SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

284 699

(21) Číslo prihlášky: **466-97**

(22) Dátum podania prihlášky: **5. 10. 1995**

(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **8. 9. 2005**
Vestník ÚPV SR č.: **9/2005**

(31) Číslo prioritnej prihlášky: **3090/94-0**

(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **14. 10. 1994**

(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **CH**

(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **8. 10. 1997**
Vestník ÚPV SR č.: **10/1997**

(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **22. 8. 2005**

(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:

(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP95/03937**

(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO96/11978**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[7]:

C08K 5/5333
C08L 67/02
C08J 11/04

(73) Majiteľ: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH;**

(72) Pôvodca: **Pfaendner Rudolf, Rimbach, DE;**
Hoffmann Kurt, Wachenheim, DE;
Herbst Heinz, Lautertal, DE;

(74) Zástupca: **Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob zvyšovania molekulovej hmotnosti polykondenzátov**

(57) Anotácia:
Opisuje sa spôsob zvyšovania molekulovej hmotnosti polykondenzátov, pri ktorom sa polykondenzát zohrieva na teplotu od 100 do 5 °C pod teplotou topenia s prídavkom aspoň jedného stericky bráneného esteru alebo monoesteru kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej.

SK 284699 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu zvyšovania molekulovej hmotnosti polykondenzátov a polykondenzátov, ktoré sa dajú týmto spôsobom získať.

Doterajší stav techniky

Polykondenzáty, ako sú polyamidy, polyestery a polykarbonáty, sú dôležité priemyselné plasty s rozsiahlym potenciálnym využitím, napríklad vo forme fólií, fliaš, vlákien a výrobkov tvarovaných vstrekovaním. Tieto polyméry sa bežne pripravujú polykondenzačnými reakciami. Z technických alebo kinetických dôvodov sa pri syntéze týchto polymérov polyméry s vysokou molekulovou hmotnosťou nezískavajú často. Polyméry s vysokou molekulovou hmotnosťou sa preto pripravujú kondenzáciou v pevnej fáze.

Poškodenie týchto polykondenzátov počas spracovania a používania má dôsledkom štiepenia reťazcov prevažne za následok vznik fragmentov polymérov obsahujúcich funkčné koncové skupiny. Pretože mechanické a fyzikálne vlastnosti sú rozhodujúcim spôsobom závislé od molekulovej hmotnosti polyméru, je recyklácia použitých polyamidov, polyesterov a polykarbonátov a ich výrobného odpadu, napríklad z výroby vlákien a vstrekovania, pri zachovaní vysokej kvality často možná bez dodatočného ošetrenia iba v obmedzenom rozsahu, a to dôsledkom zníženia molekulovej hmotnosti.

Zlepšenie materiálových vlastností použitých alebo tepelne či hydrolyticky poškodených polykondenzátov je v zásade možné. Dajú sa napríklad podrobiť post-kondenzácii v pevnom stave (S. Fakirov, Kunststoffe 74, 218 (1984) a R. E. Grützner a kol., Kunststoffe 82, 284 (1992)). Ale tento známy spôsob je zdĺhavý a navyše citlivý na nečistoty, ktoré sa v použitom materiáli môžu nachádzať.

V EP-0 410 230 sa ďalej navrhuje uskutočňovanie kondenzácie polyamidov v pevnej fáze s použitím kyseliny fosforečnej, kyseliny fosforitej alebo kyseliny fosfónovej ako katalyzátora.

F. Mitterhofer opísal výskumy, pri ktorých sa používal difosfonit ako stabilizátor pôsobiaci pri spracúvaní pri recyklátoch polymérov (C.A. 91, 124534).

V EP-A-0 090 915 sa opísal spôsob kondenzácie poly(alkyléntereftalátu) v pevnej fáze v prítomnosti esterov kyseliny fosforečnej, napríklad trifenylfosfitu, pri teplote od 25 do 65 °C pod teplotou varu poly(alkyléntereftalátu), pri ktorom zmesou prechádza prúd inertného plynu.

Podstata vynálezu

Cieľom vynálezu je nájsť spôsob post-kondenzácie v pevnej fáze, ktorý umožňuje zvýšenie molekulovej hmotnosti polykondenzátov, ako sú polyestery, polyamidy a polykarbonáty, a zodpovedajúcich kopolymérov a zmesí v relatívne krátkom čase a/alebo zlepšuje vlastnosti polykondenzátu.

Vynález sa teda týka spôsobu zvyšovania molekulovej hmotnosti polykondenzátov, pri ktorom sa polykondenzát zohrieva na teplotu od 100 do 5 °C pod teplotou topenia v pevnej fáze polyméru s prídavkom aspoň jedného stericky bráneného esteru alebo monoesteru kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej.

Toto zvýšenie molekulovej hmotnosti má za následok zlepšenie vlastností polykondenzátov, ktoré je evidentné napríklad pri vstrekovaní, vytláčaní a najmä pri recyklátoch. Pomocou tohto nového spôsobu sa dá dosiahnuť zvýšenie molekulovej hmotnosti najmä pri recyklátoch polykondenzátov získaných zberom použitých priemyselných súčiastok, používaných napríklad v automobiloch a elektrotechnickom priemysle. To umožňuje nové použitie recyklátov tam, kde je nutná vysoká kvalita, napríklad ako vysokoúčinných vlákien, produktov vyrobených vstrekovaním, produktov vyrobených vytláčaním alebo pien. Takéto recykláty pochádzajú tiež napríklad z priemyselného alebo domáceho zberu cenných materiálov, z výrobného odpadu, napríklad vznikajúceho pri výrobe a úprave vlákien, alebo zo zálohovaných predmetov, napríklad PET (polyetyléntereftalátových) fliaš na nápoje.

Vynález sa tiež týka spôsobu zvyšovania molekulovej hmotnosti polykondenzátov, pri ktorom sa polykondenzát zohrieva na teplotu od 100 do 5 °C pod teplotou topenia v pevnej fáze polyméru s prídavkom aspoň jedného stericky bráneného esteru alebo monoesteru kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej a v prítomnosti aspoň jednej polyfunkčnej zlúčeniny vybranej zo skupiny zahŕňajúcej epoxidy, oxazolíny, oxazolóny, oxazíny, izokyanáty, anhydridy, acyllaktámy, maleínimidy, alkoholy, karbodiimidy a estery.

Vynález sa ďalej týka prípravy rozvetvených, zosietených a čiastočne zosietených polykondenzátov. Dá sa uskutočňovať najmä pridaním uvedených polyfunkčných zlúčenín. Získa sa nerozpustný polykondenzát, ktorý sa dá použiť napríklad na výrobu pien.

Polykondenzátom je výhodne recyklovaný polykondenzát.

Nový spôsob podľa vynálezu je zaujímavý, najmä ak je polykondenzátom polyamid, polyester, polykarbonát alebo ich kopolymér.

Okrem polyesterov, polyamidov a polykarbonátov vynález tiež zahŕňa zodpovedajúce kopolyméry a zmesi, napríklad PBT/PS, PBT/ASA, PBT/ABS, PBT/PC, PET/ABS, PET/PC, PBT/PET/PC, PBT/PET, PA/PP, PA/PE a PA/ABS. Je ale potrebné zobrať do úvahy, že tento nový spôsob podľa vynálezu, rovnako ako všetky spôsoby umožňujúce výmenné reakcie medzi zložkami zmesi, môže mať za následok modifikáciu zmesi, tzn. vznik kopolymérnych štruktúr.

Termín „polyamidy", tzn. či už čerstvo vyrobené polyamidy, tak i recyklované polyamidy, označuje alifatické a aromatické polyamidy alebo kopolyamidy odvodené od diamínov a dikarboxylových kyselín a/alebo od aminokarboxylových kyselín alebo zodpovedajúcich laktámov. Medzi príklady vhodných polyamidov patria: PA 6, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 10.12, PA 12.12 a amorfné polyamidy typu Trogamidu PA 6-3-T a Grilamidu TR 55. Polyamidy tohoto typu sú všeobecne známe a sú komerčne dostupné.

Polyamidy sú výhodne kryštalické alebo čiastočne kryštalické polyamidy, a najmä PA 6 a PA 6.6 alebo ich zmesi, a recykláty alebo kopolyméry na ich báze.

Polyestermi, t. j. či už čerstvo vyrobenými polyestermi, tak i recyklovanými polyestermi, môžu byť homopolyestery alebo kopolyestery zostavené z alifatických, cykloalifatických alebo aromatických dikarboxylových kyselín a diolov alebo hydroxykarboxylových kyselín.

Alifatické dikarboxylové kyseliny môžu obsahovať od 2 do 40 atómov uhlíka, cykloalifatické dikarboxylové kyseliny môžu obsahovať od 6 do 10 atómov uhlíka, aromatické dikarboxylové kyseliny môžu obsahovať od 8 do 14 atómov uhlíka, alifatické hydroxykarboxylové kyseliny môžu obsahovať od 2 do 12 atómov uhlíka a aromatické a

cykloalifatické hydroxykarboxylové kyseliny môžu obsahovať od 7 do 14 atómov uhlíka.

Alifatické dioly môžu obsahovať od 2 do 12 atómov uhlíka, cykloalifatické dioly môžu obsahovať od 5 do 8 atómov uhlíka a aromatické dioly môžu obsahovať od 6 do 16 atómov uhlíka.

Termín „aromatické dioly" označuje dioly, v ktorých sú dve hydroxylové skupiny naviazané na jeden alebo na rôzne aromatické uhľovodíkové zvyšky.

Ďalej je možné, aby sa polyestery zosietili malými množstvami, napríklad 0,1 až 3 mol%, vzťahujúce sa na prítomné dikarboxylové kyseliny, monomérov obsahujúcich viac ako dve funkčné skupiny (ako je napríklad pentaerytritol, kyselina trimelitová, 1,3,5-tri-(hydroxyfenyl)benzén, kyselina 2,4-dihydroxybenzoová alebo 2-(4-hydroxyfenyl)-2-(2,4-dihydroxyfenyl)propán).

V prípade polyesterov obsahujúcich aspoň dva monoméry, môžu byť tieto monoméry rozmiestené náhodne (štatisticky) alebo môžu byť usporiadané vo forme blokov.

Vhodnými dikarboxylovými kyselinami sú lineárne a rozvetvené, nasýtené, alifatické dikarboxylové kyseliny, aromatické dikarboxylové kyseliny a cykloalifatické dikarboxylové kyseliny.

Vhodnými alifatickými dikarboxylovými kyselinami sú kyseliny obsahujúce od 2 do 40 atómov uhlíka, napríklad kyselina šťaveľová, kyselina malónová, kyselina dimetylmalónová, kyselina jantárová, kyselina pimelová, kyselina adipová, kyselina trimetyladipová, kyselina sebaková, kyselina azelaová a dimérne kyseliny (produkty dimerizácie nenasýtených, alifatických karboxylových kyselín, ako je kyselina olejová) a alkylované malónové a jantárové kyseliny, ako je kyselina oktadecyljantárová.

Vhodnými cykloalifatickými dikarboxylovými kyselinami sú kyselina 1,3-cyklobutándikarboxylová, kyselina 1,3-cyklopentándikarboxylová, kyselina 1,3- a 1,4-cyklohexándikarboxylová, 1,3- a 1,4-(dikarboxymetyl)cyklohexán a kyselina 4,4'-dicyklohexyldikarboxylová.

Vhodnými aromatickými dikarboxylovými kyselinami sú najmä kyselina tereftalová, kyselina izoftalová, kyselina o-ftalová, kyselina 1,3-, 1,4-, 2,6- a 2,7-naftaléndikarboxylová, kyselina 4,4'-bifenyldikarboxylová, di-(4-karboxyfenyl)sulfón, kyselina 4,4'-benzofenóndikarboxylová, 1,1,3-trimetyl-5-karboxy-3-(p-karboxyfenyl)-indán, di-(4-karboxyfenyl)éter, bis-(p-karboxyfenyl)metán a bis-(p-karboxyfenyl)etán.

Výhodné sú aromatické dikarboxylové kyseliny, najmä kyselina tereftalová, kyselina izoftalová a kyselina 2,6-naftaléndikarboxylová.

Ďalšími vhodnými dikarboxylovými kyselinami sú kyseliny obsahujúce skupiny -CO-NH-. Tieto kyseliny sú opísané v DE-A-2 414 349. Vhodné sú tiež dikarboxylové kyseliny obsahujúce dusíkaté heterocyklické kruhy, napríklad odvodené od karboxyalkylovaných, karboxyfenylovaných alebo karboxybenzylovaných monoamino-s-triazíndikarboxylových kyselín (viď DE-A-2 121 184 a 2 533 675), mono- alebo bishydantoínov, halogenovaných alebo nehalogenovaných benzimidazolov alebo kyseliny parabánovej. Karboxyalkylové skupiny v týchto zlúčeninách môžu obsahovať od 3 do 20 atómov uhlíka.

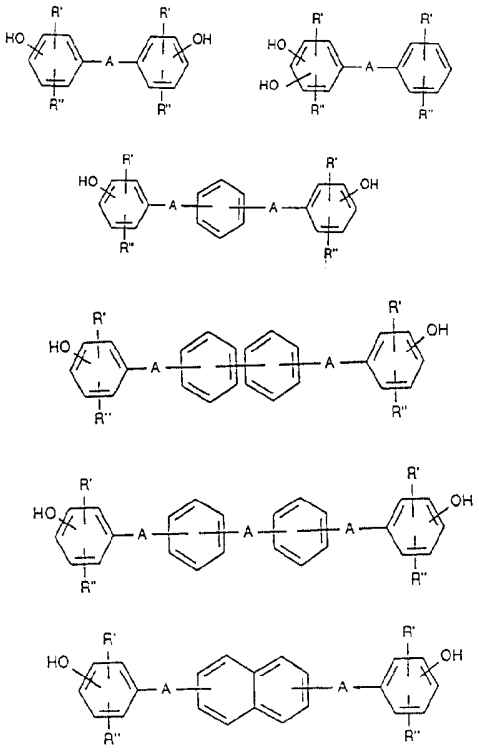
Vhodnými alifatickými diolmi sú lineárne a rozvetvené alifatické glykoly, najmä glykoly obsahujúce od 2 do 12, najmä od 2 do 6, atómov uhlíka v molekule, napríklad etylénglykol, 1,2- a 1,3-propylénglykol, 1,2-, 1,3-, 2,3- a 1,4-butándiol, pentylglykol, neopentylglykol, 1,6-hexándiol a 1,12-dodekándiol. Ako príklad vhodného cykloalifatického diolu sa dá uviesť 1,4-dihydroxycyklohexán. Ďalšími vhodnými alifatickými diolmi sú napríklad 1,4-bis(hydroxymetyl)cyklohexán, aromaticko-alifatické dioly, ako je p-xylylénglykol a 2,5-dichlór-p-xylylénglykol, 2,2-(β-hydroxyetoxyfenyl)propán a polyoxyalkylénglykoly, ako je dietylénglykol, trietylénglykol, polyetylénglykol a polypropylénglykol. Alkyléndioly sú výhodne lineárne a obsahujú najmä od 2 do 4 atómov uhlíka.

Výhodnými diolmi sú alkyléndioly, 1,4-dihydroxycyklohexán a 1,4-bis(hydroxymetyl)cyklohexán. Výhodný je najmä etylénglykol, 1,4-butándiol a 1,2- a 1,3-propylénglykol.

Ďalšími vhodnými alifatickými diolmi sú β-hydroxyalkylované, najmä β-hydroxyetylované bisfenoly, ako je 2,2-bis-[4'-(β-hydroxyetoxy)fenyl]propán. Ďalšie bisfenoly sú uvedené ďalej.

Ďalšia skupina vhodných alifatických diolov zahŕňa heterocyklické dioly opísané v DE-A 1 812 003, 2 342 432, 2 342 372 a 2 453 326. Medzi ich príklady patria N,N'-bis-(β-hydroxyetyl)-5,5-dimetylhydantoín, N,N'-bis-(β-hydroxypropyl)-5,5-dimetylhydantoín, metylénbis[N-(β-hydroxyetyl)-5-metyl-5-etylhydantoín], metylénbis[N-(β-hydroxyetyl)-5,5-dimetylhydantoín], N,N'-bis-(β-hydroxyetyl)benzimidazolón, N,N'-bis-(β-hy-droxyetyl)tetrachlórbenzimidazolón a N,N'-bis-(β-hydroxyetyl)tetrabrómbenzimidazolón.

Vhodnými aromatickými diolmi sú monocyklické difenoly a najmä bicyklické difenoly nesúce na každom aromatickom kruhu hydroxylovú skupinu. Je očividné, že termín „aromatický" výhodne označuje uhľovodíkové aromatické zvyšky, napríklad fenylén alebo naftylén. Napríklad okrem hydrochinónu, rezorcinolu a 1,5-, 2,6- a 2,7-dihydroxynaftalénu by mali byť uvedené najmä bisfenoly, ktoré sa dajú opísať nasledujúcimi všeobecnými vzorcami:



hydroxylové skupiny môžu byť v m-polohe, najmä však v p-polo he, a

symboly R' a R'' v týchto všeobecných vzorcoch môžu predstavovať vždy alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlí-

ka, atóm halogénu, ako je atóm chlóru alebo brómu, alebo najmä atóm vodíka, a

A môže znamenať priamu väzbu alebo atóm kyslíka, atóm síry, skupinu -(O)S(O)-, -C(O)-, -P(O) (alkyl)- s 1 až 20 atómami uhlíka, substituovanú alebo nesubstituovanú alkylidénovú skupinu, cykloalkylidénovú skupinu alebo alkylénovú skupinu.

Medzi príklady substituovaných alebo nesubstituovaných alkylidénových skupín patria etylidénová, 1,1- a 2,2--propylidénová, 2,2-butylidénová, 1,1-izobutylidénová, pentylidénová, hexylidénová, heptylidénová, oktylidénová, dichlóretylidénová a trichlóretylidénová skupina.

Medzi príklady substituovaných alebo nesubstituovaných alkylénových skupín patria metylénová, etylénová, fenylmetylénová, difenylmetylénová a metylfenylmetylénová skupina. Medzi príklady cykloalkylidénových skupín patria cyklopentylidénová, cyklohexylidénová, cykloheptylidénová a cyklooktylidénová skupina.

Medzi príklady bisfenolov patria bis-(p-hydroxyfenyl)-éter a tioéter, bis-(p-hydroxyfenyl)sulfón, bis-(p-hydroxyfenyl)metán, bis-(4-hydroxyfenyl)-2,2'-bifenyl, fenylhydrochinón, 1,2-bis-(p-hydroxyfenyl)etán, 1-fenylbis-(p-hydroxyfenyl)metán, difenylbis-(p-hydroxyfenyl)metán, difenylbis-(p-hydroxyfenyl)etán, bis-(3,5-dimetyl-4-hydroxyfenyl)sulfón, bis-(3,5-dimetyl-4-hydroxyfenyl)-p-diizopropylbenzén, bis-(3,5-dimetyl-4-hydroxyfenyl)-m-diizopropylbenzén, 2,2-bis-(3',5'-dimetyl-4'-hydroxyfenyl)propán, 1,1- a 2,2-bis-(p-hydroxyfenyl)bután, 2,2-bis-(p-hydroxyfenyl)hexafluórpropán, 1,1-dichlór- a 1,1,1-trichlór-2,2-bis--(p-hydroxyfenyl)etán, 1,1-bis-(p-hydroxyfenyl)cyklopentán a najmä 2,2-bis-(p-hydroxyfenyl)propán (bisfenol A) a 1,1-bis-(p-hydroxyfenyl)cyklohexán (bisfenol C).

Vhodnými polyestermi hydroxykarboxylových kyselín sú napríklad polykaprolaktón, polypivalolaktón a polyestery kyseliny 4-hydroxycyklohexánkarboxylovej a kyseliny 4-hydroxybenzoovej.

Vhodné sú tiež polyméry obsahujúce prevažne esterové väzby, ktoré však môžu obsahovať aj iné väzby, napríklad polyesteramidy a polyesterimidy.

Najväčší význam dosiahli polyestery s aromatickými dikarboxylovými kyselinami, najmä polyalkyléntereftaláty. Výhodné sú teda nové lisovacie kompozície, v ktorých polyester tvoria z aspoň 30 mol %, výhodne aspoň 40 mol %, aromatické dikarboxylové kyseliny a z aspoň 30 mol %, výhodne aspoň 40 mol %, alkyléndioly, výhodne obsahujúce od 2 do 12 atómov uhlíka, vzťahujúce sa na polyester.

V tomto prípade je alkyléndiol predovšetkým lineárny a obsahuje od 2 do 6 atómov uhlíka, ide napríklad o etylénglykol, trimetylénglykol, tetrametylénglykol alebo hexametylénglykol, a aromatickou dikarboxylovou kyselinou je najmä kyselina tereftalová a/alebo kyselina izoftalová.

Nový spôsob podľa vynálezu je zaujímavý, najmä ak je polykondenzátom polyester.

Vhodnými polyestermi sú najmä PET (polyetyléntereftalát), PBT (polybutyléntereftalát) a zodpovedajúce kopolyméry, osobitne výhodný je PET a jeho kopolyméry. Spôsob podľa vynálezu je tiež zvlášť významný v prípade polyetyléntereftalátových (PET) recyklátov, ktoré sa získajú napríklad zberom fliaš, napríklad zberom, ktorý organizuje nápojový priemysel. Tieto materiály výhodne obsahujú kyselinu tereftalovú, kyselinu 2,6-naftalén-dikarboxylovú a/alebo kyselinu izoftalovú v kombinácii s etylénglykolom a/alebo 1,4-bis(hydroxymetyl)cyklohexánom.

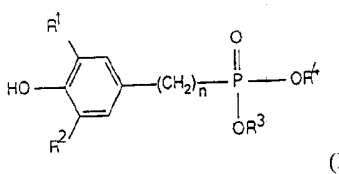
Termín „polykarbonáty" (PC) označuje či už čerstvo vyrobené polykarbonáty, tak i recyklované polykarbonáty. Polykarbonáty sa získavajú napríklad z bisfenolu A a fosgénu alebo analógu fosgénu, ako je trichlórmetylchlórformiát, trifosgén alebo difenylkarbonát, kondenzáciou, uskutočňovanou všeobecne s pridaním vhodného transesterifikačného katalyzátora, napríklad borohydridu, amínu, ako je 2-metylimidazol alebo kvartérne amóniové soli. Okrem bisfenolu A sa dajú ďalej použiť ďalšie bisfenolové zložky, a tiež sa dajú použiť monoméry, ktoré sú halogenované na benzénovom kruhu. Vhodnými bisfenolovými zložkami, ktoré sa môžu uviesť, sú hlavne 2,2-bis--(4'-hydroxyfenyl)propán (bisfenol A), 2,4'-dihydroxydifenylmetán, bis-(2-hydroxyfenyl)metán, bis-(4-hydroxyfenyl)metán, bis-(4-hydroxy-5-propylfenyl)metán, 1,1-bis--(4'-hydroxyfenyl)etán, •bis-(4-hydroxyfenyl)cyklohexylmetán, 2,2-bis-(4'-hydroxyfenyl)-1-fenylpropán, 2,2-bis--(3',5'-dimetyl-4'-hydroxyfenyl)propán, 2,2-bis-(3',5'-dibróm-4'-hydroxyfenyl)propán, 2,2-bis-(3',5'-dichlór-4'--hydroxyfenyl)propán, 1,1-bis-(4'-hydroxyfenyl)cyklododekán, 1,1-bis-(3',5'-dimetyl-4'-hydroxyfenyl)cyklododekán, 1,1-bis-(4'-hydroxyfenyl)-3,3,5-trimetylcyklohexán, 1,1-bis-(4'-hydroxyfenyl)-3,3,5,5-tetrametylcyklohexán, 1,1-bis-(4'-hydroxyfenyl)-3,3,5-trimetylcyklopentán a uvedené bisfenoly. Polykarbonáty môžu ďalej byť rozvetvené malými množstvami monomérov, ktoré obsahujú viac ako dve funkčné skupiny (ich príklady sú uvedené pri polyesteroch).

Nový spôsob podľa vynálezu je tak isto zaujímavý, predovšetkým ak je polykondenzátom polykarbonát.

Kopolyméry alebo zmesi polykondenzátov, ktoré sa dajú použiť v novom spôsobe podľa vynálezu, sa pripravia bežným spôsobom z východiskových polymérov. Polyesterovou zložkou je výhodne PBT a polykarbonátovou zložkou je výhodne polykarbonát na báze bisfenolu A. Pomer polyester : polykarbonát výhodne tvorí 95 : 5 až 5 : 95, pričom je výhodný najmä pomer v ktorom jedna zložka tvorí aspoň 75 %.

Vynález je významný predovšetkým v prípade recyklovaných polykondenzátov, získaných z výrobného odpadu, zberu cenných materiálov alebo zberu zálohovaných výrobkov, napríklad v automobilovom priemysle alebo elektrotechnickom priemysle. Tu sú recyklované polykondenzáty tepelne a/alebo hydrolyticky poškodené mnohými spôsobmi. Okrem toho môžu tieto recykláty tiež obsahovať malé množstvo primiešaných plastov s odlišnými štruktúrami, napríklad polyolefínov, polyuretánov, ABS alebo PVC. Tieto recykláty tiež môžu obsahovať bežné nečistoty, napríklad zvyšky farbív, adhezív, prostredia, s ktorým boli v styku alebo stopy kovov, stopy vody, stopy olejov a mastív alebo anorganické soli.

Stéricky bránené estery a monoestery hydroxyfenylalkylfosfónových kyselín sa opísali napríklad v US-A-4 778 840 a sú nimi napríklad zlúčeniny všeobecného vzorca (I)



(I),

v ktorom

R^1 predstavuje izopropylovú skupinu, terc.butylovú skupinu, cyklohexylovú skupinu alebo cyklohexylovú skupinu, ktorá je substituovaná jednou až tromi alkylovými skupinami obsahujúcimi vždy 1 až 4 atómy uhlíka,

R^2 znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cyklohexylovú skupinu alebo cyklohexy-

lovú skupinu, ktorá je substituovaná jednou až tromi alkylovými skupinami obsahujúcimi vždy 1 až 4 atómy uhlíka,

R^3 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 20 atómami uhlíka alebo nesubstituovanú alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú fenylovú skupinu alebo naftylovú skupinu,

R^4 znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 20 atómami uhlíka, nesubstituovanú alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú fenylovú skupinu alebo naftylovú skupinu, alebo zvyšok $\frac{M^{r+}}{r}$,

M^{r+} predstavuje r-valentný katión kovu,

n má hodnotu 1, 2, 3, 4, 5 alebo 6, a

r má hodnotu 1, 2 alebo 3.

Alkylovými skupinami s 1 až 20 atómami uhlíka sú zvyšky ako metylová, etylová, propylová, butylová, pentylová, hexylová, oktylová alebo stearylová skupina alebo ich zodpovedajúce rozvetvené izoméry. Výhodné sú alkylové skupiny s 2 až 4 atómami uhlíka.

Alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituované fenylové alebo naftylové skupiny, ktoré výhodne obsahujú 1 až 3, najmä 1 alebo 2, alkylové skupiny, sú napríklad o-, m- alebo p-metylfenylová, 2,3--dimetylfenylová, 2,4-dimetylfenylová, 2,5-dimetylfenylová, 2,6-dimetylfenylová, 3,4-dimetylfenylová, 3,5--dimetylfenylová, 2-metyl-6-etylfenylová, 4-terc.butylfenylová, 2-etylfenylová, 2,6-dietylfenylová, 1-metylnaftylová, 2-metylnaftylová, 4-metylnaftylová, 1,6-dimetylnaftylová alebo 4-terc.butylnaftylová skupina.

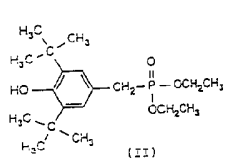
Alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovaná cykloalkylová skupina, ktorá výhodne obsahuje 1 až 3, najmä 1 alebo 2, rozvetvené alebo nerozvetvené alkylové skupiny, je napríklad cyklopentylová, metylcyklopentylová, dimetylcyklopentylová, cyklohexylová, metylcyklohexylová, dimetylcyklohexylová, trimetylcyklohexylová alebo terc.butylcyklohexylová skupina.

Monovalentným, divalentným alebo trivalentným katiónom kovu je výhodne katión alkalického kovu, katión kovu alkalickej zeminy, katión ťažkého kovu alebo katión hliníka, napríklad katión sodný, draselný, horečnatý, vápenatý, bárnatý, zinočnatý alebo hlinitý. Výhodný je najmä vápenatý katión.

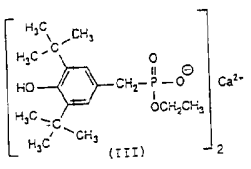
Výhodnými zlúčeninami všeobecného vzorca (I) sú tie, ktoré obsahujú vo význame symbolu R^1 alebo R^2 aspoň jednu terc.butylovú skupinu. Mimoriadne výhodné sú zlúčeniny všeobecného vzorca (I), v ktorých obidva symboly R^1 a R^2 predstavujú súčasne terc.butylové skupiny.

Symbol n má výhodne hodnotu 1 alebo 2, obzvlášť výhodne hodnotu 1.

Osobitne výhodnými stericky bránenými estermi a monoestermi hydroxyfenylalkylfosfónových kyselín sú zlúčeniny vzorca (II) a (III).



(II)



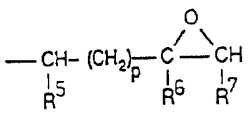
(III)

Zlúčenina vzorca (II) je komerčne dostupná ako Irganox 1222 (Ciba-Geigy) a zlúčenina vzorca (III) je komerčne dostupná ako Irganox 1425 (Ciba-Geigy).

Na 100 dielov polykondenzátu sa výhodne použije od 0,01 do 5 dielov, výhodne predovšetkým od 0,02 do 2 dielov, osobitne od 0,05 do 1 dielu, stericky bráneného esteru alebo monoesteru kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej.

Polyfunkčné, najmä difunkčné zlúčeniny zo skupiny epoxidov môžu mať v rámci vynálezu alifatickú, aromatickú, cykloalifatickú, aralifatickú alebo heterocyklickú štruktúru; obsahujú epoxidové skupiny ako bočné skupiny, alebo tieto skupiny tvoria súčasť alicyklického alebo heterocyklického kruhového systému. Epoxidové skupiny sú výhodne naviazané na zvyšok molekuly ako glycidylovej skupiny pomocou éterových alebo esterových väzieb, alebo sú tieto zlúčeniny N-glyci-dylderivátmi heterocyklických amínov, amidov alebo imidov. Epoxidy týchto typov sú všeobecné známe a sú komerčne dostupné.

Epoxidy obsahujú napríklad dva epoxidové zvyšky, napríklad zvyšky všeobecného vzorca (IV)



(IV),

v ktorom, kým zvyšky R^5 a R^7 predstavujú vždy atómy vodíka, R^6 znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu a p má hodnotu 0, alebo, pokiaľ zvyšky R^5 a R^7 spoločne tvoria skupinu $-CH_2-CH_2-$ alebo $-CH_2-CH_2-CH_2-$, R^6 znamená atóm vodíka a p má hodnotu 0 alebo 1, pričom tieto zvyšky sú naviazané priamo na atómy uhlíka, kyslíka, dusíka alebo síry.

Ako príklady epoxidov sa môžu uviesť nasledujúce zlúčeniny:

1. Diglycidylestery a di-(β-metylglycidyl)estery, ktoré sa dajú získať reakciou zlúčeniny obsahujúcej dve karboxylové skupiny v molekule a epichlórhydrínu alebo glycerol-dichlórhydrínu alebo β-metylepichlórhydrínu. Reakcia sa výhodne uskutočňuje v prítomnosti zásad.

Zlúčeninami obsahujúcimi dve karboxylové skupiny v molekule môžu byť alifatické dikarboxylové kyseliny. Medzi príklady takých dikarboxylových kyselín patrí kyselina glutárová, kyselina adipová, kyselina pimelová, kyselina suberová, kyselina azelaová, kyselina sebaková alebo dimerizovaná alebo trimerizovaná kyselina linoleová.

Tak isto sa môžu použiť cykloalifatické dikarboxylové kyseliny, napríklad kyselinu tetrahydroftalovú, kyselinu 4--metyltetrahydroftalovú, kyselinu hexahydroftalovú alebo kyselinu 4-metylhexahydroftalovú.

Taktiež sa môžu použiť aromatické dikarboxylové kyseliny, napríklad kyselina ftalová alebo kyselina izoftalová.

2. Diglycidylétery a di-(β-metylglycidyl)étery, ktoré sa dajú získať reakciou zlúčeniny obsahujúcej dve voľné alkoholické hydroxylové skupiny a/alebo fenolické hydroxylové skupiny a vhodne substituovaného epichlórhydrínu v alkalických podmienkach alebo v prítomnosti kyslého katalyzátora s nasledujúcim ošetrením alkáliou.

Étery tohoto typu sú odvodené napríklad od acyklických alkoholov, ako je etylénglykol, dietylénglykol a vyššie poly(oxyetylén)glykoly, propán-1,2-diol alebo poly(oxypropylén)glykoly, propán-1,3-diol, bután-1,4-diol, poly(oxytetrametylén)glykoly, pentán-1,5-diol, hexán-1,6--diol, sorbitol a od polyepichlórhydrínov.

Tiež sú však odvodené napríklad od cykloalifatických alkoholov, ako je 1,3- alebo 1,4-dihydroxycyklohexán, bis--(4-hydroxycyklohexyl)metán, 2,2-bis-(4-hydroxycyklohexyl)propán alebo 1,1-bis(hydroxymetyl)cyklohex-3-én, alebo obsahujú aromatické kruhy, ako je N,N-bis-(2-

-hydroxyetyl)anilín alebo p,p'-bis-(2-hydroxyetylamino)-difenylmetán.

Epoxidové zlúčeniny sa môžu taktiež odvodiť od monocyklických fenolov, napríklad od rezorcinolu, pyrokatecholu alebo hydrochinónu, alebo môžu byť na báze polycyklických fenolov, napríklad 4,4'-dihydroxybifenylu, bis-(4-hydroxyfenyl)metánu, 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propánu, 2,2-bis-(3,5-dibróm-4-hydroxyfenyl)propánu, 4,4'-dihydroxydifenylsulfónu, 9,9'-bis-(4-hydroxyfenyl)fluorenu alebo na báze kondenzačných produktov fenolov s formaldehydom, získaných v kyslých podmienkach, ako sú fenolové novolaky.

3. Di-(N-glycidylové) zlúčeniny, ktoré sa dajú získať napríklad dehydrochlóráciou produktov reakcie epichlórhydrínu s amínmi obsahujúcimi dva amínové atómy vodíka. Týmito amínmi sú napríklad anilín, toluidín, n-butylamín, bis-(4-aminofenyl)metán, m-xylyléndiamín alebo bis-(4-metylaminofenyl)metán.

Medzi di-(N-glycidylové) zlúčeniny však tak isto patria N,N'-diglycidylderiváty cykloalkylénmočovín, ako etylénmočoviny alebo 1,3-propylénmočoviny, a N,N'-diglycidylderiváty hydantoínov, ako 5,5-dimetylhydantoínu.

4. Di-(S-glycidylové) zlúčeniny, ako sú di-S-glycidylderiváty odvodené od ditiolov, napríklad etán-1,2-ditiolu alebo bis-(4-merkaptometylfenyl)éteru.

5. Epoxidy obsahujúce zvyšok všeobecného vzorca (IV), v ktorom symboly R^5 a R^7 spoločne tvoria skupinu $-CH_2-CH_2-$ a n má hodnotu 0, napríklad bis-(2,3-epoxycyklopentyl)éter, 2,3-epoxycyklopentylglycidyléter alebo 1,2-bis-(2,3-epoxycyklopentoxy)etán; a epoxidy obsahujúce zvyšok všeobecného vzorca (IV), v ktorom symboly R^5 a R^7 spoločne tvoria skupinu $-CH_2-CH_2-$ a n má hodnotu 1, napríklad (3',4'-epoxy-6'-metylcyklohexyl)metyl-3,4-epoxy-6-metylcyklohexánkarboxylát.

Uvedené difunkčné epoxidy môžu, napríklad dôsledkom spôsobu výroby, obsahovať malé množstvo monofunkčných alebo trifunkčných zložiek.

Prevažne sa používajú diglycidylové zlúčeniny obsahujúce aromatické štruktúry.

Tak isto sa môže použiť zmes epoxidov s rôznymi štruktúrami.

Na druhej strane sa na dosiahnutie rozvetvenia, ak je to žiaduce, dajú ďalej pridávať trifunkčné a polyfunkčné epoxidy. Takýmito epoxidmi sú napríklad

a) kvapalné diglycidylétery bisfenolu A, ako je Araldit GY 240, Araldit GY 250, Araldit GY 260, Araldit GY 266, Araldit GY 2600, Araldit MY 790,

b) pevné diglycidylétery bisfenolu A, ako je Araldit GT 6071, Araldit GT 7071, Araldit GT 7072, Araldit GT 6063, Araldit GT 7203, Araldit GT 6064, Araldit GT 7304, Araldit GT 7004, Araldit GT 6084, Araldit GT 1999, Araldit GT 7077, Araldit GT 6097, Araldit GT 7097, Araldit GT 7008, Araldit GT 6099, Araldit GT 6608, Araldit GT 6609, Araldit GT 6610,

c) kvapalné diglycidylétery bisfenolu F, ako je Araldit GY 281, Araldit GY 282, Araldit PY 302, Araldit PY 306,

d) pevné polyglycidylétery tetrafenyletánu, ako je živica CG Epoxy Resin 0163,

e) pevné a kvapalné polyglycidylétery fenol-formaldehydového novolaku, ako je EPN 1138, EPN 1139, GY 1180, PY 307,

f) pevné a kvapalné polyglycidylétery o-krezol-formaldehydového novolaku, ako je ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280, ECN 1299,

g) kvapalné glycidylétery alkoholov, ako je Shell glycidyléter 162, Araldit DY 0390, Araldit DY 0391,

h) kvapalné glycidylétery karboxylových kyselín, ako sú Shell Cardura E tereftaláty, trimellitáty, Araldit PY 284 alebo zmesi aromatických glycidylesterov, napríklad Araldit PT 910,

i) pevné heterocyklické epoxidové živice (triglycidylizokyanuráty), ako je Araldit PT 810,

j) kvapalné cykloalifatické epoxidové živice, ako je Araldit CY 179,

k) kvapalné N,N,O-triglycidylétery p-aminofenolu, ako je Araldit MY 0510,

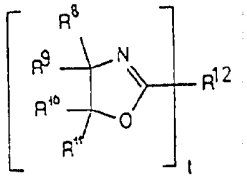
l) tetraglycidyl-4,4'-metylbenzamín alebo N,N,N',N'-tetraglycidyldiaminofenylmetán, ako je Araldit MY 720 a Araldit MY 721.

Difunkčnými epoxidmi sú výhodne predovšetkým diglycidylétery na báze bisfenolov, napríklad na báze 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propánu (bisfenolu A), bis-(4-hydroxyfenyl)sulfónu (bisfenolu S) alebo zmesou bis-(orto/para-hydroxyfenyl)metánu (bisfenolu F).

Obzvlášť výhodné sú pevné epoxidy typu diglycidyléterov bisfenolu A, napríklad Araldit GT 6071, GT 7071, GT 7072, GT 6097 a GT 6099, alebo kvapalné epoxidy typu bisfenolu F, ako je Araldit GY 281 alebo PY 306.

Na 100 dielov polykondenzátu sa výhodne použije od 0,01 do 5 dielov, výhodne najmä od 0,02 do 2 dielov, predovšetkým od 0,05 do 1 dielu, diepoxidu.

Polyfunkčné, najmä trifunkčné, zlúčeniny zo skupiny oxazolínov sú v rámci vynálezu známe a sú opísané napríklad v EP-A-0 583 807 a sú nimi napríklad zlúčeniny všeobecného vzorca V



(V),

v ktorom

symboly R^8, R^9, R^{10} a R^{11} nezávisle od seba predstavujú vždy atóm vodíka, atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 20 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu so 4 až 15 atómami uhlíka, nesubstituovanú alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú fenylovú skupinu, alkoxyskupinu s 1 až 20 atómami uhlíka alebo karboxyalkylovú skupinu s 2 až 20 atómami uhlíka,

ak t má hodnotu 3, R^{12} znamená trojväzbový lineárny, rozvetvený alebo cyklický alifatický zvyšok s 1 až 18 atómami uhlíka, ktorý môže prerušiť kyslík, síra alebo skupina $>N-R^{13}$, alebo R^{12} ďalej znamená nesubstituovanú alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú benzéntriylovú skupinu,

ak t má hodnotu 2, R^{12} predstavuje dvojväzbový lineárny, rozvetvený alebo cyklický alifatický zvyšok s 1 až 18 atómami uhlíka, ktorý môže prerušiť kyslík, síra alebo skupina $>N-R^{13}$, alebo R^{12} ďalej znamená nesubstituovanú alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú fenylénovú skupinu,

R^{13} znamená alkylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka, a

t má hodnotu 2 alebo 3.

Halogénom je napríklad fluór, chlór, bróm alebo jód, výhodne najmä chlór.

Alkylovou skupinou s 1 až 20 atómami uhlíka je rozvetvený alebo nerozvetvený zvyšok, napríklad metylová, etylová, propylová, izopropylová, n-butylová, sek.butylová,

izobutylová, terc.butylová, 2-etylbutylová, n-pentylová, izopentylová, 1-metylpentylová, 1,3-dimetylbutylová, n-hexylová, 1-metylhexylová, n-heptylová, izoheptylová, 1,1,3,3-tetrametylbutylová, 1-metylhepty-lová, 3-metylheptylová, n-oktylová, 2-etylhexylová, 1,1,3-trimetylhexylová, 1,1,3,3-tetrametylpentylová, nonylová, decylová, undecylová, 1-metylundecylová, dodecylová, 1,1,3,3,5,5-hexametylhexylová, tridecylová, tetradecylová, pentadecylová, hexadecylová, heptadecylová, oktadecylová, eikosylová alebo dokosylová skupina. Výhodným významom symbolov R^8, R^9, R^{10} a R^{11} je alkylová skupina s 1 až 12 atómami uhlíka, najmä alkylová skupina s 1 až 8 atómami uhlíka, napríklad alkylová skupina s 1 až 4 atómami uhlíka.

Cykloalkylovou skupinou so 4 až 15 atómami uhlíka, predovšetkým cykloalkylovou skupinou s 5 až 12 atómami uhlíka, je napríklad cyklobutylová, cyklopentylová, cyklohexylová, cykloheptylová, cyklooktylová alebo cyklododecylová skupina. Výhodné sú cykloalkylové skupiny s 5 až 8 atómami uhlíka, zvlášť cyklohexylová skupina.

Alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovaná fenylová skupina, ktorá výhodne obsahuje 1 až 3, najmä 1 alebo 2, alkylové skupiny, je napríklad o-, m- alebo p-metylfenylová, 2,3-dimetylfenylová, 2,4-dimetylfenylová, 2,5-dimetylfenylová, 2,6-dimetylfenylová, 3,4-dimetylfenylová, 3,5-dimetylfenylová, 2-metyl-6-etylfenylová, 4-terc.butylfenylová, 2-etylfenylová alebo 2,6-dietylfenylová skupina.

Alkoxyskupinou s 1 až 20 atómami uhlíka je rozvetvený alebo nerozvetvený zvyšok, napríklad metoxyskupina, etoxyskupina, propoxyskupina, izopropoxyskupina, n-butoxyskupina, izobutoxyskupina, pentoxyskupina, izopentoxyskupina, hexyloxyskupina, heptyloxyskupina, oktyloxyskupina, decyloxyskupina, tetradecyloxyskupina, hexadecyloxyskupina alebo oktadecyloxyskupina. Výhodným významom symbolov R^8, R^9, R^{10} a R^{11} je alkoxyskupina s 1 až 12 atómami uhlíka, predovšetkým alkoxyskupina s 1 až 8 atómami uhlíka, napríklad alkoxyskupina s 1 až 4 atómami uhlíka.

Karboxyalkylovou skupinou s 2 až 20 atómami uhlíka je rozvetvený alebo nerozvetvený zvyšok, napríklad kyrboxymetylová, karboxyetylová, karboxypropylová, karboxybutylová, karboxypentylová, karboxyhexylová, karboxyheptylová, karboxyoktylová, karboxynonylová, karboxydecylová, karboxyundecylová, karboxydodecylová, 2-karboxy-1-propylová, 2-karboxy-1-butylová alebo 2-karboxy-1-pentylová skupina. Výhodným významom symbolov R^8, R^9, R^{10} a R^{11} je karboxyalkylová skupina s 2 až 12 atómami uhlíka, predovšetkým karboxyalkylová skupina s 2 až 8 atómami uhlíka, napríklad karboxyalkylová skupina s 2 až 4 atómami uhlíka.

Trojväzbový lineárny, rozvetvený alebo cyklický alifatický zvyšok s 1 až 18 atómami uhlíka, ktorý môže prerušiť kyslík, síra alebo skupina N-R^{13}, môže uvedené tri väzby obsahovať na rovnakom atóme alebo na rôznych atómoch. Ako príklady možno uviesť 1,1,1-etántriylovú, 1,1,1-propántriylovú, 1,1,1-butántriylovú, 1,1,1-pentántriylovú, 1,1,1-hexántriylovú, 1,1,1-heptántriylovú, 1,1,1-oktántriylovú, 1,1,1-nonántriylovú, 1,1,1-dekántriylovú, 1,1,1-undekántriylovú, 1,1,1-dodekántriylovú, 1,2,3-propántriylovú, 1,2,3-butántriylovú, 1,2,3-pentántriylovú, 1,2,3-hexántriylovú, 1,1,3-cyklopentántriylovú, 1,3,5-cyklohexántriylovú, 3-oxo-1,1,5-pentántriylovú, 3-tio-1,1,5-pentántriylovú alebo 3-metylamino-1,1,5-pentántriylovú skupinu.

Dvojväzbový lineárny, rozvetvený alebo cyklický alifatický zvyšok s 1 až 18 atómami uhlíka, ktorý môže prerušiť kyslík, síra alebo skupina N-R^{13}, môže uvedené dve väzby obsahovať na rovnakom atóme alebo na rôznych atómoch. Ako príklady možno uviesť metylénovú, etylénovú, propylénovú, butylénovú, pentylénovú, hexylénovú, heptylénovú, oktylénovú, nonylénovú, decylénovú, undecylénovú alebo dodecylénovú skupinu.

Nesubstituovanú alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú benzéntriylovú skupinu, ktorá výhodne obsahuje 1 až 3, najmä 1 alebo 2, alkylové skupiny, je napríklad 1,2,4-benzéntriylová, 1,3,5-benzéntriylová, 3-metyl-1,2,4-benzéntriylová alebo 2-metyl-1,3,5-benzéntriylová skupina. Výhodná je predovšetkým 1,2,4-benzéntriylová a 1,3,5-benzéntriylová skupina.

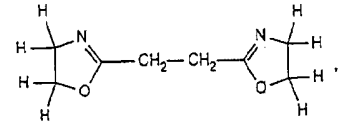
Zaujímavé sú predovšetkým zlúčeniny všeobecného vzorca (V), v ktorých

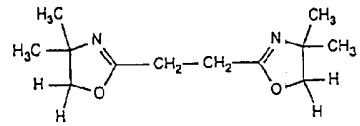
symboly R^8, R^9, R^{10} a R^{11} nezávisle od seba predstavujú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, a

R^{12} znamená 1,2,4-benzéntriylovú alebo 1,3,5-benzéntriylovú skupinu.

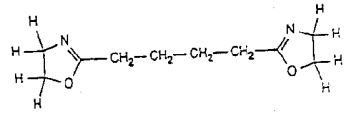
Osobitne zaujímavými zlúčeninami všeobecného vzorca (V) sú napríklad:
2,2',2''-(1,3,5-benzéntriyl)tris-2-oxazolín,
2,2',2''-(1,2,4-benzéntriyl)tris-4,4-dimetyl-2-oxazolín,
2,2',2''-(1,3,5-benzéntriyl)tris-4,4-dimetyl-2-oxazolín,
2,2',2''-(1,2,4-benzéntriyl)tris-5-metyl-2-oxazolín alebo
2,2',2''-(1,3,5-benzéntriyl)tris-5-metyl-2-oxazolín.

Výhodnými difunkčnými zlúčeninami zo skupiny bisoxazolínov v rámci vynálezu sú zlúčeniny, ktoré opísali T. Loontjens a kol., Makromol. Chem., Macromol. Symp. 75, 211 až 216 (1993), a sú nimi napríklad zlúčeniny vzorcov





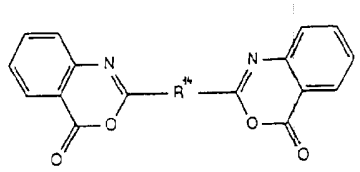
alebo



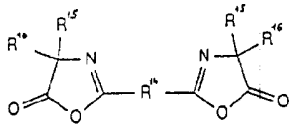
Na 100 dielov polykondenzátu sa výhodne použije od 0,01 do 5 dielov, predovšetkým výhodne od 0,02 do 2 dielov, obzvlášť od 0,05 do 1 dielu, oxazolínu.

Ďalšie výhodné bisoxazolíny opísali v práci F. Böhme a kol., Die Angewandte Makromolekulare Chemie 224, 167 - 178 (1995) a v DE-A-4 140 333.

Polyfunkčné, najmä difunkčné, zlúčeniny zo skupiny oxazínov alebo oxazolónov v rámci vynálezu sú známe a opísali ich napríklad H. Inata a kol., J. Applied Polymer Science, zväzok 32, 4581 - 4594 (1986). Sú nimi napríklad zlúčeniny všeobecného vzorca (VIa) alebo (VIb)



(VIa)



(VIb),

v ktorých

R^{14} predstavuje priamu väzbu alebo nesubstituovanú alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú fenylénovú skupinu, a

symboly R^{15} a R^{16} nezávisle od seba znamenajú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka.

Mimoriadne výhodné sú zlúčeniny všeobecných vzorcov (VIa) a (VIb), v ktorých R^{14} predstavuje priamu väzbu, predovšetkým 2,2'-bis-(4H-3,1-benzoxazin-4-on).

Na 100 dielov polykondenzátu sa výhodne použije od 0,01 do 5 dielov, najmä výhodne od 0,02 do 2 diclov, osobitne od 0,05 do 1 dielu, oxazínu alebo oxazolónu.

Polyfunkčné, predovšetkým difunkčné, zlúčeniny zo skupiny izokyanátov v rámci vynálezu sú známe a sú nimi napríklad zlúčeniny všeobecného vzorca (VII)

$$O=C=N-R^{23}-N=C=O \quad (VII),$$

v ktorom

R^{23} predstavuje alkylénovú skupinu alebo polymetylénovú skupinu s 1 až 20 atómami uhlíka, arylénovú skupinu, aralkylénovú skupinu alebo cykloalkylénovú skupinu.

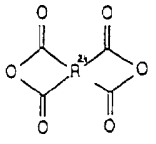
Výhodnými diizokyanátmi sú tetrametyléndiizokyanát, hexametyléndiizokyanát, dodekametyléndiizokyanát, eikosan-1,20-diizokyanát, 4-butylhexametyléndiizokyanát, 2,2,4- a 2,4,4-trimetylhexametyléndiizokyanát, $OCN(CH_2)_2O(CH_2)_2NCO$, toluén-2,4-diizokyanát, p-fenyléndiizokyanát, xylyléndiizokyanát, 3-izokyanatometyl--3,5,5-trimetylcyklohexylizokyanát, naftaléndiizokyanáty, sulfonyldiizokyanáty, 3,3'-, 4,4'- a 3,4'-diizokyanáty difenylmetánu, 2,2-difenylpropánu a difenyléteru, 3,3'--dimetyl-4,4'-diizokyanatobifenyl, 3,3'-dimetoxy-4,4'-diizokyanatobifenyl a 4,4'-diizokyanatodifenylmetán.

Tieto diizokyanáty sú komerčne dostupné alebo sa dajú pripraviť z komerčne dostupných amínov.

Tak isto sa však môžu použiť látky vytvárajúce diizokyanáty, ako sú polymérne uretány, uretdiónové diméry a vyššie oligoméry, kyanurátové polyméry, uretán a polymérne uretány kyanurátových polymérov a tepelne disociovateľné adukty Schiffových zásad.

Na 100 dielov polykondenzátu sa výhodne použije od 0,01 do 5 dielov, najmä výhodne od 0,02 do 2 dielov, osobitne od 0,05 do 1 dielu, izokyanátu.

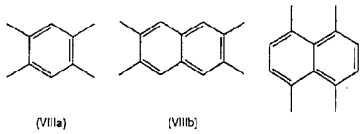
Polyfunkčné, najmä difunkčné, zlúčeniny zo skupiny anhydridov v rámci vynálezu sú známe a sú nimi napríklad zlúčeniny všeobecného vzorca (VIII)



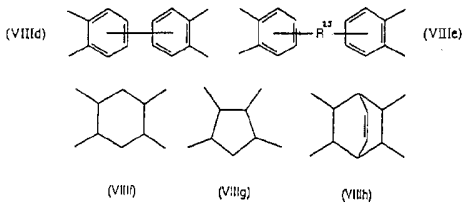
(VIII),

v ktorom

R^{24} predstavuje zvyšok jedného zo vzorcov (VIIIa) až (VIIIj)

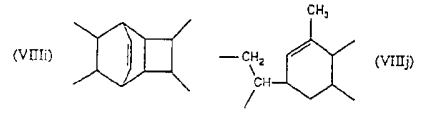


(VIIIa) (VIIIb) (VIIIc)



(VIIId) (VIIIe)

(VIIIf) (VIIIg) (VIIIh)



(VIIIi) (VIIIj)

kde

R^{25} znamená skupinu $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -S-, -O-, -(O)S(O)-, -NHCO-, -CO- alebo -P(O)(alkyl)- s 1 až 20 atómami uhlíka,

a kde aromatické kruhy vo vzorcoch (VIII)a až (VIIIe) sú nesubstituované alebo substituované jednou alebo niekoľkými skupinami vybranými zo súboru zahŕňajúceho alkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxyskupiny s 1 až 6 atómami uhlíka a atómy halogénov.

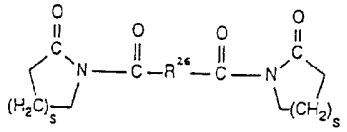
Príkladom trifunkčného anhydridu je anhydrid kyseliny melitovej.

Výhodné sú dianhydridy tetrakarboxylových kyselín obsahujúcich aromatické kruhy. Tieto anhydridy tetrakarboxylových kyselín sú komerčne dostupné.

Tiež sa dá použiť zmes dianhydridov tetrakarboxylových kyselín s rôznymi štruktúrami.

Na 100 dielov polykondenzátu sa výhodne použije od 0,01 do 5 dielov, najmä výhodne od 0,02 do 2 dielov, osobitne od 0,05 do 1 dielu, anhydridu.

Polyfunkčné, najmä difunkčné, zlúčeniny zo skupiny acyllaktámov v rámci vynálezu sú známe a sú nimi napríklad zlúčeniny všeobecného vzorca (IX)

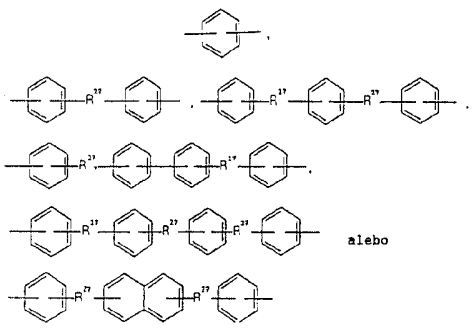


(IX),

v ktorom

s je číslo od 1 do 16, predovšetkým od 5 do 10, a

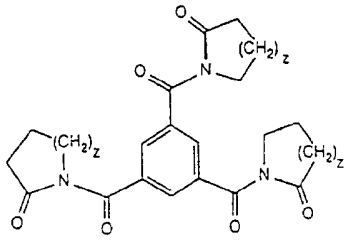
R^{26} predstavuje aromatický zvyšok, napríklad zvyšok jedného zo vzorcov



kde

R^{27} znamená jeden zo zvyškov $-CH_2-$, -C(O)-, -P(O)(alkyl)- s 1 až 18 atómami uhlíka, -(O)S(O)-, -O- alebo -S-.

Trifunkčné zlúčeniny zo skupiny acyllaktámov v rámci vynálezu sú známe a sú nimi napríklad zlúčeniny všeobecného vzorca (IXa)



(IXa),

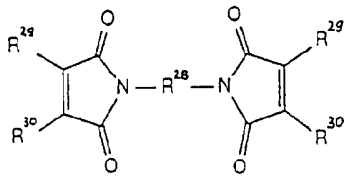
v ktorom

z je číslo od 1 do 16, najmä od 3 do 9.

Výhodné sú trifunkčné acyllaktámy všeobecného vzorca (IXa), v ktorých sú laktámovými kruhmi kaprolaktám alebo laurolaktám.

Na 100 dielov polykondenzátu sa výhodne použije od 0,01 do 5 dielov, najmä výhodne od 0,02 do 2 dielov, osobitne od 0,05 do 1 dielu, acyllaktámu.

Polyfunkčné, najmä difunkčné, zlúčeniny zo skupiny maleínimidov v rámci vynálezu sú známe a sú nimi napríklad zlúčeniny všeobecného vzorca (X)



(X),

v ktorom

R^{28} predstavuje alifatický, aromatický, cykloalifatický alebo heterocyklický zvyšok, a

symboly R^{29} a R^{30} nezávisle od seba znamenajú vždy atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxyskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, fenylovú skupinu alebo fenoxyskupinu.

Alifatické, aromatické, cykloalifatické alebo heterocyklické zvyšky obsahujú maximálne 40 atómov uhlíka, môžu byť nesubstituované alebo substituované a môžu sa tiež prerušiť kyslíkom, sírou, skupinou $-(CH_2)_{1-6}-$, -C(O)-, -P(O)(alkyl)- s 1 až 18 atómami uhlíka alebo

O
‖
-(O)S(O)- (čo predstavuje zvyšok -S-).
‖
O

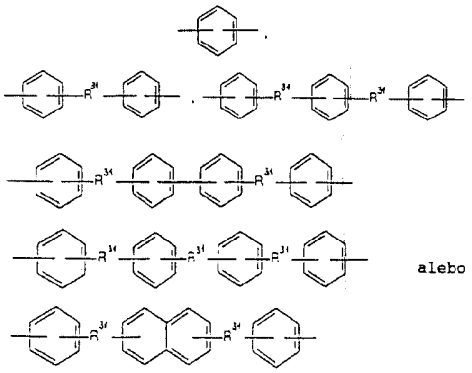
Medzi príklady možných substituentov patria alkylové skupiny s 1 až 18 atómami uhlíka, alkoxyskupiny s 1 až 18 atómami uhlíka, hydroxyskupina, fenylová skupina a fenoxyskupina.

Alifatickým zvyškom R^{28} je napríklad polymetylénový zvyšok s 1 až 18 atómami uhlíka, ktorý sa môže odvodiť od alkylových zvyškov, ako je metylová, etylová, n-propylová, n-butylová, sek.butylová, terc.butylová, n-hexylová, n-oktylová, 2-etylhexylová, n-nonylová, n-decylová, n-undecylová, n-dodecylová, n-tridecylová, n-tetradecylová, n-hexadecylová alebo n-oktadecylová skupina alebo od ďalej rozvetvených izomérov.

Cykloalifatickým zvyškom R^{28} je napríklad zvyšok obsahujúci 5 až 10 atómov uhlíka, ako je cyklopentylénový, cyklohexylénový alebo cyklooktylénový zvyšok.

Heterocyklickým zvyškom R^{28} je napríklad päť- alebo šesťčlenný kruh obsahujúci dusík, ako je pyridylénový, pyridazylénový alebo pyrazolylénový zvyšok.

Symbol R^{28} výhodne predstavuje aromatický zvyšok jedného zo vzorcov

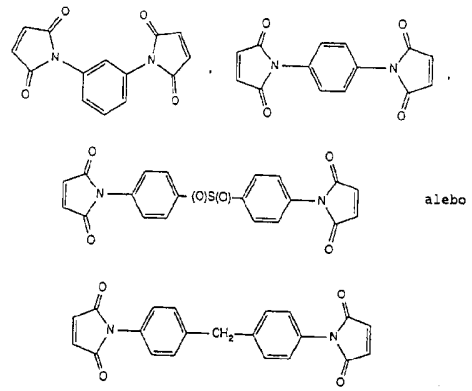


alebo

kde R^{31} znamená jeden zo zvyškov $-CH_2-$, -C(O)-, -P(O)(alkyl)- s 1 až 18 atómami uhlíka, -(O)S(O)-, -O- alebo -S-.

Symboly R^{29} a R^{30} nezávisle od seba znamenajú vždy výhodne atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, R^{29} predstavuje výhodne predovšetkým atóm vodíka a R^{30} znamená výhodne najmä atóm vodíka alebo metylovú skupinu. Osobitne výhodne znamenajú symboly R^{29} a R^{30} vždy atóm vodíka.

Obzvlášť výhodné sú zlúčeniny vzorca



alebo

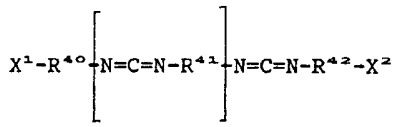
Bismaleínimidy sa získajú reakciou diamínov s anhydridom kyseliny maleínovej, a niektoré z nich sú komerčne dostupné. Ďalšie vhodné bismaleínimidy sú opísané v WO-A-93/24 488 (T. C. Morton a kol.).

Na 100 dielov polykondenzátu sa výhodne použije od 0,01 do 5 dielov, najmä výhodne od 0,02 do 2 dielov, osobitne od 0,05 do 1 dielu, maleínimidu.

Polyfunkčné zlúčeniny zo skupiny alkoholov v rámci vynálezu sú známe a sú nimi napríklad pentaerytritol, dipentaerytritol, tripentaerytritol, bistrimetylolpropán, bistrimetyloletán, trismetylolpropán, sorbitol, maltitol, izomaltitol, laktitol, lykazín, manitol, laktóza, leukróza, tris(hydroxyetyl)izokyanurát, palatinitol, tetrametylolcyklohexanol, tetrametylolcyklopentanol, tetrametylolcyklopyranol, glycerol, diglycerol, polyglycerol alebo 1-0-α-D-glykopyranosyl-D-manitol-dihydrát. Výhodný je predovšetkým pentaerytritol, dipentaerytritol a tris(hydroxyetyl)izokyanurát.

Na 100 dielov polykondenzátu sa výhodne použije od 0,01 do 5 dielov, najmä výhodne od 0,02 do 2 dielov, osobitne od 0,05 do 1 dielu, polyfunkčného alkoholu.

Polyfunkčné, predovšetkým difunkčné, zlúčeniny zo skupiny karbodiimidov v rámci vynálezu sú známe a sú nimi napríklad zlúčeniny všeobecného vzorca (XI)

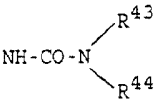


(IX),

v ktorom

symboly R^{40}, R^{41} a R^{42} nezávisle od seba predstavujú vždy alkylénovú skupinu s 1 až 12 atómami uhlíka, cykloalkylénovú skupinu so 6 až 13 atómami uhlíka alebo nesubstituovanú alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú fenylénovú skupinu alebo naftylénovú skupinu,

symboly X^1 a X^2 nezávisle od seba znamenajú vždy

atóm vodíka, skupinu 

alebo -NH-CO-OR^{45}, kde

symboly R^{43}, R^{44} a R^{45} nezávisle od seba predstavujú vždy alkylovú skupinu s 1 až 12 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu so 6 až 13 atómami uhlíka alebo nesubstituovanú alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú fenylovú skupinu alebo naftylovú skupinu, a

v je číslo od 0 do 100.

Alkylénovou skupinou s 1 až 12 atómami uhlíka je rozvetvený alebo nerozvetvený zvyšok, napríklad metylénová, etylénová, propylénová, tetrametylénová, pentametylénová, hexametylénová, heptametylénová, oktametylénová, dekametylénová alebo dodekametylénová skupina. Výhodným významom symbolov R^{40}, R^{41} a R^{42} je napríklad alkylénová skupina s 2 až 10 atómami uhlíka, predovšetkým alkylénová skupina s 2 až 8 atómami uhlíka.

Cykloalkylénovou skupinou so 6 až 13 atómami uhlíka je nasýtená uhľovodíková skupina obsahujúca dve voľné väzby a obsahujúca aspoň jednu kruhovú jednotku a je ňou napríklad cyklohexylénová, cykloheptylénová alebo cyklooktylénová skupina. Výhodná je cyklohexylénová skupina.

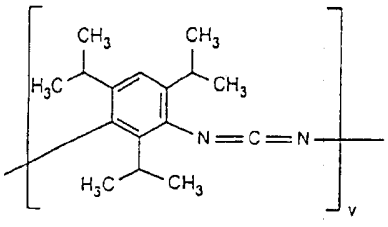
Nesubstituovanú alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú fenylénovou skupinou alebo naftylénovou skupinou je napríklad 1,2-, 1,3- alebo 1,4-fenylénová skupina alebo 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,7-, 2,6- alebo 2,7-naftylénová skupina. Výhodná je 1,4-fenylénová skupina.

Alkylovou skupinou s 1 až 12 atómami uhlíka je rozvetvený alebo nerozvetvený zvyšok, napríklad metylová, etylová, propylová, izopropylová, n-butylová, sek.butylová, izobutylová, terc.butylová, 2-etylbutylová, n-pentylová, izopentylová, 1-metylpentylová, 1,3-dimetylbutylová, n-hexylová, 1-metylhexylová, n-heptylová, izoheptylová, 1,1,3,3-tetrametylbutylová, 1-metylheptylová, 3-metylheptylová, n-oktylová, 2-etylhexylová, 1,1,3-trimetylhexylová alebo 1,1,3,3-tetrametylpentylová skupina.

Cykloalkylovou skupinou so 6 až 13 atómami uhlíka je napríklad cyklohexylová, cykloheptylová, cyklooktylová alebo cyklododecylová skupina. Výhodná je cykloalkylová skupina so 6 až 8 atómami uhlíka, najmä cyklohexylová skupina.

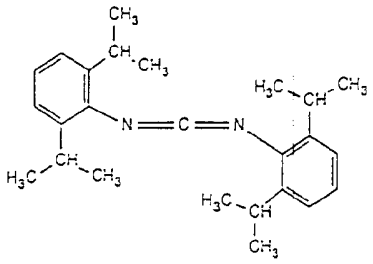
Alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituované fenylové alebo naftylové skupiny, ktoré výhodne obsahujú 1 až 3, predovšetkým 1 alebo 2, alkylové skupiny, sú napríklad o-, m- alebo p-metylfenylová, 2,3-dimetylfenylová, 2,4-dimetylfenylová, 2,5-dimetylfenylová, 2,6-dimetylfenylová, 3,4-dimetylfenylová, 3,5-dimetylfenylová, 2-metyl-6-etylfenylová, 4-terc.butylfenylová, 2-etylfenylová, 2,4,6-triizopropylfenylová, 2,6-dietylfenylová, 2-metylnaftylová alebo 1-metylnaftylová skupina.

Výhodným karbodiimidom je predovšetkým poly-(2,4,6-triizopropyl-1,3-fenylénkarbodiimid) vzorca (XIa)



(XIa).

Ďalším výhodným karbodiimidom je najmä komerčne dostupný stabilizátor 7000 (výrobca: Raschig, SRN) vzorca (XIb)

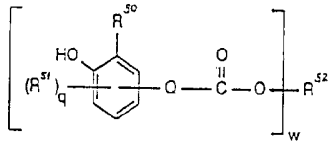


(XIb).

Ďalšie vhodné karbodiimidy sú opísané v EP-A-0 623 589 a v EP-A-0 628 541.

Na 100 dielov polykondenzátu sa výhodne použije od 0,01 do 5 dielov, najmä výhodne od 0,02 do 2 dielov, osobitne od 0,05 do 1 dielu, polyfunkčného karbodiimidu.

Polyfunkčné zlúčeniny zo skupiny esterov v rámci vynálezu sú známe a sú opísané napríklad v EP-A-0 565 487. Výhodnými polyfunkčnými cestermi sú napríklad zlúčeniny všeobecného vzorca (XII)



(XII),

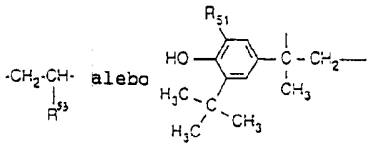
v ktorom

R^{50} predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 18 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 5 až 12 atómami uhlíka, fenylovú skupinu alebo fenylalkylovú skupinu so 7 až 9 atómami uhlíka,

R^{51} znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 18 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 5 až 12 atómami uhlíka, fenylovú skupinu alebo fenylalkylovú skupinu so 7 až 9 atómami uhlíka,

q má hodnotu 0, 1 alebo 2,

Q znamená skupinu -C_mH_{2m}-,



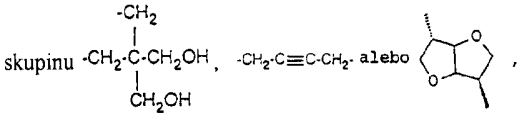
kde má R^{51} definovaný význam,

m je celé číslo v rozsahu od 0 do 3,

R^{53} predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka, a

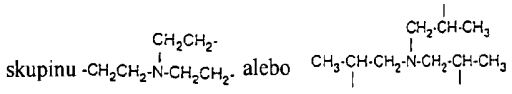
w je celé číslo v rozsahu od 2 do 6, a

pokiaľ w má hodnotu 2, R^{52} znamená dvojväzbový zvyšok hexózy, dvojväzbový zvyšok hexitolu,



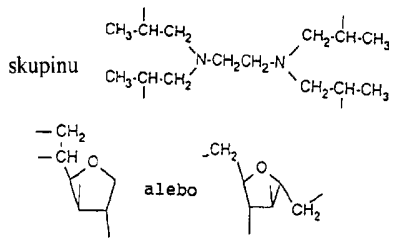
alebo

pokiaľ w má hodnotu 3, R^{52} znamená trojväzbový zvyšok hexózy, trojväzbový zvyšok hexitolu,



alebo

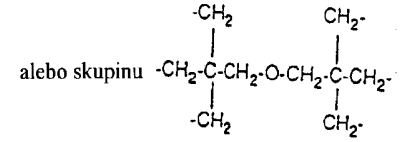
pokiaľ w má hodnotu 4, R^{52} znamená štvorväzbový zvyšok hexózy, štvorväzbový zvyšok hexitolu, alkántetraylovú skupinu so 4 až 10 atómami uhlíka,



alebo

pokiaľ w má hodnotu 5, R^{52} znamená päťväzbový zvyšok hexózy alebo päťväzbový zvyšok hexitolu, alebo

pokiaľ w má hodnotu 6, R^{52} znamená šesťväzbový zvyšok hexitolu

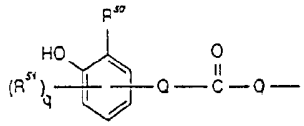


Alkylovou skupinou s 1 až 18 atómami uhlíka je rozvetvený alebo nerozvetvený zvyšok, napríklad metylová, etylová, propylová, izopropylová, n-butylová, sek.butylová, izobutylová, terc.butylová, 2-etylbutylová, n-pentylová, izopentylová, 1-metylpentylová, 1,3-dimetylbutylová, n-hexylová, 1-metylhexylová, n-heptylová, izoheptylová, 1,1,3,3-tetrametylbutylová, 1-metylheptylová, 3-metylheptylová, n-oktylová, 2-etylhexylová, 1,1,3-trimetylhexylová, 1,1,3,3-tetrametylpentylová, nonylová, decylová, undecylová, 1-metylundecylová, dodecylová, 1,1,3,3,5,5-hexametylhexylová, tridecylová, tetradecylová, pentadecylová, hexadecylová, heptadecylová alebo oktadecylová skupina. Jedným z výhodných významov symbolov R^{50} a R^{51} je alkylová skupina s 1 až 8 atómami uhlíka, predovšetkým alkylová skupina s 1 až 4 atómami uhlíka, napríklad terc.butylová skupina.

Cykloalkylovou skupinou s 5 až 12 atómami uhlíka je napríklad cyklopentylová, cyklohexylová, cykloheptylová, cyklooktylová, cyklodecylová alebo cyklododecylová skupina. Jedným z výhodných významov symbolov R^{50} a R^{51} je cykloalkylová skupina s 5 až 7 atómami uhlíka. Výhodná je predovšetkým cyklohexylová skupina.

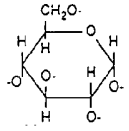
Fenylalkylovou skupinou so 7 až 9 atómami uhlíka je napríklad benzylová, d-metylbenzylová, α,α-dimetylbenzylová alebo 2-fenyletylová skupina. Výhodná je benzylová skupina.

Ak pre w = 2 až 6, R^{52} predstavuje w-väzbový zvyšok hexózy, je tento zvyšok odvodený napríklad od allózy, altrózy, glukózy, manózy, gulózy, idózy, galaktózy alebo talózy, na získanie zodpovedajúcich zlúčenín všeobecného vzorca XII sa musí teda jedna, dve, tri, štyri, päť alebo šesť hydroxyskupín nahradiť esterovými skupinami (E-1)

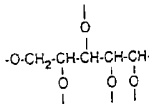


(E-1),

kde majú symboly R^{50}, R^{51}, q a Q definované významy. Zvyškom R^{52} môže byť napríklad v prípade, že w má hodnotu 5, skupina

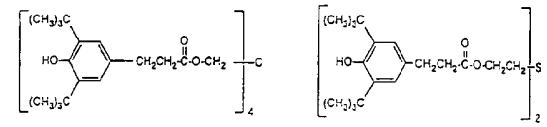


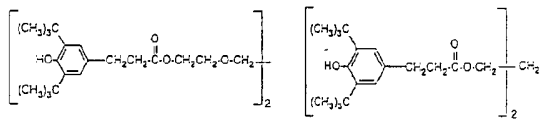
Ak R^{52} predstavuje w-väzbový zvyšok hexitolu, získajú sa zodpovedajúce zlúčeniny všeobecného vzorca (XII) nahradením w hydroxyskupín uvedenými esterovými skupinami E-1. R^{52} môže ako šesťväzbový zvyšok hexitolu stavovať napríklad skupinu

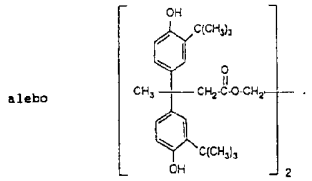


Táto skupina je odvodená od D-sorbitolu.

Výhodnými zlúčeninami všeobecného vzorca (XII) sú tiež napríklad zlúčeniny







Výhodnou zlúčeninou všeobecného vzorca (XII) je predovšetkým pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát] (Irganox 1010; Ciba-Geigy AG).

Na 100 dielov polykondenzátu sa výhodne použije od 0,01 do 5 dielov, najmä výhodne od 0,02 do 2 dielov, osobitne od 0,05 do 1 dielu, polyfunkčného esteru.

Tak isto sa dá použiť zmes rôznych polyfunkčných zlúčenín.

Okrem stericky bráneného esteru alebo monoesteru kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej a polyfunkčnej zlúčeniny, dajú sa k polykondenzátu pridávať ďalšie stabilizátory. Tieto ďalšie stabilizátory odborník všeobecne pozná a vyberajú sa s ohľadom na konkrétne požiadavky na konečný produkt. Pridávať sa dajú najmä stabilizátory proti účinkom svetla alebo antioxidanty alebo ďalšie antioxidanty („Plastics Additives Handbook", vydavatelia R. Gächter a H. Müller, Hanser Verlag, tretie vydanie, 1990, najmä strana 88/89, 92/94, 251/252 a 258/259). Podobne sa dajú pridávať ďalšie aditíva, napríklad mastivá, činidlá uľahčujúce vyňatie z formy, plnidlá alebo stužovacie materiály, napríklad sklené vlákna, činidlá pre nehorľavú úpravu, antistatické činidlá a, najmä v prípade recyklátov PBT/PC, aditíva ktoré zabraňujú transesterifikácii počas spracúvania.

Ako vhodné aditíva sa dajú uviesť predovšetkým nasledujúce látky:

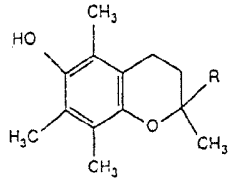
1. Antioxidanty

1.1. Alkylované monofenoly, napríklad 2,6-diterc.butyl-4-metylfenol, 2-terc.butyl-4,6-dimetylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-etylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-n-butylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-izobutylfenol, 2,6-dicyklopentyl-4-metylfenol, 2-(α-metylcyklohexyl)-4,6-dimetylfenol, 2,6-dioktadecyl-4-me-tylfenol, 2,4,6-tricyklohexylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-meto-xymetylfenol, lineárne alebo na postranných reťazcoch rozvetvené nonylfenoly, napríklad 2,6-dinonyl-4-metyl-fenol, 2,4-dimetyl-6-(1'-metyl-1'-undecyl)fenol, 2,4-dimetyl-6-(1'-metylheptadec-1'-yl)fenol, 2,4-dimetyl-6-(1'-metyltridec-1'-yl)fenol a ich zmesi.

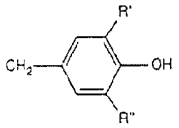
1.2. Alkyltiometylfenoly, napríklad 2,4-dioktyltiometyl-6-terc.butylfenol, 2,4-dioktyltiometyl-6-metylfenol, 2,4-dioktyltiometyl-6-etylfenol, 2,6-didodecyltiometyl-4-nonylfenol.

1.3. Hydrochinóny a alkylované hydrochinóny, napríklad 2,6-diterc.butyl-4-metoxyfenol, 2,5-diterc.butylhydrochinón, 2,5-diterc.amylhydrochinón, 2,6-difenyl-4-oktadecyloxyfenol, 2,6-diterc.butylhydrochinón, 2,5-diterc.butyl-4-hydroxyanizol, 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanizol, 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl-stearát, bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)-adipát.

1.4. Chromanové deriváty všeobecného vzorca



v ktorom R predstavuje skupinu $-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH-(CH_3)_2$ alebo $-CH_2-CH_2-O-C(O)-Z$, a Z znamená alkylovú skupinu s 1 až 18 atómami uhlíka, skupinu $-CH_2-CH_2-S$-alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka v alkylovej časti alebo

skupinu 

a R' a R'' predstavujú vždy atóm vodíka, metylovú skupinu alebo terc.butylovú skupinu, napríklad α-tokoferol, β-tokoferol, τ-tokoferol, δ-tokoferol a ich zmesi (vitamín E).

1.5. Hydroxylované tiodifenylétery, napríklad 2,2'-tiobis(6-terc.butyl-4-metylfenol), 2,2'-tiobis(4-oktylfenol), 4,4'-tiobis(6-terc.butyl-3-metylfenol), 4,4'-tiobis(6-terc.butyl-2-metylfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-sek.amylfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetyl-4-hydroxyfenyl)disulfid.

1.6. Alkylidénbisfenoly, napríklad 2,2'-metylénbis(6-terc.-butyl-4-metylfenol), 2,2'-metylénbis(6-terc.butyl-4-etylfenol), 2,2'-metylénbis-[4-metyl-6-(α-metylcyklohexyl)fenol], 2,2'-metylénbis-(4-metyl-6-cyklohexylfenol), 2,2'-metylénbis-(6-nonyl-4-metylfenol), 2,2'-metylénbis-(4,6-diterc.butylfenol), 2,2'-etylidénbis-(4,6-diterc.butylfenol), 2,2'-etylidénbis-(6-terc.-butyl-4-izobutylfenol), 2,2'-metylénbis-[6-(α-metylbenzyl)-4-nonylfenol], 2,2'-metylénbis-[6-(α,α-dimetylbenzyl)-4-nonylfenol], 4,4'-metylénbis-(2,6-diterc.butylfenol), 4,4'-metylénbis-(6-terc.butyl-2-metylfenol), 1,1-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)bután, 2,6-bis-(3-terc.butyl-5-metyl-2-hydroxybenzyl)-4-metylfenol), 1,1,3-tris-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)bután, 1,1-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)-3-n-dodecylmerkaptobután, etylénglykol-bis-[3,3-bis-(3'-terc.-butyl-4'-hydroxyfenyl)butyrát], bis-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-metylfenyl)dicyklopentadién, bis-[2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-metyl-benzyl)-6-terc.butyl-4-metylfenyl]-tereftalát, 1,1-bis(3,5-dimetyl-2-hydroxyfenyl)-bután, 2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propán, 2,2-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)-4-n-dodecylmerkaptobután, 1,1,5,5-tetra(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)pentán.

1.7. O-, N- a S- benzylové zlúčeniny, napríklad 3,5,3',5'-tetraterc.butyl-4,4'-dihydroxydibenzyléter, oktadecyl-4-hydroxy-3,5-dimetylbenzylmerkaptoacetát, tridecyl-4-hydroxy-3,5-diterc.butylbenzylmerkaptoacetát, tris-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)amín, bis(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimetylbenzyl)ditiotereftalát, bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, izooktyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylmerkaptoacetát.

1.8. Hydroxybenzylované malonáty, napríklad dioktadecyl-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-2-hydroxybenzyl)malonát, dioktadecyl-2-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-metylbenzyl)malonát, didodecylmerkaptoetyl-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonát, bis[4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenyl]-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonát.

1.9. Aromatické hydroxybenzylové zlúčeniny, napríklad 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimetylbenzén, 1,4-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetrametylbenzén, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)fenol.

1.10. Triazínové zlúčeniny, napríklad 2,4-bis(oktylmerkapto)-6-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanilíno)-1,3,5-triazín, 2-oktylmerkapto-4,6-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazín, 2-oktylmerkapto-4,6-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,3,5-triazín, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,2,3-triazín, 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát, 1,3,5-tris(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimetylbenzyl)izokyanurát, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyletyl)-1,3,5-triazín, 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazín, 1,3,5-tris(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát.

1.11. Benzylfosfonáty, napríklad dimetyl-2,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dietyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxy- benzylfosfonát, dioktadecyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dioktadecyl-5-terc.butyl-4-hydroxy-3-metylbenzylfosfonát, vápenatá soľ monoety-

lesteru 3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfónovej kyseliny.

1.12. Acylaminofenoly, napríklad 4-hydroxylauranilid, 4-hydroxystearanilid, oktyl-N-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)-karbamát.

1.13. Estery β-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej kyseliny s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, napríklad s metanolom, etanolom, n-oktanolom, izooktanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, 1,9-nonándiolom, etylénglykolom, 1,2-propándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, trietylénglykolom, pentaerytritolom, tris(hydroxyctyl)izokyanurátom, N,N'-bis(hydroxyetyl)-oxamidom, 3-tiaundekanolom, 3-tiapentadekanolom, trimetylhexándiolom, trimetylolpropánom, 4-hydroxymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo-[2,2,2]oktánom.

1.14. Estery β-(5-terc.butyl-4-hydroxy-3-metylfenyl)-propiónovej kyseliny s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, napríklad s metanolom, etanolom, n-oktanolom, izooktanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, 1,9-nonándiolom, etylénglykolom, 1,2-propándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, trietylénglykolom, pentaerytritolom, tris(hydroxyetyl)izokyanurátom, N,N'-bis(hydroxyetyl)oxamidom, 3-tiaundekanolom, 3-tiapentadekanolom, trimetylhexándiolom, trimetylolpropánom, 4-hydroxymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo-[2,2,2]oktánom.

1.15. Estery β-(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej kyseliny s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, napríklad s metanolom, etanolom, oktanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, 1,9-nonándiolom, etylénglykolom, 1,2-propándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, trietylénglykolom, pentaerytritolom, tris(hydroxyetyl)izokyanurátom, N,N'-bis(hydroxyetyl)oxamidom, 3-tiaundekanolom, 3-tiapentadekanolom, trimetylhexándiolom, trimetylolpropánom, 4-hydroxymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktánom.

1.16. Estery 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyloctovej kyseliny s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, napríklad s metanolom, etanolom, oktanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, 1,9-nonándiolom, etylénglykolom, 1,2-propándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, trietylénglykolom, pentaerytritolom, tris(hydroxyetyl)izokyanurátom, N,N'-bis(hydroxyetyl)oxamidom, 3-tiaundekanolom, 3-tiapentadekanolom, trimetylhexándiolom, trimetylolpropánom, 4-hydroxymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktánom.

1.17. Amidy β-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej kyseliny, napríklad N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexametyléndiamín, N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4- -hydroxyfenylpropionyl)trimetyléndiamín, N,N'-bis(3,5-diterc.-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazín.

1.18. Kyselina askorbová (vitamín C).

1.19. Antioxidanty na báze amínov, ako napríklad N,N'-diizopropyl-p-fenyléndiamín, N,N'-di-sek.butyl-p-fenyléndiamín, N,N'-bis-(1,4-dimetylpentyl)-p-fenyléndiamín, N,N'-bis-(1-etyl-3-metylpentyl)-p-fenyléndiamín, N,N'-bis-(1-metylheptyl)-p-fenyléndiamín, N,N'-dicyklohexyl-p-fenyléndiamín, N,N'-difenyl-p-fenylédiamín, N,N'-di(2-naftyl)-p-fenyléndianín, N- izopropyl-N'-fenyl--p-fenyléndiamín, N-(1,3-dimetylbutyl)-N'-fenyl-p-fenyléndiamín, N-(1-metylheptyl)-N'-fenyl-p-fenyléndiamín, N-cyklohexyl-N'-fenyl-p-fenyléndiamín, 4-(p-toluén--sulfónamido)-difenylamín, N,N'-dimetyl-N,N'-di-sek.butyl-p-fenyléndiamín, difenylamín, N-alyldifenylamín, 4--izopropoxydifenylamín, N-fenyl-1-naftylamín, N-(4--terc.oktylfenyl)-1-naftylamín, N-fenyl-2-naftylamín, oktylovaný difenylamín, napríklad p,p'-terc.oktyldifenylamín, 4-n-butylaminofenol, 4-butyrylaminofenol, 4-nonanoylaminofenol, 4-dodekanoylaminofenol, 4-oktadekanoylaminofenol, bis-(4-metoxyfenyl)amín, 2,6-di-terc.butyl-4-dimetylaminometylfenol, 2,4'-diaminodifenylmetán, 4,4'--diaminodifenylmetán, N,N,N',N'-tetrametyl-4,4'-diaminodifenylmetán, 1,2-di-[(2-metylfenyl)amino]etán, 1,2-bis--(fenylamino)propán, (o-tolyl)-biguanid, bis-[4-(1',3'-dimetylbutyl)fenyl]amín, terc.oktylovaný N-fenyl-1-naftylamín, zmes mono- a dialkylovaných terc.butyl/terc.oktylfenylamínov, zmes mono- a dialkylovaných nonyldifenylamínov, zmes mono- a dialkylovaných dodecyldifenylamínov, zmes mono- a dialkylovaných izopropyl/izohexyldifenylamínov, zmesi mono- a dialkylovaných terc. butyldifenylamínov, 2,3-dihydro-3,3-dimetyl-4H--1,4-benzotiazín, fenotiazín, zmes mono- a dialkylovaného terc.butyl/terc.oktylfenotiazínu, zmes mono- a dialkylovaného terc.oktylfenotiazínu, N-alylfenotiazínu, N,N,N',N'--tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-én, N,N-bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)hexametyléndiamín, bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)sebakát, 2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4--ón, 2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-ol.

2. Látky pohlcujúce UV žiarenie a stabilizátory proti účinkom svetla

2.1. 2-(2'-hydroxyfenyl)benztriazoly, napríklad 2-(2'--hydroxy-5'-metylfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-diterc.butyl--2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(5'-terc.butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-diterc.butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chlórbenzotriazol, 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'--metylfenyl)-5-chlórbenzotriazol, 2-(3'-sek-butyl-5'terc.butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-4'-oktyloxyfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-diterc.amyl-2'-hydroxyfenylbenzotriazol, 2-(3',5'-bis(α,α—dimetylbenzyl)-2'--hydroxyfenyl)benzotriazol, zmes 2-(3'-terc.butyl-2'--hydroxy-5'-(2-oktyloxykarbonyletyl)fenyl)-5-chlórbenzotriazolu, 2-(3'-terc.butyl-5'-[2-(2-etylhexyloxy)karbonyletyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chlórbenzotriazolu, 2-(3'-terc.butyl-3'-hydroxy-5'-(2-metoxykarbonyletyl)fenyl)-5-chlórbenzotriazolu, 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'(2-metoxykarbonyletyl)fenyl)bezotriazolu, 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-oktyloxykarbonyletyl)fenyl)benzotriazolu, 2-(3'--terc.-butyl-5'-[2-(2-etylhexyloxy)karbonyletyl]-2'-hydroxyfenyl)benzotriazolu, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-metylfenyl)benzotriazolu a 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-izooktyloxykarbonyletyl)fenyl)benzotriazolu, 2,2'-metylén-bis[4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylfenol], produkt transesterifikácie 2-[3'-terc.butyl-5'-(2-metoxykarbonyletyl)-2'hydroxyfenyl]-2H-benzotriazolu polyetylénglykolom 300, zlúčenina vzorca $[R\text{-}CH_2CH_2\text{-}COO(CH_2)_3]_2$, kde R predstavuje 3'-terc.butyl--4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylfenylovú skupinu.

2.2. 2-hydroxybenzofenóny, napríklad 4-hydroxy-, 4--metoxy, 4-oktyloxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4--benzyloxy-, 4,-2',4'-trihydroxy- a 2'-hydroxy-4,4'-dimetoxyderiváty 2-hydroxybenzofenónu.

2.3. Estery substituovaných a nesubstituovaných benzoových kyselín, napríklad 4-terc.butylfenyl-salicylát, fenyl-salicylát, oktylfenyl-salicylát, dibenzoyl-rezorcinol, bis(4-terc.butylbezoyl)rezorcinol, benzoyl-rezorcinol, 2,4--diterc.-butylfenylester 3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzoovej kyseliny, hexadecylester 3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzoovej kyseliny, oktadecylester 3,5-diterc.butyl-4--hydroxybenzoovej kyseliny, 2-metyl-4,6-diterc.butylfenylester 3,5-diterc.butyl-4-hydroxy-benzoovej kyseliny.

2.4. Akryláty, napríklad etyl-α-kyano-β,β-difenylakrylát, izooktyl-α-kyano-β,β-difenylakrylát, metyl-α--metoxykarbonylcinamát, metyl-α-kyano-β-metyl-p-metoxycinamát, butyl-α-kyano-β-metyl-p-metoxycinamát, metyl-α-metoxykarbonyl-p-metoxycinamát a N-(β-metoxykarbonyl-β-kyanovinyl)-2-metylindolín.

2.5. Zlúčeniny niklu, napríklad komplexy niklu s 2,2'--tiobis[4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenolom], ako je komplex 1 : 1 alebo 1 : 2, s alebo bez ďalších ligandov, ako je n-butylamín, trietanolamín alebo N-cyklohexyldietanolamín, dibutylditiokarbamát nikelnatý, soli niklu s monoalkylestermi 4-hydroxy-3,5-di-terc.butylbenzylfosfónovej kyseliny, napríklad s jej metylesterom alebo etylesterom, komplexy niklu s ketoxímami, napríklad s 2--hydroxy-4-metylfenyl-undecylketoxímom, komplexy niklu s 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazolom, s alebo bez ďalších ligandov.

2.6. Stericky bránené amíny, napríklad bis(2,2,6,6--tetrametyl-4-piperidyl)sebakát, bis(2,2,6,6-tetrametyl-4--piperidyl)-sukcinát, bis(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)sebakát, bis-(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)sebakát, bis(1,2,2,-6,6-pentametyl-4-piperidyl)-n-butyl--3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylmalonát, kondenzačný produkt 1-(2-hydroxyetyl)-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny jantárovej, kondenzačný produkt N,N'--bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu a 4-terc.oktylamino-2,6-dichlór-1,3,5-triazínu, tris(2,2,6,6--tetrametyl-4-piperidyl)nitrilotriacetát, tetrakis(2,2,6,6--tetrametyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-bután-tetrakarboxylát, 1,1'--(1,2-etándiyl)bis-(3,3,5,5-tetrametyl-piperazinón), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín, bis(1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-diterc.butylbenzyl)malonát, 3-n-oktyl--7,7,9,9-tetrametyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]dekán-2,4-dión, bis-(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)sebakát, bis(1--oktyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)sukcinát, kondenzačný produkt N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu a 4-morfolino-2,6-dichlór-1,3,5-triazínu, kondenzačný produkt 2-chlór-4,6-di(4-n-butylamino--2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)-1,3,5-triazínu a 1,2-bis(3-aminopropylamino)etánu, kondenzačný produkt 2-chlór-4,6--di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)-1,3,5--triazínu a 1,2-bis(3-aminopropylamino)etánu, 8-acetyl-3--dodecyl-7,7,9,9-tetrametyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]dekán--2,4-dión, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)pyrolidín-2,5-dión, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)pyrolidín-2,5-dión, zmes 4-hexadecyloxy- a 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu, kondenzačný produkt N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu a 4-cyklohexylamino-2,6-dichlór-1,3,5-triazínu, kondenzačný produkt 1,2-bis(3-aminopropylamino)etánu a 2,4,6-trichlór-1,3,5-triazínu, ako i 4-butylamino-2,2,6,6--tetrametylpiperidín (registračné číslo CAS [136504-96-6]), N-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-n-dodecylsukcínimid, N--(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)-n-dodecylsukcínimid, 2-undecyl-7,7,9,9-tetrametyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4,5]dekán, produkt reakcie 7,7,9,9-tetrametyl-2-cykloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]dekánu a epichlórhydrínu.

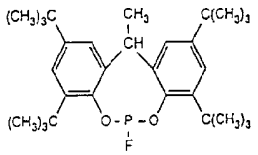
2.7. Oxamidu kyseliny šťaveľovej, napríklad 4,4'--dioktyloxyoxanilid, 2,2'-dietoxyoxanilid, 2,2'oktyloxy--5,5'-diterc.-butoxanilid, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-diterc.butoxanilid, 2-etoxy-2'-etoxanilid, N,N'bis(3-dimetylaminopropyl)oxamid, 2-etoxy-5-terc.butyl-2'-etoxanilid a jeho zmes s 2-etoxy-2'-etyl-5,4'-diterc.butoxanilidom a zmesi o- a p-metoxy-disubstituovaných oxanilidov a zmesi o- a p-etoxy-disubstituovaných oxanilidov.

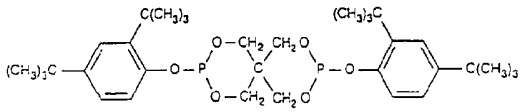
2.8. 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazíny, napríklad 2,4,6--tris(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)--1,3,5-triazín, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4--dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 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, 2-(2-hydroxy-4-tridecyloxyfenyl)-4,5-bis-(2,5-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-[2--hydroxy-4-(2-hydroxy-3-oktyloxypropyloxy)-fenyl]-4,6--bis-(2,4-dimetyl)-1,3,5-triazín, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,5-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3--dodecyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis-(2,-dimetylfenyl)-1,5,5--triazín, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)-fenyl-4,6-difenyl-1,3,5--triazín, 2-(2-hydroxy-4-metoxyfenyl)-4,6-difenyl-1,3,5--triazín, 2,4,6-tris-[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)fenyl]-1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxyfenyl)-4-(4-metoxyfenyl)-6-fenyl-1,3,5-triazín.

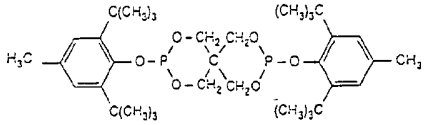
3. Deaktivátory kovov, napríklad N,N'-difenyloxamid, N--salicylal-N'-salicyloylhydrazín, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazín, N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-hydrazín, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazol, bis(benzylidén)-oxalyl-dihydrazid, oxanilid, izoftaloyl-dihydrazid, sebakoyl-bisfenylhydrazid, N,N'-diacetyladipoyl-dihydrazid, N,N'bis(salicyloyl)oxalyl-dihydrazid, N,N'bis(salicyloyl)-tiopropionyl-dihydrazid.

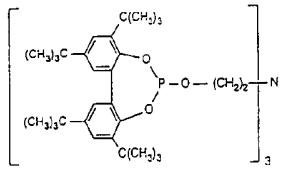
4. Fosfity a fosfonity, napríklad trifenyl-fosfit, difenylalkyl-fosfity, fenyl-dialkyl-fosfity, tris(nonylfenyl)-fosfit, trilauryl-fosfit, trioktadecyl-fosfit, distearyl-pentaerytritol--difosfit, tris(2,4-diterc.butylfenyl)-fosfit, diizodecyl-pentaerytritol-difosfit, bis-(2,4-diterc.butylfenyl)-pentaerytritol--difosfit, bis(2,6-diterc.butyl-4-metylfenyl)-pentaerytritol--difosfit, diizodecyloxypentaerytritol-difosfit, bis(2,4--diterc.butyl-6-metylfenyl)-pentaerytritol-difosfit, bis(2,4,6-tris(terc.butylfenyl)pentaerytritol-difosfit, tristearyl-sorbitol-trifosfit, tetrakis(2,4-diterc.butylfenyl)-4,4'--bifenylén-difosfonit, 6-izooktyloxy-2,4,8,10-tetraterc.butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocín, 6-fluór-2,4,8,10--tetra-terc.butyl-12-metyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocín, bis(2,4-diterc.butyl-6-metylfenyl)metylfosfit, bis(2,4--diterc.butyl-6-metylfenyl)-etylfosfit.

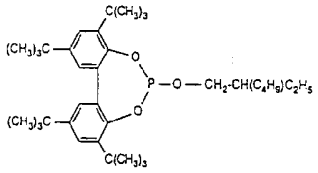
Výhodné sú najmä nasledujúce fosfity:
tris-(2,4-diterc.butylfenyl)fosfit,

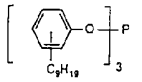


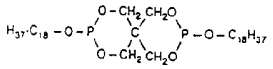


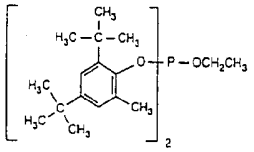












Obzvlášť výhodný je tris-(2,4-diterc.butylfenyl)fosfit.

5. Hydroxylamíny, napríklad N,N-dibenzylhydroxylamín, N,N-dietylhydroxyamín, N,N-dioktylhydroxylamín, N,N--dilaurylhydroxylamín, N,N-ditetradecylhydroxylamín, N,N-dihexadecylhydroxylamín, N,N-diokta-decylhydroxylamín, N-hexadecyl-N-oktadecyl-hydroxylamín, N-heptadecyl-N-oktadecylhydroxylamín, N,N-dialkylhydroxylamíny odvodené od amínov hydrogenovaného loja.

6. Nitróny, ako napríklad N-benzyl-alfa-fenylnitrón, N--etyl-alfa-metylnitrón, N-oktyl-alfa-heptylnitrón, N-lauryl--alfa-undecylnitrón, N-tetradecyl-alfa-tridecylnitrón, N-hexadecyl-alfa-pentadecylnitrón, N-oktadecyl-alfa-heptadecylnitrón, N-hexadecyl-alfa-heptadecylnitrón, N-oktadecyl-alfa-pentadecylnitrón, N-heptadecyl-alfa-heptadecylnitrón, N-oktadecyl-alfa-hexadecylnitrón, nitróny odvodené od N,N-dialkylhydroxylamínov odvodených od amínov hydrogenovaného loja.

7. Synergické činidlá, ako napríklad dilaurylester kyseliny tiodipropiónovej alebo di-stearylester kyseliny tiodipropiónovej.

8. Zlúčeniny rozrušujúce peroxidy, napríklad estery β--tiodipropiónovej kyseliny, napríklad jej laurylester, stearylester, myristylester alebo tridecylester, merkaptobenzimidazol alebo zinočnatá soľ 2-merkaptobenzimidazolu, dibutylditiokarbamát zinočnatý, dioktadecyl-disulfid, pentaerytritol-tetrakis-(β-dodecylmerkapto)propionát.

9. Stabilizátory polyamidov, napríklad soli medi v kombinácii s jodidmi a/alebo zlúčeninami fosforu a soli dvojmocného mangánu.

10. Zásadité ko-stabilizátory, napríklad melamín, polyvinylpyrolidón, dikyanodiamid, trialyl-kyanurát, deriváty močoviny, deriváty hydrazínu, amíny, polyamidy, polyuretány, soli vyšších mastných kyselín s alkalickými kovmi a s kovmi alka- lických zemín, napríklad stearát vápenatý, stearát zinočnatý, behenát horečnatý, stearát horečnatý, ricínoleát sodný a palmitát draselný, pyrokatecholát antimónu alebo pyrokatecholát
cínu.

11. Nukleačné činidlá, napríklad anorganické látky, ako sú mastenec, oxidy kovov, ako je oxid titaničitý alebo oxid horečnatý, fosforečnany, uhličitany alebo sírany výhodne kovov alkalických zemín, organické zlúčeniny, ako sú mono- alebo polykarboxylové kyseliny a ich soli, napríklad kyselina 4-terc.-butylbenzoová, kyselina adipová, kyselina difenyloctová, sukcinát sodný, benzoát sodný, polymérne zlúčeniny, ako sú kopolyméry obsahujúce ióny („ionoméry").

12. Plnidlá a stužovacie činidlá, napríklad uhličitan vápenatý, silikáty, sklenené vlákna, sklenené guličky, azbest, mastenec, kaolín, sľuda, síran bárnatý, oxidy a hydroxidy kovov, sadze a grafit, drevná múčka a múčky, alebo vlákna iných prírodných produktov, syntetické vlákna.

13. Ďalšie prísady, napríklad plastifikátory, mazivá, emulgátory, pigmenty, reológne aditíva, katalyzátory, činidlá regulujúce tok, optické zjasňovacie prostriedky, činidlá na nehorľavú úpravu, antistatické činidlá a nadúvadlá.

14. Benzofuranóny prípadne indolinóny, napríklad ako sú látky opísané v US-A-4 325 863, US-A-4 338 244, US-A--5 175 312, US-A-5 216 052, US-A-5 252 643, DE-A--4 316 611, DE-A-4 316 622, DE-A-4 316 876, EP-A-0 589 839 alebo EP-A-0 591 102 alebo 3-[4-(2-acetoxyetoxy)fenyl]-5,7-diterc.butylbenzofurán-2-ón, 5,7-diterc.butyl-3-[4-(2-stearoyloxyetoxy)fenyl]benzofurán-2-ón, 3,3'-bis[5,7-diterc.butyl-3-(4-[2-hydroxyetoxy]fenyl)-benzofurán-2-ón], 5,7-diterc.butyl-3-(4-etoxyfenyl)benzofurán-2-ón, 3-(4-acetoxy-3,5-dimetylfenyl)-5,7-diterc.butylbenzofurán-2-ón, 3-(3,5-dimetyl-4-pivaloyloxyfenyl)-5,7-diterc.butyl-benzofurán-2-ón.

Výhodné sú stabilizátory proti účinkom svetla zo skupín 2.1, 2.6 a 2.7, napríklad stabilizátory proti účinkom svetla typu Chimassorb 944, Chimassorb 119, Tinuvin 234, Tinuvin 312, Tinuvin 622 a Tinuvin 770. Ďalej sú výhodné aromatické fosfity a fosfonity.

Post-kondenzácia v pevnej fáze sa uskutočňuje už známym spôsobom. V tomto ohľade sa dá odkázať na EP-A--0 090 915 alebo na článok S. A. Jabarin a kol., Journal of Applied Polymer Science, zväzok 32, 5315 - 5335 (1986). V novom spôsobe sa polykondenzát zohrieva na teplotu od približne 100 do 5 °C pod teplotou topenia. Najmä podľa výhodného uskutočnenia nového spôsobu sa polykondenzát zohrieva na teplotu od približne 60 do 5 °C pod teplotou topenia, osobitne od približne 40 do 5 °C pod teplotou topenia. V tomto teplotnom rozsahu sa polykondenzát ošetruje v prúde inertného plynu alebo vo vákuu, až sa dosiahne požadovanej vysokej viskozity alebo, ak je to žiaduce, rozvetvenia, zosietenia alebo čiastočného zosietenia polykondenzátu.

Stéricky bránený ester alebo monoester kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej a polyfunkčná zlúčenina vybraná zo skupiny zahŕňajúcej epoxidy, oxazolíny, oxazolóny, oxazíny, izokyanáty, anhydridy, acyllaktámy, maleínimidy, alkoholy, karbodiimidy a estery, sa môžu nezávisle od seba

pridávať vo forme kvapalín, práškov, granúl alebo vo forme vylisovaného materiálu, alebo alternatívne na nosiči, ako je silikagél, alebo spoločne s polymérnym práškom alebo voskom, ako je polyetylénový vosk.

Na 100 dielov polykondenzátu sa výhodne pridáva od 0,01 do 5 dielov stéricky bráneného esteru alebo monoesteru kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej, alebo od 0,01 do 5 dielov stéricky bráneného esteru alebo monoesteru kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej a od 0,01 do 5 dielov polyfunkčnej zlúčeniny vybranej zo skupiny zahŕňajúcej epoxidy, oxazolíny, oxazolóny, oxazíny, izokyanáty, anhydridy, acyllaktámy, maleínimidy, alkoholy, karbodiimidy a estery. Výhodne sa použije najmä od 0,02 do 2 dielov, osobitne od 0,05 do 1 dielu, stéricky bráneného esteru alebo monoesteru kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej, alebo od 0,02 do 2 dielov, osobitne od 0,05 do 1 dielu, stéricky bráneného esteru alebo monoesteru kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej a od 0,02 do 2 dielov, osobitne od 0,05 do 1 dielu, polyfunkčnej zlúčeniny vybranej zo skupiny zahŕňajúcej epoxidy, oxazolíny, oxazolóny, oxazíny, izokyanáty, anhydridy, acyllaktámy, maleínimidy, alkoholy, karbodiimidy a estery.

Množstvo stéricky bráneného esteru alebo monoesteru kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej a polyfunkčnej zlúčeniny vybranej zo skupiny zahŕňajúcej epoxidy, oxazolíny, oxazolóny, oxazíny, izokyanáty, anhydridy, acyllaktámy, maleínimidy, alkoholy, karbodiimidy a estery závisí na počiatočnej molekulovej hmotnosti polyméru a na požadovanej konečnej molekulovej hmotnosti. Napríklad v prípade vážne poškodeného polykondenzátu, tzn. polykondenzátu s nízkou molekulovou hmotnosťou, je výhodné použiť stéricky bránený ester alebo monoester kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej alebo stéricky bránený ester alebo monoester kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej a polyfunkčnú zlúčeninu vybranú zo skupiny zahŕňajúcej epoxidy, oxazolíny, oxazolóny, oxazíny, izokyanáty, anhydridy, acyllaktámy, maleínimidy, alkoholy, karbodiimidy a estery v hornej časti hmotnostného rozsahu. Oproti tomu, ak je požadované iba malé zvýšenie molekulovej hmotnosti, používa sa aditívum alebo aditíva v nízkych koncentráciách.

Ak sa má získať zosietený alebo čiastočne zosietený, tzn. nerozpustný, polykondenzát, výhodne sa použije relatívne vysoká koncentrácia polyfunkčnej zlúčeniny obsahujúca viac ako dve reakčné skupiny v molekule.

Ďalej sa môže konečná molekulová hmotnosť a stupeň zosietenia riadiť pomocou reakčnej doby a pomocou teploty.

Ak je polykondenzátom recyklát, dá sa tiež miešať s čerstvo vyrobeným materiálom alebo sa dá použiť spoločne s čerstvo vyrobeným materiálom, napríklad v procese koextrúzie. Stabilizácia a zvýšenie molekulovej hmotnosti sa v tomto prípade dá uskutočňovať nezávisle od seba.

Ďalej uvedené príklady podrobnejšie ilustrujú vynález bez toho, aby jeho rozsah v akomkoľvek smere obmedzovali. Uvádzané časti a percentá sú, rovnako ako vo zvyšku tohto opisu, časti a percentá hmotnostné, ak sa neuvádza inak.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklady 1 - 6

Zvýšenie molekulovej hmotnosti použitého polyetyléntereftalátového (PET) materiálu pomocou kondenzácie v pevnej fáze

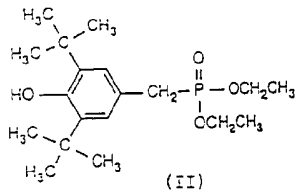
Použitý PET materiál získaný zberom fliaš (pôvodom zo Švajčiarska) sa vytláča v dvojzávitovkovom extrudéri (Werner + Pfleiderer ZSK 25) pri teplote 260 °C s aditívami uvedenými v tabuľke 1, extrudát sa granuluje a granuly sa následne podrobia kondenzácii v pevnej fáze v bubnovej sušičke pri teplote 230 °C počas 23 hodín vo vákuu (tlak približne 100 Pa). Vnútorná viskozita (η) polyméru sa stanoví s použitím roztoku 1 g polyméru v 100 g zmesi o-dichlórbenzénu a fenolu v pomere 1 : 1 pri teplote 30 °C. Výsledky sú uvedené v tabuľke 1. Čím vyššia je vnútorná viskozita, tým väčšie je zvýšenie molekulovej hmotnosti. Údaj „nerozpustný" v stĺpci „vnútorná viskozita" znamená, že vnútornú viskozitu nebolo možné odmerať, pretože 1 g polyméru nebol rozpustný v 100 g zmesi o-dichlórbenzénu a fenolu v pomere 1 : 1 pri teplote 30 °C.

Tabuľka 1

príklad	aditíva	vnútorná viskozita (η) v dl/g	
		po extrúzii	po kondenzácii v pevnej fáze
1	---	0,44	0,89
2	0,25 % Irganox 1425	0,47	1,08
3	0,25 % Irganox 1222	0,51	1,18
4	0,25 % Irganox 1425 0,25 % Irganox 1010	0,47	1,18
5	0,25 % Irganox 1425 0,25 % pentaerytritol	0,48	nerozpustný
6	0,25 % Irganox 1425 0,25 % Araldit GT 6071	0,46	nerozpustný

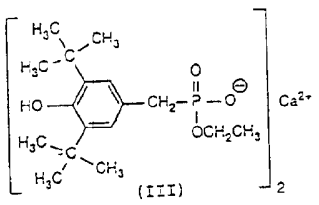
Z tabuľky 1 vyplýva, že došlo k jasnému zvýšeniu vnútornej viskozity v príkladoch 2 až 6 podľa vynálezu, čo svedčí o zvýšení molekulovej hmotnosti.

Irganox 1222 (Ciba-Geigy) je zlúčenina vzorca (II)



(II)

Irganox 1425 je zlúčenina vzorca (III)



(III)

Irganox 1010 (Ciba-Geigy) je pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát].

Araldit GT 3071 (Ciba-Geigy) je diglycidyléter bisfenolu A, ktorý má epoxidové číslo 2,15 - 2,22 ekv./kg a mäkne v rozsahu 70 - 75 °C.

Príklady 7 a 8

Zvýšenie molekulovej hmotnosti použitého polyetyléntereftalátového (PET) materiálu pomocou kondenzácie v pevnej fáze

Použitý PET materiál získaný zberom fliaš (pôvodom zo Švajčiarska) sa vytláča v dvojzávitovkovom extrudéri (Werner + Pfleiderer ZSK 25) pri teplote 280 °C s aditívami uvedenými v tabuľke 2, extrudát sa granuluje a granuly sa následne podrobia kondenzácii v pevnej fáze v bubnovej sušičke pri teplote 230 °C počas 23 hodín vo vákuu (tlak približne 100 Pa). Vnútorná viskozita (η) polyméru sa stanoví analogicky ako v príkladoch 1 až 6 s použitím roztoku 1 g polyméru v 100 g zmesi o-dichlórbenzénu a fenolu v pomere 1 : 1 pri teplote 30 °C. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2. Čím vyššia je vnútorná viskozita, tým väčšie je zvýšenie molekulovej hmotnosti. Údaj „zosietený" v stĺpci „vnútorná viskozita" znamená, že vnútornú viskozitu nebolo možné odmerať, pretože 1 g polyméru nebol rozpustný v 100 g zmesi o-dichlórbenzénu a fenolu v pomere 1 : 1 pri teplote 30 °C.

Tabuľka 2

príklad	aditíva	vnútorná viskozita (η) v dl/g					
		po extrúzii	po kondenzácii v pevnej fáze pri 230 °C počas				
			1 hodiny	3 hodín	5 hodín	10 hodín	23 hodín
7	---	0,70	0,71	0,76	0,81	0,91	1,10
8	0,20 % Irganox 1425 0,50 % Araldit GT 6071	0,66	0,73	0,83	zosietený	zosietený	zosietený

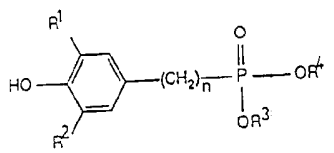
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob zvyšovania molekulovej hmotnosti polykondenzátov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa polykondenzát zohrieva na teplotu od 100 do 5 °C pod teplotou topenia v pevnej fáze polyméru s prídavkom aspoň jedného stericky bráneného esteru alebo monoesteru kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ďalej použije aspoň jedna polyfunkčná zlúčenina vybraná zo skupiny zahŕňajúcej epoxidy, oxazolíny, oxazolóny, oxazíny, izokyanáty, anhydridy, acyllaktámy, maleínimidy, alkoholy, karbodiimidy a estery.

3. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ako polykondenzát použije recyklovaný polykondenzát.

4. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ako stericky bránený ester alebo monoester kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej použije zlúčenina všeobecného vzorca (I)



(I),

v ktorom

R^1 predstavuje izopropylovú skupinu, terc.butylovú skupinu, cyklohexylovú skupinu alebo cyklohexylovú skupinu, ktorá je substituovaná jednou až tromi alkylovými skupinami obsahujúcimi vždy 1 až 4 atómy uhlíka,

R^2 znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cyklohexylovú skupinu alebo cyklohexylovú skupinu, ktorá je substituovaná jednou až tromi alkylovými skupinami obsahujúcimi vždy 1 až 4 atómy uhlíka,

R^3 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 20 atómami uhlíka alebo nesubstituovanú alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú fenylovú skupinu alebo naftylovú skupinu,

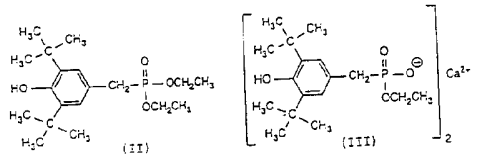
R^4 znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 20 atómami uhlíka, nesubstituovanú alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú fenylovú skupinu alebo naftylovú skupinu, alebo zvyšok $\frac{M^{r+}}{r}$,

M^{r+} predstavuje r-valentný katión kovu,

n má hodnotu 1, 2, 3, 4, 5 alebo 6, a

r má hodnotu 1, 2 alebo 3.

5. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ako stericky bránený ester alebo monoester kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej použije zlúčenina vzorca (II) alebo (III)



(II) (III)

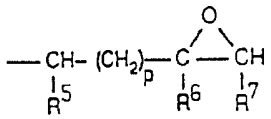
6. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ako polykondenzát použije polyamid, polyester, polykarbonát alebo kopolymér týchto polymérov.

7. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ako polykondenzát použije polyamid, alebo jeho zodpovedajúci recyklát alebo kopolymér.

8. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ako polykondenzát použije polykarbonát.

9. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ako polykondenzát použije polyetyléntereftalát.

10. Spôsob podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ako polyfunkčná zlúčenina zo skupiny epoxidov použije zlúčenina obsahujúca epoxidové zvyšky všeobecného vzorca (IV)



(IV),

v ktorom, kým zvyšky R^5 a R^7 predstavujú vždy atómy vodíka, R^6 znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu a p má hodnotu 0, alebo, pokiaľ zvyšky R^5 a R^7 spoločne tvoria skupinu $-CH_2-CH_2-$ alebo $-CH_2-CH_2-CH_2-$, R^6 znamená atóm vodíka a p má hodnotu 0 alebo 1, pričom tieto zvyšky sú naviazané priamo na atómy uhlíka, kyslíka, dusíka alebo síry.

11. Spôsob podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ako polyfunkčná zlúčenina zo skupiny alkoholov použije pentaerytritol alebo dipentaerytritol.

12. Spôsob podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ako polyfunkčná zlúčenina zo skupiny esterov použije pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát].

13. Spôsob podľa nároku 1 **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa na 100 dielov polykondenzátu použije od 0,01 do 5 dielov stéricky bráneného esteru alebo monoesteru kyseliny hydroxyfenylalkylfosfónovej.

14. Spôsob podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa na 100 dielov polykondenzátu použije od 0,01 do 5 dielov polyfunkčnej zlúčeniny.

Koniec dokumentu