozmíchání v částicích polymeru, stabilizátory byly rozpuštěny v rozpouštědle. Roztok byl po kapkách přidán k polypropylenovému prášku (za míchání), rozpouštědlo bylo odpařeno ozařováním IR lampou.

Po přibližně 20 minutách byl přidán stearát vápenatý a v míchání bylo pokračováno dalších 10 minut. Zbytky rozpouštědla byly odstraněny sušením při 50 °C po dobu 120 minut v sušárně.

Polypropylen byl zpracován při teplotě 240 °C na vytlačovacím lisu SP 50 Windsor na listy o rozměrech 60x60x1 mm. Testované vzorky byly vytlačovány z těchto listů podle DIN 53455, Form 3, v měřítku zmenšeném 1:3. Testovací vzorky, potřebné jako srovnávací vzorky, byly připraveny obdobným způsobem, ale bez použití testovaného stabilizátoru a/nebo s přidáním srovnávacího stabilizátoru.

Stabilita vůči světlu byla určována tak, že vzorky byly podrobeny působení střídavého světla v přístroji Xenotest 1200, vyrobené Original Hanau Quarzlampe GmbH. Intenzita záření byla modulována pomocí UV filtrů (speciální filtrační sklo, $d = 1,7$ mm). Stabilita vůči světlu byla testována způsobem podle DIN 53 387 (17 minut zvlhčování, 3 minuty krojení, teplota černého pozadí 45 °C, atmosférická vlhkost 70 až 75 %). Doba expozice byla měřena v hodinách a bylo určeno protažení při přetržení. Protažení při přetržení bylo měřeno na tenzometru vyrobeném Messrs. Instron, při rychlosti 5 cm/minutu.

Stabilizátor podle příkladu	Doba expozice (hod)	Změřené protažení při přetržení (%)
2	1100	>50
8	1100	>50
22	1100	>50
35	1100	>50
41	1100	>50
54	1100	>50
Polypropylen	260	1
Srovnání bez stabilizátoru	320	1
Srovnání ⁺	1100	2

+ Sloučenina připravená podle příkladu 58 německého Offenlegungsschrift 2 227 689.

Příklad 47

0,26 hmotnostního dílu dále uvedených stabilizátorů bylo zamícháno do polypropylenu (Hostalen PFÜ VP 1770 F od HOECHST AG) s tavným indexem MFI o hodnotě 190/51,9/10 min (podle DIN 53 535) ve vysokootáčkovém laboratorním mixeru. Takto stabilizovaný materiál byl obvyklým způsobem roztaven v laboratorním mísiči a zpracován pomocí vláknového lisu s vícenásobnými spřádacími hlavami na jednoduchá vlákna (87 dtex), která byla následně protažena v poměru 1:2,5. Skupina 24 těchto vláken byla spředena na přízi, ze které byla připravena testovací tkanina. Takto připravené vzorky byly vystaveny působení světla ve Fadeometru. Po uvedené expoziční době byly vzorky podrobeny testu nehtem (mírné sdírání tkaniny nehtem palce). Stupeň degradace je vyjádřen hodnotami, kdy 0 znamená tkaninu bez poškození, 1 až 5 pak značí zvyšující se destrukci.

Stabilizátor podle příkladu	Náchylnost tkaniny k poškození (expoziční doba/hod)		
	40	80	160
bez stabilizátoru (srovnání)	0	0	5
21	0	0	0
41	0	0	0
Srovnání +	0	0	1

+ Stabilizátor připravený podle příkladu 58 německého Offenlegungsschrift 2 227 689.

Průmyslová využitelnost

Stabilizátory podle vynálezu je možno použít ke stabilizaci různých druhů organických polymerů, kdy je chráněno proti fotooxidaci.

Příl.	PRO VYNALEZY A OBJEVY	ÚŘAD PRO VYNALEZY A OBJEVY	25. 11. 92	010349

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Ether nebo epoxid, který obsahuje polyalkylpiperidinové skupiny, vzorce (I), kde
n je číslo od 1 do 50, v případě že $n = 1$ je oxiranový kruh dotvořen volnými vazbami,
X je skupina vzorce (II) nebo (III)
kde značky 3 a 4 značí pozice kruhu v diazaspirodekanovém systému a jedna vazba dusíku je spojena s CH_2 skupinou etherového radikálu,
 R_1 je vodík, kyslík nebo C_1 - až C_{12} -alkyl,
 R_2 a R_3 jsou buď stejné a značí vodík nebo C_1 - až C_5 -alkylskupinu, kdy R_4 je methylskupina, nebo R_2 je vodík nebo C_1 - až C_5 -alkyl a R_3 a R_4 , v závislosti na atomech uhlíku, se kterými jsou spojeny, jsou C_5 - nebo C_6 -cykloalkylová skupina nebo skupina vzorce (VII),
 R_5 a R_6 jsou stejné nebo různé a značí vodík, C_1 - až C_{30} -alkyl, fenyl- nebo naftylskupinu, která je nesubstituovaná nebo substituovaná chlorem nebo C_1 - až C_4 -alkylem, nebo C_7 - až C_{12} -fenylalkylskupinu, která je nesubstituovaná nebo substituovaná C_1 - až C_4 -alkylem,
nebo R_5 a R_6 , v závislosti na atomech uhlíku, se kterými jsou spojeny, značí C_5 - až C_{18} -cykloalkylovou skupinu, která je nesubstituovaná nebo substituovaná až čtyřmi C_1 - až C_4 -alkylovými skupinami, nebo značí skupinu vzorce (VIII).
2. Způsob přípravy sloučenin podle bodu 1, který spočívá v reakci polyalkyl-1-oxadiazaspirodekanu vzorce (IV), kde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 a X jsou jaké byly uvedeny v bodě 1, s epichlorhydrinem v molárním poměru 1:1 až 1:5 ve dvoufázovém systému tvořeném organickým rozpouštědlem a hydroxidem alkalického kovu ve vodném roztoku nebo v tuhé formě, v přítomnosti katalyzátoru přenosu hmoty při teplotě

20° až 120 °C, pak jsou vzniklé oxirany polymerizovány při teplotě 70 ° až 240 °C za vzniku etherů, které mají n v rozmezí 2 až 50.

3. Způsob podle bodu 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor přenosu hmoty je kvarterní amoniumchlorid.
4. Způsob stabilizace syntetických polymerů proti škodlivému působení světla, v y z n a č u j í c í s e t í m , že k polymeru se přidá 0,01 až 5 hmotnostních dílů, vztažených k hmotnosti polymeru, stabilizátoru podle bodu 1, případně spolu s příslušnými dříve známými stabilizačními látkami.
5. Způsob podle bodu 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymer je polyolefin.
6. Způsob podle bodu 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymer je polymer s obsahem halogenu.
7. Způsob podle bodu 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymer je polyakrylát nebo polymethakrylát.
8. Způsob podle bodu 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymer je homopolymer nebo kopolymer polystyrenu.
9. Syntetické polymery stabilizované proti rozkladu UV zářením, které obsahují 0,01 až 5 hmotnostních dílů, vztaženo k polymeru, stabilizátoru podle bodu 1.
10. Sloučenina podle bodu 1 strukturního vzorce (VI), kde n je číslo >1 , ale menší než 50, X, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ a R₆ jsou jak byly uvedeny v bodě 1, a (I') a (I'') jsou

polyetherové koncové skupiny, které jsou zbytkem po polymeraci epoxidu, který je sloučenina vzorce (I) když $n = 1$.

11. Sloučenina podle bodu 10, kdy koncové polyetherové skupiny vznikají reakcí uvedeného epoxidu s vodou.

12. Sloučenina podle bodu 10, kde je 2-R, 2-R, 6-CH R, 7-methyl, 7-CH R, 9,9-polyalkyl-3-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4,5)-dekan, nebo 2-R₅, 2-R₆, 7-methyl, 7-CH₂R₂, 9,9-polyalkyl-4-(2,3-epoxypropyl)-1-oxa-3-oxo-4,8-diazaspiro-(4,5)-dekan; nebo polyether odvozený od vzorce (I), kde R₂, R₅ a R₆ jsou jak bylo uvedeno dříve.

13. Sloučenina podle bodu 10, kde R₃ je vodík nebo C₁-C₅-alkylová skupina a R₄ je methylová skupina.

