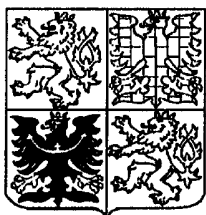


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 10.02.95

(32) 23.02.94

(31) 94/4405670

(33) DE

(40) 13.11.96

(21) 2390-96

(13) A3

6(51)

C 08 K 5/00

// (C 08 K 5/00, C 08 K 5:15,

C 08 K 5:17, C 08 K 5:524),

(C 08 K 5/00, C 08 K 5:15,

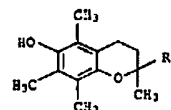
C 08 K 5:17, C 08 K 5:5393)

(71) BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

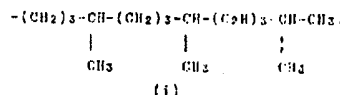
(72) Krockenberger Jürgen, Stuttgart, DE;
Goetze Wolfgang, Maxdorf, DE;
Trauth Hubert, Dudenhofen, DE;
Aumüller Alexander Dr., Neustadt, DE;

(54) Stabilizátorová směs na bázi chromanových derivátů, organických fosfitů nebo fosfonitů a aminů

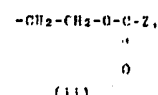
(57) Stabilizátorová směs na bázi chromanových derivátů, organických fosforů nebo fosfonitů a aminů pro organické materiály, zvláště pro plasty, obsahující a) alespoň jeden chromanový derivát obecného vzorce I, kde znamená R^1 skupinu obecného vzorce (i), (ii), kde znamená Z C₇₋₃₀ alkyl, -CH₂CH₂-S-(C₁₋₃₀ alkyl), nebo skupinu vzorce (iii) b) alespoň jeden organický fosfit obecného vzorce II kde znamená R^2 až R^4 vždy C₂₋₁₂ alkyl nebo C₆₋₁₈ aryl popřípadě substituovaný C₁₋₈ alkyly nebo fosfonit vzorce III nebo směsi fosfitů obecného vzorce II a fosfonitů vzorce II a c) alespoň jeden amin obecného vzorce IV kde znamená R^5 až R^7 vždy H, C₁₋₁₈ alkyl popřípadě přerušeny až 5 nesousedícími atomy nebo skupinami -NR⁸ - a popřípadě substituovaný až 3 OH, kde znamená R^8 H nebo C₁₋₄ alkyl, nebo fenyl, popřípadě substituovaný až 3 C₄₋₁₈ alkyly, s výjimkou NH₃ jakožto aminu obecného vzorce IV, přičemž složky a) : b) jsou v hmotnostním poměru 1:5 až 1:14 a složka c) je ve stabilizátorové směsi obsažena ve hmotnostním množství 0,01 až 2,0 % vztaženo na množství složky a) + b).



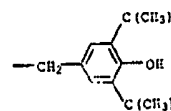
I



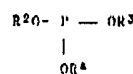
(i)



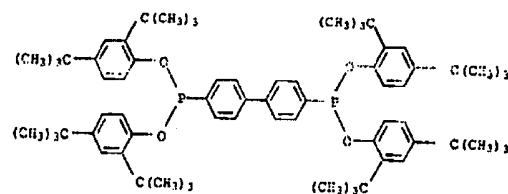
(ii)



(iii)



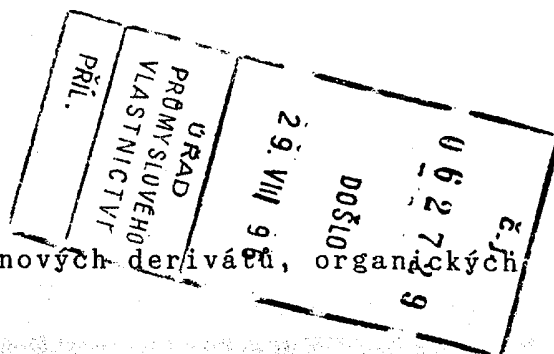
(iv)



(v)



(vi)



Stabilizátorová směs na bázi chromanových derivátů, organických fosfitů nebo fosfonitů a aminů

Oblast techniky

Vynález se týká nové stabilizátorové směsi sestávající z chromanových derivátů, organických fosfitů nebo fosfonitů a aminů ke stabilizaci organického materiálu obzvláště plastů, proti působení světla, kyslíku a zejména tepla.

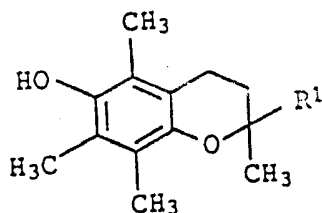
Dosavadní stav techniky

Z patentového spisu číslo DE-A 36 34 531 jsou známy stabilizační směsi ke stabilizování plastů sestávající z chromanových derivátů (vitamin E, α -tokoferol) a organických fosfitů, popřípadě fosfonitů. Směsi mají však ten nedostatek, že nejsou stále jak při skladování, tak při zapracování do plastů. Pravděpodobně vlivem hydrolysních reakcí v přítomnosti stop vzdušné vlhkosti je patrný úbytek obsahu chromanových derivátů a tím i snižování stabilizačního působení na plasty.

Úkolem vynálezu tudíž je připravit stabilní stabilizátorovou směs.

Podstata vynálezu

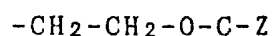
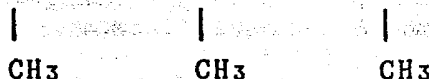
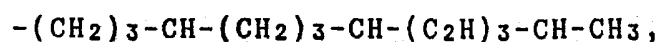
Podstatou vynálezu je stabilizátorová směs, obsahující
a) alespoň jeden chromanový derivát obecného vzorce I



(I)

kde znamená

R¹ skupinu obecného vzorce



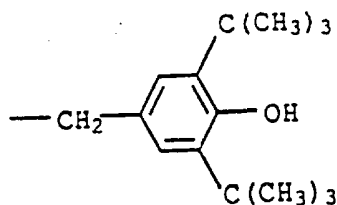
"

O

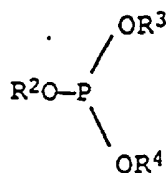
kde znamená

Z skupinu alkylovou se 7 až 30 atomy uhlíku, s výhodou se 13 až 19 atomy uhlíku, skupinu

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-$ alkylovou s 1 až 30 atomy uhlíku, s výhodou s 8 až 20 atomy uhlíku v alkylovém podílu, nebo skupinu vzorce



b) alespoň jeden organický fosfit obecného vzorce II

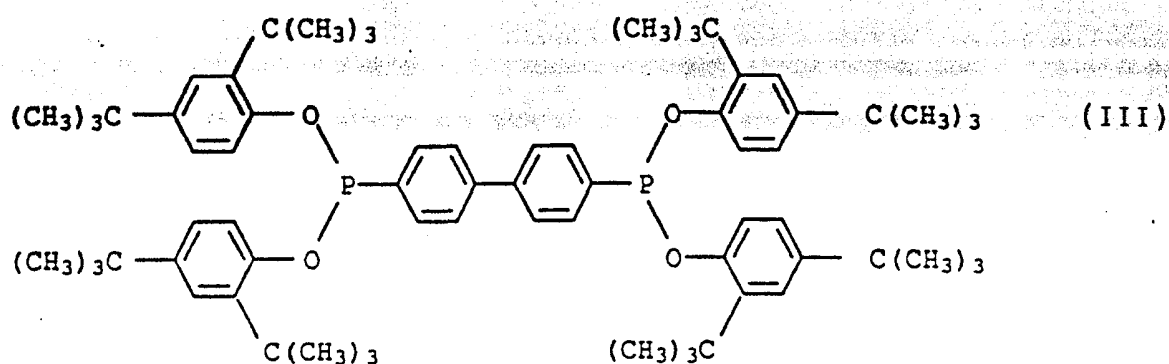


(II)

kde znamená

R² až R⁴ vždy skupinu alkylovou se 2 až 12, s výhodou se 6 až 11 a zvláště s 8 až 10 atomy uhlíku nebo skupinu aryllovou se 6 až 18 atomy uhlíku, s výhodou skupinu fenyllovou, která je popřípadě substituována skupinami alkylovými s 1 až 18 atomy uhlíku, s výhodou jednou až třemi alkylovými skupinami se 4 až 12 atomy uhlíku,

nebo organický fosfonit vzorce III



nebo směsi fosfitů obecného vzorce II a fosfonitů vzorce III a

c) alespoň jeden amin obecného vzorce IV



kde znamená

R^5 až R^7 vždy atom vodíku, skupinu alkylovou s 1 až 18 atomy uhlíku, která může být přerušena až 5 nesousedícími atomy kyslíku nebo skupinami obecného vzorce $-NR^8-$ a je popřípadě substituována až 3 hydroxylovými skupinami, kde znamená R^8 atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo skupinu fenylovou, která je popřípadě substituována až třemi alkylovými skupinami se 4 až 18 atomy uhlíku, s výjimkou NH_3 jakožto aminu obecného vzorce IV,

přičemž složky a):b) jsou v hmotnostním poměru 1:5 až 1:14, s výhodou 1:6 až 1:10 a složka c) je ve stabilizátorové směsi obsažena ve hmotnostním množství 0,01 až 2,0, s výhodou 0,02 až 1,0 a obzvláště 0,03 až 0,5 % vztaženo na množství složky a) + b).

Jako chromanové deriváty se hodí především 2,5,7,8-tetramethyl-2-(2'-stearoyloxyethyl)chroman ($R^1 = -CH_2CH_2-O-CO-C_{17}H_{35}$) a obzvláště α -tokoferoly, s výhodou DL- α -tokoferol

($R^1 = -(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-C(CH_3)_2$).

Podle vynálezu jsou použitelnými organickými fosfity obecného vzorce II jak tekuté, tak krystalické produkty. Jako příklady takových fosfitů se uvádějí:

- trisalkylfosfity výhodně s alkylovými skupinami s dlouhým lineárním nebo rozvětveným řetězcem, jako jsou oktylová, nonylová, isononylová, decylová nebo isodecylová skupina;
- triarylfosfity s nesubstituovanými nebo jednou a třikrát alkylovými skupinami substituovanými aryllovými skupinami, jako jsou fenyllová, nonylfenyllová nebo 2,4-di-terc.-butylfenyllová skupina;
- směsi arylalkylfosfitů, jako jsou diisodecylfenylfosfit nebo difenylpentaerythritdifosfit.

Fosfity obecného vzorce II lze syntetizovat známými způsoby, například reakcí chloridu fosforitého s jednomocnými nebo několikamocnými alkoholy v přítomnosti organické zásady nebo s popřípadě substituovanými fenoly v nepřítomnosti rozpouštědla při teplotě 20 až 250 °C. Směsné alkylarylfosfity se připravují například reakcí trifenylfosfitu s jednomocnými nebo s několikamocnými alkoholy v přítomnosti zásaditého katalyzátoru, s výhodou v nepřítomnosti rozpouštědla.

Fosfonit vzorce III je znám a je obchodně dostupný pod označením Irgafos^R P-EPQ společnosti Ciba-Geigy.

Podle vynálezu použitelnými aminy obecného vzorce IV mohou být primární, sekundární a s výhodou terciární aminy.

Jako příklady takových aminů se uvádějí ~~jmenují~~: butylamin, dibutylamin, tributylamin, tripropylamin, triisopropylamin, oktylamin, diisobutylamin nebo stearylamin.

Výhodnými jsou dále aminy, které jakožto skupiny symbolu R^5 až R^7 obsahují zbytky se 2 až 18 atomy uhlíku, obsahující hydroxylové skupiny, například ethanolamin, diethanolamin, triethanolamin, propanolamin, dipropanolamin, tripropanolamin, isopropanola-

min, diisopropanolamin a obzvláště triisopropanolamin.

Aminy obecného vzorce IV nemají být však příliš těkavé, a proto se amoniak (NH_3) nehodí pro stabilizátorovou směs podle vynálezu.

Stabilizátorová směs podle vynálezu se vynikajícím způsobem hodí ke stabilizaci organického materiálu obzvláště plastů, proti působení světla, kyslíku a zejména tepla. Působí také jako deaktivátor kovů. Do organického materiálu, určeného ke stabilizaci, se přidává ve hmotnostním množství 0,05 až 5, s výhodou 0,01 až 2 a obzvláště 0,05 až 1 %, vztaženo k organickému materiálu, před jeho výrobou nebo v jejím průběhu, nebo po jeho výrobě.

Stabilizační směs podle vynálezu nepředstavuje pouze výtečné antioxidační činidlo, obzvláště pro plasty, ale také účinné dispergační činidlo pro pigmenty v tekutých barvách.

Pod pojmem organický materiál se rozumějí například kosmetické prostředky, jako masti a roztoky, léčidlové formulace, jako pilulky a čípky, fotografické materiály, obzvláště fotografické emulze, předprodukty pro plasty a laky a laky samotné, obzvláště však pro samotné plasty.

Vynálezu se dále týká organického materiálu stabilizovaného proti působení světla, kyslíku a zejména tepla, obzvláště plastů, které obsahují stabilizátorovou směs podle vynálezu ve shora uvedeném množství.

Ke směšování stabilizátorové směsi především s plasty, lze použít všech známých zařízení a způsobů k vmíchávání stabilizačních prostředků nebo jiných přísad do polymerů.

Stabilizační směsi podle vynálezu lze použít především ke stabilizaci plastů při jejich zpracování. Takové stabilizační směsi se přidávají do plastů v průběhu jejich výroby nebo před ní, aby se plasty chránily před rozkladem, přičemž se mohou, jak známo, účinky různých stabilizačních systémů sečítat.

Vedle stabilizátorového systému podle vynálezu sestávajícího ze složek a), b) a c), mohou se do plastů přimíchávat také další stabilizační přísady, například synergická činidla známá pro stabilizační účinky, jako kalciumstearát a distearylthiodipropionát

(S-(CH₂CH₂-COOC₁₈H₃₇)₂) v obvyklých množstvích.

Společně s plasty mohou být s popsanou stabilizátorovou směsí vyráběny koncentráty, které se pak zpracují společně s plasty, určenými ke stabilizaci. Podle oblasti použití poskytují pak koncentráty při zpracování výhody, jelikož se s nimi při zpracování snáze manipuluje a snáze se dávkuje.

Jako plasty, jež mohou být stabilizovány stabilizátorovou směsí podle vynálezu, se uvádějí:

Polymery mono- a diolefinů, jako například polyethylen nízké nebo vysoké hustoty, polypropylen, lineární polybuten-1, polyisopren, polybutadien, jakož i kopolymery monoolefinů nebo diolefinů nebo směsi uvedených polymerů;

polystyr^{en} jakož i kopolymery styra^{en} nebo α -methylstyra^{en} s dieny a/nebo s akrylovými deriváty, jako například styra^{en}-butadien, styra^{en}-akrylnitril (SAN), styra^{en}-ethylmethakrylát, styra^{en}-butadien-ethylakrylát, styra^{en}-akrylnitril-methakrylát, akrylnitril-butadien-styra^{en} (ABS) nebo methylmethakrylát-butadien-styra^{en} (MBS);

halogen obsahující polymery, jako například polyvinylchlorid, polyvinylfluorid, polyvinylidenfluorid a jejich kopolymery;

polymery odvozené od α , β -nenasycených kyselin a jejich derivátů, jako polyakryláty, polymethakryláty, polyakrylamidy a polyakrylnitrily;

polymery odvozené od nenasycených alkoholů a aminů, popřípadě od jejich akrylových derivátů nebo acetalů, například polyvinylalkohol a polyvinylacetát;

polyuretany, polyamidy, polymočoviny, polyfenylenethery, polyester, polykarbonáty, polysulfony, polyethersulfony a polyetherketony.

Jako dobře stabilizovatelné plasty přicházejí v úvahu obzvláště termoplasty, jako polyvinylchlorid, styra^{en}ové polymery, polyamidy, polykarbonáty, polyfenylenoxidy, polyester, polyolefiny, s výhodou polyethylen a polypropylen, polyuretany jakož i duroplasty.

Pro vhodnost a účinnost stabilizační směsi podle vynálezu

mají vedle nepatrného vlastního zabarvení a stability při zpracování obzvláštní význam především odolnost vůči hydrolyse a stabilní obsah chromanových derivátů obecného vzorce I.

Oproti směsi popsané v patentovém spise číslo DE-A 36 34 531 je výrazně zlepšena odolnost vůči hydrolyse, měřená jako přijímání vody. To je objasněno následujícím příkladem, který však vynález nijak neomezuje.

Příklad provedení vynálezu

Přijímání vody se měří pro případ 100% stabilizační směsi. Při 98% relativní vlhkosti vzduchu a při teplotě 22 °C v exsikátoru se určí nárůst hmotnosti v závislosti na době uložení (díly jsou míněny vždy hmotnostně).

Směs 1 (podle : 1 díl D,L- α -tokoferolu, 10 dílů trisnonylfenyl-
vynálezu) fosfitu, 0,05 dílů triisopropanolaminu

Směs 2 (srovná- : 1 díl D,L- α -tokoferolu, 10 dílů nonylfenylfos-
vací podle DE-A- fitu
36 34 531)

Výsledky jsou sestaveny v následující tabulce:

Směs č.	Hmotnostní příjem vody v procentech				
	0	5	10	15	20 dní
1	0	0,05	0,08	0,10	0,11
2	0	2,50	3,20	5,40	8,80

Průmyslová využitelnost

Stabilizátorové směsi na bázi chromanových derivátů, organických fosfitů nebo fosfonitů a aminů ke stabilizaci organického materiálu, obzvláště plastů proti působení světla, kyslíku a zejména tepla.

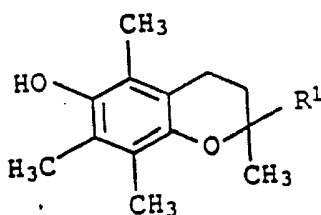
č.j.	U 6 2 7 2 9
DOŠLO	29. VII 96
UŘAD PRŮMYSLového VLASTNICTVÍ	PŘÍL.

- 8 -

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Stabilizátorová směs na bázi chromanových derivátů, organických fosfitů nebo fosfonitů a aminů, vyznačující se tím, že obsahuje

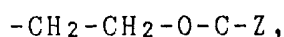
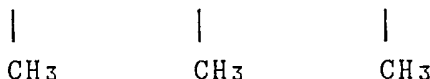
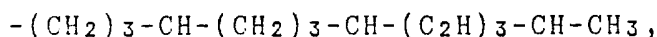
a) alespoň jeden chromanový derivát obecného vzorce I



(I)

kde znamená

R¹ skupinu obecného vzorce



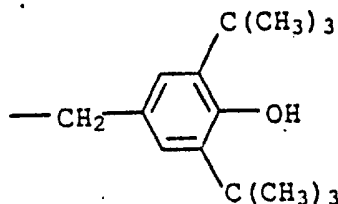
"

O

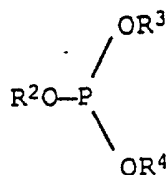
kde znamená

Z skupinu alkylovou se 7 až 30 atomy uhlíku, skupinu

-CH₂CH₂-S-alkylovou s 1 až 30 atomy uhlíku v alkylovém podílu, nebo skupinu vzorce .



b) alespoň jeden organický fosfit obecného vzorce II



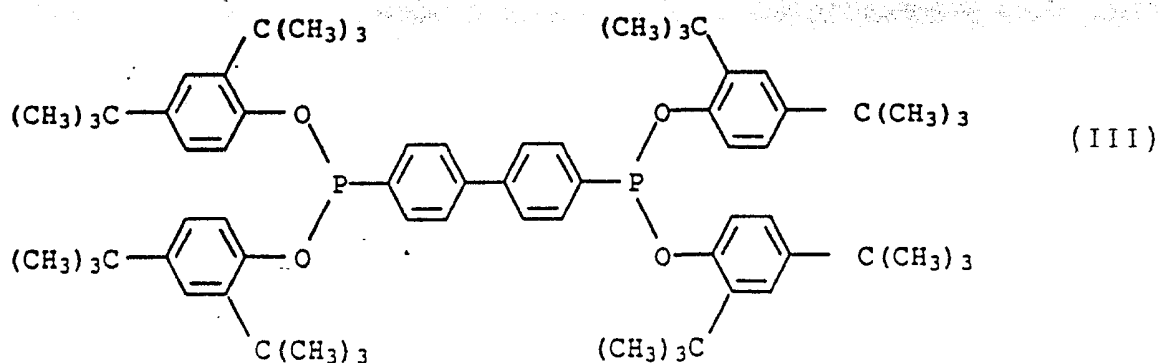
(II)

kde znamená

R² až R⁴ vždy skupinu alkylovou se 2 až 12 atomy uhlíku nebo

skupinu arylovou se 6 až 18 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována skupinami alkylovými s 1 až 18 atomy uhlíku,

nebo organický fosfonit vzorce III



nebo směsi fosfitů obecného vzorce II a fosfonitů vzorce III a c) alespoň jeden amin obecného vzorce IV



kde znamená

R^5 až R^7 vždy atom vodíku, skupinu alkylovou s 1 až 18 atomy uhlíku, která může být přerušena až 5 nesousedícími atomy kyslíku nebo skupinami obecného vzorce $-NR^8-$ a je popřípadě substituována až 3 hydroxylovými skupinami, kde znamená R^8 atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo skupinu fenylovou, která je popřípadě substituována až třemi alkylovými skupinami se 4 až 18 atomy uhlíku, s výjimkou NH_3 jakožto aminu obecného vzorce IV, přičemž složky a) : b) jsou v hmotnostním poměru 1 : 5 až 1 : 14 a složka c) je ve stabilizátorové směsi obsažena ve hmotnostním množství 0,01 až 2,0 %, vztaženo na množství složky a) + b).

2. Stabilizátorová směs na bázi chromanových derivátů, organických fosfitů nebo fosfonitů a aminů podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako složku c) obsahuje terciární aminy.

3. Stabilizátorová směs na bázi chromanových derivátů, organických fosfitů nebo fosfonitů a aminů podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako složku c) obsahuje primární, sekundární nebo terciární aminy s hydroxylovými skupinami obsahující alkylové podíly s 2 až 18 atomy uhlíků ve výnamu symbolů R⁵ až R⁷.

4. Použití stabilizátorové směsi na bázi chromanových derivátů, organických fosfitů nebo fosfonitů a aminů podle nároku 1 až 3, ke stabilizování organického materiálu proti působení světla, kyslíku a tepla.

5. Použití stabilizátorové směsi na bázi chromanových derivátů, organických fosfitů nebo fosfonitů a aminů podle nároku 1 až 3, ke stabilizování plastů proti působení světla, kyslíku a tepla.

6. Organický materiál stabilizovaný proti působení světla, kyslíku a tepla, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje hmotnostně 0,005 až 5,0 %, vztaženo na organický materiál, stabilizátorové směsi na bázi chromanových derivátů, organických fosfitů nebo fosfonitů a aminů podle nároku 1 až 3.

7. Plast stabilizovaný proti působení světla, kyslíku a tepla, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje hmotnostně 0,005 až 5,0 %, vztaženo na plast, stabilizátorové směsi na bázi chromanových derivátů, organických fosfitů nebo fosfonitů a aminů podle nároku 1 až 3.