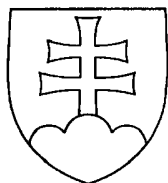


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 27.06.90
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 2435/89
(32) Dátum priority: 30.06.89
(33) Krajina priority: CH
(40) Dátum zverejnenia: 11.01.99
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

3210-90

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

**C 08K 5/13,
C 07C 39/06,
C 09K 15/08**

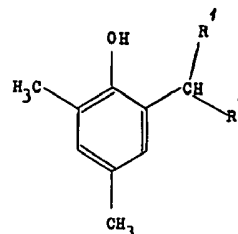
(71) Prihlasovateľ: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH;

(72) Pôvodca vynálezu: Pitteloud Rita, Dr., Praroman, CH;
Dubs Paul, Dr., Marly, CH;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **2,4-Dimetyl-6-sek.alkyl-fenoly a stabilizované zmesi organických materiálov s ich obsahom**

(57) Anotácia:

Zmesi obsahujúce polystyrén, substituovaný polystyrén, kopolyméry alebo terpolyméry styrénu alebo substituovaného styrénu, polykarbonát, polyesterkarbonát, polyuretán, polyamid, kopolyamid, polyacetál alebo polyfenylénoxid a aspoň jednu zlúčeninu všeobecného vzorca (I), v ktorom R¹ znamená metyl alebo etyl a R² znamená C₂-C₃₀ alkyl, sú vhodné ako stabilizátory organických materiálov proti odbúravaniu teplom, oxidáciou alebo žiarením.



(I)

2,4-Dimetyl-6-sek.alkyl-fenoly a stabilizované zmesi organických materiálov s ich obsahom

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka zmesí, ktoré obsahujú vybrané organické polyméry, napríklad terpolymér akrylonitrilu, butadiénu a styrénu a 2,4-dimetyl-6-sek.alkyl-fenoly. Vynález sa ďalej týka nových 2,4-dimetyl-6-sek.alkylfenolov a organického materiálu stabilizovaného týmito zlúčeninami voči odbúravaniam teplom, oxidáciou a žiarením.

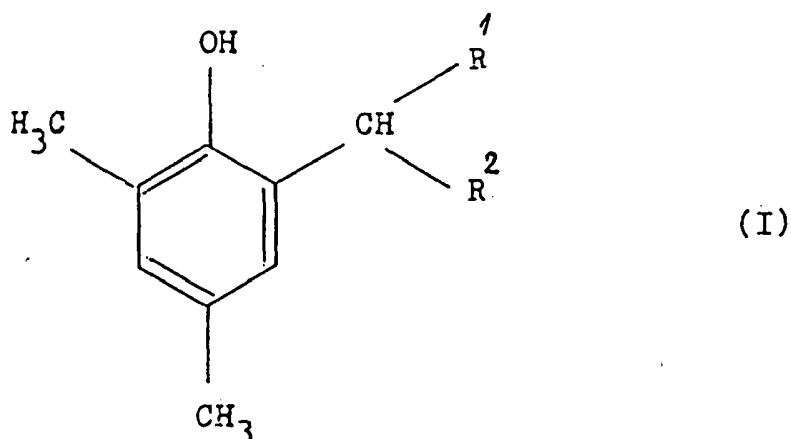
Doterajší stav techniky

Je už známy celý rad trialkylfenolov, napríklad 2,6-di-terc.butyl-4-metylphenol (^RSwanox BHT), rovnako ako je známe ich použitie na stabilizáciu organického materiálu. G. Scott opisuje v "Atmospheric Oxidation and Antioxidants; Elsevier Publishing Company (1965), str. 120 - 125" vzájomný vzťah medzi stabilizačným účinkom a substitúciou na fenolovom jadre pre minerálne oleje. V americkom patentovom spise US-A 3 511 802 sa opisuje stabilizácia polypropylénových živíc alkylsubstituovanými fenolmi. Výroba, ako aj spektrá sekundárnych alkylfenolov sú uvedené v Chemical Abstracts 69, 10147s a 72, 11860t.

Podstata vynálezu

Predložený vynález sa týka zmesí, ktoré obsahujú

- a) polystyrén, substituovaný polystyrén, kopolyméry alebo terpolyméry styrénu alebo substituovaného styrénu, polykarbonát, polyesterkarbonát, polyuretán, polyamid, kopolyamid, polyacetál a polyfenylénoxid a
- b) aspoň jednu zlúčeninu všeobecného vzorca I



v ktorom

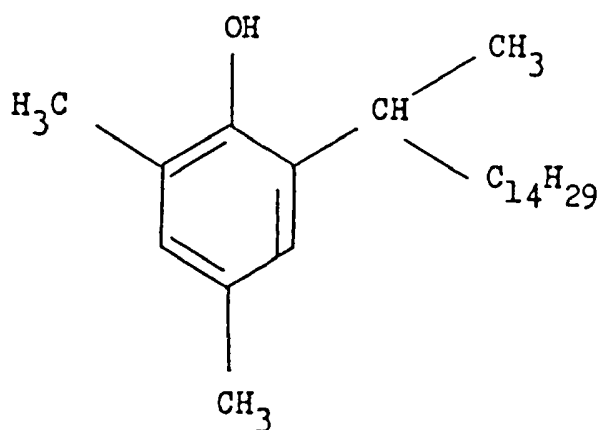
R^1 znamená metylovú skupinu alebo etylovú skupinu a

R^2 predstavuje alkylovú skupinu s 2 až 30 atómami uhlíka.

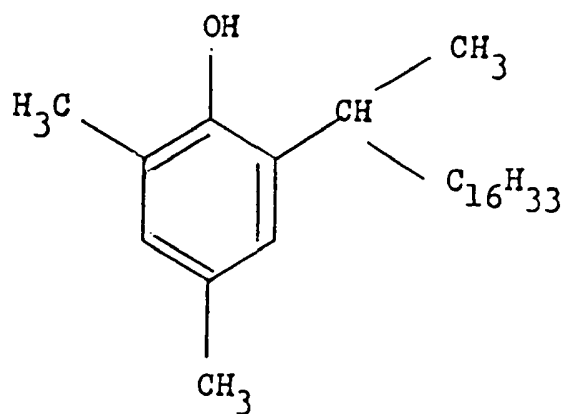
Substituent R^2 znamená napríklad etylovú skupinu, propylovú skupinu, butylovú skupinu, pentylovú skupinu, hexylovú skupinu, heptylovú skupinu, oktylovú skupinu, nonylovú skupinu, decylovú skupinu, undecylovú skupinu, dodecylovú skupinu, tridecylovú skupinu, tetradecylovú skupinu, penta-decylovú skupinu, hexadecylovú skupinu, okta-decylovú skupinu, nonadecylovú skupinu, eikozylovú skupinu, heneikozylovú skupinu, dokozylovú skupinu, trikozylovú skupinu, tetrakozylovú skupinu, pentakozylovú skupinu, hexakozylovú skupinu, hepta-kozylovú skupinu, oktakozylovú skupinu, nonakozylovú skupinu alebo triakontylovú skupinu.

Výhodným významom substituenta R^2 je alkylovú skupina s 8 až 30 atómami uhlíka, napríklad alkylová skupina s 8 až 18 atómami uhlíka alebo alkylová skupina s 10 až 30 atómami uhlíka. Výhodným významom substituenta R^2 je alkylovú skupina s 12 až 18 atómami uhlíka.

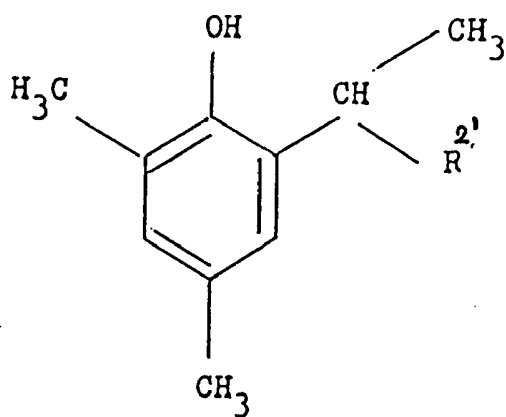
Významné sú zmesi, v ktorých je ako zlúčenina vzorca I obsiahnutá zlúčenina vzorca



alebo zlúčenina

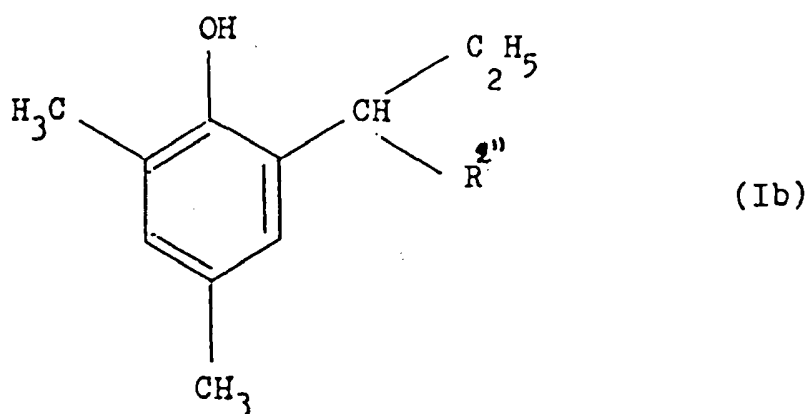


Významné sú taktiež zmesi, v ktorých je ako zlúčenina vzorca I obsiahnutá zmes zlúčenín všeobecného vzorca Ia a Ib



(Ia)

a



v ktorých

$R^{2'}$ znamená skupinu $-C_mH_{2m+1}$,

$R^{2''}$ znamená skupinu $-C_{m-1}H_{2m-1}$ a

m znamená celé číslo od 2 do 30 a v skupinách $R^{2'}$ a $R^{2''}$ je toto číslo rovnaké.

Hmotnostný pomer zlúčenín vzorcov Ia : Ib predstavuje napríklad 1 : 99 až 99 : 1, výhodne 99 : 1 až 70 : 30, predovšetkým výhodne 95 : 5 až 80 : 20.

Výhodné sú tiež zmesi, v ktorých je zložkou a) polystyrén, substituovaný polystyrén, kopolyméry alebo terpolyméry polystyrénu alebo substituovaného polystyrénu.

Ako príklady je možné uviesť:

1. Polystyrén, poly-(p-metylstyren), poly-(α -metylstyren).
2. Kopolyméry styrenu alebo α -metylstyrenu s diénmi alebo s akrylderivátmi, ako napríklad kopolyméry styrenu a butadiénu, kopolyméry styrenu a akrylonitrilu, kopolyméry styrenu a alkylmetakrylátu, kopolyméry styrenu, butadiénu a alkylakrylátu, kopolyméry styrenu a anhydridu kyseliny maleínovej, kopolyméry styrenu, akrylonitrilu a metakrylátu; zmesi s vysokou rázovou húževnatosťou z kopolymérov styrenu a ďalšieho polyméru, ako napríklad polyakrylátu,

polyméru diénu alebo terpolyméru etylénu, propylénu a diénu; ako aj blokové kopolyméry styrénu, ako napríklad styrénu, butadiénu a styrénu; styrénu, izoprénu a styrénu; styrénu, etylénu, butylénu a styrénu alebo styrénu, etylénu, propylénu a styrénu.

3. Vrúbľované kopolyméry styrénu alebo α -metylstyvénu, ako napríklad kopolyméry styvénu na polybutadiéne, styvénu na kopolyméroch polybutadiénu a styvénu alebo na kopolyméroch polybutydiénu a akrylonitrilu, styvénu a akrylonitrilu (prípadne metakrylonitrilu) na polybutadiéne; styvénu, akrylonitrilu a metylmetakrylátu na polybutadiéne; styvénu a anhydridu kyseliny maleínovej na polybutadiéne; styvénu, akrylonitrilu a anhydridu kyseliny maleínovej alebo imidu kyseliny maleínovej na polybutadiéne; styvénu a imidu kyseliny maleínovej na polybutadiéne, styvénov a alkylakrylátov, prípadne alkylmetakrylátu na polybutadiéne; styvénu a akrylonitrilu na terpolyméroch etylénu, propylénu a diénu; styvénu a akrylonitrilu na polyalkylakrylátoch alebo polyalkylmetykrylátoch; styvénu a akrylonitrilu na kopolyméroch akrylátu a butadiénu, ako aj ich zmesi s kopolymérmi uvedenými v odstavci 2), ktoré sú známe ako takzvané polyméry ABS, MBS, ASA alebo AES.

Predovšetkým výhodne prichádza do úvahy ako zložka a) polystyrén s vysokou rázovou húževnatosťou (IPS), kopolyméry styvénu a akrylonitrilu (SAN) a terpolyméry akrylonitrilu, butadiénu a styvénu (ABS), predovšetkým terpolyméry akrylonitrilu, butadiénu a styvénu (ABS) a vrúbľované polyméry metylmetakrylátu, butadiénu a styvénu (MBS).

Významné ako zložka a) sú ďalej polykarbonát, polyesterkarbonát, polyuretán, polyamid, kopolyamid, polyacetál a polyfenylénoxid.

Ako príklady možno uviesť:

- I. Polyuretány, ktoré sa odvodzujú od polyéterov, polyesterov

a polybutadiénov s koncovými hydroxylovými skupinami na jednej strane a alifatických alebo aromatických polyizokyanátov na druhej strane, ako aj od ich medziproduktov.

II. Polyamidy a kopolyamidy, ktoré sa odvodzujú od diamínov a dikarboxylových kyselín alebo/a aminokarboxylových kyselín alebo od zodpovedajúcich laktámov, ako je polyamid 4, polyamid 6, polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, polyamid 11, polyamid 12, aromatické polyamidy vychádzajúce z m-xylénu, diamínu a kyseliny adipovej; polyamidy pripravované z hexametyléndiamínu a izo- alebo/a tereftalovej kyseliny a prípadne elastoméru ako modifikátora, napríklad poly-2,4,4-trimetylhexametyléntereftalamid, poly-m-fenylénizoftalamid. Blokové kopolyméry vyššie uvedených polyamidov s polyolefínmi, kopolymérmi olefínov, ionomérmi alebo chemicky viazanými alebo vrúbľovanými elastomérmi; alebo s polyétermi, ako napríklad s polyetylénglykolom, polypropylénglykolom alebo polytetrametylénglykolom. Ďalej pomocou EPDM alebo ABS modifikované polyamidy alebo kopolyamidy; ako aj polyamidy kondenzované v priebehu spracovania ("RIM-polyamidové systémy").

III. Polyacetály, ako polyoxymetylén, ako i také polyoxymetylény, ktoré obsahujú komonoméry, ako napríklad etylénoxid; polyacetály, ktoré sú modifikované termoplastickými polyuretánmi, akrylátmi alebo MBS.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom R^1 znamená metylovú skupinu alebo etylovú skupinu a R^2 znamená alkylovú skupinu s 8 až 30 atómami uhlíka, sú novými zlúčeninami a predstavujú ďalší predmet tohto vynálezu.

Ako výhodné významy substituenty R^2 prichádzajú do úvahy vyššie uvedené výhodné významy.

Predmetom predloženého vynálezu sú taktiež zmesi, ktoré obsahujú organický materiál citlivý voči odbúravaniu oxidáciou, teplom alebo žiarením, a aspoň jednu zlúčeninu všeobecného

vzorca I, v ktorom R^1 znamená metylovú skupinu alebo etylovú skupinu a R^2 znamená alkylovú skupinu s 8 až 30 atómami uhlíka.

Ako príklady organických materiálov je možné uviesť organické materiály uvedené vyššie pod 1) až 3) a pod I) až III), ako aj

1. Polyméry mono- a diolefinov, napríklad polypropylén, polyizobutylén, polybut-1-én, polymetylpen-1-én, polyizoprén alebo polybutadién, ako i polyméry cykloolefinov, ako napríklad cyklopentén alebo norbornén; ďalej polyetylén (ktorý môže byť prípadne zosieťovaný), napríklad polyetylén s vysokou špecifickou hmotnosťou (HDPE), polyetylén s nižšou špecifickou hmotnosťou (LDPE), lineárny polyetylén s nižšou špecifickou hmotnosťou (LLDPE).
2. Zmesi polymérov uvedených v odstavci 1), napríklad zmesi polypropylénu s polyizobutylénom, zmesi polypropylénu s polyetylénom (napríklad PP/HDPE, PP/LDPE) a zmesi rôznych typov polyetylénu (napríklad LDPE/HDPE).
3. Kopolyméry mono- a diolefinov navzájom alebo s inými vinylovými monomérmi, ako napríklad kopolyméry etylénu a propylénu, lineárny polyetylén s nižšou špecifickou hmotnosťou (LLDPE) a zmesi tohto lineárneho polyetylénu s nižšou špecifickou hmotnosťou s polyetylénom s nižšou špecifickou hmotnosťou (LDPE), kopolyméry propylénu a 1-buténu, kopolyméry propylénu a izobutylénu, kopolyméry etylénu a 1-buténu, kopolyméry etylénu a hexénu, kopolyméry etylénu a metylpen-1-énu, kopolyméry etylénu a hepténu, kopolyméry etylénu a okténu, kopolyméry propylénu a butadiénu, kopolyméry izobutylénu a izoprénu, kopolyméry etylénu a alkylakrylátu, kopolyméry etylénu a alkylmetakrylátu, kopolyméry etylénu a vinylacetátu alebo kopolyméry etylénu a kyseliny akrylovej a ich solí (ionoméry), ako i terpolyméry etylénu s propylénom a diénom, ako hexadiénom, dicyklopentadiénom alebo etylidénnorbornénom; ďalej zmesi takýchto kopolymérov navzájom a s polymérmi

uvedenými pod 1), napríklad kopolymérmi polypropylénu, etylénu a propylénu, kopolymérmi LDPE, etylénu a vinylacetátu, kopolymérmi LDPE, etylénu a kyseliny akrylovej, kopolymérmi LLDPE, etylénu a vinylacetátu a kopolymérmi LLDPE, etylénu a kyseliny akrylovej.

- 3a. Uhľovodíkové živice (napríklad s 5 až 9 atómami uhlíka) vrátane ich hydrogénovaných modifikácií (napríklad živice spôsobujúcej lepivosť).
4. Polyméry obsahujúce halogén, ako napríklad polychloroprén, chlórkaučuk, chlоровaný alebo chlórsulfónovaný polyetylén, homo- a kopolyméry epichlórhydrínu, predovšetkým polyméry z vinylzlúčenín obsahujúcich halogén, ako napríklad polyvinylchlorid polyvinylidénchlorid, polyvinylfluorid, polyvinylidénfluorid, ako aj ich kopolyméry, ako kopolymér vinylchloridu a vinylidénchloridu, kopolymér vinylchloridu a vinylacetátu alebo kopolymér vinylidénchloridu a vinylacetátu.
5. Polyméry, ktoré sa odvodzujú od α, β -nenasýtených kyselín a ich derivátov, ako polyakryláty a polymetakryláty, polyakrylamidy a polyakrylonitrily.
6. Kopolyméry monomérov uvedených pod 5) navzájom alebo s ďalšími nenasýtenými monomérmi, ako napríklad kopolyméry akrylonitrilu a butadiénu, kopolyméry akrylonitrilu a alkylakrylátu, kopolyméry akrylonitrilu a alkoxyalkylakrylátu, kopolyméry akrylonitrilu a vinylhalogenidu alebo terpolyméry akrylonitrilu, alkylmetakrylátu a butadiénu.
7. Polyméry, ktoré sa odvodzujú od nenasýtených alkoholov a amínov, prípadne ich acylderivátov alebo acetálov, ako polyvinylalkohol, polyvinylacetát, polyvinylstearát, polyvinylbenzoát, polyvinylmaleát, polyvinylbutyral, polyalylftalát, polyalylmelamín; ako aj ich kopolyméry s olefinmi uvedenými pod 1.

8. Homopolyméry a kopolyméry cyklických éterov, ako polyalkylénglykoly, polyetylénoxid, polypropylénoxid alebo ich kopolyméry s bisglycidylétermi.
9. Polyfenylénsulfidy a ich zmesi s polymérmi styrénu alebo s polyamidmi.
10. Polymočoviny, polyimidy, polyamidimidy a polybenzimidazoly.
11. Polyestery, ktoré sa odvodzujú od dikarboxylových kyselín a dialkoholov alebo/a od hydroxykarboxylových kyselín alebo od zodpovedajúcich laktómov, ako polyetyléntereftalát, polybutyléntereftalát, poly-1,4-dimetylolcyklohexántereftalát, polyhydroxybenzoáty, ako i blokové polyéterestery, ktoré sa odvodzujú od polyéterov s koncovými hydroxylovými skupinami; ďalej polyestery modifikované polykarbonátmi alebo MBS.
12. Polysulfóny, polyétersulfóny a polyéterketóny.
13. Zosieťované polyméry, ktoré sa odvodzujú na jednej strane od aldehydov a na druhej strane od fenolov, močoviny alebo melamínu, ako fenolformaldehydové živice, močovinoformaldehydové živice a melamínformaldehydové živice.
14. Vysychajúce a nevysychajúce alkydové živice.
15. Nenasýtené polyesterové živice, ktoré sa odvodzujú od kopolyesterov nasýtených a nenasýtených dikarboxylových kyselín s viacmocnými alkoholmi, ako aj vinylových zlúčenín, ako zosieťovacieho prostriedku, ako aj ich ťažko horľavé, halogén obsahujúce modifikácie.
16. Zosieťovateľné akrylové živice, ktoré sa odvodzujú od substituovaných esterov akrylovej kyseliny, ako napríklad od epoxiakrylátov, uretánakrylátov alebo polyesterakrylátov.

17. Alkydové živice, polyesterové živice a akrylátové živice, ktoré sú zosieťované melamínovými živivicami, močovinovými živivicami, polyizokyanátmi alebo epoxidovými živivicami.
18. Zosieťované epoxidové živice, ktoré sa odvodzujú od polyepoxidov, napríklad od bis-glycidyléterov alebo od cykloalifatických diepoxidov.
19. Prírodné polyméry, ako celulóza, prírodný kaučuk, želatína, ako aj ich polymérhomologické chemicky modifikované deriváty, ako acetáty celulózy, propionáty celulózy a butyráty celulózy, prípadne étery celulózy, ako metylcelulózy; ako i kalafúnové živice a deriváty týchto živíc.
20. Zmesi (polyblends) vyššie uvedených polymérov, ako napríklad zmes PP a EPDM, zmes polyamidov a EPDM alebo ABS, zmes PVC a EVA, zmes PVC a ABS, zmes PVC a MBS, zmes PC a ABS, zmes PBTP a ABS, zmes PC a ASA, zmes PC a PBT, zmes PVC a CPE, zmes PVC a akrylátov, zmes POM a termoplastického PUR, zmes PC a termoplastického PUR, zmes POM a akrylátu, zmes POM a MBS, zmes PPO a HIPS, zmes PPO a PA 6,6 a kopolyméry, zmes PA a HDPE, zmes PA a PP a zmes PA a PPO.
21. Prírodné a syntetické organické látky, ktoré predstavujú čisté monomérene zlúčeniny alebo zmesi takýchto zlúčenín, napríklad minerálne oleje, živočíšne alebo rastlinné tuky, oleje a vosky, alebo oleje, vosky a tuky na báze syntetických esterov (napríklad ftalátov, adipátov, fosfátov alebo trimelitátov), ako aj zmesi syntetických esterov s minerálnymi olejmi v ľubovoľných hmotnostných pomeroch, tak ako sa môžu používať napríklad ako funkčné kvapaliny alebo ako spriadacie prípravky, vrátane vodných emulzií spriadacích prípravkov.
22. Vodné emulzie prírodných alebo syntetických kaučukov, ako je napríklad latex z prírodného kaučuku alebo latexy karboxylovaných kopolymérov styrénu a butadiénu.

Zmesi, ktoré sú predmetom tohto vynálezu, obsahujú účelne 0,01 až 10 % aspoň jednej zlúčeniny vzorca I, vzťahnuté na celkovú hmotnosť organického materiálu, ktorý sa má stabilizovať. Výhodne obsahujú tieto zmesi 0,05 až 5 %, predovšetkým 0,1 až 2 % aspoň jednej zlúčeniny vzorca I, vzťahnuté na celkovú hmotnosť organického materiálu, ktorý sa má stabilizovať.

Okrem zlúčeniny vzorca I môžu zmesi, ktoré sú predmetom tohto vynálezu, navyše obsahovať zvyčajné prísady, ako napríklad:

1. Antioxidačné prostriedky

1.1 Alkylované monofenoly, ako napríklad

2,6-di-terc.butyl-4-metylfenol,
2-terc.butyl-4,6-dimetylfenol,
2,6-di-terc.butyl-4-etylfenol,
2,6-di-terc.butyl-4-n-butylfenol,
2,6-di-terc.butyl-4-izobutylfenol,
2,6-dicyklopentyl-4-metylfenol,
2-(α -metylcyklohexyl)-4,6-dimetylfenol,
2,6-dioktadecyl-4-metylfenol,
2,4,6-tricyklohexylfenol,
2,6-di-terc.butyl-4-metoxymetylfenol,
2,6-di-nonyl-4-metylfenol.

1.2 Alkylované hydrochinóny, ako napríklad

2,6-di-terc.butyl-4-metoxyfenol,
2,5-di-terc.butylhydrochinón,
2,5-di-terc.amylhydrochinón,
2,6-difenyl-4-oktadecylfenol.

1.3 Hydroxylované tiodifenylétery, ako napríklad

2,2'-tio-bis-(6-terc.butyl-4-metylfenol),

2,2'-tio-bis-(4-oktylfenol),
4,4'-tio-bis-(6-terc.butyl-3-metylfenol),
4,4'-tio-bis-(6-terc.butyl-2-metylfenol).

1.4 Alkylidén-bisfenoly, ako napríklad

2,2'-metylén-bis-(6-terc.butyl-4-metylfenol),
2,2'-metylén-bis-(6-terc.butyl-4-etylfenol),
2,2'-metylén-bis-[4-metyl-6-(α -metylcyklohexyl)fenol],
2,2'-metylén-bis-(4-metyl-6-cyklohexylfenol),
2,2'-metylén-bis-(6-nonyl-4-metylfenol),
2,2'-metylén-bis-(4,6-di-terc.butylfenol),
2,2'-etylidén-bis-(4,6-di-terc.butylfenol),
2,2'-etylidén-bis-(6-terc.butyl-4-izobutylfenol),
2,2'-metylén-bis-[6-(α -metylbenzyl)-4-nonylfenol],
2,2'-metylén-bis-[6-(α,α -dimetylbenzyl)-4-nonylfenol],
4,4'-metylén-bis-(2,6-di-terc.butylfenol),
4,4'-metylén-bis-(6-terc.butyl-2-metylfenol),
1,1'-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)bután,
2,6-di-(3-terc.butyl-5-metyl-2-hydroxybenzyl)-4-metylfenol,
1,1,3-tris-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)-3-n-dodecylmerkaprobután,
etylénglykol-bis-[3,3-bis-(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-butyrát],
di-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-metylfenyl)dicyklopentadién,
bis-[2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-metylbenzyl)-6-terc.-butyl-4-metylfenyl]tereftalát.

1.5 Benzylderiváty, ako napríklad

1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-tri-metylbenzén,
bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid,
izooktylester kyseliny 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylmerkaptooctovej,
bis-(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimetylbenzyl)ditioltereftalát,
1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát,

1,3,5-tris-(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimetylbenzyl)-
izokyanurát,
dioktadecylester kyseliny 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyben-
zylfosfónovej,
vápenatá soľ monoetylésteru kyseliny 3,5-di-terc.butyl-4-
-hydroxybenzylfosfónovej,
1,3,5-tris-(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát.

1.6 Acylaminofenoly, ako napríklad

anilid 4-hydroxy-laurovej kyseliny,
anilid 4-hydroxysteárovej kyseliny,
2,4-bis-(oktylmerkaptó)-6-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyani-
lino)-s-triazín,
oktyléster N-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)karbámovej
kyseliny.

1.7 Estery β -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej
kyseliny s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, ako
napríklad

s metanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, neopentyl-
glykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, triety-
lénglykolom, pentaerytritom, tris-(hydroxyetyl)izokyanu-
rátom a N,N'-bis-(hydroxyetyl)oxaldiamidom.

1.8 Estery β -(5-terc.butyl-4-hydroxy-3-metylfenyl)propiónovej
kyseliny s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, ako
napríklad

s metanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, neopentyl-
glykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, triety-
lénglykolom, pentaerytritom, tris-(hydroxyetyl)izokyanu-
rátom a N,N'-bis-(hydroxyetyl)oxaldiamidom.

1.9 Estery β -(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej ky-
seliny s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, ako
napríklad s

metanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, trietylénglykolom, pentaerytritom, tris-(hydroxyetyl)izokyanurátom a N,N'-bis-(hydroxyetyl)oxaldiamidom.

1.10 Amidy β -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej kyseliny ako napríklad

N,N'-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexametyléndiamín,
N,N'-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimetyléndiamín,
N,N'-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazín.

2. Absorbéry UV svetla a prostriedky na ochranu proti svetlu

2.1 2-(2'-hydroxyfenylbenztriazoly, ako napríklad

5'-metyl-, 3',5'-di-terc.butyl-, 5'-terc.butyl-, 5'-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)-, 5-chlór-3',5'-di-terc.butyl-, 5-chlór-3'-terc.butyl-5'-metyl-, 3'-sek.butyl-5'-terc.butyl-, 4'-oktyloxy-, 3',5'-di-terc.amyl-, 3',5'-bis-(α,α -dimetylbenzyl)derivát.

2.2 2-Hydroxybenzofenóny, ako napríklad

4-hydroxy-, 4-metoxy-, 4-oktyloxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4'-trihydroxy-, 2'-hydroxy-4,4'-dimetox-derivát.

2.3 Estery prípadne substituovaných benzoových kyselín, ako napríklad

4-terc.butylfenylsalicylát,
fenylsalicylát,
oktylfenylsalicylát,
dibenzoylrezorcín,

bis-(4-terc.butylbenzoyl)rezorcín),
benzoylrezorcín,
2,4-di-terc.butylfenylester 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxy-
benzoovej kyseliny,
hexadecylester 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoovej kyse-
liny.

2.4 Akryláty, ako napríklad

etylester kyseliny α -kyán- β , β -difenylakrylovej,
izooktylester kyseliny α -kyán- β , β -difenylakrylovej,
metylester kyseliny α -metoxykarbonylškoricovej,
metylester, prípadne butylester kyseliny α -kyán- β -metyl-
-p-metoxýškoricovej,
metylester kyseliny α -metoxykarbonyl-p-metoxýškoricovej,
N-(β -metoxykarbonyl- β -kyánvinyl)-2-metylindolín.

2.5 Zlúčeniny niklu, ako napríklad komplexy 2,2'-tio-bis-[4- -(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenolu] s niklom, ako napríklad

komplex 1 : 1 alebo komplex 1 : 2, prípadne s prídavnými
ligandmi, ako s n-butylamínom, trietanolamínom alebo
N-cyklohexyldietanolamínom,
nikeldibutyditiokarbamát,
soli monoalkylesterov kyseliny 4-hydroxy-3,5-di-terc.-
butylbenzylfosfónovej s niklom, ako metylesteru alebo
etylesteru,
komplexy ketooxímov s niklom, ako
komplex 2-hydroxy-4-metylphenylundecylketooxímu s niklom,
komplexy 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazolu s niklom
a prípadne s prídavnými ligandmi.

2.6 Stéricky bránené amíny, ako napríklad

bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)sebakát,
bis-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)sebakát,
bis-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)ester kyseliny n-butyl-
n-butyl-3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylmalónovej,

kondenzačný produkt 1-hydroxyetyl-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny jantárovej,
kondenzačný produkt N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu so 4-terc.oktylamino-2,6-dichlór-1,3,5-s-triazínom,
tris-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)nitritotriacetát,
tetrakis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-bután-tetraoát,
1,1'-(1,2-etandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetrametylpiperazinón).

2.7 Diamidy kyseliny šťavelovej, ako napríklad

4,4'-dioktyloxyoxanilid,
2,2'-dioktyloxy-5,5'-di-terc.butoxyanilid,
2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-terc.butyloxanilid,
2-etoxy-2'-etyloxanilid,
N,N'-bis-(3-dimetylammopropyl)oxalamid,
2-etoxy-5-terc.butyl-2'-etyloxanilid a jeho zmes s 2-etoxy-2'-etyl-5,4'-di-terc.butyloxanilidom,
zmesi orto- a para-metoxy- ako aj orto- a para-etoxy-disubstituovaných oxanilidov.

2.8 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazíny, ako napríklad

2,4,6-tris-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-1,3,5-triazín,
2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis-(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín,
2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis-(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín,
2,4-bis-(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín,
2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis-(4-metylfenyl)-1,3,5-triazín,
2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis-(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín.

3. Dezaktivátory kovov, ako napríklad

N,N'-difenyloxaldiamid,
N-salicylal-N'-salicyloylhydrazín,
N,N'-bis-salicyloylhydrazín,
N,N'-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazín,
3-salicyloylamino-1,2,4-triazol,
bis-benzylidenoxaldihydrazid.

4. Fosfity a fosfonity, ako napríklad

trifenylfosfit,
difenylalkylfosfity,
difenyldialkylfosfity,
tri-(nonylfenyl)fosfit,
trilaurylfosfit,
trioktadecylfosfit,
distearyl-pentaerytritdifosfit,
tris-(2,4-di-terc.butylfenyl)fosfit,
diizodecyl-pentaerytritdifosfit,
di-(2,4-di-terc.butylfenyl)-pentaerytritdifosfit,
tristearylsorbit-trifosfit,
tetrakis-(2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4'-bifenylénfosfinit,
3,9-bis-(2,4-di-terc.butylfenoxy-2,4,8,10-tetraoxy-3,9-di-fosfaspiro[5,5]undekán.

5. Zlúčeniny rozkladajúce peroxidy, ako napríklad

estery β -tiodipropiónovej kyseliny, napríklad laurylester,
stearylester, myristylester alebo tridecylester,
merkaptobenzimidazol,
zinočnatá soľ 2-merkaptobenzimidazolu,
dibutylditiokarbamát zinočnatý,
diktadecyl-disulfid,
pentaerytrit-tetrakis- $[\beta$ -dodecylmerkaptó]propionát.

6. Stabilizátory polyamidov, ako napríklad

soli medi v kombinácii s jodidmi alebo/a zlúčeninami

fosforu a mangánaté soli.

7. Zásadité pomocné stabilizátory, ako napríklad

melamín, polyvinylpyrolidón, dikyándiamid, trialkylcyanurát, deriváty močoviny, deriváty hydrazínu, amíny, polyamidy, polyuretány, soli vyšších mastných kyselín s alkalickými kovmi a s kovmi alkalických zemín, napríklad vápenatá soľ kyseliny steárovej, zinočnatá soľ kyseliny steárovej, horečnatá soľ kyseliny steárovej, natriumricínoleát, draselná soľ kyseliny palmitovej, antimonpyrokatechinát alebo cínpyrokatechinát.

8. Nukleačné činidlá, ako napríklad

4-terc.butylbenzoová kyselina,
adipová kyselina,
difenyloctová kyselina.

9. Plnivá a spevňujúce prostriedky, ako napríklad

uhličitan vápenatý, kremičitany, sklenené vlákna, azbest, mastenec, kaolín, krieda, síran bárnatý, oxidy a hydroxidy kovov, sadze, grafit.

10. Ďalšie prísady, ako napríklad

zmäkčovadlá, klzné látky, emulgátory, pigmenty, optické zjasňovacie prostriedky, prostriedky na nehorľavú úpravu, antistatické prípravky, nadúvadlá.

Zpracovanie zlúčenín všeobecného vzorca I ako i prípadne ďalších prísad do organického materiálu sa uskutočňuje pomocou známych metód, napríklad pred alebo počas tvárnenia alebo tiež nanášaním rozpustených alebo dispergovaných zlúčenín na organický materiál, prípadne s nasledujúcim odparením rozpúšťadla. Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa môžu k materiálom, ktoré sa majú stabilizovať, pridávať tiež vo forme predzmesi,

ktorá zahrňuje uvedené zlúčeniny napríklad v koncentrácii od 2,5 do 25 % hmotnostných.

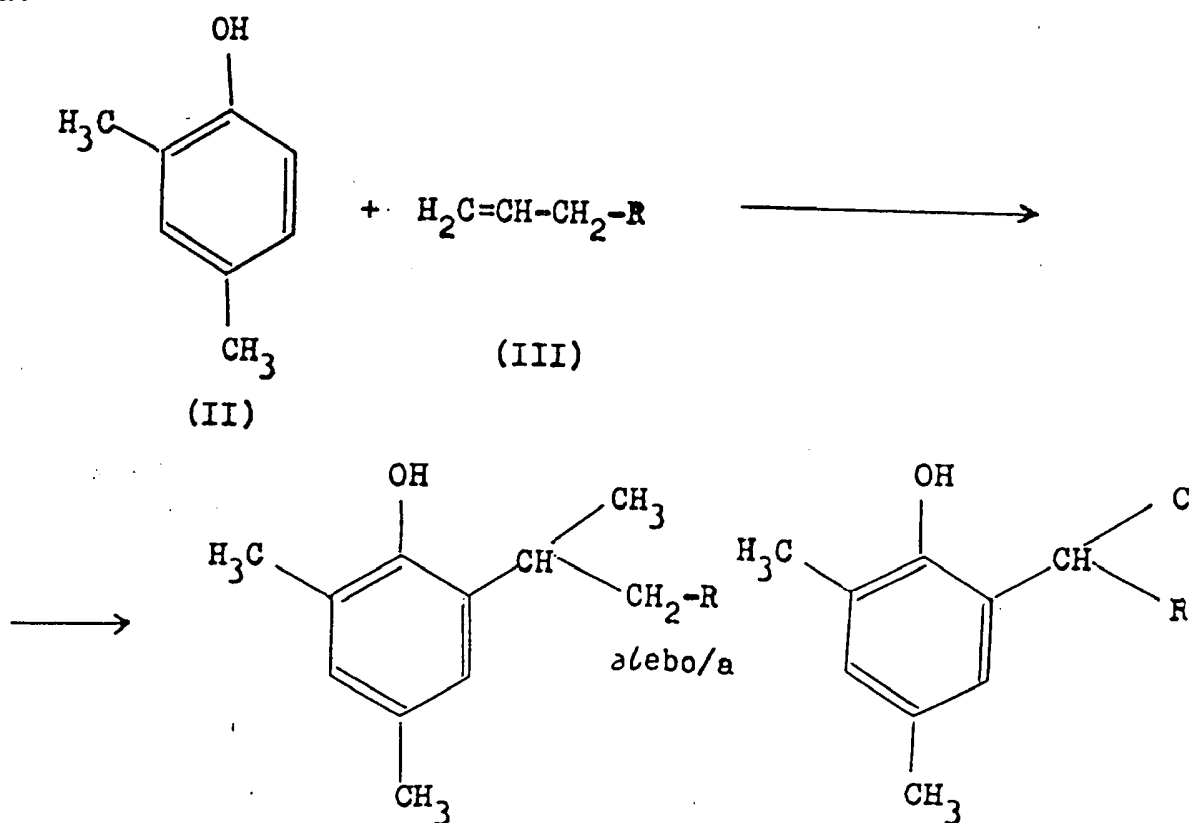
Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa môžu pridávať tiež pred alebo počas polymerizácie alebo pred zosieťovaním.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa môžu zapracovávať do materiálu, ktorý sa má stabilizovať, v čistej forme alebo enkapsulované vo voskoch, olejoch alebo polyméroch.

Takto stabilizované materiály sa môžu používať v najrôznejšej forme, napríklad vo forme fólií, vlákien pásikov, tvárniacich hmôt, profilov alebo vo forme spojiva pre laky, lepidlá alebo tmely.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I sú vhodné tiež ako zložky na prerušenie reťazca pri aniónovej rozpúšťadlovej polymerizácii 1,3-diénov.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa môžu vyrábať analogicky s použitím známych postupov, napríklad katalytickou alkyláciou 2,4-xylenolu, α -olefínmi, ako naznačuje nasledujúca reakčná schéma.



kde

R znamená alkylovú skupinu.

Ako zlúčeniny všeobecného vzorca III sa môžu používať tiež zmesi α -olefínov, v ktorých R znamená napríklad alkylovú skupinu s 13 až 17 atómami uhlíka, alkylovú skupinu so 17 až 21 atómami uhlíka alebo alkylovú skupinu s 21 až 27 atómami uhlíka.

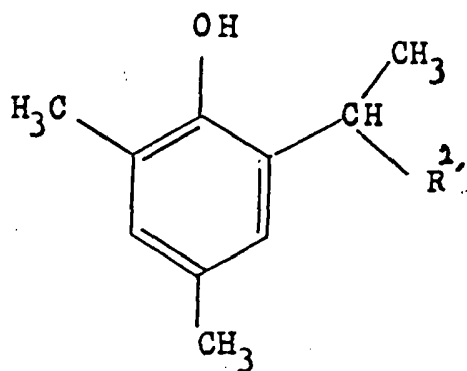
Reakcia sa účelne uskutočňuje pri teplotách od 80 do 250 °C, výhodne pri teplote 130 až 200 °C, v prítomnosti katalyzátora. Ako vhodné katalyzátory je možné uviesť:

- a) anorganické a organické kyseliny, ako napríklad kyselinu sírovú alebo kyselinu p-toluénsulfónovú;
- b) zeolity, napríklad ZSM-Zeolith;
- c) kyslé hlinky, napríklad ^RFulmont 234, ^RFulcat 14 alebo ^RFulmont 700;
- d) Friedel-Craftsove katalyzátory, opísané napríklad v nasledujúcej literatúre: Kozlikovski, Ya. B. a kol., Žurnal org. chimii 23, 1918 - 1924 (1987); Laan, J. A. M., Chem. Ind. 1, 34 - 35 (1987) a Kurashev, M. V. a kol., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim 8, 1843 - 1846 (1986);
- e) aktívny gama-oxid hlinitý, opísaný napríklad v DE-B 1 142 873 a v US-A 3 367 981.

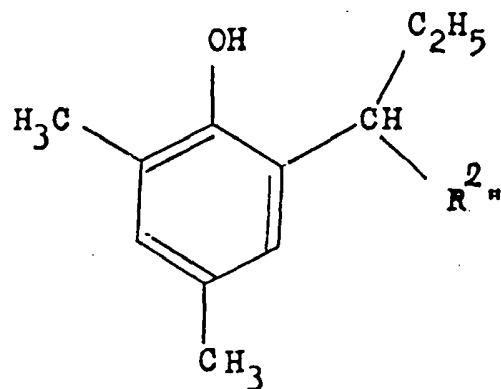
Ako katalyzátor je predovšetkým výhodný gama-oxid hlinitý.

Ak pri výrobe zlúčenín všeobecného vzorca I vzniká zmes zlúčenín vzorca Ia a Ib, je možné túto zmes rozdeliť napríklad pomocou chromatografických postupov, predovšetkým pomocou plynovej chromatografie a vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC).

Vzhľadom na to, že zlúčeniny vzorca I môžu pri výrobe vznikať vo forme zmesí, je ďalším predmetom vynálezu zmes zlúčenín všeobecného vzorca Ia a Ib



(Ia)



(Ib)

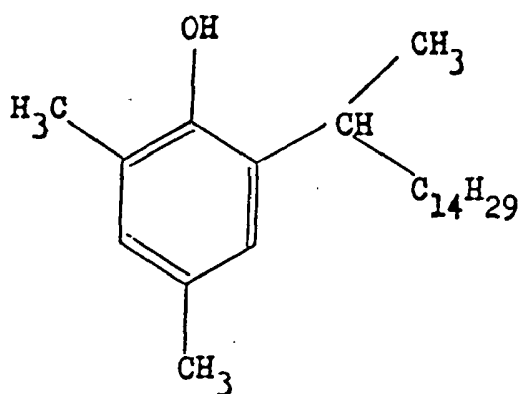
pričom

$R^{2'}$ znamená skupinu $-C_mH_{2m+1}$ a

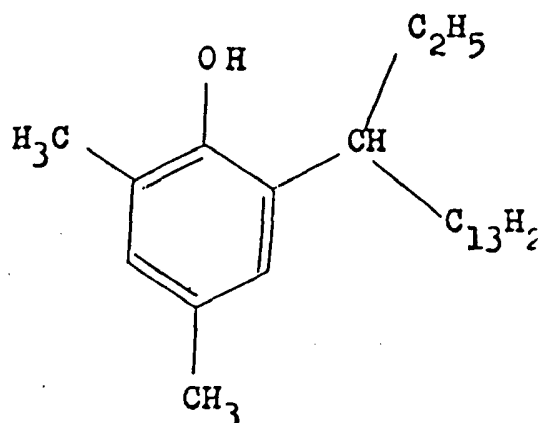
$R^{2''}$ znamená skupinu $-C_mH_{2m-1}$ a

m znamená celé číslo od 8 do 30, ktoré je v skupinách $R^{2'}$ a $R^{2''}$ rovnaké.

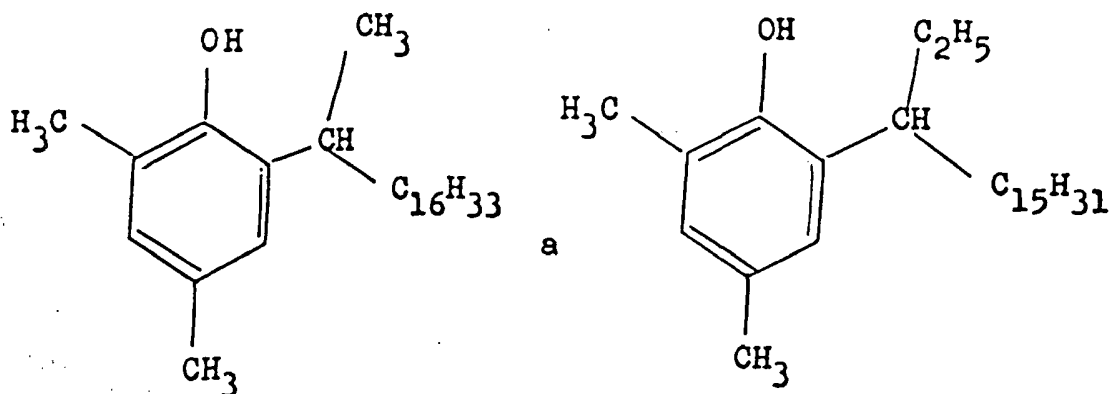
Výhodná je zmes zlúčenín vzorcov



a



Taktiež výhodná je zmes zlúčenín vzorcov



Výhodné sú zlúčeniny všeobecného vzorca I, získané reakciou 2,4-xylenolu s α -alkénom s 10 až 30 atómami uhlíka, v prítomnosti katalyzátora.

Nasledujúce príklady bližšie objasňujú vynález, jeho rozsah však v žiadnom smere neobmedzujú. Údaje v dieloch a percentách sa vzťahujú na hmotnosť, pokiaľ nie je uvedené inak.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Príprava 2,4-dimetyl-6-sek.oktadecylfenolu

Do autoklávu s obsahom 2000 ml sa predloží 756 g α -oktadecénu (čistota 85 %), 366,5 g 2,4-xylenolu a 30 g aktívneho gama-oxidu hlinitého (upraveného postupom opísaným v príklade 1, DE-B-1 142 873) ako katalyzátora. Reakčná zmes sa zahreje na teplotu 310 °C a pri tejto teplote sa mieša počas 15 hodín. Po ochladení sa katalyzátor odfiltruje. Surový produkt sa destiluje pri teplote 200 až 225 °C a pri tlaku 1 kPa. Získaným produktom je bezfarebný vosk a vyskytuje sa vo forme zmesi 2,4-dimetyl-6-(1-metylheptadecyl)fenolu a 2,4-dimetyl-6-(2-etylhexadecyl)fenolu v pomere 74 : 11.

Ak sa to požaduje, môže sa zmes izomérov rozdeliť chroma-

tografickými metódami (napríklad plynovou chromatografiou alebo vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou).

Výťažok: 770 g (t.j. asi 67 % teórie).

Teplota topenia: približne 30 °C.

Elementárna analýza:

vypočítané: 83,35 % C, 12,38 % H;

nájdene: 83,49 % C, 12,32 % H.

Príklad 2a

Príprava 2,4-dimetyl-6-sek.hexadecylfenolu

Postupuje sa analogickým spôsobom ako je opísané v príklade 1. Pritom sa ako reakčné zložky použije 672 g α -hexadecénu (čistota 92 %) a 366,5 g 2,4-xylenolu. Získaným produktom je bezfarebná kvapalina, ktorá je vo forme zmesi 2,4-dimetyl-6-(1-metylpentadecyl)fenolu a 2,4-dimetyl-6-(2-etyltetradecyl)fenolu v pomere 81 : 7.

Ak sa to požaduje, môže sa zmes izomérov rozdeliť chromatografickými metódami.

Výťažok: 749 g (t.j. asi 72 % teórie).

Teplota topenia: 170 až 200 °C pri tlaku 1 kPa.

Príklad 2b

Príprava 2,4-dimetyl-6-sek.hexadecylfenolu

V autokláve s obsahom 0,75 litra sa predloží 220 g (1 mol) lineárneho α -hexadecénu (čistota 92 %), 122 g (1 mol) 2,4-xylenolu a 10 g aktívneho zeolitu (ZSM-Zeolith) ako katalyzátora. Reakčná zmes sa zahreje na teplotu 220 °C a pri tejto teplote sa mieša počas 15 hodín. Po ochladení sa katalyzátor odfiltruje a nezreagované východiskové látky (xylenol: teplota varu 40 °C pri tlaku 10 Pa; α -hexadecén: teplota varu 60 až 70 °C pri tlaku 8 Pa) sa odstránia destiláciou. Kvapalný zvyšok

sa potom destiluje vo vysokom vákuu (1 Pa) pri teplote 142 až 147 °C.

Produktom je bezfarebná kvapalina, ktorú tvorí zmes 2,4-dimetyl-6-(1-metylpentadecyl)fenolu a 2,4-dimetyl-6-(2-etyltetradecyl)fenolu v pomere 56 : 11.

Ak sa to požaduje, môže sa zmes izomérov rozdeliť chromatografickými metódami.

Elementárna analýza:

vypočítané: 83,17 % C, 12,21 % H;

nájdene: 83,14 % C, 12,08 % H.

Príklad 3a

Príprava 2,4-dimetyl-6-sek.dodecylfenolu

Postupuje sa analogickým spôsobom ako je opísané v príklade 1. Získaný produkt je zmesou 2,4-dimetyl-6-(1-metylundecyl)fenolu a 2,4-dimetyl-6-(1-etyldecyl)fenolu v pomere 53 : 25.

Ak sa to požaduje, môže sa zmes izomérov rozdeliť chromatografickými metódami.

Teplota varu: 175 °C/400 Pa.

Príklad 3b

Príprava 2,4-dimetyl-6-sek.dodecylfenolu

Postupuje sa analogickým spôsobom ako je opísané v príklade 1. Získaný produkt sa vyskytuje vo forme zmesi 2,4-dimetyl-6-(1-metylundecyl)fenolu a 2,4-dimetyl-6-(1-etyldecyl)fenolu v pomere 73 : 15.

Ak sa to požaduje, môže sa zmes izomérov rozdeliť chromatografickými metódami.

Teplota varu: 180 °C/400 Pa.

Príklad 4

Príprava zmesi 2,4-dimetyl-6-sek.(C₂₀-C₂₄-alkyl)fenolov

Postupuje sa analogickým spôsobom ako je opísaný v príklade 1. Ako reakčné zložky sa použijú 2,4-xylenol a zmes α -olefínov ($_2\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}_2$)R, kde R znamená alkylovú skupinu so 17 až 21 atómami uhlíka). Získaná reakčná zmes obsahuje 2,4-dimetyl-6-(1-metylnonadecyl)fenol, 2,4-dimetyl-6-(1-methylheneikozyl)fenol a 2,4-dimetyl-6-(1-metyltrikozy)fenol v pomere 45 : 35 : 3. Produkt sa získa vo forme viskózneho oleja.

Ak sa to požaduje, môže sa táto zmes rozdeliť chromatografickými metódami.

Elementárna analýza:

vypočítané: 83,88 % C, 12,84 % H;

nájdene: 83,12 % C, 13,22 % H.

Príklad 5

Príprava zmesi 2,4-dimetyl-6-sek.(C₂₄-C₃₀)alkyl)fenolov

Postupuje sa analogickým spôsobom ako je opísaný v príklade 1. Ako reakčné zložky sa používajú 2,4-xylenol a zmes α -olefínov ($_2\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}_2$)R, kde R znamená alkylovú skupinu so 21 až 27 atómami uhlíka). Získaná reakčná zmes obsahuje 2,4-dimetyl-6-(1-metyltrikozy)fenol, 2,4-dimetyl-6-(1-methylpentakozy)fenol, 2,4-dimetyl-6-(1-methylheptakozy)fenol a 2,4-dimetyl-6-(1-methylnonakozy)fenol v pomere 15 : 35 : 33 : 14. Produkt sa získa vo forme vosku.

Ak sa to požaduje, môže sa táto zmes rozdeliť chromatografickými metódami.

Teplota varu: 50 až 60 °C.

Príklad 6

Stabilizácia terpolyméru akrylonitrilu, butadiénu a styrénu (ABS)

V 40 ml zmesi rozpúšťadiel hexánu a izopropylalkoholu sa rozpustia prísady uvedené v tabuľke 1, prípadne v tabuľke 2. Tento roztok sa za intenzívneho miešania pridá k disperzii 100 g ABS v 600 g vody, pričom sa roztok počas krátkej doby úplne absorbuje polymérom ABS (počas asi 1 minúty). Práškový ABS sa odfiltruje a v priebehu 40 hodín sa vysuší pri teplote 40 °C pri zníženom tlaku. K vysušenému prášku sa pridajú 2 % oxidu titaničitého (pigment), ako i 1 % amidu etylén-bis-steárovej kyseliny (lubrikátor). Zmes sa potom spracuje počas 4 minút na dvojvalci pri teplote 180 °C.

Zo získanej zmesi sa pri teplote 175 °C vylisujú dosky s hrúbkou 0,8 mm, z ktorých sa vysekajú vzorky s rozmermi 45 x 17 mm. Testovanie na účinnosť pridaných prísad sa uskutočňuje starnutím za tepla v cirkulačnej sušiarňi pri teplote 180 °C. Ako kritérium slúži sfarbenie vzoriek po 45 minútach testu. Intenzita sfarbenia sa stanoví indexom zožltnutia "Yellowness Index" podľa ASTM D 1925-70. Vyššie čísla znamenajú intenzívnejšie žlté sfarbenie. Pokusy ukazujú, že žlté sfarbenie sa pridávanými zlúčeninami podľa vynálezu účinne potlačí.

Tabuľka 1

Prísada	Index zožltnutia po 45 minútach pri teplote 180 °C
-	78
0,5 % DLTDP	75
0,25 % zlúčeniny z príkladu 2b + 0,5 % DLTDP	44

DLTDP = dilauryltiodiproionát

Tabuľka 2

Prísada	Index zožltnutia po 45 minútach pri teplote 180 °C
-	58
0,5 % DLTDP	66
0,25 % zlúčeniny z príkladu 4 + 0,5 % DLTDP	34
0,25 % zlúčeniny z príkladu 5 + 0,5 % DLTDP	36

DLTDP = dilauryltiodiproionát

Príklad 7

Stabilizácia vrúbľovaného polyméru na báze metylmetakrylátu, butadiénu a styrénu (MBS)

Príprava emulzie prísad

Zmes 6,4 dielov zlúčeniny z príkladu 2a, 25,6 dielov dilauryltiodipropionátu a 3,4 dielov kyseliny steárovej sa zahrieva tak dlho (pri teplote približne 80 °C), pokým vznikne tavenina. Pri intenzívnom miešaní sa k tavenine pridá teplý roztok pozostávajúci z 0,4 dielov pevného hydroxidu sodného a 21,4 dielov vody. K získanej emulzii (kvapky vody v organickom prostredí) sa potom pridá 42,8 dielov teplej vody, pričom sa získa inverzná emulzia. Emulzia sa potom zriedi teplou vodou na 1/10 a opatrne sa mieša pri teplote 60 °C až do času použitia.

Podmienky koagulácie

Emulzia prísad v množstve uvedenom v tabuľke 3 sa pridá k 100 ml ochladeného latexu MBS. Získaná zmes sa mieša počas 30 minút. Potom sa zmes pri teplote 70 °C pridá do 200 ml 0,1 N roztoku kyseliny chlorovodíkovej, pričom sa teplota upraví na približne 60 °C. Pri intenzívnom miešaní sa pridá asi 20 ml 1 N roztoku hydroxidu sodného, aby sa dosiahla hodnota pH 5,5 až 6. Potom sa suspenzia zahreje na teplotu 95 °C a vystaví sa tejto teplote na 5 minút. Napokon sa suspenzia filtruje a získaný pevný MBS sa premyje vodou a vysuší sa počas 48 hodín pri teplote 60 °C pri zníženom tlaku. Priemer častíc MBS predstavuje 3 až 10 μm .

Prášok MBS sa podrobí termoanalýze na vzduchu pri teplote 200 °C. Exotermná reakcia, ku ktorej dochádza, je mierou odbúravania polyméru. Kritériom na stabilizáciu je čas až do pretrvávania, prípadne po dosiahnutí maxima exotermnej reakcie. Výsledky sú uvedené v tabuľke 3. Získaný priebeh teplôt poukazuje na dobrú stabilizáciu polyméru.

Tabuľka 3

koncentrácia emulzie prísad v latexe MBS	T_o	T_m
	v minútach	v minútach
1 % ^{x)}	9 - 11	14 - 16

T_o = čas až do začiatku exotermnej reakcie

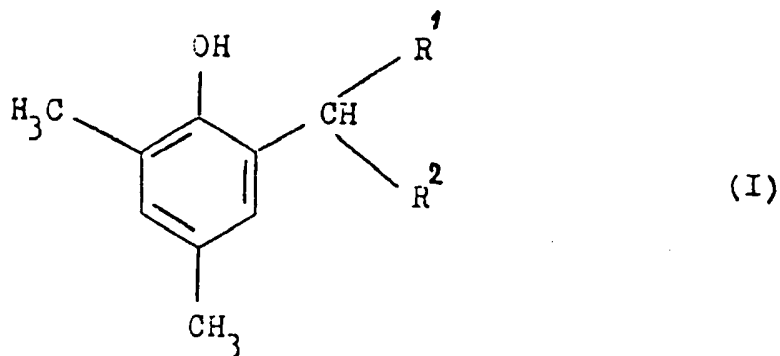
T_m = čas až po dosiahnutí maxima exotermnej reakcie

x) táto hodnota zodpovedá 3 % v suchom MBS.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

2,4 dimetylo-6-sek. alkyl-fenoly

1. Zlúčeniny všeobecného vzorca I



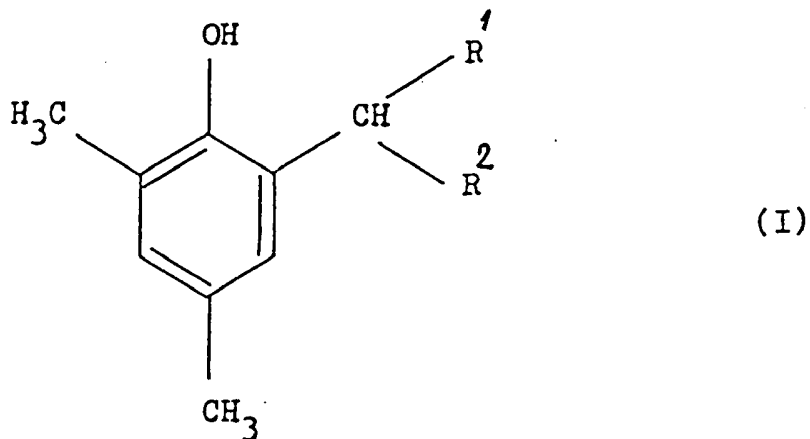
v ktorom

 R^1 znamená metylovú skupinu alebo etylovú skupinu a R^2 predstavuje alkylovú skupinu s 8 až 30 atómami uhlíka.

Stabilizované
 2. Zmesi, vyznačujúca sa tým, že obsahujú

a) polystyrén, substituovaný polystyrén, kopolyméry alebo terpolyméry styrénu alebo substituovaného styrénu, polykarbonát, polyesterkarbonát, polyuretán, polyamid, kopolyamid, polyacetál a polyfenylénoxid a

b) aspoň jednu zlúčeninu všeobecného vzorca I

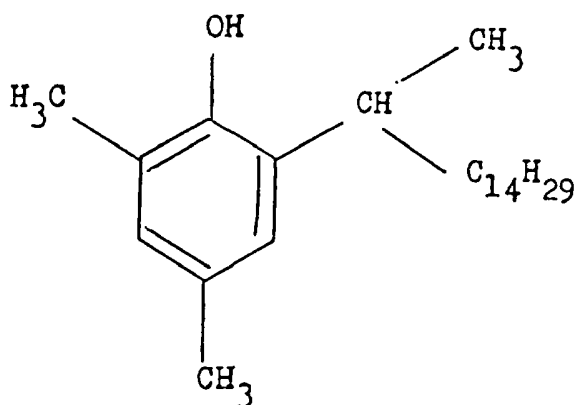


v ktorom

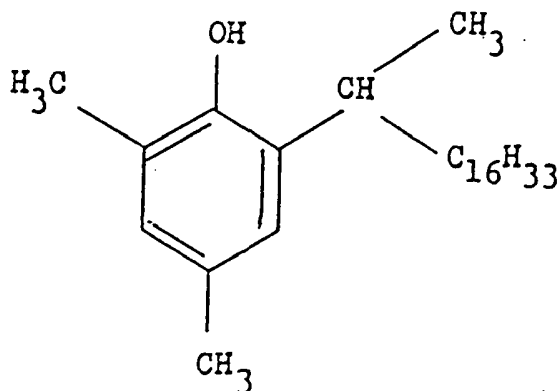
 R^1 znamená metylovú skupinu alebo etylovú skupinu a

R^2 predstavuje alkylovú skupinu s 2 až 30 atómami uhlíka.

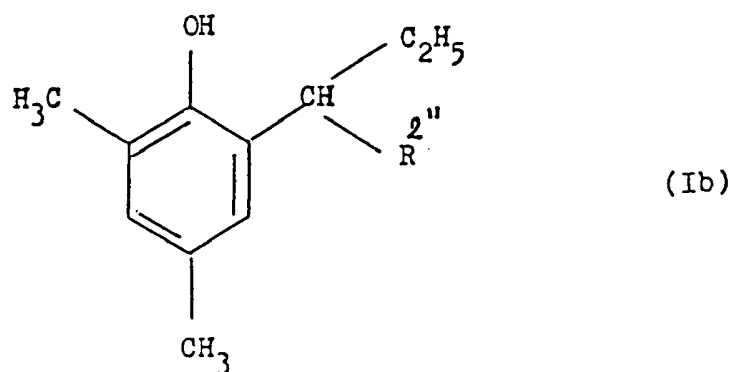
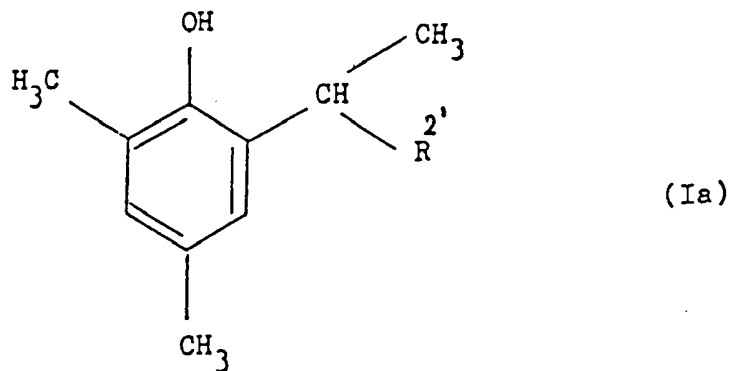
3. Zmes podľa nároku 2, vyznačujúca sa tým, že ako zložku b) obsahuje zlúčeninu všeobecného vzorca I, v ktorom R^2 znamená alkylovú skupinu s 8 až 30 atómami uhlíka.
4. Zmes podľa nároku 2, vyznačujúca sa tým, že ako zložku b) obsahuje zlúčeninu všeobecného vzorca I, v ktorom R^2 znamená alkylovú skupinu s 12 až 18 atómami uhlíka.
5. Zmes podľa nároku 2, vyznačujúca sa tým, že ako zložku b) obsahuje zlúčeninu vzorca



alebo zlúčeninu vzorca



6. Zmes podľa nároku 2, vyznačujúca sa tým, že ako zložku b) obsahuje zmes zlúčenín všeobecného vzorca Ia a Ib



v ktorých

$R^{2'}$ znamená skupinu $-C_mH_{2m+1}$,

$R^{2''}$ znamená skupinu $-C_{m-1}H_{2m-1}$ a

m znamená celé číslo od 2 do 30, pričom v skupinách $R^{2'}$ a $R^{2''}$ je toto číslo rovnaké.

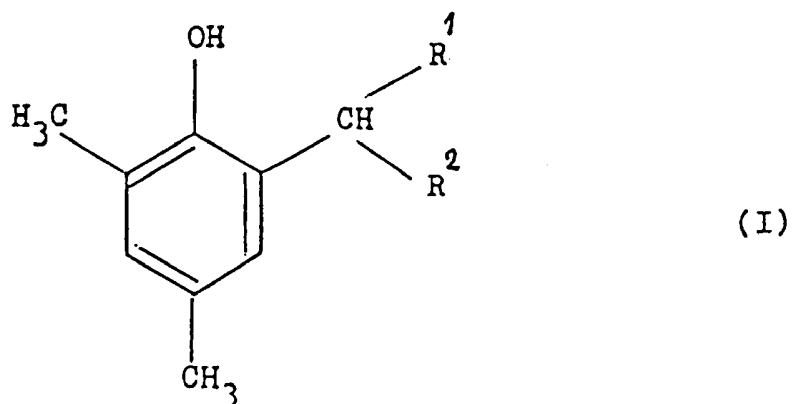
7. Zmes podľa nároku 2, vyznačujúca sa tým, že ako zložku a) obsahujú rázovo húževnatý polystyrén (IPS), kopolymér styrénu a akrylonitrilu (SAN) alebo terpolymér akrylonitrilu, butadiénu a styrénu (ABS).

8. Zmes podľa nároku 2, vyznačujúca sa tým, že ako zložku a) obsahujú terpolymér akrylonitrilu, butadiénu a styrénu (ABS) alebo vrúbľovaný kopolymér metylmetakrylátu, butadiénu a styrénu (MBS).

9. Zmes, vyznačujúca sa tým, že obsahujú

a) organický materiál citlivý voči odbúravaníu teplom, oxidáciou alebo žiarením a

b) aspoň jednu zlúčeninu všeobecného vzorca I

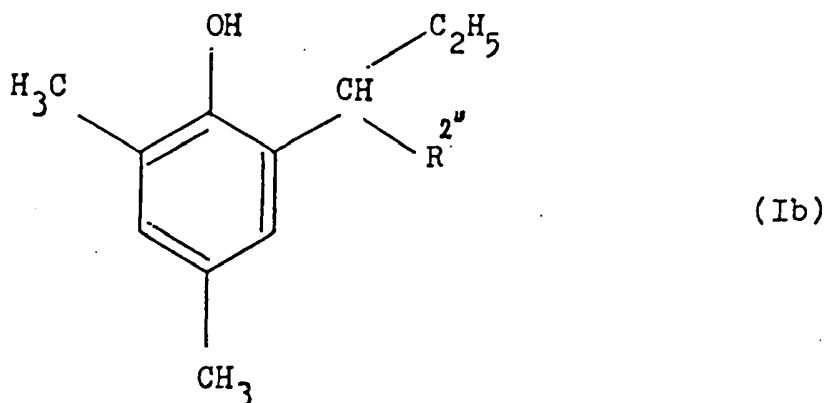
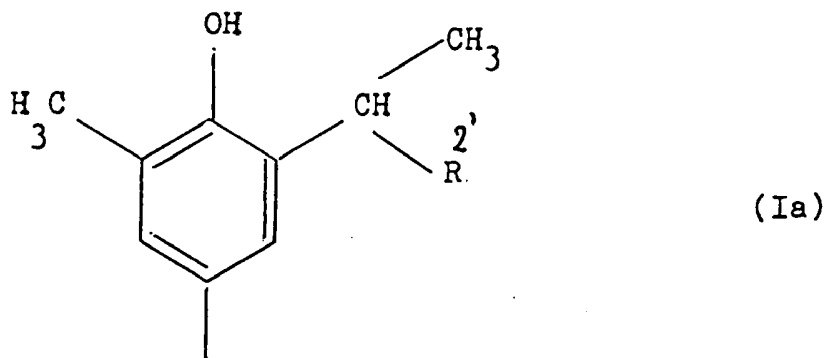


v ktorom

R^1 znamená metylovú skupinu alebo etylovú skupinu a

R^2 predstavuje alkylovú skupinu s 8 až 30 atómami uhlíka.

10. Zmes, podľa nároku 9, vyznačujúca sa tým, že ako zložku b) obsahuje zmes zlúčenín všeobecného vzorca Ia a Ib



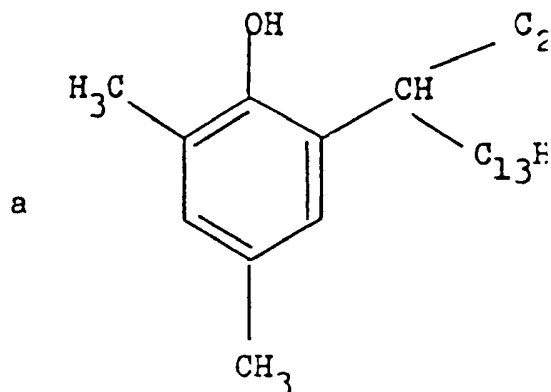
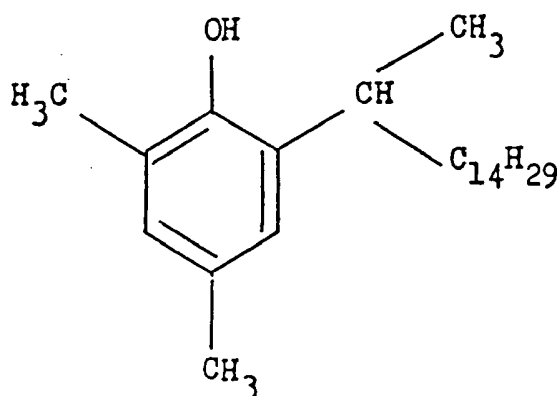
v ktorých

$R^{2'}$ znamená skupinu $-C_mH_{2m+1}$,

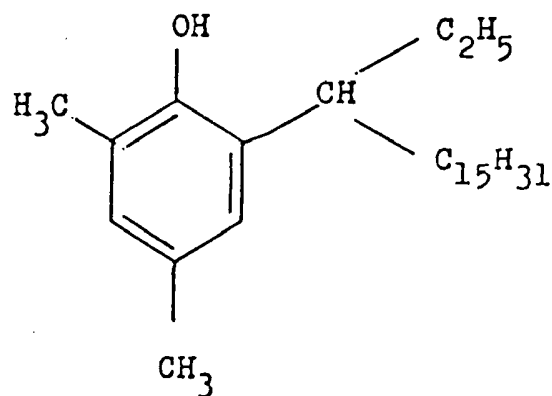
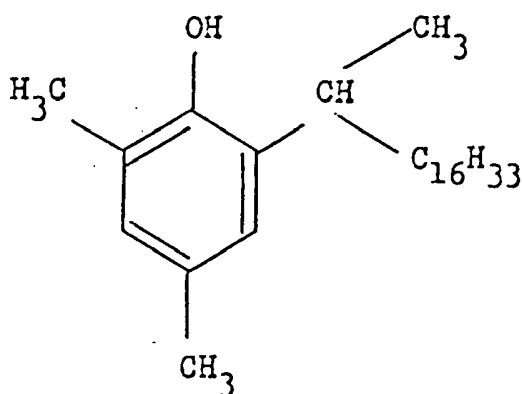
$R^{2''}$ znamená skupinu $-C_{m-1}H_{2m-1}$ a

m znamená celé číslo od 8 do 30 a v skupinách R^2 ,
a $R^{2'}$ je toto číslo rovnaké.

11. Zmes, podľa nároku 10, vyznačujúca sa tým, že ako zložku b) obsahuje zmes zlúčenín vzorcov

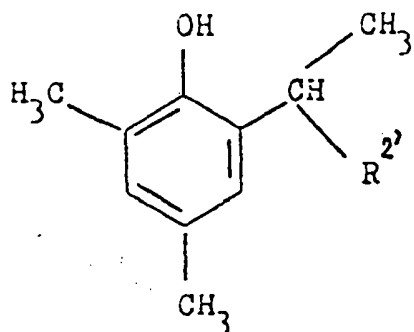


12. Zmes, podľa nároku 10, vyznačujúca sa tým, že ako zložku b) obsahuje zmes zlúčenín vzorcov

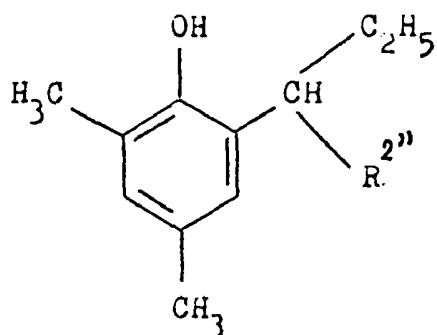


13. Spôsob stabilizácie polystyrénu, substituovaného polystyrénu, kopolymérov alebo terpolymérov styrénu alebo substituovaného styrénu, polykarbonátu, polyesterkarbonátu, polyuretánu, polyamidu, kopolyamidu, polyacetálu alebo polyfenylénoxidu voči odbúravaniu teplom oxidáciou alebo žiarením, vyznačujúci sa tým, že sa do týchto materiálov zapracuje aspoň jedna zlúčenina všeobecného vzorca I, ~~definovaného~~ ^{podľa} v nároku I.

14. Zmes₇ zlúčenín



(Ia) a



(Ib)

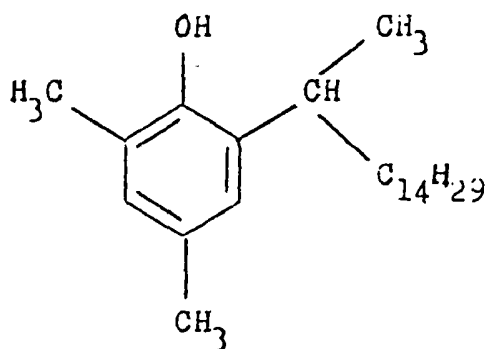
v ktorých

$R^{2'}$ znamená skupinu $-C_mH_{2m+1}$,

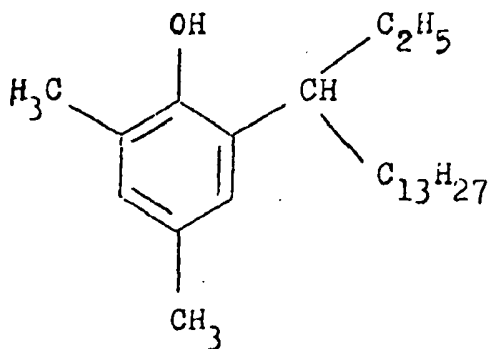
$R^{2''}$ znamená skupinu $-C_{m-1}H_{2m-1}$ a

m znamená celé číslo od 8 do 30 a v skupinách $R^{2'}$ a $R^{2''}$ je toto číslo rovnaké.

15. Zmes₇ zlúčenín

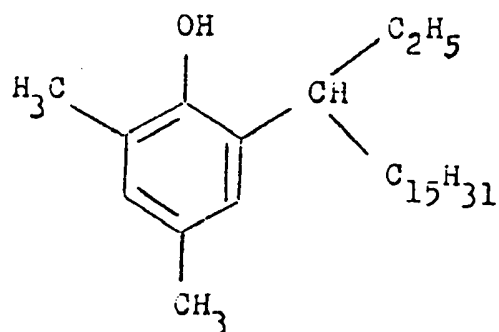
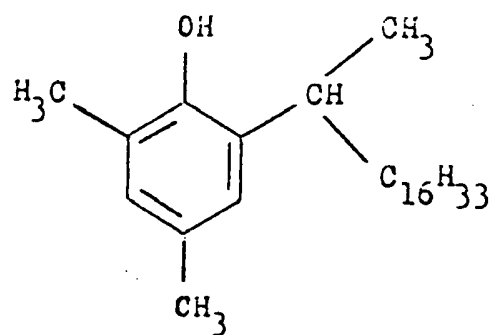


a



podľa nároku 14.

16. Zmes~~z~~ zlúčenín



12

podľa nároku 14.