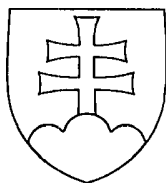


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK


 ÚRAD
 PRIEMYSELNÉHO
 VLASTNÍCTVA
 SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
 VYNÁLEZU**

(21) Číslo dokumentu:

1050-96

(22) Dátum podania: 10.02.95

(31) Číslo prioritnej prihlášky: P 44 05 670.2

(32) Dátum priority: 23.02.94

(33) Krajina priority: DE

(40) Dátum zverejnenia: 09.04.97

(86) Číslo PCT: PCT/EP95/00478, 10.02.95

(13) Druh dokumentu: **A3**(51) Int. Cl.⁶ :**C 08K 5/00**
 // (C 08K 5/00,
 C 08K 5:15,
 C 08K 5:17,
 C 08K 5:524)
 (C 08K 5/00,
 C 08K 5:5393)

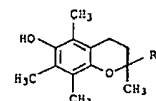
(71) Prihlasovateľ: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, DE;

 (72) Pôvodca vynálezu: Krockenberger Jürgen, Stuttgart, DE;
 Goetze Wolfgang, Maxdorf, DE;
 Trauth Hubert, Dudenhofen, DE;
 Aumüller Alexander, Neustadt, DE;

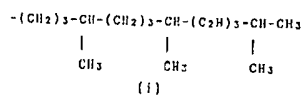
 (54) Názov prihlášky vynálezu: **Stabilizátorová zmes na báze chromovaných derivátov, organických fosfitov alebo fosfonitov a amínov**

(57) Anotácia:

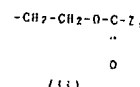
Stabilizátorová zmes organických materiálov, predovšetkým plastov, obsahujúce a) aspoň jeden chromanový derivát všeobecného vzorca (I), kde R¹ znamená skupinu všeobecného vzorca (i), (ii), kde Z znamená C₇₋₃₀ alkyl, -CH₂CH₂-S(C₁₋₃₀alkyl), alebo skupinu vzorca (iii); b) aspoň jeden organický fosfit všeobecného vzorca (II), kde R² a R⁴ znamená vždy C₂₋₁₂alkyl alebo C₆₋₁₈aryl, prípadne substituované C₁₋₈ alkyly alebo organický fosfonit vzorca (III), alebo zmesi fosfonitov všeobecného vzorca (II) a fosfonitov vzorca (III) a c) aspoň jeden amín všeobecného vzorca (IV), kde R⁵ až R⁷ znamená vždy H, C₁₋₈alkyl, prípadne prerušený až 5 nesusediacimi atómami O alebo skupinami -NR⁸- a prípadne substituovaný až 3 - OH, kde R⁸ H alebo C₁₋₄alkyl, alebo fenyly, prípadne substituovaný až 3 C₄₋₁₈alkylmi, s výnimkou NH₃ ako amínu všeobecného vzorca (IV), pričom zložky a) : b) sú v hmotnostnom pomere 1 : 5 až 1 : 14 a zložka c) je v stabilizátorevej zmesi obsiahnutá v hmotnostnom množstve 0,01 až 2,0 % vzťahujúce sa na množstvo zložky a) + b).



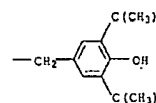
(I)



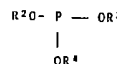
(i)



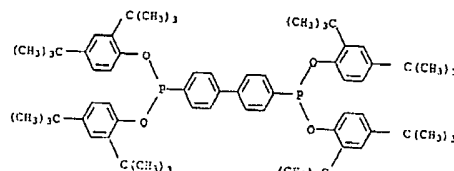
(ii)



(iii)



(II)



(III)



(IV)

Stabilizátorová zmes na báze chromanových derivátov, organických fosfitov alebo fosfonitov a amínov.

Oblasť techniky

Vynález sa týka novej stabilizátorovej zmesi pozostávajúcej z chromanových derivátov, organických fosfitov alebo fosfonitov a amínov na stabilizáciu organického materiálu najmä plastov, voči pôsobeniu svetla, kyslíka a tepla.

Doterajší stav techniky

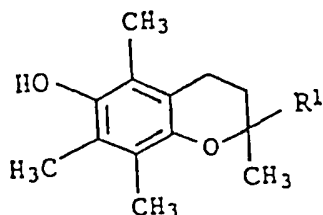
Z patentového spisu číslo DE-A 36 34 531 sú známe stabilizačné zmesi na stabilizovaní plastov pozostávajúcich z chromanových derivátov (vitamín E, α -tokoferol) a organických fosfitov, prípadne fosfonitov. Zmesi majú však ten nedostatok, že nie sú stále ako pri skladovaní, tak pri zapracovaní do plastov. Pravdepodobne vplyvom hydrolyzných reakcií v prítomnosti sŕp vzdušnej vlhkosti je pozorovaný úbytok obsahu chromanových derivátov a tým aj znižovanie stabilizačného pôsobenia na plasty.

Úlohou vynálezu je teda pripraviť stabilnú stabilizátorovú zmes.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je stabilizátorová zmes, obsahujúca

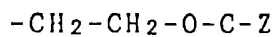
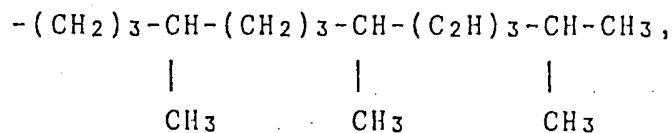
a) aspoň jeden chromanový derivát všeobecného vzorca I



(I)

kde znamená

R' skupinu všeobecného vzorca

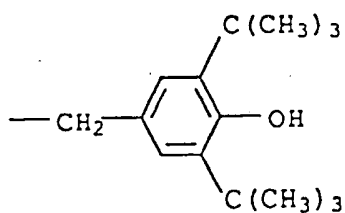


..

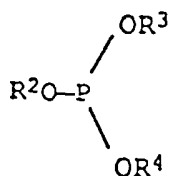
0

kde znamená

Z skupinu alkylovú so 7 až 30 atómami uhlíka, výhodne s 13 až 19 atómami uhlíka, skupinu $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}$ -akylovú s 1 až 30 atómami uhlíka, výhodne s 8 až 20 atómami uhlíka v akylovej časti, alebo skupinu vzorca



b) aspoň jeden organický fosfit všeobecného vzorca II

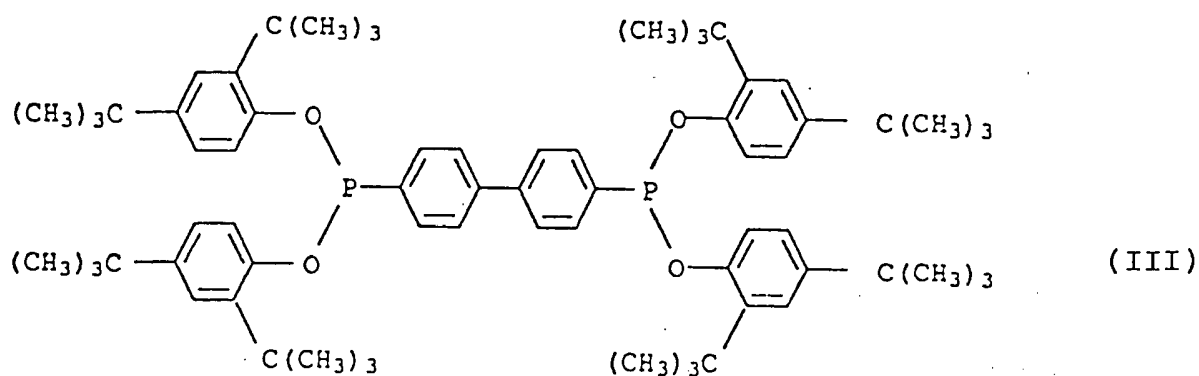


(II)

kde znamená

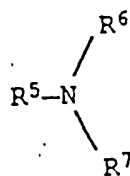
R^2 až R^4 vždy skupinu alkylovú s 2 až 12, výhodne so 6 až 11 a najmä s 8 až 10 atómami uhlíka alebo skupinu arylovú so 6 až 18 atómami uhlíka, výhodne skupinu fenylovú, ktorá je prípadne substiovaná skupinami alkylovými s 1 až 18 atómami uhlíka, výhodne jednou až tromi alkylovými skupinami so 4 až 12 atómami uhlíka,

alebo organický fosfonit vzorca III



alebo zmesi fosfitov všeobecného vzorca II a fosfonitov vzorca III a

c) aspoň jeden amín všeobecného vzorca IV



kde znamená

R^5 až R^7 vždy atóm vodíka, skupinu alkylovú s 1 až 18 atómami uhlíka, ktorá môže byť prerušená až 5 nesusediacimi atómami kyslíka alebo skupinami všeobecného vzorca $-NR^8-$ a je prípadne substituovaná až 3 hydroxylovými skupinami, kde R^8 znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo skupinu fenylovú, ktorá je prípadne substituovaná až tromi alkylovými skupinami so 4 až 18 atómami uhlíka, s výnimkou NH_3 ako amínu všeobecného vzorca IV,

pričom zložky a):b) sú v hmotnostnom pomere 1:5 až 1:14, výhodne 1:6 až 1:10 a zložka c) je v stabilizátorovej zmesi obsiahnutá v hmotnostnom množstve 0,01 až 2,0, výhodne 0,02 až 1,0 a najmä 0,03 až 0,5 % vzťahujúce sa na množstvo zložky a) + b).

Ako chromanové deriváty sú vhodné predovšetkým 2,5,7,8-tetrametyl-2-(2-stearoyloxyetyl)chroman ($R^1 = -CH_2CH_2-O-CO-C_{17}H_{35}$) a najmä α -tokoferoly, výhodne DL- α -tokoferol ($R^1 = -(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-C(CH_3)_2$).

Podľa vynálezu sú použiteľnými organickými fosfitmi všeobecného vzorca II ako tekuté tak aj kryštalické produkty. Ako príklady takýchto fosfitov sa uvádzajú:

- trisalkylfosfity výhodne s alkylovými skupinami s dlhým lineárnym alebo rozvetveným reťazcom, ako sú oktylová, nonylová, izononylová, decylová alebo izodecylová skupina; triarylfosfity s nesubstituovanými alebo raz až trikrát alkylovými skupinami substituovanými aryllovými skupinami, ako sú fenylová, nonylfenylová alebo 2,4-di-terc-butylfenylová skupina;
- zmesi arylalkylfosfitov, ako sú diizodecylfenylfosfit alebo difenylpentaerytridifosfit.

Fosfity všeobecného vzorca II možno syntetizovať známymi spôsobmi, napríklad reakciou chloridu fosforitého s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi v prítomnosti organickej zásady alebo prípadne substituovanými fenolmi v neprítomnosti rozpúšťadla pri teplote 20 až 250 °C. Zmesné alkylarylfosfity sa pripravujú napríklad reakciou trifenylfosfitu s jednomocnými

alebo viacmocnými alkoholmi v prítomnosti zásaditého katalyzátora, výhodne v neprítomnosti rozpúšťadla.

Fosfonit vzorca III je známy a je obchodne dostupný pod označením Irgafos^R P-EPQ spoločnosti Ciba-Geigy.

Podľa vynálezu použiteľnými amínmi všeobecného vzorca IV môžu byť primárne, sekundárne a výhodne terciárne amíny.

Ako príklady takýchto amínov sa uvádzajú: butylamín, dibutylamín, tributylamín, tripropylamín, triizopropylamín, oktylamín, diizobutylamín alebo stearylamín.

Výhodnými sú ďalej amíny, ktoré ako skupiny symbolov R⁵ až R⁷ obsahujú zvyšky s 2 až 18 atómami uhlíka, obsahujúce hydroxylové skupiny, napríklad etanolamín, dietanolamín, trietanolamín, propanolamín, dipropanolamín, tripropanolamín, izopropanolamín, diizopropanolamín a najmä triizopropanolamín.

Amíny všeobecného vzorca IV nemajú byť však príliš prchavé a preto sa amoniak (NH₃) nehodí na stabilizátorovú zmes podľa vynálezu.

Stabilizátorová zmes podľa vynálezu je vynikajúcim spôsobom vhodná na stabilizáciu organického materiálu najmä plastov, voči pôsobeniu svetla, kyslíka a tepla. Pôsobí tiež ako dezaktivátor kovov. Do organického materiálu, určeného na stabilizáciu, sa pridáva v hmotnostnom množstve 0,05 až 5, výhodne 0,01 až 2 a najmä 0,05 až 1 %, vzťahujúce sa na organický materiál, pred jeho výrobou alebo počas výroby, prípadne po jeho výrobe.

Stabilizačná zmes podľa vynálezu nepredstavuje iba antioxi-dačné činidlo, najmä pre plasty, ale tiež účinné dispergačné činidlo pre pigmenty v tekutých farbách.

Pod pojmom organický materiál sa rozumejú napríklad kozmetické prostriedky, ako sú masti a roztoky, liečivové formulácie, ako pilulky a čípky, fotografické materiály, najmä foto-

grafické emulzie, predprodukty pre plasty a laky a laky samotné, najmä však pre samotné plasty.

Vynález sa ďalej týka organického materiálu stabilizovaného voči pôsobeniu svetla, kyslíka a najmä tepla, najmä plastov, ktoré obsahujú stabilizátorovú zmes podľa vynálezu v hore uvedenom množstve.

K zmiešavaniu stabilizátorovej zmesi predovšetkým s plastami, možno použiť všetky známe zariadenia a spôsoby na vmiešanie stabilizačných prostriedkov alebo iných prísad do polymérov.

Stabilizačnú zmes podľa vynálezu možno použiť na stabilizácii plastov pri ich spracovaní. Takéto stabilizačné zmesi sa pridávajú do plastov v priebehu ich výroby alebo pred ňou, aby sa plasty chránili pred rozkladom, pričom sa môžu, ako je známe, účinky rôznych stabilizačných systémov spočítať.

Vedľa stabilizátorového systému podľa vynálezu pozostávajúceho zo zložiek a), b) a c), sa môžu do plastov primiešavať tiež ďalšie stabilizačné prísady, napríklad synergické činidlá známe pre stabilizačné účinky, ako kalciumstearát a distearyl-tiodipropionát ($S-(CH_2CH_2-COOC_{18}H_{37})_2$) v obvyklých množstvách.

Spoločne s plastami môžu byť s opísanou stabilizátorovou zmesou vyrábané koncentráty, ktoré sa potom spracujú spoločne s plastami, určenými na stabilizáciu. Podľa oblasti použitia poskytujú potom koncentráty pri spracovaní výhody, pretože sa s nimi pri spracovaní ľahko manipuluje a ľahko sa dávkujú.

Ako plasty, ktoré môžu byť stabilizované stabilizátorovou zmesou podľa vynálezu, sa uvádzajú:

Polyméry mono- a diolefinov, ako napríklad polyetylén s malou alebo veľkou hustotou, polypropylén, lineárny polybutén-1, polyizoprén, polybutadién, ako aj kopolyméry monoolefinov alebo diolefinov alebo zmesi uvedených polymérov;

polystyrol ako aj kopolyméry styrolu alebo α -metylstyrolu s diénmi alebo akrylovými derivátmi, ako napríklad styrol-butadién, styrol-akrylnitril (SAN), styrol-etylnetakrylát, styrol-akrylnitril-metakrylát, akrylnitril-butadién-styrol (ABS) alebo metylnetakrylát-butadién-styrol (MBS);

halogén obsahujúci polyméry, ako napríklad polyvinylchlorid, polyvinylfluorid, polyvinylidénfluorid a ich kopolyméry;

polyméry odvodené od α , β -nenasýtených kyselín a ich derivátov, ako polyakryláty, polymetakryláty, polyakrylamidy a polyakrylnitrily;

polyméry odvodené od nenasýtených alkoholov a amínov, poprípade od ich akrylových derivátov alebo acetálov, napríklad polyvinylalkohol a polyvinylacetát;

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

Ako dobre stabilizovateľné plasty prichádzajú do úvahy zvlášť termoplasty, ako polyvinylchlorid, styrolové polyméry, polyamidy, polykarbonáty, polyfenylenoxidy, polyestery, polyolefíny, výhodne polyetylén a polypropylén, polyuretány ako aj duroplasty.

Pre vhodnosť a účinnosť stabilizačnej zmesi podľa vynálezu majú popri nepatrnom vlastnom zafarbení a stabilite pri spracovaní zvláštny význam, predovšetkým odolnosť voči hydrolýze a stabilný obsah chromanových derivátov všeobecného vzorca I.

V porovnaní so zmesou popísanou v patentovom spise číslo DE-A 36 34 531 je výrazne zlepšená odolnosť voči hydrolýze, meraná ako prijímanie vody. To je objasnené nasledujúcim príkladom, ktorý však vynález vôbec neobmedzuje.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Prijímanie vody sa meria pre prípad 100% stabilizačnej zmesi. Pri 93 % relatívnej vlhkosti vzduchu a pri teplote 22 °C v exikátore sa určí nárast hmotnosti v závislosti na čase uloženia (diely sú mienené vždy hmotnostné).

Zmes 1 (podľa : 1 diel D,L- α -tokoferolu, 10 dielov tris-
vynálezu) nonylfenylfosfitu, 0,05 dielu triizopropam-
nolamínu

Zmes 2 (porovnáva- : 1 diel D,L- α -tokoferolu, 10 dielov nonyl-
vacía podľa DE-A- fenylfosfitu
36 34 531)

Výsledky sú zobrazené v nasledujúcej tabuľke:

Zmes č.	Hmotnostný príjem vody v percentách				
	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

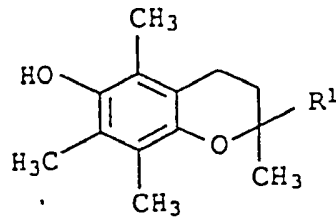
Priemyselná využiteľnosť

Stabilizátorové zmesi na báze chromanových derivátov, organických fosfitov alebo fosfonitov a amínov na stabilizáciu organického materiálu, najmä plastov voči pôsobeniu svetla, kyslíka a tepla.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Stabilizátorová zmes na bázi chromanových derivátov, organických fosfitov alebo fosfonitov a amínov, vyznačujúca sa tým, že obsahuje

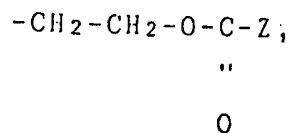
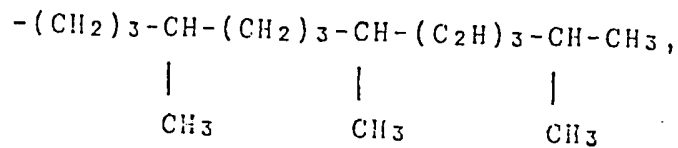
a) aspoň jeden chromanový derivát všeobecného vzorca I



(I)

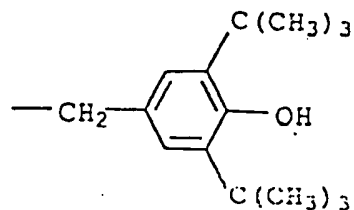
kde znamená

R¹ skupinu všeobecného vzorca

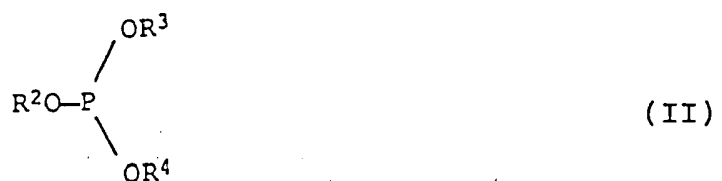


kde znamená

Z skupinu alkylovú so 7 až 30 atómami uhlíka, skupinu -CH₂CH₂-S-alkylovú s 1 až 30 atómami uhlíka v alkylovej časti, alebo skupinu vzorca



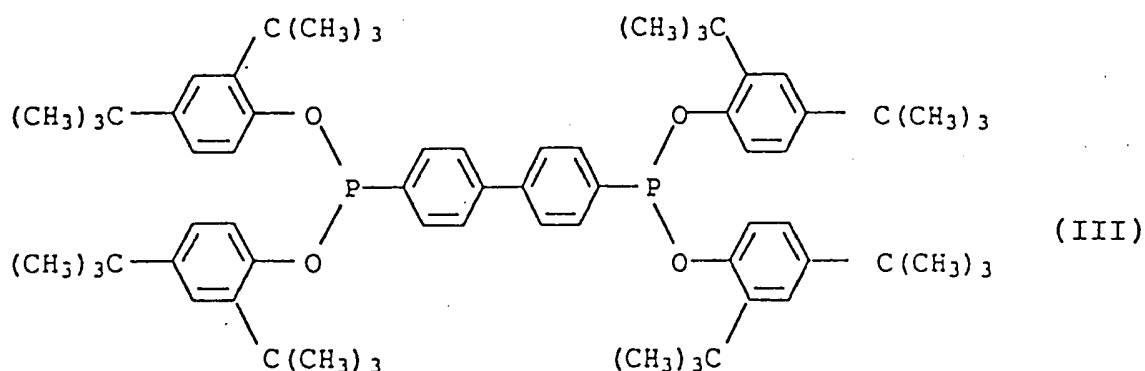
b) aspoň jeden organický fosfit všeobecného vzorca II



kde znamená

R^2 až R^4 vždy skupinu alkylovú s 2 až 12 atómami uhlíka alebo skupinu arylovú so 6 až 18 atómami uhlíka, ktorá je po prípade substituovaná so skupinami alkylovými s 1 až 18 atómami uhlíka,

alebo organický fosfonit vzorca III



alebo zmesi fosfitov všeobecného vzorca II a fosfonitov vzorca III a

c) aspoň jeden amín všeobecného vzorca IV



kde znamená

R^5 až R^7 vždy atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 18 atómami uhlíka, ktorá môže byť prerušená až 5 nesusediacimi atómami kyslíka alebo skupinami všeobecného vzorca $-NR^8-$ a je poprípadne substituovaná až 3 hydroxylovými skupinami, kde znamená R^8 atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo skupinu fenylovú, ktorá je prípadne substituovaná až tromi alkylovými skupinami so 4 až 18 atómami uhlíka, s výnimkou NH_3 ako amínu všeobecného vzorca IV, pričom zložky a) : b) sú v hmotnostnom pomere 1 : 5 až 1 : 14 a zložka c) je v stabilizátorovej zmesi obsiahnutá v hmotnostnom množstve 0,01 až 2,0%, vtiahnuté na množstvo zložky a) + b).

2. Stabilizátorová zmes na báze chromanových derivátov, organických fosfitov alebo fosfonitov a amínov podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že ako zložku c) obsahuje terciárne amíny.
3. Stabilizátorová zmes na báze chromanových derivátov, organických fosfitov alebo fosfonitov a amínov podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že ako zložku c) obsahuje primárne, sekundárne alebo terciárne amíny s hydroxylovými skupinami obsahujúcimi alkylové podiely s 2 až 18 atómami uhlíka vo význame symbolov R^5 až R^7 .
4. Použitie stabilizátorovej zmesi na báze chromanových derivátov, organických fosfitov alebo fosfonitov a amínov podľa nároku 1 až 3, na stabilizovanie organického materiálu voči pôsobeniu svetla, kyslíka a tepla.
5. Použitie stabilizátorovej zmesi na báze chromanových derivátov, organických fosfitov alebo fosfonitov a amínov podľa nároku 1 až 3, na stabilizovanie plastov voči pôsobeniu svetla, kyslíku a tepla.
6. Organický materiál stabilizovaný voči pôsobeniu svetla, kyslíka a tepla, vyznačujúci sa tým, že obsahuje hmotnostne

0,005 až 5,0 %, vzťahnuté na organický materiál, stabilizátorovej zmesi na báze chromanových derivátov, organických fosfitov alebo fosfonitov a amínov podľa nároku 1 až 3.

7. Plast stabilizovaný voči pôsobeniu svetla, kyslíka a tepla, vyznačujúci sa tým, že obsahuje hmotnostne 0,005 až 5,0 % vtiahnuté na plast, stabilizátorovej zmesi na báze chromanových derivátov, organických fosfitov alebo fosfonitov a amínov podľa nároku 1 až 3.