



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

197282
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 05 11 76
(21) (PV 7171-76)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 07 11 75
(14432/75, 14433/75) a od 03 09 76
(11214/76) Švýcarsko

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 15 02 83

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/34 //
C 07 D 211/36
C 07 D 211/94

(72)

Autor vynálezu RASBERGER MICHAEL dr., RIEHEN (Švýcarsko)

(73)

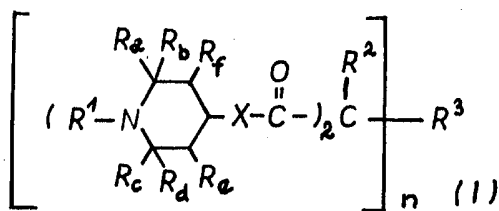
Majitel patentu CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Způsob stabilizace plastických hmot

1

Předložený vynález se týká způsobu stabilizace plastických hmot za použití nových esterů hydroxybenzylmalonových kyselin.

Jedná se přitom o sloučeniny obecného vzorce I



a jejich adiční soli s kyselinami, přičemž n znamená číslo 1 nebo 2,

R_a znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R_b znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R_c znamená alkylovou skupinu s 1 až 9 atomy uhlíku, fenyllovou skupinu, benzylovou skupinu nebo fenylethylovou skupinu,

R_d znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo

R_c a R_d znamenají společně tetramethylovou skupinu nebo pentamethylenovou skupinu,

R_e znamená vodík, alkylovou skupinu s 1

2

až 5 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu nebo alkylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku nebo aralkylovou skupinu se 7 až 8 atomy uhlíku,

R_f znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu nebo alkylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, aralkylovou skupinu se 7 až 8 atomy uhlíku, a

X znamená kyslík nebo skupinu $-NR-$, kde

R znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, alkylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku, aralkylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku nebo aralkylovou skupinu se 7 až 9 atomy uhlíku,

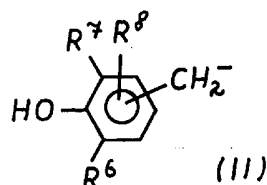
R^1 znamená vodík, $-O-$, $-OH$, alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 nebo 4 atomy uhlíku, propargylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo skupinu vzorce $-CH_2-CH(OR^5)-R^4$, kde

R^4 znamená vodík, methylovou nebo fenyllovou skupinu, a

R^5 znamená vodík nebo skupinu $A-CO-$, nebo zbytek R^1 je představován skupinou $A-CO-$, a v obou případech symbol A znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy

uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 nebo 3 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, dále znamená fenylovou nebo fenylethylovou skupinu, která je substituována 2 alkylovými skupinami vždy s 1 až 4 atomy uhlíku a hydroxylovou skupinou, dále znamená alkylaminoskupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinu se 2 až 16 atomy uhlíku, anilinoskupinu, alkoxykupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, benzyloxyskupinu nebo fenoxyskupinu,

R² znamená hydroxybenzylovou skupinu vzorce II

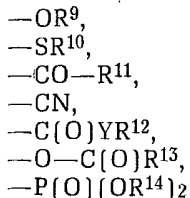


v němž

R⁶ a R⁷ znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 9 atomy uhlíku, aralkylovou skupinu se 7 až 9 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, a

R⁸ znamená vodík nebo methylovou skupinu, a

R³ znamená v případě, že n = 1, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku nebo jednou nebo dvěma skupinami



substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, přičemž

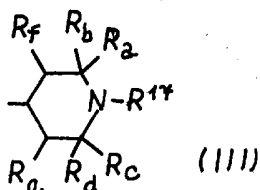
R⁹ znamená fenylovou skupinu nebo alkylfenylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku, benzylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu,

R¹⁰ znamená fenylovou skupinu nebo alkylfenylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku,

R¹¹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku,

Y znamená kyslík nebo skupinu —NR— a R má shora uvedený význam,

R¹² znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce III



v němž

R¹⁷ má význam uvedený pro symbol R¹, a R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f mají význam uvedený pod vzorcem I,

R¹³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 17 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, popřípadě fenylalkylovou skupinu se 7 až 9 atomy uhlíku, přičemž fenylový zbytek je popřípadě substituován alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo hydroxylovou skupinou,

R¹⁴ znamená alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, allylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, a

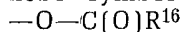
X má shora definovaný význam,

R³ znamená dále skupinou —O—, —S—, —SO— nebo —SO₂— přerušenou alkylovou skupinu se 2 až 22 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 18 atomy uhlíku, alkylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku, alkylcykloalkylovou skupinu se 6 až 18 atomy uhlíku, cykloalkylalkylovou skupinu se 6 až 14 atomy uhlíku, aralkylovou skupinu nebo alkylaralkylovou skupinu se 7 až 19 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo skupinu —OR¹⁵,

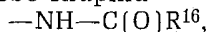
přičemž

R¹⁵ znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, alkylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku nebo aralkylovou skupinu se 7 až 9 atomy uhlíku,

nebo symbol R³ znamená dále skupinu



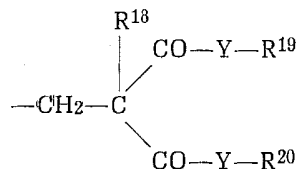
nebo skupinu



přičemž

R¹⁶ znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 nebo 3 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, dvěma alkylovými skupinami vždy s 1 až 4 atomy uhlíku a hydroxylovou skupinou substituovanou fenylovou nebo fenylethylovou skupinou,

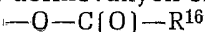
nebo symbol R³ znamená skupinu vzorce III nebo skupinu vzorce IV



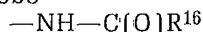
(IV)

v němž

R¹⁸ znamená alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, allylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, alkoxyalkylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku nebo některou ze shora definovaných skupin



nebo



nebo má některý z významů uvedených pro symbol R^2 , a

R^{19} a R^{20} znamenají nezávisle na sobě alkylové skupiny s 1 až 5 atomy uhlíku nebo zbytek vzorce III,

nebo jestliže n znamená číslo 2, pak symbol

R^3 znamená přímou vazbu, alkylenovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, dále jednou nebo dvěma skupinami $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$ nebo $-\text{CO}-\text{O}-$ přerušenou alkylenovou skupinu se 2 až 20 atomy uhlíku, aren-bis-alkylenovou skupinu s 8 až 14 atomy uhlíku, alkenylenovou skupinu se 4 až 8 atomy uhlíku nebo alkinylenovou skupinu se 4 až 8 atomy uhlíku.

R_a , R_b a R_d mohou představovat přímé nebo rozvětvené alkylové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku, jako je například methyl, ethyl, propyl, butyl, isobutyl, isopentyl nebo n -hexyl.

R_c může představovat přímé nebo rozvětvené alkylové skupiny s 1 až 9 atomy uhlíku, jako je například methyl, ethyl, propyl, n -butyl, isobutyl, isopentyl, n -hexyl, 2-ethylhexyl, n -nonyl nebo isononyl.

R_e a R_f mohou představovat alkylové skupiny s až 5 atomy uhlíku, přičemž R_e obsahuje výhodně o 1 atom uhlíku méně než R_b , a poloha R_e a R_f je vyměnitelná. R_e a R_f mohou znamenat také alkenylovou nebo alkinylovou skupinu, například allylovou skupinu, methallylovou skupinu, 2-butenylovou skupinu nebo propargylovou skupinu, zejména allylovou skupinu, R_e a R_f mohou znamenat také aralkylovou skupinu, například benzylovou skupinu, fenylethylovou skupinu nebo methylbenzylovou skupinu.

Výhodně znamenají symboly R_a , R_b , R_c a R_d methylovou skupinu a R_e a R_f vodík.

Symboly R^1 , R^{16} a A ve významu alkylové skupiny s 1 až 12 atomy uhlíku mohou být představovány primární alkylovou skupinou, jako je například methyl, ethyl, n -propyl, n -butyl, n -hexyl, n -oktyl, n -decyl nebo n -dodecyl.

R a R^{15} ve významu alkylové skupiny s až 18 atomy uhlíku mohou kromě toho znamenat například tridecyl, hexadecyl nebo okta-decyl.

R , R^1 , R^{15} , R^{16} a A ve významu alkenylové skupiny mohou znamenat například allylovou, methallylovou nebo butenylovou skupinu.

R a R^{15} ve významu alkinylové skupiny se 3 až 4 atomy uhlíku mohou znamenat například skupinu propargylovou nebo methylpropargylovou.

R a R^{15} ve významu cykloalkylové skupiny s 5 až 12 atomy uhlíku mohou znamenat například cyklopentyl, cyklohexyl, cyklooktyl nebo cyklododecyl.

R ve významu symbolu arylové skupiny může znamenat například fenyl, tolyl nebo naftyl.

R a R^{15} ve významu aralkylové skupiny mohou znamenat například benzyl, fenylethyl nebo fenylpropyl.

Jestliže R^1 a/nebo R^5 znamená skupinu $\text{A}-\text{CO}-$, pak může být touto skupinou, vždy podle významu symbolu A zbytek karboxylové kyseliny, jako například acetyl, propionyl, butyryl, kapronyl, kapryloyl, lauroyl, akryloyl, krotonoyl, fenylacetyl, β -(3,5-di-*trec*.butyl-4-hydroxyfenyl)propionyl nebo benzoyl; nebo zbytek karbamoylový, jako například methylkarbamoyl, butylkarbamoyl, dodecylkarbamoyl, diethylkarbamoyl, dihexylkarbamoyl, dioktylkarbamoyl nebo fenylkarbamoyl; nebo zbytek esteru karboxylové kyseliny, jako například ethoxykarbonyl, isopropoxykarbonyl, 2-ethylhexyloxykarbonyl, dodecyloxykarbonyl, benzyloxykarbonyl nebo fenoxycarbonyl.

R^2 může v souhlasu se svou definicí vzorcem II být představován para- nebo meta-hydroxybenzylovou skupinou. Substituenty R^6 a R^7 nacházející se na benzylovém zbytku mohou být nerozvětvené nebo rozvětvené alkylové skupiny s 1 až 9 atomy uhlíku, jako je například methyl, ethyl, isopropyl, *terc*.butyl, n -hexyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl nebo *terc*.nonyl. Jestliže R^6 nebo R^7 znamená cykloalkylovou skupinu, pak jí může být například cyklopentyl, methylcyklopentyl, cyklohexyl nebo methylcyklohexyl. Jestliže symbol R^5 nebo R^7 znamená aralkylovou skupinu, pak jí může být například benzyl nebo α,α -dimethylbenzyl. Výhodně jsou symboly R^6 a R^7 představovány alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména methylem nebo *terc*.butylem.

Podle hodnoty n může R^3 znamenat jedno- nebo dvojmocný organický zbytek. Ve významu alkylové skupiny s 1 až 20 atomy uhlíku může R^3 znamenat například některý ze shora pro symbol R^1 uvedených alkylových zbytků, může se však dále jednat o rozvětvený alkylový zbytek, jako je isopropyl, isopentyl, 2-ethylbutyl, 2-ethylhexyl nebo isononyl, nebo také o vyšší alkylové zbytky jako je například n -hexadecyl, n -oktadecyl nebo n -eikosyl.

Ve významu substituované nebo přerušené alkylové skupiny může symbol R^3 znamenat například některý z následujících zbytků:

2-fenoxylethyl,
2-benzyloxyethyl,
2-*p*-tolylloxypropyl,
cyklohexylmethyl,
2,3-di(fenoxyl)propyl,
2-fenylthioethyl,
2-(4-*trec*.butylfenylthio)ethyl,
2-acetylethyl,
2-isobutyrylethyl,
2-(dodecylkarbonyl)ethyl,
2-kyanoethyl,
kyanomethyl,
3-kyanopropyl,
methoxykarbonylmethyl,
dodecyloxykarbonylmethyl,
2-ethoxykarbonylethyl,

1,2-di(methoxykarbonyl)ethyl,
 2,3-di(ethoxykarbonyl)propyl,
 2-(butylaminokarbonyl)ethyl,
 2-(cyklohexyloxykarbonyl)ethyl,
 2-terc.butyloxykarbonyl)ethyl,
 2-(oktadecyloxykarbonyl)propyl,
 4-(propoxykarbonyl)butyl,
 2-acetoxyethyl,
 1,2-diacetoxyethyl,
 2-(isooktanoyloxy)propyl,
 2-(oktadekanoyloxy)ethyl,
 2-(cyklopentylkarbonyloxy)ethyl,
 3-benzoyloxypropyl,
 2-(p-terc.butylbenzoyloxy)ethyl,
 2-salicyloyloxyethyl,
 2-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoyloxy)-ethyl,
 2-fenylacetyloxyethyl,
 2-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyloxy)propyl,
 diethylfosfonomethyl,
 2-dimethylfosfonoethyl,
 2-(dioktylfosfono)ethyl,
 difenylfosfonomethyl,
 3-(diallylfosfono)propyl,
 methoxymethyl,
 2-butoxyethyl,
 2-oktadecyloxyethyl,
 isopropoxymethyl,
 3-butylthiopropyl,
 2-dodecylthioethyl,
 2-(isohehexylsulfinyl)ethyl,
 2-oktadecylsulfonyl)ethyl,
 2-ethylsulfonylpropyl,
 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxykarbonyl)ethyl,
 2-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-ylaminokarbonyl)ethyl,
 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxykarbonyl)-2-(methoxykarbonyl)hexyl nebo
 2,2-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ylaminokarbonyl)hexyl.

R^3 ve významu alkenylové nebo alkinylové skupiny může znamenat například allyl, methallyl, 2-buten-1-yl, 3-hexen-1-yl, undecenyl, oleyl, propargyl nebo 2-heptin-1-yl.

Příklady symbolu R^3 , jako cykloalkylové, alkylcykloalkylové, popřípadě cykloalkylalkylové skupiny jsou: cyklopentyl, cyklohexyl, cyklooktyl, cyklododecyl, methylcyklopentyl, dimethylcyklohexyl, propylcyklooktyl, hexylcyklododecyl, cyklomethyl, 3-cyklooktylpropyl nebo dekahydro-naftyl- α -methyl.

Jako příklady pro symbol R^3 ve významu aralkylové, popřípadě alkylaralkylové skupiny lze uvést benzyl, 2-fenylethyl, 2-fenylpropyl, β -naftylmethyl, 4-methylbenzyl, 4-terc.butylbenzyl nebo 4-methylnaftyl-1-methyl.

R^3 ve významu skupiny $-O-CO-R^{16}$ nebo $-NH-CO-R^{16}$ může znamenat například acetoxyskupinu, propionoxyskupinu, butyroxyskupinu, oktanoyloxyskupinu, dekanoyloxyskupinu, akryloxyskupinu, kroxonoxyskupinu, benzyloxyskupinu, fenyl-

acetoxyskupinu, 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoyloxyskupinu, acetaminoskupinu, butyrylaminoskupinu, dekanoylaminoskupinu, akryloylaminoskupinu, benzoylaminoskupinu nebo cyklohexylkarbonylaminoskupinu.

Jestliže symbol n znamená číslo 2, pak R^3 představuje přímou vazbu nebo dvojnásobný organický zbytek. Tímto zbytkem může být alkylen, jako například methylen, ethylen nebo polymethylen s až 20 atomy uhlíku, nebo alkylenový zbytek je přerušen 1 nebo 2 heteročleny, jako jsou například dvojnásobné zbytky:

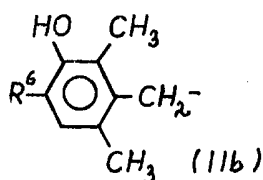
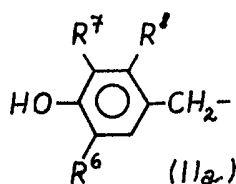
$-CH_2O-CH_2-$,
 $-CH_2CH_2O-CH_2CH_2-$,
 $-CH_2CH_2O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$,
 $-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-$,
 $-CH_2CH_2-S-(CH_2)_4-S-CH_2CH_2-$,
 $-CH_2CH_2-SO-CH_2CH_2-$,
 $-CH_2CH_2-SO_2-CH_2CH_2-$,
 $-CH_2CH_2-SO_2-(CH_2)_8-SO_2-CH_2CH_2-$,
 $-CH_2COOCH_2CH_2OOCH_2-$,
 $-CH_2CH_2COOCH_2CH_2OOCCH_2CH_2-$,
 $-CH_2CH_2-COO(CH_2)_4-OOC-CH_2CH_2-$,
 $-CH_2CH_2OCO(CH_2)_4COOCH_2CH_2-$,
 $-CH_2CH_2OCO(CH_2)_8COOCH_2CH_2-$.

Dále jím může být aren-bis-alkylenový zbytek jako je například p-xylylen, benzen-1,3-bis(ethylen), difenyl-4,4'-bis(methylen) nebo naftalen-1,4-bis(methylen). Konečně jím může být alkenylen nebo alkinylen se 4 až 8 atomy uhlíku, jako je například 2-buten-1,4-ylen, 2-buten-1,4-ylen nebo 2,4-hexadien-1,6-ylen.

Sloučeniny vzorce I propůjčují plastickým hmotám vynikající ochranu vůči tepelně-oxidačnímu stárnutí, jako stárnutí, které je indukováno světlem. Je známo, že plastické hmoty je možno stabilizovat přísadou antioxidantních činidel nebo činidel chránících vůči světlu nebo směsí obou těchto látek, čímž se značně prodlouží doba jejich upotřebitelnosti. Na druhé straně jsou již také známy stabilizátory, které mají současně antioxidantní účinek a účinek chránící proti světlu. Tak byly v DOS 2 456 864 již popsány 4-piperidinylestery mono- a di-(hydroxybenzyl)malonových kyselin, které mají silnější stabilizační účinek než příslušná směs hydroxybenzylmalonátu, známého jako antioxidantní činidlo a derivátu 4-piperidinolu, známého jako prostředku k ochraně proti účinkům světla. Jestliže se nyní ve sloučeninách popsaných v DOS č. 2 456 864 hydroxybenzylový zbytek, popřípadě atom vodíku nahradí alkylovou skupinou nebo jinou skupinou známou jako neúčinnou (tak jak jsou definovány shora ve významu symbolu R^3), pak dochází překvapujícím způsobem ke zvýšení antioxidantní účinnosti a účinnosti, projevující se ochranou vůči účinkům světla. Jednotlivé sloučeniny vzorce I předstihují v určitých plastických hmotách všechny dosud známé stabilizátory co do účinnosti, čímž je vynález značně významný pro technologii plastických hmot.

Výhodné jsou sloučeniny vzorce I, v němž R_a až R_d znamenají methylovou skupinu a R_e a R_f znamenají vodík nebo v němž R_a a R_c znamenají ethyl, R_b , R_d a R_e znamenají methyl a R_f znamená vodík. Výhodné jsou dále sloučeniny vzorce I, v němž X znamená kyslík nebo skupinu NH, R^1 znamená vodík, $-O^+$, $-OH$, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, allylovou skupinu, propargylovou skupinu, acetylovou skupinu, akrylovou skupinu nebo krotonylovou skupinu,

R^2 znamená hydroxybenzyllovou skupinu vzorce IIa nebo IIb,

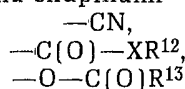


v nichž

R^6 a R^7 znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R^8 znamená vodík nebo methyl,

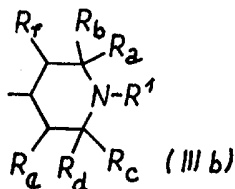
R^3 znamená v případě, že $n = 1$, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, jednou nebo dvěma skupinami



nebo $-P(O)(OR^{14})_2$

substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž

R^{12} znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce IIIb



R^{13} znamená alkylovou skupinu s 1 až 17 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, fenyllovou skupinu nebo benzyllovou skupinu a

R^{14} znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo allylovou skupinu, dále skupinou $-O-$ nebo $-S-$ přerušenou al-

kylovou skupinu s 2 až 18 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku, alkylcykloalkylovou skupinu se 6 až 18 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, alkinylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, fenyllovou skupinu nebo aralkylovou skupinu se 7 až 15 atomy uhlíku nebo skupinu $-OR^{15}$, přičemž

R^{15} znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, allylovou skupinu, propargylovou skupinu nebo benzyllovou skupinu, nebo znamená skupinu $-O-COR^{16}$ nebo $-NH-COR^{16}$, přičemž

R^{16} znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, fenyllovou skupinu, 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylovou skupinu nebo 2-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)ethylovou skupinu, nebo znamená skupinu vzorce IIb, nebo, jestliže n znamená číslo 2,

R^3 znamená přímou vazbu, alkylenovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, jednou nebo dvěma skupinami $-O-$, $-S-$ nebo $-CO-O-$, přerušenou alkylenovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, dále znamená aren-bis-alkylenovou skupinu s 8 až 14 atomy uhlíku nebo alkenylenovou skupinu se 4 až 8 atomy uhlíku.

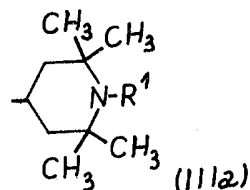
Zvláště výhodné jsou sloučeniny vzorce I, v němž n znamená číslo 1 nebo 2, R_a , R_b , R_c a R_d znamenají methyl a R_e a R_f znamenají vodík,

X znamená kyslík,

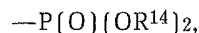
R^1 znamená vodík, $-O^+$, alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, allyl nebo acetyl,

R^2 znamená hydroxybenzyllovou skupinu vzorce IIa nebo IIb, přičemž R^6 znamená terc.butyl, R^7 znamená methyl nebo terc.butyl a R^8 znamená vodík nebo methyl a

R^3 znamená alkylový zbytek s 1 až 18 atomy uhlíku, který je substituován 1 nebo 2 skupinami $-C(O)-OR^{12}$, kde R^{12} znamená alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce IIIa



nebo je substituován skupinou



přičemž R^{14} znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo R^3 znamená allyl, propargyl, benzyl, fenyl, alkylen s 1 až 8 atomy uhlíku nebo xylylen.

Předložený vynález zahrnuje také soli sloučenin vzorce I, které vznikají adicí kyselin v maximálně piperidinovým skupinám ekvivalentních množství. Takovýmito kyselinami mohou být anorganické kyseliny, jako například kyselina sírová, kyselina

chlorovodíková nebo kyselina fosforečná, organické karboxylové kyseliny jako kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina šťavelová, kyselina maleinová, kyselina benzoová nebo kyselina salicylová, organické sulfonové kyseliny, jako je kyselina methan- nebo p-toluensulfonová nebo organické kyseliny obsahující fosfor, jako je kyselina difenylfosforečná, kyselina methanfosfonová nebo kyselina difenylfosfinová.

Příklady sloučenin vzorce I jsou:

- bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-ester butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1-allyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester allyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1-hydroxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester ethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-ester propargyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester β -methoxyethyl-(3-methyl-5- α , α -dimethylbenzyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1-akryl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester dodecyl-(2,6-dimethyl-4-terc.butyl-3-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester fenylthiomethyl-(3-terc.butyl-5-terc.amyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-ester dodecylthioethyl-(3-methyl-5-cyklohexyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)ester dodecylsulfonylethyl-(3-methyl-5-cyklohexyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1-oxid-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester methyloxykarbonylmethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1-krotonyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester γ -oktyloxypropyl-(3-methyl-5-di-terc.oktyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1-formyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester β -butylkarbonylethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,

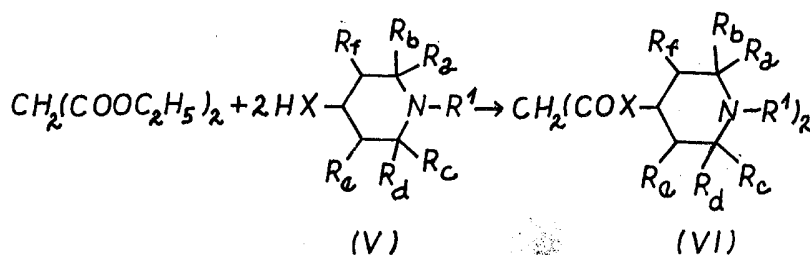
- bis(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester fenylsulfinylmethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1-propyl-2,2,6,6-tetramethyl-5-piperidinyl)ester β -(oktyloxykarbonyl)ethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-ester 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyloxykarbonylmethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester benzyl-(3-methyl-5-di-terc.oktyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester cyklohexyl-(2,3-dimethyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-ester 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester β -kyanoethyl-(3-isopropyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester β -diethylfosfonoethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1-benzyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester β -difenylfosfonoethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- 1,4-di(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-2,2,3,3-tetra(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyloxykarbonyl)butan,
- 4,4'-di(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-3,3,3',3'-tetra(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyloxykarbonyl)dibutylsulfon,
- 4,4'-di(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-3,3,3',3'-tetra(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyloxykarbonyl)dibutylether,
- 3,3'-di(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-2,2,2',2'-tetra(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyloxykarbonyl)-p-di-propylbenzen,
- 1,8-di(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-2,2',7',7'-tetra(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyloxykarbonyl)okt-4-en,
- ethylen-di[δ -3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl- γ , γ -bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyloxykarbonyl)valerianát],
- 1,16-bis(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-

- 2,2,15,15-tetrakis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyloxykarbonyl)hexadekan,
- 1,8-bis(3-methyl-5-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-2,2,7,7-tetrakis(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyloxykarbonyl)-okt-4-in,
- bis(2,6-diethyl-2,5,6-trimethyl-4-piperidinyl)ester butyl(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(2,6-diethyl-2,5,6-trimethyl-4-piperidinyl)ester allyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(2,6-diethyl-1,2,5,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester propargyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(1-akryl-2,6-diethyl-2,5,6-trimethyl-4-piperidinyl)ester dodecyl-(2,6-dimethyl-4-terc.butyl-3-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(2,6-diethyl-1,2,5,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester dodecylsulfonylethyl-(3-methyl-5-cyklohexyl-4-hydroxybenzyl)-malonové kyseliny,
- bis(1-oxyl-2,6-diethyl-2,5,6-trimethyl-4-piperidinyl)ester methyloxykarbonylmethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)-malonové kyseliny,
- bis(1,2,6-tripropyl-2,6-dimethyl-5-ethyl-4-piperidinyl)ester β -(oktyloxykarbonyl)ethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(2,6-diethyl-2,5,6-trimethyl-4-piperidinyl)ester benzyl-(3-methyl-5-di-terc-oktyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,

- nyl)ester benzyl-(3-methyl-5-di-terc-oktyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(2,6-diethyl-1,2,5,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester cyklohexyl-(2,3-dimethyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(2,6-diethyl-1,2,5,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(2,5,6,6-tetramethyl-2-ethyl-4-piperidinyl)ester β -kyanoethyl-(3-isopropyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- bis(2,6-diethyl-2,5,6-trimethyl-4-piperidinyl)ester β -diethylfosfonoethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny,
- 1,4-di(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-2,2,3,3-tetra-(2,5,6-trimethyl-2,6-diethyl-4-piperidinyloxykarbonyl)butan.

Sloučeniny vzorce I se mohou vyrábět různými metodami, které sestávají z různých jednotlivých stupňů prováděných v různém pořadí. Jednotlivé stupně sestávají z reakcí, které jsou známé, především z takových, které jsou známé z chemie derivátů malonové kyseliny.

Syntéza se může začít tím, že se nižší alkylester kyseliny malonové, jako například diethylmalonát, převede reakcí s 4-piperidinem, popřípadě s 4-aminopiperidinem vzorce V na příslušný derivát bis-piperidinyl-malonové kyseliny vzorce VI:



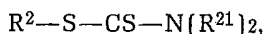
Přitom může substituent R^1 být představen žadaným substituentem vyskytujícím se ve sloučenině vzorce I nebo se používá derivátů piperidinu, které nejsou substituovány na dusíku (V, $\text{R}^1 = \text{H}$) a substituent R^1 se zavede po shora uvedené reakci, popřípadě se zavede v některém z pozdějších stupňů.

Zavedení substituentu R^1 se může provádět metodami obvyklými pro N-alkylaci, popřípadě N-acylaci, například reakcí s alkylhalogenidy, alkenylhalogenidy, propargylchloridem, benzylchloridem nebo chlori-

dy karboxylové kyseliny, výhodně v přítomnosti molárního množství báze. Hydroxyalkylové zbytky se zavádějí reakcí s epoxidy, například s ethylenoxidem nebo propylenoxidem a mohou se přeměnit na odpovídající N-acyloxyalkylové skupiny reakcí s chloridy nebo anhydridy karboxylové kyseliny. Jestliže R^1 znamená $-\text{O}'$, pak se mohou takové N-oxidy vyrábět z NH-sloučenin oxidací perkyselinami nebo peroxidem vodíku. Redukcí takovýchto N-oxidů, například katalytickou hydrogenací se mohou vyrábět sloučeniny s $\text{R}^1 = \text{OH}$.

Jako příští stupeň se může do sloučenin vzorce VI zavést buď nejprve substituent R^2 a potom R^3 nebo výhodně nejprve substituent R^3 a potom R^2 .

Zavedení hydroxybenzylové skupiny R^2 se může provádět reakcí s hydroxybenzylidithiokarbamátem vzorce



přičemž

R^{21} znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku nebo obě skupiny R^{21} společně s atomem dusíku představují morfolinový, pyrrolidinový nebo piperidinový kruh.

Takovéto dithiokarbamáty lze získat reakcí fenolu s formaldehydem, sirouhlíkem a sekundárním aminem.

Reakce dithiokarbamátů se sloučeninami vzorce VI se provádí v molárním poměru 1:1 v přítomnosti bazických činidel, jako hydroxidů alkalických kovů, alkoxidů alkalických kovů, hydridů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin nebo amidů alkalických kovů. Tyto báze se používají výhodně v molárním množství, tj. na 1 mol dithiokarbamátu se používá 1 ekvivalentu báze. Reakce se může provádět v roztoku, například v alkoholech, v etherech nebo v uhlovodících. Vhodná jsou také polární aprotická rozpouštědla, jako dimethylformamid nebo dimethylsulfoxid. Výhodně se pracuje v alkoholickém roztoku za použití hydroxidu alkalického kovu jako báze.

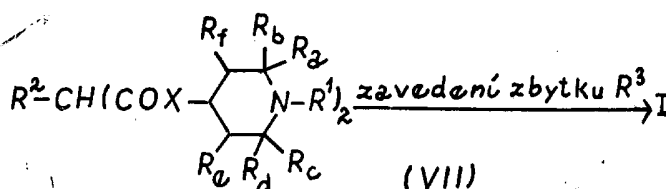
Další vhodná metoda k zavedení hydroxybenzylové skupiny R^2 do sloučenin vzorce VI spočívá v reakci s hydroxybenzylaminy vzorců $R^2-N(R^{21})_2$. Takovéto aminy lze

vyrobit reakcí fenolů s formaldehydem a sekundárním aminem tzv. Mannichovou reakcí. Jejich reakce se sloučeninami vzorce VI se rovněž urychlí bazickými katalyzátory, výhodně amidy alkalických kovů nebo alkoxidy alkalických kovů. Jako katalyzátory jsou vhodné také alkalické kovy. Na rozdíl od způsobu za použití dithiokarbamátu postačí však katalytická množství, přibližně 0,1 až 5 molárních % bazického katalyzátoru.

Místo terciárních aminů (Mannichovy báze) se mohou používat také jejich produkty kvarternizace. Jako rozpouštědla se mohou použít rozpouštědla ze shora uvedených skupin, může se však pracovat také bez rozpouštědla.

Jestliže X znamená vodík, může se zbytek R^2 zavést také podle druhu syntézy esteru malonové kyseliny tím, že se ester vzorce VI převede nejprve reakcí s ekvivalentem alkalického kovu, alkoxidu alkalického kovu, amidu alkalického kovu, hydridu alkalického kovu nebo podobné sloučeniny alkalického kovu na sloučeninu vzorce VI s alkalickým kovem a potom se reakční produkt nechá reagovat s 1 mol hydroxybenzylhalogenidu vzorce R^2Hal ($Hal = Cl, Br$ nebo J) obvyklým způsobem. I když obě shora uvedené metody hydroxybenzylace jsou výhodné, může se posléze uvedené metody s výhodou používat v takových případech, kdy je dobře přístupný halogenderivát R^2Hal .

Každá ze tří uvedených metod vede k derivátu hydroxybenzylmalonové kyseliny vzorce VII, do kterého se poté musí zavést substituent R^3 .



Zavedení zbytku R^3 se může provádět buď podle klasické metody C-alkylace esterů malonové kyseliny, přičemž se sloučenina vzorce VII převede nejprve na svůj derivát nechá reagovat s halogenderivátem R^3Hal , popřípadě R^3Hal_2 . Přitom znamená Hal opět chlor, brom nebo jod. Vždy podle toho, zda se požaduje jako výsledek syntézy sloučenina vzorce I, v němž n znamená číslo 1 nebo 2, použije se na 1 mol derivátu sloučeniny vzorce VII s alkalickým kovem 1 mol monohalogenidu vzorce R^3Hal nebo půl mol dihalogenderivátu vzorce R^3Hal_2 . Jako příklady lze uvést alkyl-, cykloalkyl-, aralkyl-, alkenyl- nebo alkynylhalogenidy a alkylen-, alkenylen-, alkynylen- nebo xylilyldihalogenidy. Dalšími pří-

klady jsou estery halogenkarboxylové kyseliny, jako například estery chloroctové kyseliny mono- nebo dvojsytných hydroxyderivátů, nebo estery halogenhydrinů s karboxylovými kyselinami, jako je například ester 2-chlorethanolu nebo 3-brompropanolu. Pro daný účel jsou vhodné také estery halogenfosfonové kyseliny, jako například dimethylchlormethylfosfonát nebo diethyl-2-bromethylfosfonát.

derivátu jodu, pak se získají sloučeniny vzorce I, v němž n znamená číslo 2 a R^3 znamená přímou vazbu.

Vedle této klasické metody substituce na atomu uhlíku pomocí halogenderivátů je možno k zavedení zbytku R^3 používat metody tzv. Michaelovy adice, při které se mohou adovat sloučeniny s aktivovanými dvoj-

nými vazbami pod vlivem bazických katalyzátorů na centrální atom uhlíku sloučeniny vzorce VII. Nejznámější alternativou je kyanoalkylace pomocí akrylonitrilu. Vhodné jsou však také estery kyseliny akrylové a estery kyseliny methakrylové, estery kyseliny maleinové, estery kyseliny itakonové, vinylketony, vinylsulfony, vinylestery karboxylových kyselin nebo estery vinylfosfonové kyseliny. Přitom používané katalyzátory se používají v množství od asi 0,5 až 5 molárních %. Jako příklady použitelných katalyzátorů lze uvést opět alkoxidy, amidy, hydridy nebo hydroxidy alkalických kovů nebo také kvartérní amoniové báze, jako například benzytrimethylamoniumhydroxid. Jak při klasické substituci esterů malonové kyseliny, tak při postupu tzv. Michaelovou adicí se pracuje výhodně v roztoku. Používat se mohou aprotická rozpouštědla, jako uhlovodíky nebo ethery, například benzen, toluen, dioxan nebo tetrahydrofuran nebo polární rozpouštědla, jako dimethylformamid.

Sloučeniny vzorce I, v němž R^3 znamená zbytek vzorce IV, se mohou vyrábět kondenzací dvou různých derivátů malonové kyseliny s formaldehydem v přibližně molárním poměru 1:1:1 a následujícím zavedením jedné nebo dvou hydroxybenzylových skupin.

Sloučeniny vzorce I, v němž R^3 znamená skupinu vzorce III, se mohou získat kondenzací derivátu malonové kyseliny vzorce VI s 4-oxopiperidinem a následující hydrogenací vzniklého piperidylidenderivátu.

Speciální metoda pro zavedení fosfonomethylových skupin jako substituentu R^3 spočívá v reakci derivátu malonové kyseliny vzorce VII s formaldehydem a fosfitem vzorce $p(OR^{14})_3$.

Dále se může nejprve zavést podle některé ze shora uvedených metod určitý substituent R^3 , který se v dalším přídatném reakčním stupni převede na jinou skupinu R^3 . Tak například lze adicí ethylakrylátu zavést skupinu



která se v dalším stupni reesterifikací s ethylenglykolem přemění na dvojbaznou skupinu

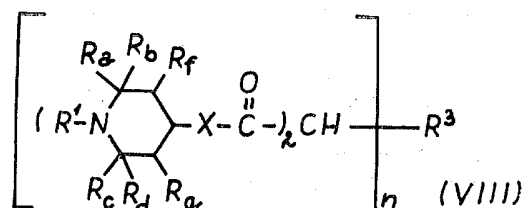


Podobným způsobem se může intermediární halogenalkylová skupina převést na fenoxalkylovou skupinu nebo fosfonomethylovou skupinu. Alkylthioalkylové skupiny se mohou přeměnit oxidací na příslušné sulfoxidy nebo sulfony. Taková oxidace substituentů R^3 se může provádět současně se zavedením kyslíku jako substituentu R^1 , například oxidací perkarboxylovými kyselinami. Také je možno zavedení zbytku R^1 provádět společně se zavedením zbytku R^3 ,

jestliže zbytky R^1 a R^3 jsou shodné například ve svém významu alkyl, alkenyl, propargyl nebo benzyl.

Na základě těchto různých možností k provádění jednotlivých reakčních stupňů, tj. zavedení piperidinylového zbytku, zavedení skupiny R^2 , zavedení skupiny R^3 a popřípadě zavedení zbytku R^1 , se může pořadí jednotlivých stupňů volit tak, jak se v jednotlivém případě zdá být nejúčelnější. V dále uvedených příkladech se popisuje především zavedení zbytku R^2 jako poslední stupeň. V principu se však může jako poslední stupeň volit i každý jiný stupeň.

Zavede-li se do sloučenin vzorce VI nejprve substituent R^3 podle shora popsanych metod, pak se získají meziprodukty vzorce VIII, které jsou rovněž novými sloučeninami:



Sloučeniny vzorce I se mohou podle předloženého vynálezu používat jako stabilizátory plastických hmot proti jejich poškození účinkem kyslíku, tepla a světla. Příklady takovýchto plastických hmot jsou polymery uvedené v DOS 2 456 864 na str. 12 — 14.

Zvláštní význam má stabilizace polyolefinů, polymerů styrenu a polyurethanů, pro které se vynikajícím způsobem hodí malonáty vzorce I. Příklady těchto plastických hmot jsou například polyethyleny s vyšší a nižší specifickou hmotností, dále polypropylen, kopolymery ethylenu a propylenu, polystyren, kopolymery styrenu, butadienu a akrylonitrilu, směsi polyolefinů nebo polymerů styrenu, polyurethany na bázi polyetherů nebo polyesterů ve formě laků, elastomerů nebo zpěňovacích hmot.

Stabilizátory se přidávají k plastickým hmotám v koncentraci od 0,01 do 5 % hmotnostních, přepočteno na stabilizovaný materiál. Výhodně se do těchto polymerů zapracovává 0,03 až 1,5, zvláště výhodně 0,2 až 0,6 % hmotnostních sloučenin vzorce I přepočteno na stabilizovaný materiál.

Zpracování těchto stabilizátorů se může provádět po polymeraci, například vmísením a popřípadě dalším přidáním do taveniny podle metod obvyklých v technice, před nebo během tváření nebo nanášením rozpuštěných nebo dispergovaných sloučenin na polymery, popřípadě za dodatečného odpaření rozpouštědla.

Nové sloučeniny se mohou ke stabilizovaným plastickým hmotám přidávat také ve formě matečné pryžové směsi, která obsahuje tyto sloučeniny například v koncentraci od 2,5 do 25 % hmotnostních.

V případě zesíťného polyethylenu se sloučeniny přidávají před zesíťněním.

Kromě sloučenin vzorce I se mohou k plastickým hmotám přidávat ještě další známé stabilizátory, popřípadě kostabilizátory. Takovými mohou být například antioxidační přípravky, prostředky k ochraně proti účinkům světla nebo deaktivátory kovů, nebo také kostabilizátory, jako například kostabilizátory typu esterů fosforité kyseliny. Dále se mohou přidávat další přísady obvyklé v technologii plastických hmot, jako jsou například prostředky k ochraně proti hoření, antistatika, změkčovadla, lubrikátory, pohonné plyny, pigmenty, nastavovadla nebo plnidla.

Vynález se týká také plastických hmot stabilizovaných přísadou 0,01 až 5 % hmotnostních sloučeniny vzorce I, které mohou popřípadě obsahovat ještě další známé a obvyklé přísady. Takto stabilizované plastické hmoty se mohou používat v nejrůznějších formách, například ve formě fólií, vláken, pásů, profilů nebo jako pojidla pro laky, lepidla nebo tmely.

Předmětem vynálezu jsou dále sloučeniny vzorce VIII a jejich použití jako prostředků k ochraně proti světlu pro plastické hmoty. Substráty vhodnými pro tento

účel, poměry v jakých se tyto látky používají a způsoby jak se zapracovávají jsou přitom tytéž jako pro použití sloučenin vzorce I.

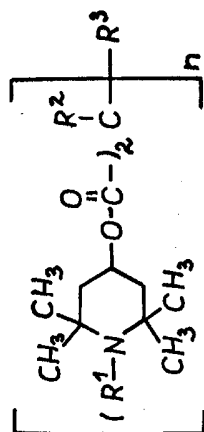
Výroba a použití sloučenin podle vynálezu se blíže popisuje v následujících příkladech. Díly znamenají přitom díly hmotnostní a procenta procenta hmotnostní. Teploty jsou udávány ve stupních Celsia.

Příklady 1 až 31

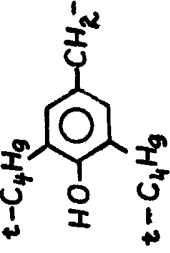
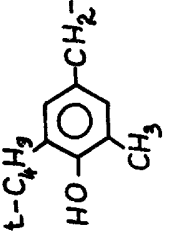
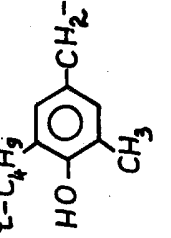
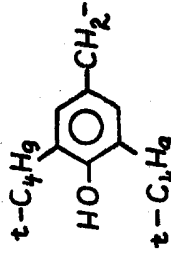
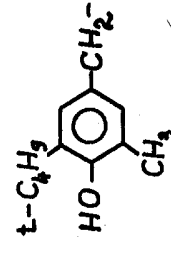
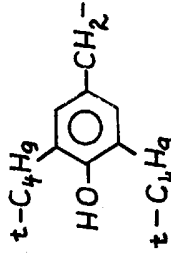
23,3 g (0,05 mol) bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)esteru butylmalonové kyseliny a 13,2 g (0,05 mol) N-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)dimethylaminu se rozpustí ve 200 ml toluenu. Po přidání 0,25 g amidu lithného se směs zahřívá 4 hodiny k varu pod zpětným chladičem. Po ochlazení se směs neutralizuje 1,5 ml 1% roztoku kyseliny octové a organická fáze se několikrát promyje vodou. Po vysušení síranem sodným se roztok odpaří ve vakuu. Získá se bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)ester kyseliny butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové o teplotě tání 140°.

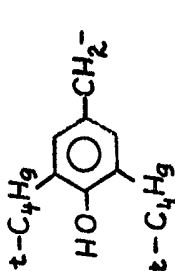
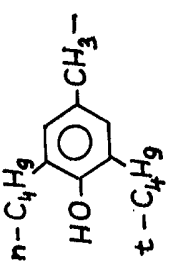
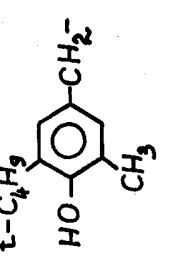
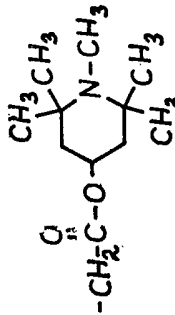
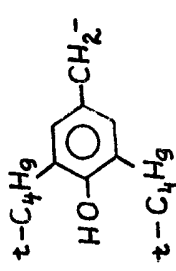
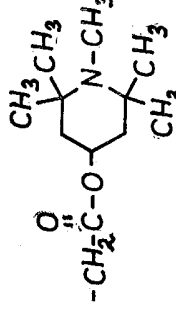
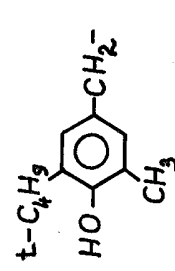
Analogickým způsobem se vyrobí sloučeniny popsané v následující tabulce I:

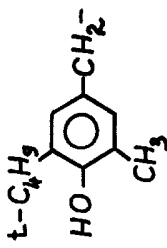
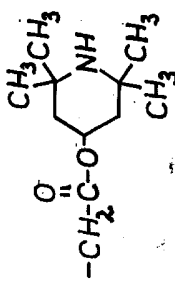
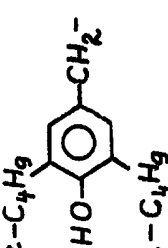
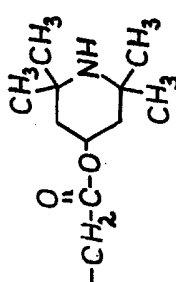
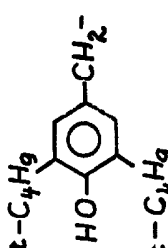
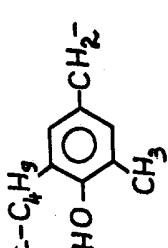
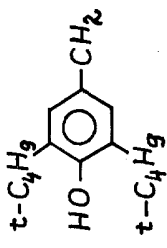
TABULKA I

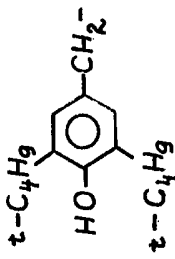
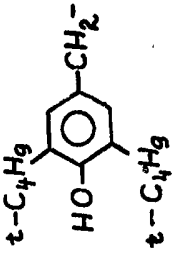
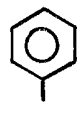
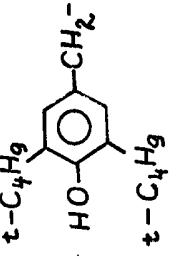
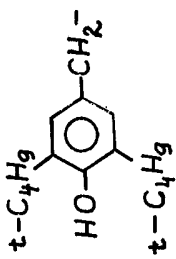
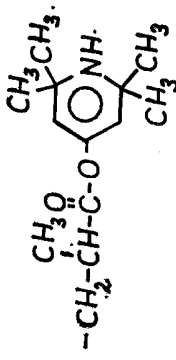
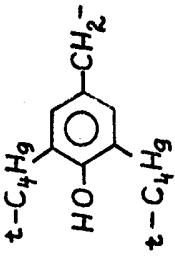


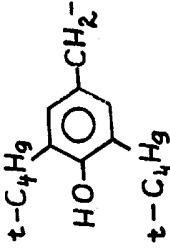
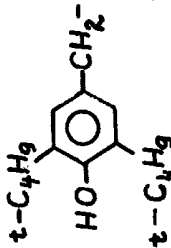
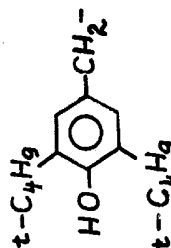
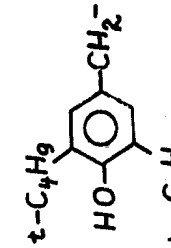
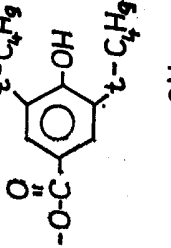
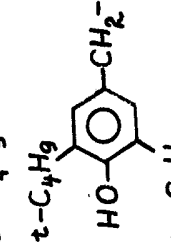
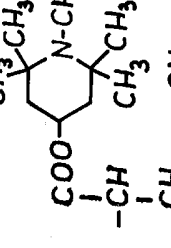
Příklad číslo	n	R ¹	R ²	R ³	Název	Fyzikální vlastnosti
2	1	H	$t\text{-C}_4\text{H}_9$ $t\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{—C}_4\text{H}_9$	bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 125°
3	1	H	$t\text{-C}_4\text{H}_9$ $t\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{—C}_4\text{H}_9$	bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester butyl-(3-methyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 157°
4	1	CH ₃	$t\text{-C}_4\text{H}_9$ $t\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{—C}_4\text{H}_9$	bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)ester butyl-(3-methyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 150°
5	1	O'	$t\text{-C}_4\text{H}_9$ $t\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{—C}_4\text{H}_9$	bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 145°

Příklad číslo	n	R ¹	R ²	R ³	Název	Fyzikální vlastnosti
6	1	CH ₃ CO		—C ₄ H ₉	bis(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester butyl-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 136°
7	1	H		—CH(CH ₃) ₂	bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester isopropyl-(3-methyl-5-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	olej
8	1	CH ₃		—CH ₃	bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)ester methyl-(3-methyl-5-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 137°
9	1	CH ₃		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—CH}_2\text{—P(OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)ester diethylfosfonomethyl-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	viskózní olej
10	1	H		—CH ₂ CH = CH ₂	bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester allyl-(3-methyl-5-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 150°
11	1	H		—(CH ₂) ₃ —P—[O](OC ₂ H ₅) ₂	bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester 3'-diethylfosfonopropyl-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 134°

Příklad číslo	n	R ¹	R ²	R ³	Název	Fyzikální vlastnosti
12	1	H		-C ₈ H ₁₇ (n)	bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester oktyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	olej
13	1	CH ₃		-C ₁₂ H ₂₅ (n)	bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)ester dodecyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 126°
14	1	CH ₃			bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)ester 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyloxykarbonylmethyl-(3-methyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 150°
15	1	CH ₃			bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)ester 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyloxykarbonylmethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 160°
16	1	H		-C ₁₈ H ₃₇ (n)	bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester oktadecyl-(3-methyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	olej

Příklad číslo	n	R ¹	R ²	R ³	Název	Fyzikální vlastnosti
17	1	H			bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyloxykarbonylmethyl-(3-methyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 104°
18	1	H			bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyloxykarbonylmethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-(hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 170°
19	2	CH ₃		—	1,4-di(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-2,2,3,3-tetra(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyloxykarbonyl)butan	viskózní olej
20	2	H		—(CH ₂) ₅ —	1,7-di(3-methyl-5-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-2,2,6,6-tetradinyloxykarbonyl)heptan	olej
21	1	CH ₃		—CH(CH ₃) ₂	bis(1,2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester isopropyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 125°

Příklad číslo	n	R ¹	R ²	R ³	Název	Fyzikální vlastnosti
22	1	CH ₃		-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	bis(1,2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester methoxykarbonylethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 165°
23	1	CH ₃			bis(1,2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester fenyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	olej
24	1	CH ₃			bis(1,2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester benzyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 152°
25	1	CH ₃			bis(1,2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester 2-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyloxykarbonyl)propylmalonové kyseliny	t. t. 143°
26	1	n-C ₃ H ₇		-C ₄ H ₉	bis(1-propyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 142°

Příklad číslo	n	R ¹	R ²	R ³	Název	Fyzikální vlastnosti
27	1	CH ₂ =CH— —CH ₂ —		—C ₄ H ₉	bis(1-allyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 148°
28	1	CH ₃		—NHCOCH ₃	bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)ester acetamino-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 225°
29	2	H		—(CH ₂) ₁₂ —	1,16-di-[(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-2,2,15,15-tetra- -[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)oxykarbonyl]hexadekan	t. t. 130—136°
30	1	CH ₃			bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)ester 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxy- benzoyloxy-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	t. t. 213—214°
31	1	CH ₃			[1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl]ester 3,4,4 tris-(1,2,2,6,6-penta- methyl-4-piperidinyloxykarbo- nyl)-5-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)valerové kyseliny	olej

Příklady 32 — 35

26,2 g (0,05 mol) bis(2,3,6-trimethyl-2,6-diethyl-4-piperidinyl)esteru butylmalonové kyseliny a 13,2 g (0,05 mol) N-(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl)dimethylaminu se rozpustí ve 200 ml toluenu. Po přidání 0,25 gramu lithiiumamidu se směs zahřívá 4 hodiny pod zpětným chladičem k varu. Po ochlazení se reakční směs zneutralizuje 1,5 ml 1% kyseliny octové a organická fáze se několikrát promyje vodou. Po vysušení síranem sodným se roztok odpaří ve vakuu. Jako zbytek se získá bis(2,3,6-trimethyl-2,6-diethyl-4-piperidinyl)ester butyl-

-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny ve formě viskózního oleje (sloučenina č. 32).

Analýza pro $C_{46}H_{80}N_2O_5$:

vypočteno:

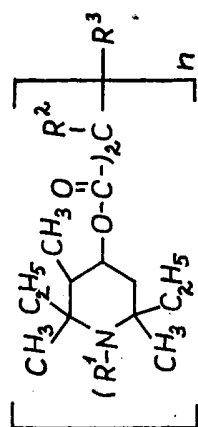
74,54 % C, 10,88 % H, 3,78 % N,

nalezeno:

74,7 % C, 10,6 % H, 3,82 % N.

Analogickým způsobem se vyrobí sloučeniny popsané v tabulce Ia:

TABULKA Ia



Příklad číslo	n	R ¹	R ²	R ³	Název	Fyzikální vlastnosti
33	1	H	$t-C_6H_4$	$-C_4H_9$	bis(2,3,6-trimethyl-2,6-diethyl-4-piperidinyl)ester butyl-(3-methyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	olej
34	1	H	$t-C_6H_4$	$-C_8H_{17}$	bis(2,3,5-trimethyl-2,6-diethyl-4-piperidinyl)ester oktyl-(3-methyl-5-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	olej
35	1	H	$t-C_6H_4$	$-C_{12}H_{25}$	bis(2,3,6-trimethyl-2,6-diethyl-4-piperidinyl)ester dodecyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny	olej

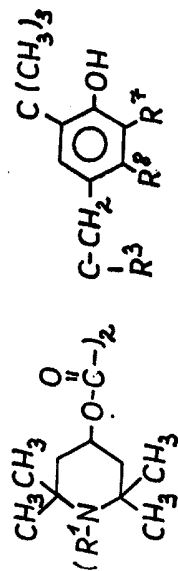
Příklady 36—42

13,2 g (0,03 molu) bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl)esteru ethylmalonové kyseliny a 9,75 g (0,03 molu) N-diethyl-S-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)dithiokarbamátu se rozpustí ve 100 ml isopropylalkoholu. Za míchání se přikape při teplotě 60° během 15 minut 1,2 g hydroxidu sodného (0,03 molu) ve 12 ml vody. Potom se reakční směs zahřívá 2 hodiny zpětným chladičem, ochladí

se na 50°, přidá se 36 ml 1% kyseliny octové a ochladí se na 0°. Přitom vykrystaluje produkt, který se překrystaluje z ligroinu. Získá se 12,7 g bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-hydroxybenzyl)esteru ethyl(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny o teplotě tání 166°.

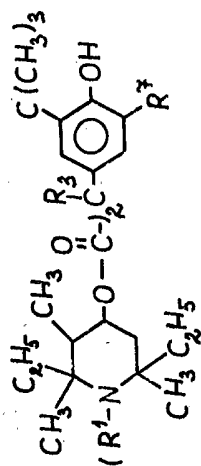
Analogickým způsobem se za použití odpovídajících dithiokarbamátů vyrobí sloučeniny uvedené v tabulkách IIa a IIb.

TABULKA 2a



Příklad číslo	R ¹	R ⁷	R ⁸	R ³	Název	Fyzikální vlastnosti
37	H	CH ₃	H	—C ₂ H ₅	bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) ester ethyl-(3-methyl-5-terc.butyl-4-hydroxy- benzyl)malonové kyseliny	t. t. 104°
38	H	t-C ₄ H ₉	H	—C ₂ H ₅	bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) ester ethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)- malonové kyseliny	
39	CH ₃	CH ₃	H	—C ₂ H ₅	bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)- ester ethyl-(3-methyl-5-terc.butyl-4-hydroxy- benzyl)malonové kyseliny	t. t. 153°
40	H	CH ₃	CH ₃	—C ₈ H ₁₇	bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) ester oktyl-(2,3-dimethyl-5-terc.butyl-4-hydroxy- benzyl)malonové kyseliny	viskózní olej

TABULKA 2b



Příklad Číslo	n	R ¹	R ⁷	R ³	Název	Fyzikální vlastnosti
41	1	CH ₃	t-C ₄ H ₉		bis(1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diethyl-4-piperidinyl)ester fenyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)- malonové kyseliny	olej
42	2	H	CH ₃	—(CH ₂) ₆ —	1,10-di-(3-methyl-4-hydroxy-5-terc.butyl-fenyl)-2,2,9,9-tetra(2,3,6-trimethyl)-2,6-diethyl-4-piperidinyloxykarbonyl)dekan	olej

Příklady 43—46

K 24,6 g (0,06 molu) bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)esteru ethylmalonové kyseliny v 80 ml dimethylformamidu se přidá 2,5 g disperze hydridu sodného (55 až 60 procent), poté 13,6 g (0,06 molu) 2,6-dimethyl-4-terc.butyl-3-hydroxybenzylchloridu ve 40 ml dimethylformamidu. Směs se míchá 20 hodin při teplotě 90 až 100° a potom se reakční směs vylíje do ledové vody, vodný roztok se extrahuje etherem, vysuší se síranem sodným a po odpaření rozpouštědla ve vakuu se získá bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester ethyl(2,6-dimethyl-4-terc.butyl-3-hydroxybenzyl)malonové kyseliny ve formě olejovitého nažloutlého zbytku (sloučenina č. 43).

Analogickým způsobem se vyrobí následující sloučeniny:

sloučenina č. 44:

bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-ester ethyl-(2,6-dimethyl-4-terc.butyl-3-hydroxybenzyl)malonové kyseliny, teplota tání 175°,

sloučenina č. 45:

bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-ester butyl-(2,6-dimethyl-4-terc.butyl-3-hydroxybenzyl)malonové kyseliny, žlutý olej,

sloučenina č. 46:

bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-ester butyl-(2,6-dimethyl-4-terc.butyl-3-hydroxybenzyl)malonové kyseliny, olej.

Příklad 47

21,9 g (0,05 molu) bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)esteru ethylmalonové kyseliny, 20,5 g (0,05 molu) bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)esteru malonové kyseliny, 1,5 g (0,05 molu) paraformaldehydu a 0,5 g hydridu sodného se míchá ve 120 ml toluenu 0,5 hodiny při teplotě místnosti a potom 7 hodin při teplotě varu reakční směsi pod zpětným chladičem. Po ochlazení se přidá 13,2 g (0,05 molu) N-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)dimethylaminu a směs se zahřívá 4 hodiny k varu pod zpětným chladičem. Při zpracování analogicky jako v příkladu 1 se získá 1-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-2,2,4,4-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyloxykarbonyl)hexan ve formě olejovitého zbytku.

Analýza:

vypočteno:

71,2 % C, 10,3 % H, 5,2 % N,

nalezeno:

70,3 % C, 10,5 % H, 5,3 % N.

Příklady 48—49

39 g bis(2,3,6-trimethyl-2,6-diethyl-4-piperidinyl)esteru butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-

-hydroxybenzyl)malonové kyseliny (sloučenina č. 32) se rozpustí ve 200 ml xylenu. Pak se přidá při teplotě místnosti 20 g bezvodého uhličitanu draselného a 10 g acethydridu a suspenze se pomalu zahřívá až dochází k prudkému vývoji kyslíčnicku uhličitého. Jakmile je vývoj kyslíčnicku uhličitého ukončen, zvýší se teplota dále až na 130 až 135° a směs se míchá 10 hodin k varu pod zpětným chladičem. Po ochlazení se draselné soli odfiltrují a xylénový roztok se odpaří ve vakuu. Zbude nahnědlý viskózní olej, který představuje bis(1-acetyl-2,3,6-dimethyl-2,6-diethyl-4-piperidinyl)ester butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny.

Analýza:

vypočteno:

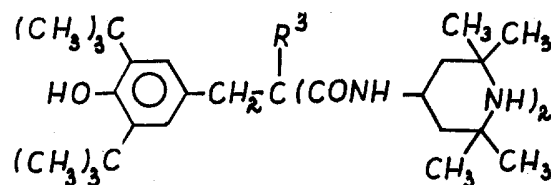
72,77 % C, 10,26 % H, 3,39 % N,

nalezeno:

72,80 % C, 10,10 % H, 3,50 % N.

Analogickým způsobem se nechá reagovat 32 g bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny s 10 g acethydridu a 20 g uhličitanu draselného. Získá se bis-(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny, který taje při 120 až 124°.

Příklady 50 až 53



(Sloučenina 50, $R^3 = C_4H_9$)

43 g N,N'-di-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)diamidu butylmalonové kyseliny (0,1 molu) a 26,4 g N-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)dimethylaminu (0,1 molu) se 4 hodiny zahřívá ve 450 ml toluenu za přídavku 0,5 g amidu lithného k varu pod zpětným chladičem. Po ochlazení se směs zneutrazuje 0,4 g ledové kyseliny octové, zfiltruje se a odpaří. Ve formě zbytku se získá surový N,N'-di-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)diamid butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny, který po překrystalování z ethanolu taje při 244°.

Analogicky byly vyrobeny sloučeniny 51, $R^3 = C_2H_5$, a 52, $R^3 = n-C_8H_{17}$.

51:

N,N'-di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-diamid ethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonové kyseliny, teplota tání 240 až 241°.

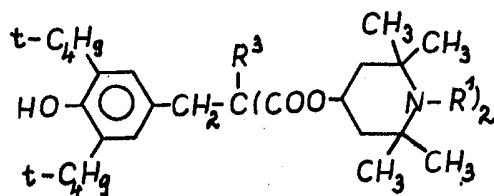
52:
N,N'-di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-
diamid n-oktyl-(3,5-terc.butyl-4-hydroxy-
benzyl)malonové kyseliny, teplota tání
182 až 184°,

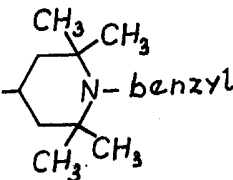
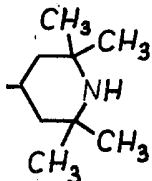
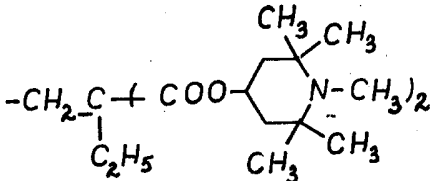
53:
N,N'-di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-
diamid benzyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydro-

xybenzyl)malonové kyseliny, teplota tání
104 až 114°.

Příklady 54—60

Následující sloučeniny 54—60 byly vyro-
beny analogickou metodou, jako je popsána
v příkladu 1.



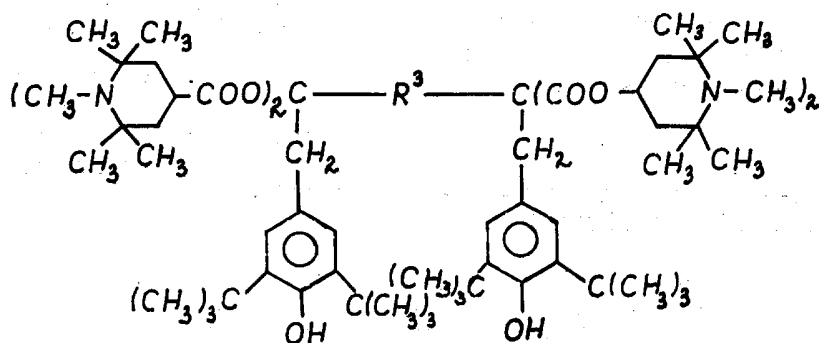
Slouče- nina č.	R ¹	R ³	Teplota tání °C
54	OH	—C ₄ H ₉	114 — 118°
55	n-C ₆ H ₁₃	—C ₄ H ₉	olej
56	benzyl		120 — 125°
57	benzyl	—C ₄ H ₉	170°
58	benzyl	—C ₁₂ H ₂₅	145°
59	CH ₃		181°
60	CH ₃		olej

Příklad 61

Metodou popsanou v příkladu 48 se reak-
cí sloučeniny č. 2 a akryloylchloridem vy-
robí bis-(1-akryloyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-pi-
peridiny)ester butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-
hydroxybenzyl)malonové kyseliny, který
taje při 120 až 124°.

Příklad 62 a 63

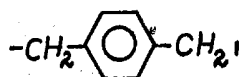
Sloučeniny 62 a 63 se vyrobí analogicky
jako v příkladu 1.



sloučenina 62, $R^3 = -(\text{CH}_2)_8-$,

teplota tání 168 až 170°

sloučenina 63, $R^3 =$



teplota tání 130°.

Příklad 64

Tepelná stabilizace polypropylenu

100 dílů polypropylenu (tavný index 3,2 g/10 min, 230°/2160 g) se intenzívně promísí v třepacím aparátu s 0,2 dílu stabilizátoru uvedeného v následující tabulce, a to po dobu 10 minut. Získaná směs se hněte v Brabenderově plastografu při teplotě 200° 10 minut a takto získaná hmota se potom lisuje na fólie o síle 1 mm na deskovém lisu při teplotě desek 260°. Z vylisovaných fólií se pomocí raznic vysekávají proužky o šířce 1 cm a délce 17 cm.

Testování účinnosti aditiv přidaných do testovaných proužků se provádí stárnutím za tepla v peci s cirkulací vzduchu při teplotě 135° a 149°, přičemž ke srovnání slouží proužky bez přísady aditiva. Pro tento účel se z každé kompozice používají 3 proužky. Jako konečný stav je definován stav, kdy dochází k počínajícímu slabě patrnému rozměňování zkoušeného proužku.

TABULKA III

Stabilizátor číslo	Počet dnů až k počínajícímu rozkladu	
	149°	135°
žádný	1	3
1	27	84
2	9	55
3	20	51
4	25	66
5	9	53
6	21	68
8	23	65
10	15	57
11	26	77
13	49	141
14	45	104
15	45	103
16	29	96
18	37	126

Stabilizátor
číslo

Počet dnů
až k počínajícímu rozkladu
149° 135°

21	11	50
23	7	32
24	27	75
25	14	66
26	5	33
27	8	32
29	20	20
30	30	77
31	23	67
33	14	53
34	16	57
35	4	26
36	25	66
37	8	45
38	8	43
39	20	58
40	20	51
42	16	61
44	29	79
45	28	77
46	24	73
47	5	13
48	14	53
50	12	38
51	9	34
52	16	43
53	12	46
54	4	12
56	17	85
57	17	17
58	9	40
59	24	74
60	15	54
61	9	50
62	26	82

Příklad 65

Tepelná stálost polypropylenu:

Několik vzorků popsanych v příkladu 64

bylo kromě toho zkoušeno na jejich barevnou stálost, a sice:

- a) po zpracování (tabulka IV, sloupec 2),
- b) po 500 hodinách osvitů v zařízení pro xenotest firmy Hanau (tabulka IV, sloupec 3),
- c) po jednotýdenním působení vroucí vody (tabulka IV, sloupec 4).

K posouzení barvy bylo použito empirické stupnice barevnosti, ve které číslo 5 znamená bezbarvost, 4 znamená rovněž přijatelné slabé zbarvení, zatímco čísla 3, 2 a 1 znamenají narůstajícím způsobem intenzivnější zbarvení.

TABULKA IV

Stabilizátor, příklad číslo	Posouzení barvy podle stupnice 1 až 5		
	po zpracování	po osvitě	po působení vroucí vody 1 týden
1	4 — 5	5	4 — 5
2	4 — 5	5	5
3	4 — 5	5	4 — 5
4	4 — 5	5	4 — 5
5	3 — 4	5	3 — 4
6	4 — 5	5	5 — 5
8	4	5	4
10	4 — 5	5	4 — 5
11	4 — 5	5	4 — 5
13	4 — 5	5	4 — 5
14	4 — 5	5	4 — 5
15	4 — 5	5	4 — 5
16	4 — 5	5	4 — 5
18	4 — 5	5	4
21	4 — 5	5	4 — 5
23	3 — 4	5	2 — 3
24	4 — 5	5	4 — 5
25	4 — 5	5	3
26	4 — 5	5	4 — 5
27	4 — 5	5	4 — 5
29	4 — 5	5	4
30	4 — 5	5	3 — 4
31	4 — 5	5	4 — 5
33	3 — 4	5	4
34	4	5	4
35	4 — 5	5	4
36	4 — 5	5	4 — 5
37	4 — 5	5	4 — 5
38	4 — 5	5	4
39	4 — 5	5	4 — 5
40	4 — 5	5	4 — 5
44	4 — 5	5	4 — 5
45	4	5	4
46	3 — 4	5	4 — 5
47	5	5	5
50	4 — 5	5	4 — 5
51	4 — 5	5	4 — 5
52	4 — 5	5	4 — 5
56	5	5	4 — 5
57	5	5	5
58	5	5	4 — 5
59	4 — 5	5	4 — 5
60	4 — 5	5	4
62	4 — 5	5	4 — 5

Příklad 66

Ochrana polypropylenů před světlem

100 dílů polypropylenového prášku (Moplen, Fibre grade, firma Montedison) se homogenizuje s 0,2 dílu oktaedecylesteru β -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny a 0,25 dílu stabilizátoru uvedeného v následující tabulce 5 v Brabenderově plastografu při teplotě 200° po dobu 10 minut. Takto získaná hmota se pokud možno rychle vyjme z hnětacího zařízení a v pákovém lisu se z této hmoty lisují desky o síle 2 až 3 mm. Část získaných surových výlisků se vyřeže a lisuje se mezi dvěma vysoce leštěnými fóliemi z tvrdého hliníku pomocí ručního hydraulického laboratorního lisu po dobu 6 minut při teplotě 260° a tlaku 12 t na fólie o tloušťce 0,5 mm, které se bezprostředně poté rychle ochladí ve studené vodě. Z této fólie o tloušťce 0,5 mm se

TABULKA V

Stabilizátor, Doba osvětlení v hodinách až
příklad č. k dosažení CO-extinkce = 0,3

Srovnávací látka	800
1	11 700
3	6 500
4	5 800
5	3 700
6	3 700
8	7 600
10	6 080
11	4 580
13	5 800
14	6 200
15	6 800
16	4 000
18	5 200
12	8 990
22	5 790
24	5 160
25	6 680
26	5 600
27	9 000
28	6 200
29	5 750
30	3 460
31	7 300
33	3 200
34	6 900
35	6 500
36	6 900
37	7 000

za přesně stejných podmínek vyrobí zkušební fólie o tloušťce 0,1 mm. Z této fólie se nyní pomocí raznic vysekaají vzorky o rozměrech 60 × 44 mm a tyto vzorky se osvětlují v zařízení pro xenotest. V pravidelných časových intervalech se tyto vzorky vyjmou z osvětlovacího zařízení a zkoumají se pomocí IČ-spektrofotometru na obsah karbonylových skupin. Přírůstek karbonylové extinkce při 5,85 μ m při osvětlení je mírou fotooxidačního odbourání polymeru [viz L. Balaban a další, J. Polymer Sci. Part C, 22, 1959—1071 (1969), J. F. Heacock, J. Polymer Sci. Part A-1, 22, 2921—34 (1969), D. J. Carlson a D. M. Wiles, Macromolecules 2, 587—606 (1969)] a je podle zkušenosti spojen s poklesem mechanických vlastností polymeru. Tak je například fólie při dosažení karbonylové extinkce asi 0,300 úplně křehká.

Ochranný účinek stabilizátorů podle výše uvedeného je patrný z následující tabulky V:

Stabilizátor, Doba osvětlení v hodinách až
příklad č. k dosažení CO-extinkce = 0,3

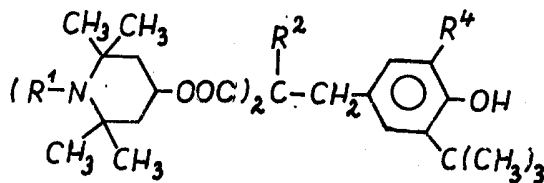
38	6 400
39	7 080
44	5 500
45	5 800
46	7 300
47	7 600
50	5 850
51	5 000
52	5 150
53	2 900
54	5 200
56	4 000
57	3 970
58	3 970
59	6 800
61	5 560
62	5 040

Příklad 67

Srovnání ochranného účinku vůči světlu se stavem techniky:

Ke srovnání s ochranným účinkem sloučenin známých z DOS 2 456 864 vůči světlu byly testovány sloučeniny uvedené v následující tabulce metodou popsanou v příkladu 66 na účinek chránit polypropylenové fólie vůči světlu. Příprava vzorků je rovněž popsána v příkladu 66.

TABULKA VI



R ¹	R ⁴	R ²	Sloučenina z	Doba osvětlení až k dosažení CO-extinkce 0,3
CH ₃	—C(CH ₃) ₃	—C ₄ H ₉	příklad 1	11 730 hodin
CH ₃	—C(CH ₃) ₃		DOS 2 456 864	6 030 hodin
H	—C(CH ₃) ₃	—C ₄ H ₉	příklad 2	7 660 hodin
H	—C(CH ₃) ₃		DOS 2 456 864	5 070 hodin
H	—CH ₃	—C ₄ H ₉	příklad 3	6 500 hodin
H	—CH ₃		DOS 2 456 864	3 680 hodin

Příklad 68

Ochrana akrylonitril-butadien-styrenového kopolymeru před účinky světla

100 dílů akrylonitril-butadien-styrenového kopolymeru polymerovaného ve hmotě z 13 % butadienu a 65 % styrenu se smísí s 0,2 dílu 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxytoluenu a 0,3 dílu tris-nonylphenylfosfátu a 1 dílem prostředku k ochraně proti účinkům světla, který je uveden v následující tabulce VII, na kalandru během 4 minut, přičemž se jeden válec otáčí s 18 otáčkami za minutu a

je vyhříván na teplotu 170 °C. Druhý válec se otáčí pomaleji (16 otáček za minutu) a je vyhříván na 160 °C. Potom se z této směsi lisují desky o síle 2 mm během 2 minut při 175°. Tyto desky se měří v zařízení pro xenotest 450. Odolnost vzorků vůči světlu se určuje pomocí přírůstku karbonylových skupin, který se zjišťuje pomocí fotometru pro infračervené spektrum. V následující tabulce VII je uvedena doba osvětlení, při které poměr extinkce CO k extinkci při 1450 cm⁻¹ vzroste na 0,1. Ukázalo se, že tato extinkce CO odpovídá reprodukovatelnému poklesu rázové houževnatosti vzorků.

TABULKA VII

Sloučenina číslo	Čas potřebný až $\frac{E_{CO} \text{ při } 1720 \text{ cm}^{-1}}{E_{CH_2} \text{ při } 1450 \text{ cm}^{-1}} = 0,1$
1	900 hodin
2	1100 hodin
bez stabilizátoru	300 hodin

Příklad 69

Ochrana polyurethanových fólií
před účinky světla

100 dílů aromatického polyesteru polyurethanu (Estane[®] 5707, firma Goodrich) se za studena rozpustí v 400 dílech dimethylformamidu. K tomuto roztoku se přidá vždy 0,5 dílu stabilizátoru, který je uveden v následující tabulce VIII. Pomocí filmotvorného zařízení nastaveného na sílu 500 μm se

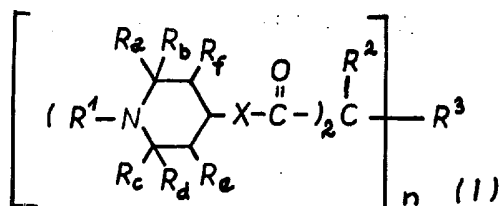
na skleněnou desku vytvoří film, který se suší v sušárně s cirkulací vzduchu 20 minut při 120°. Získají se filmy o síle asi 60 μm . Vzorčky se osvětlují v zařízení pro xenotest 1200. Určuje se doba, po které ztráta transmise (popřípadě odpovídající absorpce) světla vlnové délky 420 nm činí 15 %. Tato ztráta transmise je mírou vzniklého zežloutnutí. Dále se při zkoušce tahem na protažení určuje, po které době má protažení 50 procent své původní hodnoty.

TABULKA VIII

Stabilizátor	Doba, po které protažení klesne na 50 %	Doba, při které činí ztráta transmise 15 %
bez stabilizátoru	90 hodin	100 hodin
0,5 % sloučeniny č. 1	650 hodin	950 hodin
0,5 % sloučeniny č. 2	440 hodin	> 1000 hodin
0,5 % sloučeniny č. 6	280 hodin	280 hodin

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob stabilizace plastických hmot proti poškození účinkem kyslíku, tepla a světla, vyznačující se tím, že se k plastické hmotě přidá 0,01 až 5 hmotnostních % sloučeniny obecného vzorce I



v němž

n znamená číslo 1 nebo 2,

R_a znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R_b znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R_c znamená alkylovou skupinu s 1 až 9 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo fenylethylovou skupinu,

R_d znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo

R_c a R_d znamenají společně tetramethylenovou skupinu nebo pentamethylenovou skupinu,

R_e znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu nebo alkinylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku nebo aralkylovou skupinu se 7 až 8 atomy uhlíku,

R_f znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu nebo alkinylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, aralkylovou skupinu se 7 až 8 atomy uhlíku, a

X znamená kyslík nebo skupinu ---NR--- ,
kde

R znamená vodík, alkylovou skupinu s 1

až 18 atomů uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, alkinylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku, arylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku nebo aralkylovou skupinu se 7 až 9 atomy uhlíku,

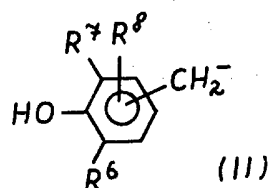
R^1 znamená vodík, ---O--- , ---OH , alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 nebo 4 atomy uhlíku, propargylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo skupinu vzorce $\text{---CH}_2\text{---CH(OR}^5\text{)---R}^4$,

kde

R^4 znamená vodík, methylovou nebo fenylovou skupinu a

R^5 znamená vodík nebo skupinu A---CO--- , nebo zbytek R^1 je představován skupinou A---CO--- , a v obou případech symbol A znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 nebo 3 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, dále znamená fenylovou nebo fenylethylovou skupinu, která je substituována 2 alkylovými skupinami vždy s 1 až 4 atomy uhlíku a hydroxylovou skupinou, dále znamená alkylaminoskupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinu se 2 až 16 atomy uhlíku, anilinoskupinu, alkoxy skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, benzyloxy skupinu nebo fenoxyskupinu,

R^2 znamená hydroxybenzylovou skupinu vzorce II

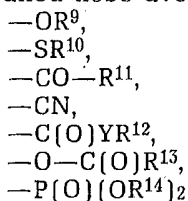


v němž

R^6 a R^7 znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 9 atomy uhlíku, aralkylovou skupinu se 7 až 9 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu s 5 až 8 atomy uhlíku a

R^8 znamená vodík nebo methylovou skupinu, a

R^3 znamená v případě, že $n = 1$, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku nebo jednou nebo dvěma skupinami



substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, přičemž

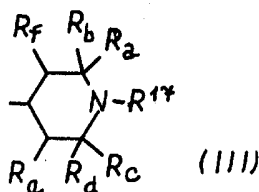
R^9 znamená fenylovou skupinu nebo alkyl-fenylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku, benzylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu,

R^{10} znamená fenylovou skupinu nebo alkylfenylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku,

R^{11} znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku,

Y znamená kyslík nebo skupinu $-\text{NR}-$ a R má shora uvedený význam,

R^{12} znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce III



v němž

R^{17} má význam uvedený pro symbol R^1 , a R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f mají význam uvedený pod vzorcem I,

R^{13} znamená alkylovou skupinu s 1 až 17 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu popřípadě fenylalkylovou skupinu se 7 až 9 atomy uhlíku, přičemž fenylový zbytek je popřípadě substituován alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo hydroxylovou skupinou,

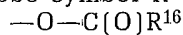
R^{14} znamená alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, allylovou skupinu nebo fenylovou skupinu a

X má shora definovaný význam,

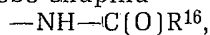
R^3 znamená dále skupinu $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$ nebo $-\text{SO}_2-$ přerušenou alkylovou skupinu se 2 až 22 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 18 atomy uhlíku, alkinylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku, alkylcykloalkylovou skupinu se 6 až 18 atomy uhlíku, cykloalkylalkylo-

vou skupinu se 6 až 14 atomy uhlíku, aralkylovou skupinu nebo alkylaralkylovou skupinu se 7 až 19 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo skupinu $-\text{OR}^{15}$, přičemž

R^{15} znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, alkinylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku nebo aralkylovou skupinu se 7 až 9 atomy uhlíku, nebo symbol R^3 znamená dále skupinu



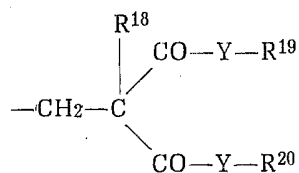
nebo skupinu



přičemž

R^{16} znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 nebo 3 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, dvěma alkylovými skupinami vždy s 1 až 4 atomy uhlíku a hydroxylovou skupinou substituovanou fenylovou nebo fenylethylovou skupinu,

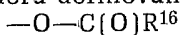
nebo symbol R^3 znamená skupinu vzorce III nebo skupinu vzorce IV



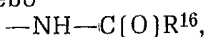
(IV)

v němž

R^{18} znamená alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, allylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, alkoxyalkylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku nebo některou ze shora definovaných skupin



nebo



nebo má některý z významů uvedených pro symbol R^2 , a

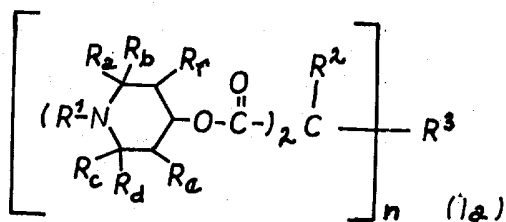
R^{19} a R^{20} znamenají nezávisle na sobě alkylové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku nebo zbytek vzorce III,

nebo jestliže n znamená číslo 2, pak symbol

R^3 znamená přímou vazbu, alkylenovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, dále jednou nebo dvěma skupinami $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ nebo $-\text{CO}-\text{O}-$ přerušenou alkylenovou skupinu se 2 až 20 atomy uhlíku, arylen-bis-alkylenovou skupinu s 8 až 14 atomy uhlíku, alkenylenovou skupinu se 4 až 8 atomy uhlíku nebo alkinylenovou skupinu se 4 až 8 atomy uhlíku,

nebo jejich adiční sůl s kyselinou.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k plastické hmotě přidá 0,01 až 5 hmotnostních % sloučeniny obecného vzorce Ia



v němž

n znamená číslo 1 nebo 2,

R_a znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R_b znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R_c znamená alkylovou skupinu s 1 až 9 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo fenylethylovou skupinu,

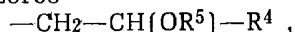
R_d znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo

R_c a R_d znamenají společně tetramethylenovou skupinu nebo pentamethylenovou skupinu,

R_e znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu nebo alkinylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku nebo aralkylovou skupinu se 7 až 8 atomy uhlíku,

R_f znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu nebo alkinylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, aralkylovou skupinu se 7 až 8 atomy uhlíku, a

R¹ znamená vodík, —O⁻, —OH, alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 nebo 4 atomy uhlíku, propargylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo skupinu vzorce

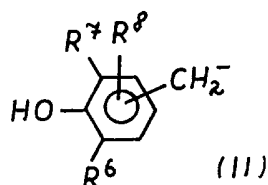


kde

R⁴ znamená vodík, methylovou nebo fenylovou skupinu a

R⁵ znamená vodík nebo skupinu A—CO—, nebo zbytek R¹ je představován skupinou A—CO—, a v obou případech symbol A znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 nebo 3 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, dále znamená fenylovou nebo fenylethylovou skupinu, která je substituována 2 alkylovými skupinami vždy s 1 až 4 atomy uhlíku a hydroxylovou skupinou, dále znamená alkylaminoskupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinu se 2 až 16 atomy uhlíku, anilinoskupinu, alkoxy skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, benzyloxyskupinu nebo fenoxyskupinu,

R² znamená hydroxybenzylovou skupinu vzorce II

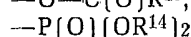
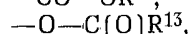
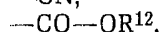
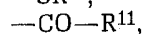


v němž

R⁶ a R⁷ znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 9 atomy uhlíku, aralkylovou skupinu se 7 až 9 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, a

R⁸ znamená vodík nebo methylovou skupinu, a

R³ znamená v případě, že n = 1, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku nebo jednou nebo dvěma skupinami



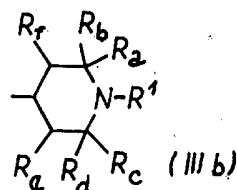
substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, přičemž

R⁹ znamená fenylovou skupinu nebo alkylfenylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku, benzylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu,

R¹⁰ znamená fenylovou skupinu nebo alkylfenylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku,

R¹¹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku,

R¹² znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce IIb



v němž

R¹, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f mají shora uvedený význam,

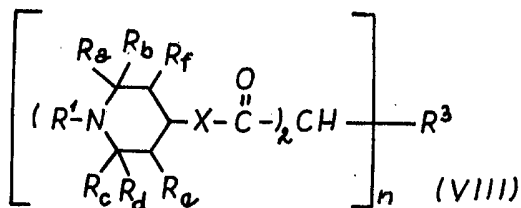
R¹³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 17 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, popřípadě fenylalkylovou skupinu se 7 až 9 atomy uhlíku, přičemž fenylový zbytek je popřípadě substituován alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo hydroxylovou skupinou,

R¹⁴ znamená alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, allylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, a

R³ znamená dále skupinu —O—, —S—, —SO— nebo —SO₂— přerušovanou alkylovou skupinu se 2 až 22 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 18 atomy uhlíku, alkinylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku, alkylcykloalkylovou skupinu se 6 až 18 atomy uhlíku, cykloalkylalkylovou skupinu se 6 až 14 atomy uhlíku, aralkylovou skupinu nebo alkylaralkylovou skupinu se 7 až 19 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, nebo jestliže n znamená číslo 2, pak symbol

R^3 znamená přímou vazbu, alkylenovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, dále jednou nebo dvěma skupinami $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SC}-$, $-\text{SO}_2-$ nebo $-\text{CO}-\text{O}-$, přerušenu alkylenovou skupinu se 2 až 20 atomy uhlíku, arýlen-bis-alkylenovou skupinu s 8 až 14 atomy uhlíku, alkenylenovou skupinu se 4 až 8 atomy uhlíku nebo alkinylenovou skupinu se 4 až 8 atomy uhlíku, nebo jejich adiční sůl s kyselinou.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že se k plastické hmotě přidá 0,01 až 5 hmotnostních % sloučeniny obecného vzorce VIII



v němž

n znamená číslo 1 nebo 2,

R_a znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R_b znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R_c znamená alkylovou skupinu s 1 až 9 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo fenylethylovou skupinu,

R_d znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo

R_c a R_d znamenají společně tetramethylenovou skupinu nebo pentamethylenovou skupinu,

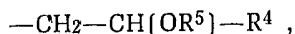
R_e znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu nebo alkinylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku nebo aralkylovou skupinu se 7 až 8 atomy uhlíku,

R_f znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu nebo alkinylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, nebo aralkylovou skupinu se 7 až 8 atomy uhlíku, a

X znamená kyslík nebo skupinu $-\text{NR}-$, kde

R znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, alkinylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku, arýlovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku nebo aralkylovou skupinu se 7 až 9 atomy uhlíku,

R^1 znamená vodík, $-\text{O}-$, $-\text{OH}$, alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 nebo 4 atomy uhlíku, propargylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo skupinu vzorce

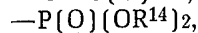
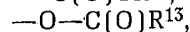
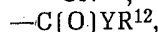
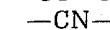
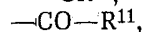


kde

R^4 znamená vodík, methylovou nebo fenylovou skupinu a

R^5 znamená vodík nebo skupinu $\text{A}-\text{CO}-$, nebo zbytek R^1 je představován skupinou $\text{A}-\text{CO}-$, a v obou případech symbol A znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 nebo 3 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, dále znamená fenylovou nebo fenylethylovou skupinu, která je substituována 2-alkylovými skupinami vždy s 1 až 4 atomy uhlíku a hydroxylovou skupinou, dále znamená alkylaminoskupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinu se 2 až 16 atomy uhlíku, anilinoskupinu, alkoxy skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, benzyloxy skupinu nebo fenoxyskupinu,

R^3 znamená v případě, že $n = 1$, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku nebo jednou nebo několika skupinami



substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, přičemž

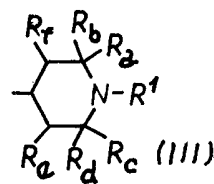
R^9 znamená fenylovou skupinu nebo alkylfenylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku, benzylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu,

R^{10} znamená fenylovou skupinu nebo alkylfenylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku,

R^{11} znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku,

Y znamená kyslík nebo skupinu $-\text{NR}-$ a R má shora uvedený význam,

R^{12} znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce III



v němž

R^1 , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f mají shora uvedený význam,

R^{13} znamená alkylovou skupinu s 1 až 17 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, popřípadě fenylalkylovou se 7 až 9 atomy uhlíku, přičemž fenylový zbytek je popřípadě substituován alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo hydroxylovou skupinou,

R^{14} znamená alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, allylovou skupinu nebo fenylovou skupinu a

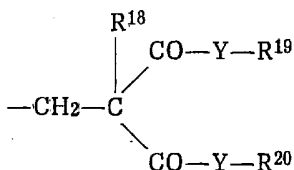
X má shora definovaný význam,

R^3 znamená dále skupinou $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$ nebo $-\text{SO}_2-$ přerušenu alkylovou

skupinu se 2 až 22 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 18 atomy uhlíku, alkinyllovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku, alkylcykloalkylovou skupinu se 6 až 18 atomy uhlíku cykloalkylalkylovou skupinu se 6 až 14 atomy uhlíku, aralkylovou skupinu nebo alkylaralkylovou skupinu se 7 až 19 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo skupinu —OR^{15} , přičemž

R^{15} znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, alkinyllovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 12 atomy uhlíku nebo aralkylovou skupinu se 7 až 9 atomy uhlíku, nebo symbol R^3 znamená dále skupinu —O—C(O)R^{16} nebo skupinu —NH—C(O)R^{16} , přičemž

R^{16} znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 nebo 3 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, dvěma alkylovými skupinami vždy s 1 až 4 atomy uhlíku a hydroxylovou skupinou substituovanou fenylovou nebo fenylethylovou skupinu, nebo symbol R^3 znamená skupinu vzorce III nebo skupinu vzorce IV



(IV),

v němž

R^{18} znamená alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, allylovou skupinu, benzylovou skupinu, fenylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, alkoxyalkylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku nebo některou se shora definovaných skupin —O—C(O)R^{16} nebo —NH—C(O)R^{16} , nebo má některý z významů uvedených pro symbol R^2 a

R^{19} a R^{20} znamenají nezávisle na sobě alkylové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku nebo zbytek vzorce III, nebo jestliže n znamená číslo 2, pak symbol

R^3 znamená přímou vazbu, alkylenovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, dále jednou nebo dvěma skupinami —O— , —S— , —SO— , $\text{—SO}_2\text{—}$, nebo —CO—O— přerušnou alkylenovou skupinu se 2 až 20 atomy uhlíku, arylen-bis-alkylenovou skupinu s 8 až 14 atomy uhlíku, alkenylenovou skupinu se 4 až 8 atomy uhlíku nebo alkinylenovou skupinu se 4 až 8 atomy uhlíku, nebo jejich adiční sůl s kyselinou.