

Oxidáció ellen stabilizált polimerek és eljárás ezek előállítására

KIVONAT

A találmány tárgya polivinil-klorid, polikarbonát, poliuretán, polietilén, polipropilén, poliimid, poliészter vagy polivinil-acetát polimer, amely körülbelül 0,005 - 10 phr (I), (II) vagy (III) általános képletű stabilizátort tartalmaz.

A találmány további tárgya a fentiek szerint polimer, melyet oxidáló hatású hőnek vagy sugárzásnak tettünk ki, ezen kívül eljárás stabilizált polimer előállítására, melyet úgy végeznek, hogy a polimert körülbelül 0,005 - 10 phr (I), (II) vagy (III) általános képletű stabilizátorral összekeverik.

2002. 03. 11.

D.S.

jelle. a. I, II, III

A2

Oxidáció ellen stabilizált polimerek és eljárás ezek előállítására

A találmány bizonyos polimerek oxidáció utáni elszíneződésének csökkentésére alkalmas stabilizátorok használatára vonatkozik.

Számos polimert - például polivinil-kloridot (PVC), polikarbonátokat, poliuretánt, polietilént és polipropilént - használnak különböző orvosi eszközökben és élelmiszer csomagolásokban. A sterilizálást ezekben az esetekben az eszközök vagy csomagolások gamma-sugárzással történő besugárzásával végezhetik. A gamma-sugárzás azonban a polimert degradálhatja vagy megsárgíthatja, ezzel bizonyos felhasználási területeken alkalmatlanná vagy kevésbé elfogadhatóvá téve azt. Az olyan polimerek, mint például a polietilén, polipropilén vagy a PVC hevítés hatására is megsárgulnak és degradálódnak.

A találmány tárgya egy polivinil-klorid, polikarbonát, poliuretán, polietilén, polipropilén, poliimid, poliészter vagy polivinil-acetát polimer, amely körülbelül 0,005 - 10 phr (I), (II) vagy (III) általános képletű stabilizátort tartalmaz,

ahol a képletben

- A jelentése C, P, Sn, Si vagy B;
- X jelentése $-R_1C=CR_1-$, $-C\equiv C-$, (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) vagy (h) képletű csoport
- Y jelentése egymástól függetlenül O, S vagy N atom;
- R csoport jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-24 szénatomos alkilcsoport, 6-24 szénatomos arilcsoport, 7-24

szénatomos alkarilcsoport és 7-24 szénatomos aralkilcsoport;

R_1 jelentése egymástól függetlenül R , OR , RCO , $ROCO$, $ROCO_2$, $P(R)_2$, $P(OR)_2$, $PR(OR)$, $N(R)_2$, $(R)_2NCO$, $(R_2)NCO_2$, SR képletű csoport vagy halogénatom, ahol két R_1 csoport együtt egy gyűrűt alkothat;

R_2 jelentése egymástól függetlenül R , RCO , $ROCO$, $P(OR)_2$, $Sn(R)_q(OR)_{3-q}$, $Sn(R)_q(OCOR)_{3-q}$, $Si(R)_q(OR)_{3-q}$ és $B(R)_q(OR)_{2-q}$ képletű csoport, ahol két R_2 csoport együtt egy gyűrűt alkothat;

R_3 jelentése egymástól függetlenül R , RCO , $ROCO$, $ROCO_2$, OR , SR , $N(R)_2$, $OP(R)_2$, $OP(OR)_2$ képletű csoport, ahol $m = 0$, ha A jelentése P vagy B és $m = 1$, ha A jelentése Sn , Si vagy C ; $n = 0$, ha Y jelentése O vagy S és $n = 1$, ha Y jelentése N ; $p = 0-4$ a rendelkezésre álló aktív helyek számától függően; és $q = 0-3$ ön stabilizátorok esetében, és $q = 0-2$ bór stabilizátorok esetében.

Amennyiben bizonyos polimerekhez egy meghatározott típusú stabilizátort adunk, a polimerek oxidáció után kevésbé degradálódnak vagy sárgulnak meg. A találmány szerinti stabilizátorok némelyike új vegyület, míg mások kereskedelmileg hozzáférhetők. Némelyik alkalmazott stabilizátor polimer típusú, és így ellenáll a polimerből való kimigrálásnak és kioldódásnak, tovább növelve ezzel a polimer életciklusát.

A találmány szerinti stabilizátorok: (I), (II) vagy (III) általános képletű vegyületek, ahol a képletben

A jelentése C , P , Sn , Si vagy B , és

- X jelentése $-R_1C=CR_1-$, $-C\equiv C-$, (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) vagy (h) csoport
- Y jelentése egymástól függetlenül O, S vagy N atom,
- R csoport jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-24 szénatomos alkilcsoport, 6-24 szénatomos arilcsoport, 7-24 szénatomos alkarilcsoport és 7-24 szénatomos aralkilcsoport;
- R_1 jelentése egymástól függetlenül R, OR, RCO, ROCO, ROCO₂, P(R)₂, P(OR)₂, PR(OR), N(R)₂, (R)₂NCO, (R)₂NCO₂, SR képletű csoport vagy halogénatom, ahol két R_1 csoport együtt egy gyűrűt alkothat;
- R_2 jelentése egymástól függetlenül R, RCO, ROCO, P(OR)₂, Sn(R)_q(OR)_{3-q}, Sn(R)_q(OCOR)_{3-q}, Si(R)_q(OR)_{3-q} és B(R)_q(OR)_{2-q} képletű csoport, ahol két R_2 csoport együtt egy gyűrűt alkothat;
- R_3 jelentése egymástól függetlenül R, RCO, ROCO, ROCO₂, OR, SR, N(R)₂, OP(R)₂, OP(OR)₂ képletű csoport, ahol m = 0, ha A jelentése P vagy B, és m = 1, ha A jelentése Sn, Si vagy C; n = 0, ha Y jelentése O vagy S és n = 1, ha Y jelentése N; p = 0-4 a rendelkezésre álló aktív helyek számától függően, és q = 0-3 ón stabilizátorok esetében, és q = 0-2 bór stabilizátorok esetében.

Azok a csoportok, amelyek két R_1 csoportot vagy két R_2 csoportot összeköthetnek, ezáltal egy gyűrűt képezve, az R_4 , $-HC=CH-$, $-CH_2O-$, $-CH_2NH-$, $-HC=N-$ és $-CH_2S$ csoportok, ahol

R_4 jelentése 1-24 szénatomos alkilén-csoport, 6-24 szénatomos arilén-csoport, 7-24 szénatomos (aril)alkilén-csoport, 7-24 szénatomos (alkil)arilén-csoport, 1-24 szénatomos alkándiil-

-csoport, 7-24 szénatomos aril-alkándiil-csoport, 1-24 szénatomos -CO-(alkilén)-CO- képletű csoport, 6-24 szénatomos -CO-arilén-CO- képletű csoport, 7-24 szénatomos -CO-(aril)-alkilén-CO- képletű csoport, 7-24 szénatomos -CO-(alkil)-arilén-CO- képletű csoport, $\text{Si}(\text{R})_2$, $\text{SiR}(\text{OR})$, $\text{Si}(\text{OR})_2$, $\text{P}(\text{OR})$, $\text{B}(\text{OR})$, $\text{Sn}(\text{R})_2$, $\text{SnR}(\text{OR})$ vagy $\text{SnR}(\text{O-CO-R})$ képletű csoport.

A képletekben előnyösen

- A jelentése szénatom,
- X jelentése -HC=CH- képletű csoport,
- Y jelentése oxigénatom,
- R jelentése benzilcsoport,
- R_1 jelentése hidrogénatom,
- R_2 jelentése R képletű csoport,
- R_3 jelentése R képletű csoport,
- R_4 jelentése 1-8 szénatomos alkiléncsoport, 7-8 szénatomos (aril)-alkiléncsoport vagy 7-8 szénatomos -CO(aril)-alkilén-CO-csoport és

q értéke 0,

mivel ezek a vegyületek jól működnek, és könnyen hozzáférhetők.

Azok a stabilizátorok, ahol minden egyes R_1 jelentése hidrogénatom, különösen előnyösek, és még hatékonyabbak. Amennyiben X jelentése $\text{-R}_1\text{C=CR}_1\text{-}$, a stabilizátor lehet cisz- vagy transz állású, de a cisz állású stabilizátorok előnyösebbek, mivel olcsóbbak.

A továbbiakban a fent megadott általános képletek alá tartozó stabilizátorokra hozunk fel példákat (ha Y jelentése nitrogénatom, akkor egy további R_3 csoport van az Y csoporton):

(I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5), (I-6), (I-7), (I-8), (I-9), (I-10), (I-11), (I-12), (I-13), (I-14), (I-15), (I-16), (I-17), (I-18), (I-19), (I-20).

Ciklikus szerkezetű stabilizátorra példaként felsoroljuk az alábbiakat:

(II-1), (II-2), (II-3), (II-4), (II-5), (II-6), (II-7), (II-8), (II-9), (II-10), (III-1), (III-2), (III-3), (III-4).

A fenti szerkezetű stabilizátorokhoz tartoznak például a 4,7-dihidro-1,3-dioxepin-származékok, a butén-1,4-diol étere és észterei és a ftalánok. Ezeket a stabilizátorokat allil típusú diolok vagy egy allil típusú diol aromás analógja és egy aldehid, keton, sav, savhalogenid, észter, alkil-halogenid vagy alkohol kondenzációjával vagy egyéb, szakember számára ismert reakcióval lehet előállítani különböző származékok képzésének érdekében. Az előnyös stabilizátorokhoz tartozik a cisz-2-butén-1,4-diol, a cisz-4-benziloxi-2-butén-1-ol és a cisz-1,4-dibenziloxi-2-butén. A stabilizátor lehet ftalán is.

A (IV), (V) és (VI) képletben r jelentése 1-1000, előnyösen 1-5. A (IV) képletű vegyületekre példa a poli(2-butenilén-adipát), poli(2-butenilén-tereftalát és poli[oxi(2-butenilén)]. Az (V) és (VI) képletben az alaplánc előnyösen poliészter, poliéter és poliketon, és az előnyös függő csoport 4,7-dihidro-1,3-dioxepin, ftalán és 2-butén-1,4-diol lehetnek. Ilyen vegyületekre példa a poli(etilén-ko-szénmonoxid) és 2-butén-1,4-diol kondenzációs terméke. A polimer típusú stabilizátorok általában hatékonyabbak, ugyanis azok kevésbé hajlamosak kimigrálni vagy kioldódni a stabilizált polimerből. Ilyen polimereket a szakember számára ismert reakciókkal lehet előállítani. Például polimer

észtereket egy diol (lásd az első képleteket, ahol Y csoport jelentése oxigénatom és R_1 csoport jelentése hidrogénatom) és egy diészter, disav, disav-klorid vagy dianhidrid reakciójával.

A találmány szerinti stabilizátorok hatékonyak PVC, polikarbonátok, poliuretán, polipropilén, polietilén, polivinilidén-klorid, poliamidok, poliimidek, poliéterek, poliészterek, polisziloxánok, poliuretánok, poliszulfonok és poliszulfidok oxidáció elleni stabilizálásában. Az előnyös polimerek közé a PVC, polikarbonátok, polipropilén és polietilén tartoznak, mivel ezeket a polimereket használják leggyakrabban orvosi eszközökben, ahol ezek gamma-sugárzásnak vannak kitéve. Különösen előnyös a PVC. Ilyen módon a találmány tárgya továbbá oxidáló hatású hőnek vagy sugárzásnak kitett polimer anyag is.

A polimert körülbelül 0,005 - 10 phr (phr = tömegrész/100 tömegrész polimer) stabilizátor polimerhez történő hozzáadásával lehet stabilizálni. Ennél kevesebb stabilizátor kevésbé hatékony, de több stabilizátor hozzáadása csak kevés plusz előnyt jelent. A stabilizátor előnyös mennyisége körülbelül 0,2-6 phr. A stabilizátort a polimerhez számos módszerrel hozzá lehet adni, például a polimerizáció elején vagy a polimerizáció közben a reaktánsok összekeverésével. A stabilizátort előnyösen azután adjuk be, amikor a monomer legalább 70 tömeg%-a már polimerizálódott. A stabilizátort szilárd formában vagy egy oldószerrel együtt oldatként vagy szuszpenzióként adhatjuk a polimerhez. A szokásos szerves oldószerekhez tartozik az N-metil-pirrolidon, diglim, acetamid, aceton, metanol, etanol, izopropanol, dimetilszulfoxid és a dimetil-formamid, de vizet is használhatunk. A vízzel elegyíthető oldószerek, például az aceton, tetra-

hidrofurán és a metanol a PVC esetében előnyös. A stabilizátort előnyösen oldat formájában adjuk hozzá a polimerhez, ugyanis a polimerben így egyenletesebb stabilizátor eloszlást érhetünk el. A stabilizátort ezen kívül a polimer kompondálása vagy szárítása során is beadagolhatjuk. A kompondálásra számos módszer alkalmazhatunk, beleértve az őrlést, száraz keverést és az extrúziót. A stabilizátorok antioxidánsként is hatnak, meggátolva az oxidáció különböző formáit.

A találmány további tárgya olyan polivinil-klorid, poliuretán, polietilén, polipropilén vagy polikarbonát, ami körülbelül 0,2-6 phr (VII), (VIII), (I-21), (I-22), vagy (I-23) általános képletű stabilizátort tartalmaz, ahol a képletben

R_2 jelentése R_1 ,

R_3 jelentése R_1 ,

R_4 jelentése 1-8 szénatomos alkilén, 7-8 szénatomos arilalkilén vagy 7-8 szénatomos -CO-(aril)-alkilén-CO- csoport,

R jelentése benzilcsoport, és

n értéke 1-5.

Ezt a polimert gamma-sugárzásnak tettük ki.

A találmány egy további tárgya eljárás polivinil-klorid, polikarbonát, poliuretán, polietilén, polipropilén, poliimid, poliszter vagy polivinil-acetát polimer védelmére besugárzás utáni elszíneződés ellen, amely szerint a polimert körülbelül 0,005 - 10 phr (I), (II) vagy (III) általános képletű stabilizátorral keverjük össze, ahol a képletben

A jelentése C, P, Sn, Si vagy B;

- X jelentése $-R_1C=CR_1-$, $-C\equiv C-$, (a), (b), (i), (d), (e), (f), (g) vagy (h) csoport
- Y jelentése egymástól függetlenül O, S vagy N atom,
- R csoport jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-24 szénatomos alkilcsoport, 6-24 szénatomos arilcsoport, 7-24 szénatomos alkarilcsoport és 7-24 szénatomos aralkilcsoport;
- R_1 jelentése egymástól függetlenül R, OR, RCO, ROCO, ROCO₂, P(R)₂, P(OR)₂, PR(OR), N(R)₂, (R)₂NCO, (R₂)NCO₂, SR képletű csoport vagy halogénatom, ahol két R_1 csoport együtt egy gyűrűt alkothat;
- R_2 jelentése egymástól függetlenül R, RCO, ROCO, P(OR)₂, Sn(R)_q(OR)_{3-q}, Sn(R)_q(OCOR)_{3-q}, Si(R)_q(OR)_{3-q} és BR_q(OR)_{2-q} képletű csoport, ahol két R_2 csoport együtt egy gyűrűt alkothat;
- R_3 jelentése egymástól függetlenül R, RCO, ROCO, ROCO₂, OR, SR, N(R)₂, OP(R)₂, OP(OR)₂ képletű csoport, ahol m = 0, ha A jelentése P vagy B, és m = 1, ha A jelentése Sn, Si vagy C; n = 0, ha Y jelentése O vagy S és n = 1, ha Y jelentése N; p = 0-4 a rendelkezésre álló aktív helyek számától függően, és q = 0-3 ón stabilizátorok esetében, és q = 0-2 bór stabilizátorok esetében.

A továbbiakban a találmányt példák segítségével mutatjuk be.

1-13. példák

150,00 g PVC (Occidental Chemical Corporation "Oxy 240" márkanévű terméke), 0,30 g sztearinsav (csúsztatóként alkalmazva), 0,23 g vegyes zsírsavakkal képzett cink és kalcium ve-

gyes só (hőstabilizátor, "Mark 152 S" márkaneven a Witco terméke), 97,50 g dioktil-ftalát (hőstabilizátor és hajlékonyság növelő), 15,00 g epoxidált szójaolaj (sósavfogó a degradáció csökkentésére, "Drapex 6.8" márkaneven a Witco terméke) keverékéhez egy stabilizátort adunk. A keveréket alaposan összekeverjük és 149 °C hőmérsékleten 5 percen át forrón öröljük. A kapott PVC lapot kivágjuk, és egy 10x8x0,6 cm méretű lemezzé préseljük 165,5 °C-on. A lemezt két kisebb részre vágjuk. Ezek közül egyet összehasonlító mintának megtartunk, egyet pedig 50 kGy gamma-sugárzásnak teszünk ki. A besugárzott darabot további két kisebb darabra vágjuk, és ezek közül egyet 50 °C-on egy kemencében 48 órán át öregítünk. Minden egyes mintának mérjük ezt követően a sárgasági indexét egy Macbeth 2020 Plus Clor Eye Spectrometer típusú műszerrel, amelyet a Hunter egyenlet alapján határozhatunk meg (lásd: "The Measurement of Appearance", Richard S. Hunter, John Wiley & Sons, New York, 1975). Az alábbi táblázatban adjuk meg az alkalmazott stabilizátorokat, és az ezekkel elért eredményeket.

Példa száma	Stabilizátor	Mennyiség [g]	Sárgaság		
			Kezdeti	Besugárzás után	Öregítés után
1.	2,5-dimetoxi-2,5-dihidrofurán	0,64	17,1	47,8	69,3
Összehasonlító	nincs		18,4	52,8	74,1
2.	ftalán	1,34	17,5	31,9	49,5
Összehasonlító	nincs		18,1	50,2	75,5

Példa száma	Stabilizátor	Mennyi- ség [g]	Sárgaság		
			Kezdeti	Besu- gárgzás után	Öregí- tés után
3.	2-butén-1,4-diol	0,75	15,7	29,7	49,4
Össze- hason- lító	nincs		16,3	43,3	66,6
4.	2-butén-1,4-diol	3,20	17,1	22,2	33,1
Össze- hason- lító	nincs		16,3	43,3	66,6
5.	cisz-4-benziloxi- -2-butén-1-ol	1,67	16,6	21,1	30,7
Össze- hason- lító	nincs		16,3	43,3	66,6
6.	1,4-dibenziloxi-2- -butén	2,23	17,6	23,9	38,2
Össze- hason- lító	nincs		16,3	43,3	66,6
7.	transz-2,3- -dibróm-2-butén- -1,4-diol	2,06	31,8	37,6	61,7
Össze- hason- lító	nincs		16,3	43,3	66,6
8.	4,7-dihidro-2- -fenil-1,3- -dioxepin	1,47	16,1	26,0	41,1
Össze- hason- lító	nincs		16,3	43,3	66,6
9.	2,2'-(1,4- -fenilén)bisz(4,7- -dihidro-1,3- -dioxepin)	2,40	24,3	36,5	40,9
Össze- hason- lító	nincs		18,1	50,2	75,5
10.	1,5-dihidro-3- -metoxi-2,4- -benzodioxepin	2,03	16,7	36,0	49,8
Össze- hason- lító	nincs		18,1	50,2	75,5
11.	2-butin-1,4-diol	0,96	18,0	39,9	62,9

Példa száma	Stabilizátor	Mennyi- ség [g]	Sárgaság		
			Kezdeti	Besu- gárzás után	Öregi- tés után
Össze- hason- lító	nincs		18,01	50,2	75,5
12.	1,4-bisz(2- -hidroxietoxi)-2- -butin	1,99	32,0	31,6	40,2
Össze- hason- lító	nincs		18,1	50,2	75,5
13.	1,4- -benzoldimetanol	1,50	21,0	41,1	47,7
Össze- hason- lító	nincs		18,1	50,2	75,5

Ahogy az a fenti táblázat adataiból látható, a stabilizátort tartalmazó polimerek gamma-besugárzás után lényegesen kevésbé színeződnek el, mint az összehasonlító minták.

Szabadalmi igénypontok

1. Polivinil-klorid, polikarbonát, poliuretán, polietilén, polipropilén, poliimid, poliészter vagy polivinil-acetát polimer, amely körülbelül 0,005 - 10 phr (I), (II) vagy (III) általános képletű stabilizátort tartalmaz,

ahol a képletben

- A jelentése C, P, Sn, Si vagy B;
- X jelentése $-R_1C=CR_1-$, $-C\equiv C-$, (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) vagy (h) csoport;
- Y jelentése egymástól függetlenül O, S vagy N atom,
- R csoport jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-24 szénatomos alkilcsoport, 6-24 szénatomos arilcsoport, 7-24 szénatomos alkarilcsoport és 7-24 szénatomos aralkilcsoport;
- R_1 jelentése egymástól függetlenül R, OR, RCO, ROCO, $ROCO_2$, $P(R)_2$, $P(OR)_2$, $PR(OR)$, $N(R)_2$, $(R)_2NCO$, $(R_2)NCO_2$, SR csoport vagy halogénatom, ahol két R_1 csoport együtt egy gyűrűt alkothat;
- R_2 jelentése egymástól függetlenül R, RCO, ROCO, $P(OR)_2$, $Sn(R)_q(OR)_{3-q}$, $Sn(R)_q(OCOR)_{3-q}$, $Si(R)_q(OR)_{3-q}$ és $B(R)_q(OR)_{2-q}$ képletű csoport, ahol két R_2 csoport együtt egy gyűrűt alkothat;
- R_3 jelentése egymástól függetlenül R, RCO, ROCO, $ROCO_2$, OR, SR, $N(R)_2$, $OP(R)_2$, $OP(OR)_2$ képletű csoport,
- ahol $m = 0$, ha A jelentése P vagy B, és $m = 1$, ha A jelentése Sn, Si vagy C; $n = 0$, ha Y jelentése O vagy S és $n = 1$, ha Y jelentése N; $p = 0-4$ a rendelkezésre álló aktív helyek

számától függően; $q = 0-3$ ón stabilizátorok esetében és $q = 0-2$ bór stabilizátorok esetében.

2. Az 1. igénypont szerinti polimer, ahol a polimer polivinil-klorid.

3. Az 1. igénypont szerinti polimer, ahol a stabilizátor az (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5), (I-6), (I-7), (I-8), (I-9), (I-10), (I-11), (I-12), (I-13), (I-14), (I-15), (I-16), (I-17), (I-18), (I-19), (I-20) általános képletű csoportok közül van kiválasztva.

4. Az 1. igénypont szerinti polimer, ahol a stabilizátor a (II-1), (II-2), (II-3), (II-4), (II-5), (II-6), (II-7), (II-8), (II-9), (II-10), (III-1), (III-2), (III-3) vagy (III-4) általános képletű vegyületek közül van kiválasztva.

5. Az 1. igénypont szerinti polimer, ahol a stabilizátor cisz-2-butén-1,4-diol.

6. Az 1. igénypont szerinti polimer, ahol a stabilizátor cisz-4-benziloxi-2-butén-1-ol.

7. Az 1. igénypont szerinti polimer, ahol a stabilizátor cisz-1,4-dibenziloxi-2-butén.

8. Az 1. igénypont szerinti polimer, ahol a stabilizátor 4,7-dihidro-1,3-dioxepin.

9. Az 1. igénypont szerinti polimer, ahol a stabilizátor ftalán.

10. Az 1. igénypont szerinti polimer, ahol a stabilizátor a (IV), (V) vagy (VI) általános képletű vegyületek közül van kiválasztva, ahol a képletben

R_4 jelentése 1-24 szénatomos alkiléncsoport, 6-24 szénatomos ariléncsoport, 7-24 szénatomos (aril)alkiléncsoport, 7-24 szénatomos (alkil)ariléncsoport, 1-24 szénatomos alkándiil-

-csoport, 7-24 szénatomos (aril)-alkándiil-csoport, 1-24 szénatomos -CO-(alkilén)-CO- képletű csoport, 6-24 szénatomos -CO-arilén-CO- képletű csoport, 7-24 szénatomos -CO-(aril)-alkilén-CO- képletű csoport, 7-24 szénatomos -CO-(alkil)-arilén-CO- képletű csoport, $\text{Si}(\text{R})_2$, $\text{SiR}(\text{OR})$, $\text{Si}(\text{OR})_2$, $\text{P}(\text{OR})$, $\text{B}(\text{OR})$, $\text{Sn}(\text{R})_2$, $\text{SnR}(\text{OR})$ vagy $\text{SnR}(\text{O-CO-R})$ képletű csoport, és r értéke 1-1000.

11. A 10. igénypont szerinti polimer, ahol a stabilizátor függő 4,7-dihidro-1,3-dioxepin-csoportokat tartalmaz.

12. A 10. igénypont szerinti polimer, ahol a stabilizátor függő ftaláncsoportokat tartalmaz.

13. A 10. igénypont szerinti polimer, ahol a stabilizátor függő 2-butén-1,4-diol csoportokat tartalmaz.

14. A 10. igénypont szerinti polimer, ahol a stabilizátor egy poliéter, ami függő 2-butén-1,4-diol csoportokat tartalmaz.

15. A 10. igénypont szerinti polimer, ahol a stabilizátor egy poliészter, ami függő 2-butén-1,4-diol csoportokat tartalmaz.

16. Az 1. igénypont szerinti polimer, ahol a képletekben

A jelentése szénatom,

X jelentése -HC=CH- képletű csoport,

Y jelentése oxigénatom,

R jelentése benzilcsoport,

R_1 jelentése hidrogénatom,

R_2 jelentése R képletű csoport,

R_3 jelentése R képletű csoport,

R_4 jelentése 1-8 szénatomos alkiléncsoport, 6-8 szénatomos (aril)-alkiléncsoport vagy 6-8 szénatomos -CO(aril)-alkilén-CO-csoport, vagy

q értéke 0.

17. Az 1-16. igénypontok bármelyike szerinti polimer, amelyet oxidáló hatású hőnek vagy sugárzásnak tettünk ki.

18. Polivinil-klorid, poliuretán, polietilén, polipropilén vagy polikarbonát, ami körülbelül 0,2-6 phr (VII), (VIII), (I-21), (I-22) vagy (I-23) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol

R_2 jelentése R,

R_3 jelentése R,

R_4 jelentése 1-8 szénatomos alkilén-csoport, 7-8 szénatomos (aril)-alkilén-csoport vagy 7-8 szénatomos -CO-(aril)-alkilén-CO-csoport,

R₅ jelentése benzilcsoport és

r értéke 1-5.

19. A 18. igénypont szerinti polivinil-klorid, amelyet gamma-sugárzásnak tettünk ki.

20. Eljárás polivinil-klorid, polikarbonát, poliuretán, polietilén, polipropilén, poliimid, poliészter vagy polivinil-acetát polimer védelmére besugárzás utáni elszíneződés ellen, **azzal jellemezve**, hogy a polimert körülbelül 0,005 - 10 phr (I), (II) vagy (III) általános képletű stabilizátorral keverjük össze, ahol a képletben

A jelentése C, P, Sn, Si vagy B;

X jelentése $-R_1C=CR_1-$, $-C\equiv C-$, (a), (b), (i), (d), (e), (f), (g) vagy (h) csoport;

Y jelentése egymástól függetlenül O, S vagy N atom;

R csoport jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-24 szénatomos alkilcsoport, 6-24 szénatomos arilcsoport, 7-24 szénatomos alkarilcsoport és 7-24 szénatomos aralkilcsoport;

R_1 jelentése egymástól függetlenül R , OR , RCO , $ROCO$, $ROCO_2$, $P(R)_2$, $P(OR)_2$, $PR(OR)$, $N(R)_2$, $(R)_2NCO$, $(R_2)NCO_2$, SR csoport vagy halogénatom, ahol két R_1 csoport együtt egy gyűrűt alkothat;

R_2 jelentése egymástól függetlenül R , RCO , $ROCO$, $P(OR)_2$, $Sn(R)_q(OR)_{3-q}$, $Sn(R)_q(OCOR)_{3-q}$, $Si(R)_q(OR)_{3-q}$ és $B(R)_q(OR)_{2-q}$ képletű csoport, ahol két R_2 csoport együtt egy gyűrűt alkothat;

R_3 jelentése egymástól függetlenül R , RCO , $ROCO$, $ROCO_2$, OR , SR , $N(R)_2$, $OP(R)_2$, $OP(OR)_2$ képletű csoport, ahol $m = 0$, ha A jelentése P vagy B , és $m = 1$, ha A jelentése Sn , Si vagy C ; $n = 0$, ha Y jelentése O vagy S és $n = 1$, ha Y jelentése N ; $p = 0-4$ a rendelkezésre álló aktív helyek számától függően; $q = 0-3$ ón stabilizátorok esetében és $q = 0-2$ bór stabilizátorok esetében.

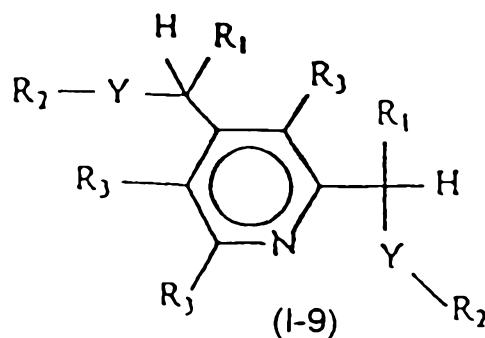
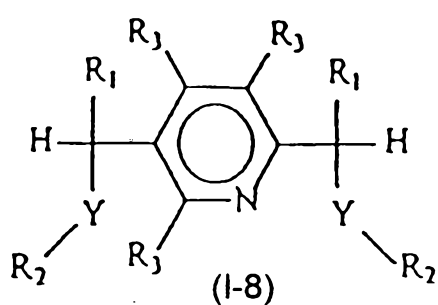
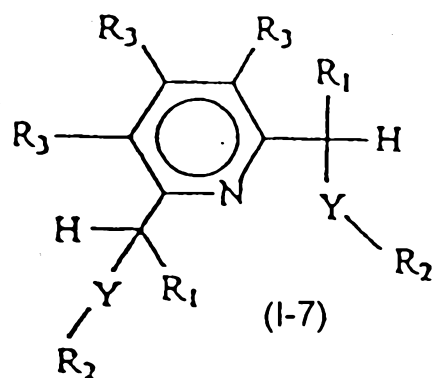
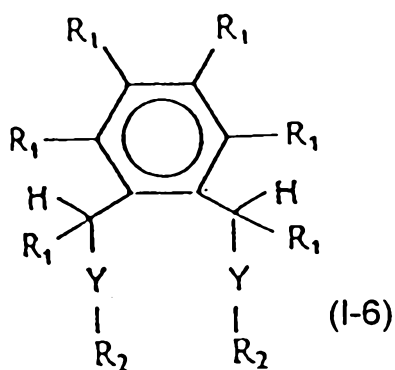
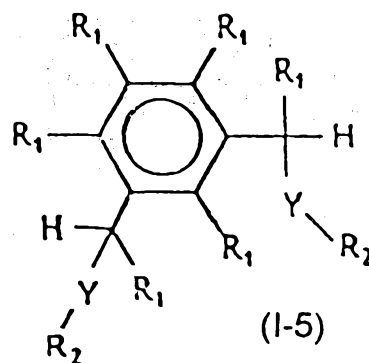
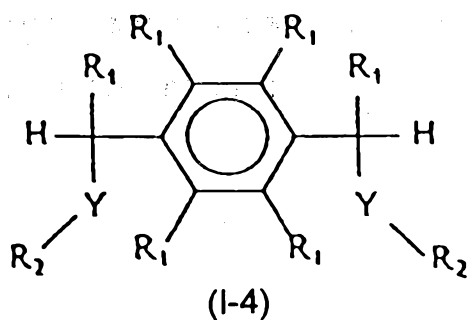
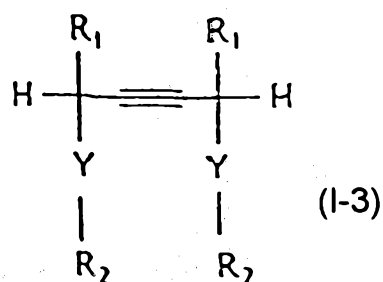
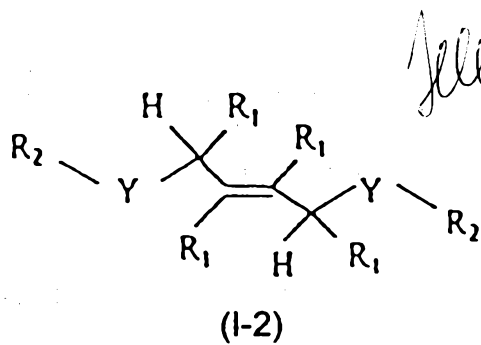
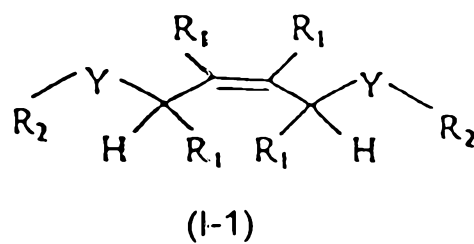
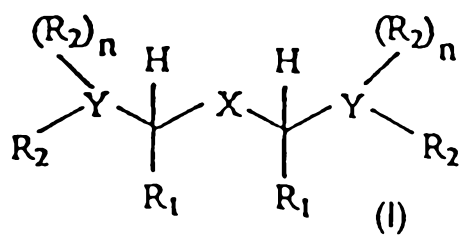
2002.03.11.
D.J.

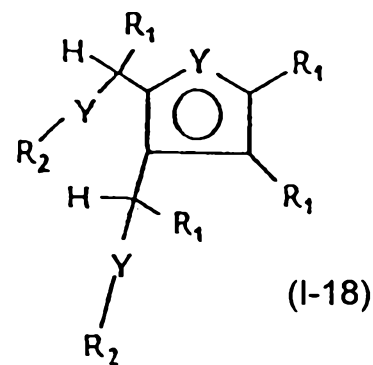
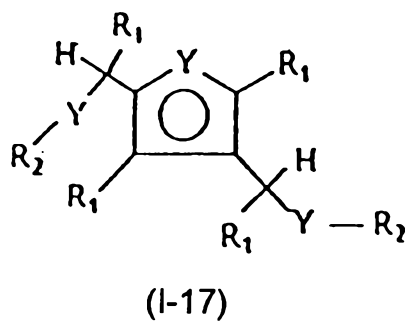
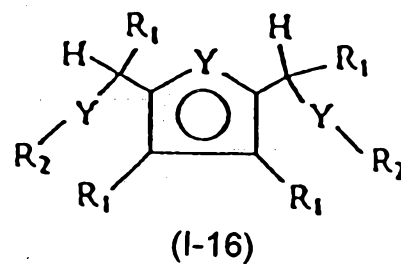
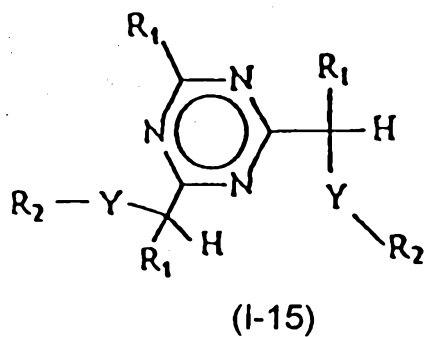
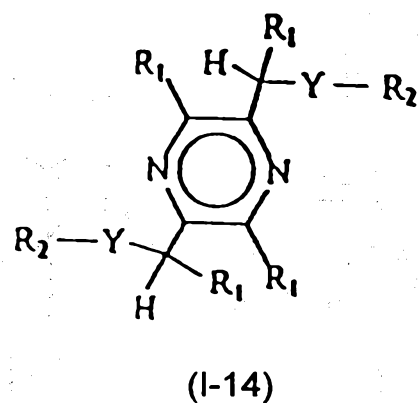
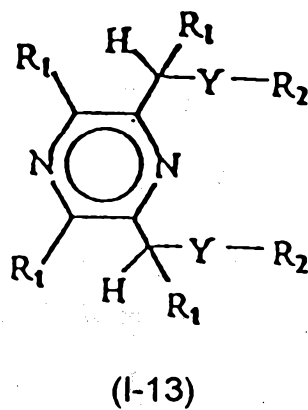
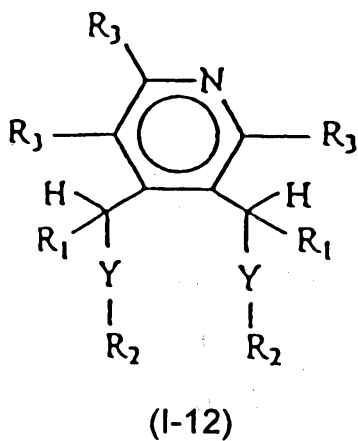
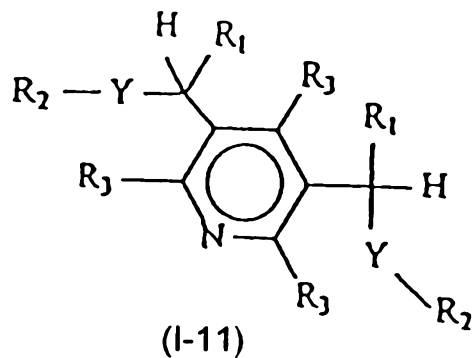
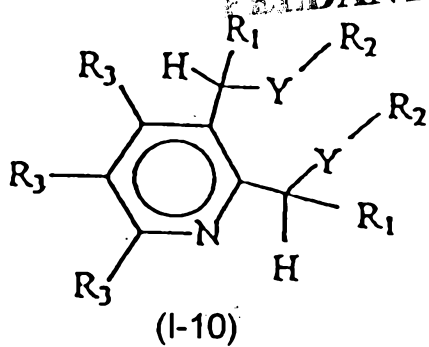
A meghatalmazott:

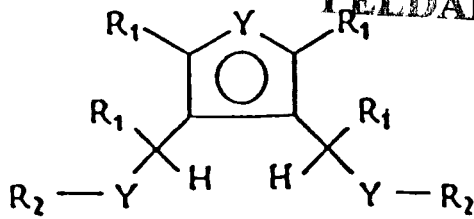


Ravadits Imre

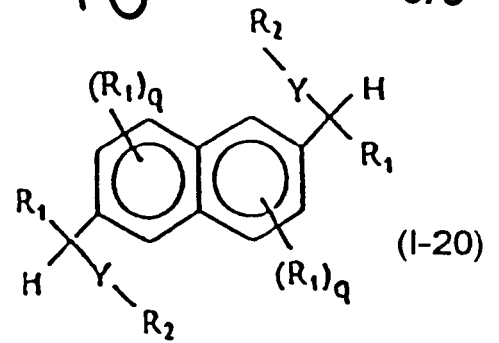
szabadalmi ügyvivőjelölt



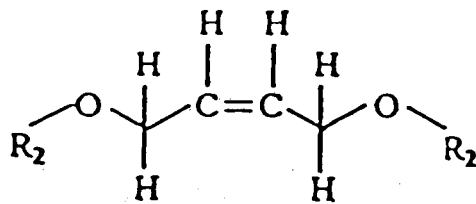




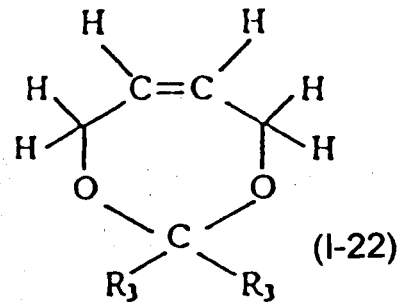
(I-19)



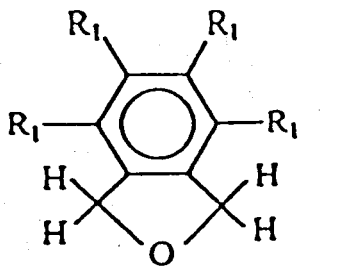
(I-20)



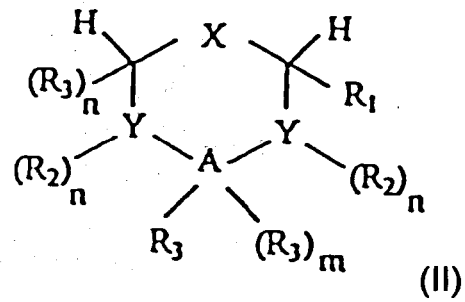
(I-21)



(I-22)

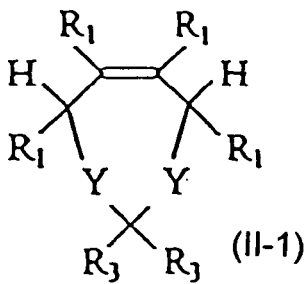


(I-23)

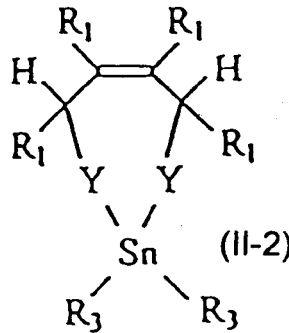


(II)

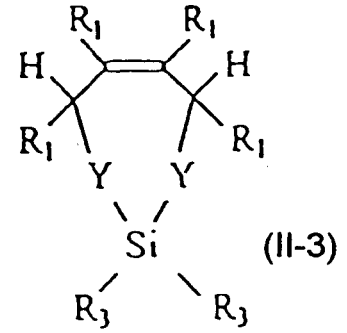
ju. a!



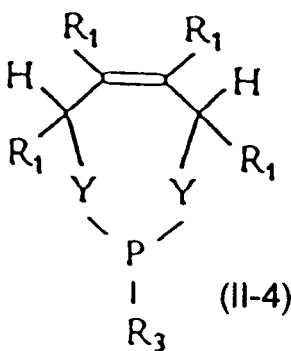
(II-1)



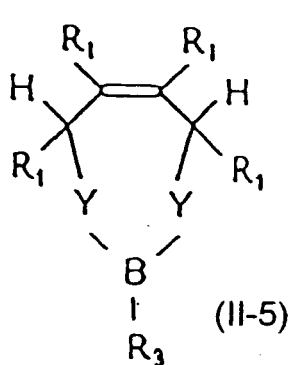
(II-2)



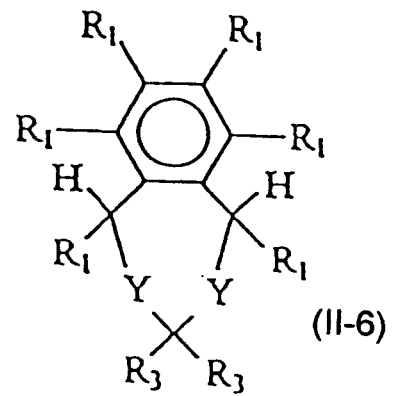
(II-3)



(II-4)



(II-5)



(II-6)

12

