SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

282 127

(21) Číslo prihlášky: **1065-93**
(22) Dátum podania prihlášky: **4. 10. 1993**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **6. 11. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **11/2001**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **3104/92-4, 3647/92-9**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **5. 10. 1992, 27. 11. 1992**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **CH, CH**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **11. 5. 1994**
Vestník ÚPV SR č.: **05/1994**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **17. 9. 2001**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[7]:

C08K 5/524
C08K 5/5393
C08K 5/17
C08K 5/3435
C08K 5/3462

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

(72) Pôvodca: **Quotschalla Udo, Dr., Heppenheim, DE;**
Linhart Helmut, Reinach, CH;

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

(54) Názov: **Spôsob stabilizácie kryštalického organického fosfitu alebo fosfonitu**

(57) Anotácia:
Spôsob stabilizácie kryštalického organického fosfitu resp. fosfonitu proti hydrolýze, podstata ktorého spočíva v tom, že sa zmes obsahujúca fosfit resp. fosfonit, rozpúšťadlo alebo zmes rozpúšťadiel a 0,1 až 100 % amínu, vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu, a temperovaná na teplotu 50 až 100 °C pridá vo forme homogénnej taveniny do kvapalného kryštalizačného prostredia, ktorého teplota sa v priebehu pridávania udržuje na teplote, ktorá je o 10 až 70 °C nižšia než teplota taveniny. Fosfity a fosfonity stabilizované spôsobom, podľa vynálezu, sa vyznačujú mimoriadnou odolnosťou proti hydrolýze a sú dobre skladovateľné i pri vyššom obsahu vlhkosti vzduchu. Takto stabilizované fosfity resp. fosfonity sa môžu výhodne použiť ako stabilizátory organického materiálu proti škodlivému účinku tepla, kyslíka a/alebo svetla.

SK 282127 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu zvýšenia stability organických fosfitov a fosfonitov v priebehu skladovania ako aj organického fosfitu alebo fosfonitu stabilizovaného proti hydrolýze.

Doterajší stav techniky

Organické fosfity a fosfonity sa často používajú ako stabilizátory syntetických polymérov proti účinkom tepla. Výroba, skladovanie a použitie fosfitov a fosfonitov sú sťažené tým, že tieto zlúčeniny veľmi ľahko podliehajú hydrolýze. Preto pri vysokom obsahu vlhkosti vo vzduchu je skladovanie týchto látok veľkým problémom.

Na získanie produktov so zlepšenou stabilitou proti hydrolýze boli navrhnuté rôzne spôsoby. Tieto spôsoby, vedľa spôsobov vedúcich k čistým produktom, alebo vedľa spôsobov čistenia už pripravených produktov spočívajú predovšetkým v pridaní špeciálnych stabilizátorov, ktoré jednak znižujú sklon k hydrolýze a jednak nemajú negatívny účinok pri neskoršom používaní takto stabilizovaných látok.

Patentový spis EP-A-278 579 navrhuje použitie zmesí s obsahom stabilizátorov, ktoré sú stabilné proti hydrolýze a v ktorých je kryštalický fosfit zapuzdrený v amorfnom fenolickom antioxidačnom činidle. Tieto zmesi s obsahom stabilizátorov sa získajú rýchlym ochladením taveniny oboch zlúčenín alebo suspenzie kryštalického fosfitu a kvapalného fenolového derivátu.

Prídavok amínov ako stabilizátorov proti hydrolýze je napríklad opísaný v patentovom spise US-A-3 553 298. Stabilizácia fosfitov amínmi je tiež známa z patentových spisov US-A-3 787 537, EP-A-168 721 a EP-A-167 969. Odporúčanými stabilizátormi sú predovšetkým terciárne alkanol- a alkylamíny, pyridíny a anilíny. Typickými príkladmi týchto látok sú trietylamín, dietanolamín, trietanolamín, di- a triizopropanolamín (TIPA), tetraizopropanoletyléndiamín, anilín, fenyléndiamín a hexametyléntetramín. Tieto amíny sa používajú v množstve až asi 5 % hmotnosti (vzhľadom na hmotnosť fosfitu určeného na stabilizáciu). Zabudovanie amínu do fosfitu sa uskutočňuje spoločným suchým zomletím alebo rozpustením amínu v tavenine fosfitu alebo zmiešaním amínu s taveninou fosfitu a následnou kryštalizáciou.

Napriek týmto, už známym spôsobom stabilizácie, stále pretrváva potreba ďalšieho zlepšenia stability organických fosfitov a fosfonitov proti ich hydrolýze.

Najnovšie bolo zistené, že stabilizačný účinok amínov sa môže prekvapujúco zvýšiť, ak sa amín aplikuje špeciálnym spôsobom.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je preto spôsob stabilizácie kryštalického organického fosfitu alebo fosfonitu proti hydrolýze, ktorého podstata spočíva v tom, že zmes, obsahujúca fosfit resp. fosfonit, rozpúšťadlo alebo zmes rozpúšťadiel a 0,1 až 100 % hmotnosti (vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu) amínu, zahriata na teplotu 50 až 100 °C sa zavedie vo forme homogénnej taveniny do kvapalného kryštalizačného prostredia, ktorého teplota je v priebehu pridávania udržiavaná na teplote, ktorá je o 10 °C nižšia než teplota uvedenej taveniny.

Uvedená tavenina je tvorená kvapalnou zmesou obsahujúcou amín, rozpúšťadlo a fosfit resp. fosfonit, určený na stabilizáciu. Táto tavenina môže obsahovať malé alebo veľké množstvo rozpúšťadla, napríklad 20 až 500 % hmotnosti, vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu, a môže mať teda taktiež charakter roztoku. Dôležité pritom je, aby tavenina bola homogénna, to znamená, aby sa žiadna z menovaných zložiek nenachádzala v kryštalickom stave a aby tiež nedochádzalo k rozdeleniu dvoch alebo viac kvapalných fáz. Ako amín môže byť použitá buď jedna amínová zlúčenina alebo zmes amínových zlúčenín.

Ako rozpúšťadlá môžu byť v podstate použité všetky organické látky, ktoré sú kvapalné v teplotnom rozmedzí od 10 do 60 °C za normálneho tlaku, ktoré nespôsobujú solvolýzu a ktoré sú schopné pri teplote vyššej než 50 °C, prípadne až do 100 °C, rozpustiť dostatočné množstvo pevného fosfitu resp. fosfonitu alebo ktoré sú dostatočne miešateľné s roztaveným fosfitom resp. fosfonitom. Podmienka dostatočnej rozpustnosti alebo miešateľnosti je splnená v prípade, keď homogénna kvapalná zmes môže obsahovať až 15 % hmotnosti, predovšetkým ale 50 % hmotnosti fosfitu resp. fosfonitu. Ako rozpúšťadlá sú vhodné napríklad alkoholy alebo uhľovodíky alebo ich zmesi.

Výhodné je, ak sa ako rozpúšťadlo v tavenine použije jedna zlúčenina alebo zmes dvoch zlúčenín. Pritom sa hlavné rozpúšťadlo použije v množstve 20 až 500 % hmotnosti rozpúšťadla vzhľadom na hmotnosť hlavného rozpúšťadla. Výhodné je, ak tavenina obsahuje ako hlavné rozpúšťadlo alkohol alebo uhľovodík v množstve 20 až 500 % hmotnosti, vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu a ďalšie rozpúšťadlo v množstve 0 až 50 % hmotnosti, predovšetkým však 0 až 20 % hmotnosti vzhľadom na hmotnosť hlavného rozpúšťadla.

Rovnako je možné použiť zmes alkoholov alebo zmes uhľovodíkov.

Vhodnými alkoholmi sú napríklad nižšie alkoholy ako sú alkanoly obsahujúce 1 až 5 uhlíkových atómov, predovšetkým alkanoly obsahujúce 1 až 3 uhlíkové atómy ako metanol, etanol, propanol alebo izopropanol. Obzvlášť vhodnými alkoholmi sú izopropanol a metanol.

Vhodnými uhľovodíkmi sú napríklad alkány obsahujúce 6 až 13 uhlíkových atómov, cykloalkány alebo alkylované cykloalkány obsahujúce 6 až 12 uhlíkových atómov, benzén alebo alkylaromáty obsahujúce 6 až 10 uhlíkových atómov. Obzvlášť vhodnými uhľovodíkmi sú toluén, ligroín , petroléter, xylén, ale hlavne toluén.

Ako ďalšie rozpúšťadlo sa často používa uhľovodík alebo zmes uhľovodíkov v prípade, keď hlavným rozpúšťadlom je alkohol alebo alkohol v prípade, keď hlavným rozpúšťadlom je uhľovodík. Vhodnými alkoholmi a uhľovodíkmi sú v tomto prípade alkoholy a uhľovodíky, ktoré už boli uvedené.

Organické fosfity alebo fosfonity použiteľné v rámci vynálezu sú pri teplote 20 °C pevnými látkami. Obvykle ide o kryštalické pevné látky.

Pod fosfitmi treba rozumieť organické fosfity všeobecného vzorca $P(OR)_3$, v ktorom R znamená uhľovodíkové zvyšky, ktoré môžu obsahovať heteroatómy a okrem toho najviac dva z troch zvyškov R môžu znamenať atómy vodíka. Heteroatómy sú všetky atómy s výnimkou uhlíka a vodíka, a to najmä atómy dusíka, kyslíka, fluóru, kremíka, fosforu, síry, chlóru, brómu, cínu a jódu.

Fosfonity sú estery kyseliny fosfonitej všeobecného vzorca $P(OR)_2R$, v ktorom R má už uvedené významy alebo môže znamenať atóm halogénu.

Pri spôsobe podľa vynálezu môžu byť použité surové fosfitové alebo fosfonitové roztoky, ktoré vznikajú v priebehu výroby týchto látok pred kryštalizáciou.

Produktom spôsobu, podľa vynálezu, je pevná zmes obsahujúca pevný fosfit resp. fosfonit a amín.

Teplota taveniny sa výhodne rovná 55 až 90 °C, predovšetkým sa však rovná 60 až 80 °C.

Pri spôsobe, podľa vynálezu, je teplotný rozdiel medzi teplotou taveniny a teplotou kryštalizačného prostredia vhodne aspoň 20 °C, napríklad 30 až 70 °C, predovšetkým však 40 až 60 °C.

Výhodné je, ak sa kryštalizačné prostredie udržuje na teplote, ktorá je aspoň o 10 °C ,napríklad o 10 až 60 °C, nižšia než výsledná teplota tekutiny. Vhodné je, ak teplota kryštalizačného prostredia je o 20 až 60 °C nižšia než výsledná teplota tekutiny. Výsledná teplota tekutiny je teplota, pri ktorej sa homogénna fáza, vytvorená z taveniny a kryštalizačného prostredia nachádza v termodynamickej rovnováhe s fosfitovými kryštálmi. Pod touto teplotou začína kryštalizácia a nad touto teplotou tvorí zmes homogénnu taveninu. Táto teplota sa v praxi vhodne stanovuje zmiešavacími pokusmi, napríklad s použitím kalorimetrických (napr. DSC) alebo / optických metód.

Výhodné je, ak sa ako kryštalizačné prostredie v tavenine použije organické rozpúšťadlo v množstve 80 až 800 % hmotnosti, najmä však 100 až 500 % hmotnosti, vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu.

Výhodne sa ako kryštalizačné prostredie v tavenine použijú alkoholy. Tak napríklad je možné použiť alkanol, obsahujúci 1 až 5 uhlíkových atómov alebo zmes rôznych alkoholov, obsahujúcich 1 až 5 uhlíkových atómov. Výhodne sa ako kryštalizačné prostredie použijú alkanoly, obsahujúce 1 až 3 uhlíkové atómy ako metanol, etanol, propanol alebo izopropanol.

Ku kryštalizačnému prostrediu je výhodné pridávať zárodočné kryštály. Kryštalizačné prostredie je takto výhodne tvorené suspenziou 2 až 20 % kryštalického fosfitu resp. fosfonitu, vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu v tavenine. Okrem toho je výhodné, ak je kryštalizačné prostredie nasýtené amínom na 50 až 100 %, pričom 100 %-né nasýtenie zodpovedá koncentrácii amínu, pri ktorej sa vedľa seba môžu vyskytovať rozpustený a pevný amín.

Tavenina obsahuje obvykle 0,1 až 50 % amínu, vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu. Výhodné je, ak sa amín použije v množstve 0,2 až 20 % hmotnosti, vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu v tavenine. Predovšetkým sa amín použije v množstve 0,5 až 20 % hmotnosti, vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu v tavenine a obzvlášť sa amín použije v množstve 1 až 10 % hmotnosti, vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu.

V priebehu dávkovania prísady do taveniny je výhodné kryštalizačné prostredie miešať. Po zlúčení oboch zmesí sa môže ďalšie spracovanie zmesi uskutočňovať známym spôsobom, napríklad ochladením na teplotu 10 až 15 °C a izoláciou kryštalického produktu.

Stabilizovaný fosfit, resp. fosfonit sa obvykle získa vo forme prášku, v ktorom je amín homogénne rozdelený. Tento prášok obsahuje typicky 0,01 až 20 %, najmä 0,05 až 10 % a predovšetkým 0,1 až 5 % amínu, vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu.

Pri spôsobe vynálezu sa ako amín výhodne používa stericky bránený amín všeobecného vzorca



(I),

v ktorom

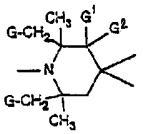
X^1 a X^2 nezávisle jeden od druhého znamenajú atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 20 uhlíkových atómov, jedným alebo niekoľkými atómami kyslíka prerušenú a prípadne jednou alebo niekoľkými hydroxylovými skupinami substituovanú alkylovú skupinu obsahujúcu 4 až 20 uhlíkových atómov alebo hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 20 uhlíkových atómov a

X^3 znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 20 uhlíkových atómov, jedným alebo niekoľkými atómami kyslíka prerušenú a prípadne jednou alebo niekoľkými hydroxyskupinami substituovanú alkylovú skupinu, obsahujúcu 4 až 20 uhlíkových atómov, skupinu $-(CH_2)_mNX^1X^2$ alebo hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 20 uhlíkových atómov alebo

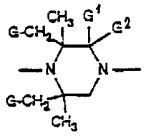
X^2 a X^3 môžu spoločne tvoriť skupinu $-(CH_2)_m$, skupinu $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ alebo skupinu $-C_2H_4-NX^1-C_2H_4$, pričom

m znamená celé číslo 4 až 6 a X^1, X^2 majú už uvedené významy.

Pri stericky bránenom amíne ide všeobecne o cyklický stericky bránený amín, najmä o zlúčeninu zo skupiny polyalkylpiperidínov alebo polyalkylpiperazínov, ktoré obsahujú aspoň jednu skupinu všeobecného vzorca (II) alebo všeobecného vzorca (III).



(II)



(III),

v ktorých G znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu a G^1 a G^2 znamenajú atóm vodíka, metylovú skupinu alebo spoločne znamenajú skupinu =O. Polyalkylpiperidínové skupiny všeobecného vzorca (II) alebo všeobecného vzorca (III) sú výhodne v polohe 4 substituované jedným alebo dvomi polárnymi substituentmi alebo jedným spirokruhovým systémom.

X^1, X^2 a X^3 nezávisle jeden od druhého napríklad znamenajú etylovú skupinu, propylovú skupinu, butylovú skupinu, pentylovú skupinu, hexylovú skupinu, heptylovú skupinu, oktylovú skupinu, nonylovú skupinu, decylovú skupinu, hydroxyetylovú skupinu, hydroxypropylovú skupinu, hydroxybutylovú skupinu, hydroxypentylovú skupinu, hydroxyhexylovú skupinu, hydroxyheptylovú skupinu, hydroxyoktylovú skupinu, hydroxynonylovú skupinu alebo hydroxydecylovú skupinu.

X^1, X^2 a X^3 sú výhodne rovnaké.

Amínom všeobecného vzorca (II) je výhodne terciárny amín, obzvlášť výhodne trialkanolamín, v ktorom každý alkanolový zvyšok obsahuje 2 až 4 uhlíkové atómy a predovšetkým triizopropanolamín (= amín A).

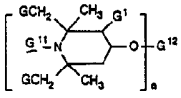
Spôsob, podľa vynálezu, je významný v prípade, keď sa ako amín použije terciárny amín všeobecného vzorca (I) alebo cyklický stericky bránený amín, ktorý obsahuje aspoň jednu skupinu všeobecného vzorca (II) alebo všeobecného vzorca (III), v ktorých G znamená atóm vodíka a G^1 a G^2 znamenajú atóm vodíka alebo spoločne tvoria substituent =O.

Obzvlášť výhodne sa pri spôsobe, podľa vynálezu, použijú deriváty 2,2,6,6,-tetrametylpiperidínu.

Významné je najmä použitie skupín polyalkylpiperidínov opísaných v nasledujúcich odsekoch a) až h), ktoré ne-

sú aspoň jednu už uvedenú skupinu všeobecného vzorca (II) alebo všeobecného vzorca (III).

a) Zlúčeniny všeobecného vzorca (IV)



(IV)

v ktorom

n znamená číslo od 1 do 14

G a G^1 nezávisle jeden od druhého znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu,

G^{11} znamená atóm vodíka, oxylovú skupinu, hydroxylovú skupinu, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov, alkenylovú skupinu obsahujúcu 3 až 8 uhlíkových atómov, alkinylovú skupinu obsahujúcu 3 až 8 uhlíkových atómov, aralkylovú skupinu obsahujúcu 7 až 12 uhlíkových atómov, alkoxylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov, cykloalkoxylovú skupinu obsahujúcu 5 až 8 uhlíkových atómov, fenylalkoxylovú skupinu obsahujúcu 7 až 9 uhlíkových atómov, alkanoylovú skupinu obsahujúcu 1 až 8 uhlíkových atómov, alkenoylovú skupinu obsahujúcu 3 až 5 uhlíkových atómov, alkanoyloxyskupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov, benzyloxyskupinu, glycidylovú skupinu alebo skupinu $-CH_2CH(OH)-Z$, v ktorej Z znamená atóm vodíka, metylovú skupinu alebo fenylovú skupinu, pričom G^{11} výhodne znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy, alylovú skupinu, benzylovú skupinu, acetylovú skupinu alebo akrylovú skupinu a

G^{12} znamená v prípade, že n znamená 1, atóm vodíka, prípadne jedným alebo niekoľkými atómami kyslíka prerušenú alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov, kyanetylovú skupinu, benzylovú skupinu, glycidylovú skupinu, jednomocný zvyšok alifatickej, cykloalifatickej, aralifatickej nenasýtenej alebo aromatickej karboxylovej kyseliny, karbamidovej kyseliny alebo fosfor obsahujúcej kyseliny alebo jednomocný silylový zvyšok, výhodne zvyšok alifatickej karboxylovej kyseliny obsahujúcej 2 až 18 uhlíkových atómov, cykloalifatickej karboxylovej skupiny obsahujúcej 7 až 15 uhlíkových atómov, alfa a beta nenasýtenej karboxylovej kyseliny obsahujúcej 3 až 5 uhlíkových atómov, pričom karboxylová kyselina môže byť vždy na alifatickom zvyšku, cykloalifatickom zvyšku alebo aromatickom zvyšku substituovaná 1 až 3 skupinami $-COOZ^{12}$, v ktorých Z^{12} znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 20 uhlíkových atómov, alkenylovú skupinu obsahujúcu 3 až 12 uhlíkových atómov, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu 5 až 7 uhlíkových atómov, fenylovú skupinu alebo benzylovú skupinu, v prípade, že n znamená 2, alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 12 uhlíkových atómov, alkenylénovú skupinu obsahujúcu 4 až 12 uhlíkových atómov, xylylénovú skupinu, dvojmocný zvyšok alifatickej, cykloalifatickej, aralifatickej alebo aromatickej dikarboxylovej skupiny, dikarbamidovej skupiny alebo fosfor obsahujúcej kyseliny alebo dvojmocný silylový zvyšok, výhodne zvyšok alifatickej dikarbónovej kyseliny obsahujúcej 2 až 36 uhlíkových atómov, cykloalifatickej alebo aromatickej dikarbamidovej kyseliny obsahujúcej 8 až 14 uhlíkových atómov alebo alifatickej, cykloalifatickej alebo aromatickej dikarbamidovej kyseliny obsahujúcej 8 až 14 uhlíkových atómov, pričom dikarboxylová kyselina môže byť vždy na alifatickom alebo aromatickom zvyšku substituovaná jednou alebo dvoma skupinami $-COOZ^{12}$,

v prípade, že n znamená 3, trojmocný zvyšok alifatickej, cykloalifatickej alebo aromatickej trikarboxylovej kyseliny, ktorý môže byť v alifatickej, cykloalifatickej alebo aromatickej časti substituovaný skupinou $-COOZ^{12}$, aromatickej trikarbamidovej kyseliny alebo fosfor obsahujúcej kyseliny a trojmocný silylový zvyšok a

v prípade, že n znamená 4, štvormocný zvyšok alifatickej, cykloalifatickej alebo aromatickej tetrakarboxylovej kyseliny.

Pod uvedenými zvyškami karboxylových kyselín treba vždy rozumieť zvyšky všeobecného vzorca $(CO)_nR$, v ktorom n má už uvedený význam a význam všeobecného substituenta R vyplýva z už uvedenej definície.

Ak znamenajú uvedené substituenty alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov, potom znamenajú napríklad metylovú skupinu, etylovú skupinu, n-propylovú skupinu, n-butylovú skupinu, sek. butylovú skupinu, *terc*-butylovú skupinu, 2-etylhexylovú skupinu, n-nonylovú skupinu, n-decylovú skupinu, n-undecylovú skupinu alebo n-dodecylovú skupinu.

Alkylová skupina obsahujúca 1 až 18 uhlíkových atómov môže vo význame všeobecných substituentov G^{11} alebo G^{12} napríklad znamenať uvedené skupiny a k tomu ešte napríklad n-tridecylovú skupinu, n-tetradecylovú skupinu, n-hexadecylovú skupinu alebo n-oktadecylovú skupinu.

V prípade, že G^{11} znamená alkenylovú skupinu obsahujúcu 3 až 8 uhlíkových atómov, potom môže ísť napríklad o 1-propenylovú skupinu, alylovú skupinu, metalylovú skupinu, 2-butenylovú skupinu, 2-pentenylovú skupinu, 2--hexenylovú skupinu, 2-oktenylovú skupinu, 4-*terc*-butyl--2-butenylovú skupinu.

V prípade, že G^{11} znamená alkinylovú skupinu obsahujúcu 3 až 8 uhlíkových atómov, potom výhodne znamená propargylovú skupinu.

V prípade, že G^{11} znamená aralkylovú skupinu obsahujúcu 7 až 12 uhlíkových atómov, potom znamená najmä fenetylovú skupinu a predovšetkým benzylovú skupinu.

V prípade, že G^{11} znamená alkanoylovú skupinu obsahujúcu 1 až 8 uhlíkových atómov, potom znamená napríklad formylovú skupinu, propionylovú skupinu, oktanoylovú skupinu, avšak výhodne acetylovú skupinu. V prípade, že G^{11} znamená alkenoylovú skupinu obsahujúcu 3 až 5 uhlíkových atómov, potom najmä znamená akryloylovú skupinu.

V prípade, že G^{12} znamená jednomocný zvyšok karboxylovej kyseliny, potom znamená napríklad zvyšok kyseliny octovej, kyseliny kaprónovej, kyseliny stearovej, kyseliny akrylovej, kyseliny metakrylovej, kyseliny benzoovej alebo kyseliny beta-(3, 5-di-*terc*-butyl-hydroxyfenyl)propiónovej.

V prípade, že G^{12} znamená jednomocný silylový zvyšok, potom znamená napríklad zvyšok všeobecného vzorca $-(C_jH_{2j})-Si(Z')_2Z''$, v ktorom j znamená celé číslo od 2 do 5 a Z' a Z '' nezávisle jeden od druhého znamenajú alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy .

V prípade, že G^{12} znamená dvojmocný zvyšok dikarboxylovej kyseliny, potom znamená napríklad zvyšok kyseliny malónovej, kyseliny jantárovej, kyseliny glutárovej, kyseliny adipovej, kyseliny korkovej, kyseliny sebakovej, kyseliny maleínovej, kyseliny itakónovej, kyseliny ftalovej, kyseliny dibutylmalónovej, kyseliny dibenzylmalónovej, kyseliny butyl-(3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxybenzyl)-malónovej alebo kyseliny dicyklohepténdikarbónovej.

V prípade, že G^{12} znamená trojmocný zvyšok kyseliny trikarboxylovej, potom znamená napríklad zvyšok kyseliny terimelitovej, kyseliny citrónovej alebo kyseliny nitrilotrioctovej.

V prípade, že G^{12} znamená štvormocný zvyšok kyseliny tetrakarboxylovej, potom znamená napríklad štvormocný zvyšok kyseliny bután-1,2,3,4-tetrakarboxylovej alebo kyseliny pyromelitovej.

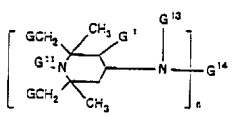
V prípade, že G^{12} znamená dvojmocný zvyšok kyseliny dikarbamidovej, potom znamená napríklad zvyšok kyseliny hexametyléndikarbamidovej alebo kyseliny 2,4-toluyléndikarbamidovej.

Výhodnými zlúčeninami sú zlúčeniny všeobecného vzorca (IV), v ktorom G znamená atóm vodíka, G^{11} znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu, n znamená 2 a G^{12} znamená diacylový zvyšok alifatickej dikarboxylovej kyseliny obsahujúcej 4 až 12 uhlíkových atómov.

Príkladmi polyalkylpiperidínových zlúčenín tejto triedy sú nasledujúce zlúčeniny:

1. 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín
2. 1-alyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín
3. 1-benzyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín
4. 1-(4-*terc*.butyl-2-butenyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín
5. 4-staroyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín
6. 1-etyl-4-salicyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín
7. 4-metakryloyloxy-1,2,2,6,6-pentametylpiperidín
8. 1,2,2,6,6-pentametylpiperidín-4-yl-beta-(3,5,-di-*terc*.-butyl-4-hydroxyfenyl) propionát
9. di-(1-benzyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)maleinát
10. di-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)sukcinát
11. di-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)glutarát
12. di-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)adipát
13. di-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)sebakát
14. di-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidin-4-yl)sebakát
15. di-(1,2,3,6-tetrametyl-2,6-dietylpiperidin-4-yl)sebakát
16. di-(1-alyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)ftalát
17. 1-hydroxy-4-beta-kyanoetyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín
18. 1-acetyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl-acetát
19. tri-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl) ester kyseliny trimelitovej
20. 1-akryloyl-4-benzyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín
21. di-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl) ester kyseliny dietylmalónovej
22. di-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidin-4-yl) ester kyseliny dibutylmalónovej
23. di-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidin-4-yl) ester kyseliny butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)malónovej
24. di-(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)sebakát
25. di-(1-cyklohexyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl-)-sebakát
26. hexán-1',6'-bis-(4-karbamoyloxy-1-n-butyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín)
27. toluén-2',4',-bis-(4-karbamoyloxy-1-n-propyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín)
28. dimetyl-bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-oxy)silán
29. fenyl-tris-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-oxy)silán
30. tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)fosfit
31. tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)fosfát
32. fenyl-bis-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidin-4-yl)fosfonát
33. 4-hydroxy-1,2,2,6,6-pentametylpiperidín
34. 4-hydroxy-N-hydroxyetyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín
35. 4-hydroxy-N-(2-hydroxypropyl)-2,2,6,6-tetrametylpiperidín
36. 1-glycidyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín

b) Zlúčeniny všeobecného vzorca (V)

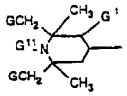


(V)

v ktorom n znamená 1 alebo 2,

G, G^1 a G^{11} majú významy uvedené v odseku a),

G^{13} znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov, hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 5 uhlíkových atómov, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu 5 až 7 uhlíkových atómov, aralkylovú skupinu obsahujúcu 7 alebo 8 uhlíkových atómov, alkanoylovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 atómov uhlíka, alkenoylovú skupinu obsahujúcu 3 až 5 uhlíkových atómov, benzoylovú skupinu alebo skupinu všeobecného vzorca



G^{14} znamená v prípade, že n znamená 1, atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov, alkenylovú skupinu obsahujúcu 3 až 8 uhlíkových atómov, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu 5 až 7 uhlíkových atómov, hydroxyskupinu, kyanoskupinu, alkoxykarbonylovú skupinu alebo karbamidovú skupinu substituovanú alkylovou skupinou obsahujúcou 1 až 4 uhlíkové atómy, glycidylovú skupinu, skupinu všeobecného vzorca $-CH_2-CH(OH)-Z$ alebo skupinu všeobecného vzorca -CONH-Z, v ktorých Z znamená atóm vodíka, metylovú skupinu alebo fenylovú skupinu,

v prípade, že n znamená 2, alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 12 uhlíkových atómov, arylénovú skupinu obsahujúcu 6 až 12 uhlíkových atómov, xylylénovú skupinu, skupinu $CH_2-CH(OH)-CH_2-$ alebo skupinu $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-$, pričom D znamená alkylénovú obsahujúcu 2 až 10 uhlíkových atómov, arylénovú skupinu obsahujúcu 6 až 15 uhlíkových atómov, cykloalkylénovú skupinu obsahujúcu 6 až 12 uhlíkových atómov, alebo za predpokladu, že G^{13} neznamená alkanoylovú skupinu, alkenoylovú skupinu alebo benzoylovú skupinu, potom G^{14} taktiež znamená 1-oxoalkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 12 uhlíkových atómov, dvojmocný zvyšok alifatickej, cykloalifatickej alebo aromatickej dikarboxylovej kyseliny alebo dikarbamidovej kyseliny alebo tiež skupinu -CO-, alebo

v prípade, že n znamená 1, G^{13} a G^{14} spoločne znamenajú dvojmocný zvyšok alifatickej, cykloalifatickej alebo aromatickej 1,2- alebo 1,3-dikarboxylovej kyseliny.

V prípade, že možné substituenty znamenajú alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov, potom majú významy, ktoré už boli uvedené v odseku a).

V prípade, že možné substituenty znamenajú cykloalkylovú skupinu, potom najmä znamenajú cyklohexylovú skupinu.

V prípade, že G^{13} znamená aralkylovú skupinu obsahujúcu 7 alebo 8 uhlíkových atómov, potom najmä znamená fenetylovú skupinu alebo predovšetkým benzylovú skupinu.

V prípade , že G^{13} znamená hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 5 uhlíkových atómov, potom najmä znamená 2-hydroxyetylovú skupinu alebo 2-hydroxypropylovú skupinu.

V prípade, že G^{13} znamená alkanoylovú skupinu obsahujúcu 2 až 18 uhlíkových atómov, potom napríklad znamená propionylovú skupinu, butyrylovú skupinu, oktanoylovú skupinu, dodekanoylovú skupinu, hexadekanoylovú skupinu, avšak výhodne acetylovú skupinu. V prípade, že G^{13} znamená alkenoylovú skupinu obsahujúcu 3 až 5 uhlíkových atómov, potom najmä znamená akryloylovú skupinu.

V prípade, že G^{14} znamená alkenylovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 uhlíkových atómov, potom ide napríklad o alylovú skupinu, metalylovú skupinu, 2-butenylovú skupinu, 2-pentenylovú skupinu, 2-hexenylovú skupinu alebo 2-oktenylovú skupinu.

V prípade, že G^{14} znamená hydroxyskupinu, kyanoskupinu, alkoxykarbonylovú skupinu alebo karbamidovú sku-

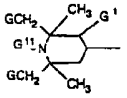
pinu substituovanú alkylovou skupinou obsahujúcou 1 až 4 uhlíkové atómy, potom napríklad znamená 2-hydroxyetylovú skupinu, 2-hydroxypropylovú skupinu, 2-kyanetylovú skupinu, metoxykarbonylmetylovú skupinu, 2-etoxykarbonyletylovú skupinu, 2-aminokarbonylpropylovú skupinu alebo 2-(dimetylaminokarbonyl) etylovú skupinu.

V prípade, že možné substituenty znamenajú alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 12 uhlíkových atómov, ide napríklad o etylénovú skupinu, propylénovú skupinu, 2,2-dimetylpropylénovú skupinu, tetrametylénovú skupinu, hexametylénovú skupinu, oktametylénovú skupinu, dekametylénovú skupinu alebo dodekametylénovú skupinu.

V prípade, že možné substituenty znamenajú arylénovú skupinu obsahujúcu 6 až 15 uhlíkových atómov, potom znamenajú napríklad o-fenylénovú skupinu, m-fenylénovú skupinu alebo p-fenylénovú skupinu, 1,4-naftylénovú skupinu alebo 4,4'-difenylénovú skupinu.

Ako cykloalkylénovú skupinu obsahujúcu 6 až 12 uhlíkových atómov možno uviesť najmä cyklohexylénovú skupinu.

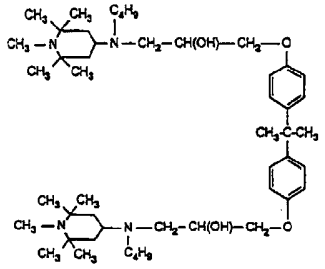
Výhodnými zlúčeninami sú zlúčeniny všeobecného vzorca (V), v ktorom n znamená 1 alebo 2, G znamená atóm vodíka , G^{11} znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu, G^{13} znamená atóm vodíka , alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov alebo skupinu všeobecného vzorca



a G^{14} v prípade, že n znamená 1, znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov, zatiaľ čo v prípade, že n znamená 2, znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 uhlíkových atómov alebo 1-oxoalkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 uhlíkových atómov.

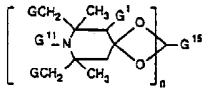
Príkladmi polyalkylpiperidínových zlúčenín tejto triedy sú nasledujúce zlúčeniny:

37. N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl-hexametylén--1,6-diamín
38. N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl-hexametylén--1,6-diacetamid
39. bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-amín
40. 4-benzoylamino-2,2,6,6-tetrametylpiperidín
41. N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-N,N-dibutyladipamid
42. N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-N,N-dicyklohexyl-2-hydroxypropylén-1,3-diamín
43. N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-p-xylylén-diamín
44. N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)sukcínamid
45. di-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl ester kyseliny N--(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-beta-aminodipropiónovej
46. zlúčenina vzorca



47. 4-(bis-hydroxyetylamino)-1,2,2,6,6-tetrametylpiperidín
48. 4-(3-metyl-4-hydroxy-5-terc.butylbenzamido)-2,2,6,6--tetrametylpiperidín
49. 4-metakrylamido-1,2,2,6,6-pentametylpiperidín

c) zlúčeniny všeobecného vzorca (VI)



(VI),

v ktorom n znamená 1 alebo 2, G, G^1 a G^{11} majú už uvedené významy a G^{15} znamená v prípade, že n znamená 2, alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 uhlíkových atómov, hydroxyalkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 uhlíkových atómov alebo acyloalkoxylovú skupinu obsahujúcu 4 až 22 uhlíkových atómov alebo v prípade, že n znamená 2, skupinu $-(CH_2)_2C(CH_2)_2$.

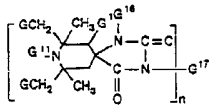
V prípade, že G^{15} znamená alkylénovú skupinu alebo hydroxylkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 uhlíkových atómov, potom znamená napríklad etylénovú skupinu, 1--metylénovú skupinu, propylénovú skupinu, 2-etylpropylénovú skupinu alebo etylhydroxymetylpropylénovú skupinu.

V prípade, že G^{15} znamená acyloxylalkylénovú skupinu obsahujúcu 4 až 22 uhlíkových atómov, potom znamená napríklad 2-etyl-2-acetoxymetylpropylénovú skupinu.

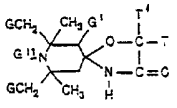
Príkladmi polyalkylpiperidínových zlúčenín tejto triedy sú nasledujúce zlúčeniny

50. 9-aza-8,8,10,10-tetrametyl-1,5-dioxaspiro(5.5)undekán
51. 9-aza-8,8,10,10-tetrametyl-3-etyl-1,5-dioxaspro(5.5)undekán
52. 8-aza-2,7,7,8,9,9-hexametyl-1-4-dioxaspiro(4.5)undekán
53. 9-aza-3-hydroxymetyl-3-etyl-8,8,10,10-pentametyl-1,5--dioxaspiro(5.5)undekán
54. 9-aza-3-etyl-3-acetoxymetyl-9-acetyl-8,8,10,10-tetrametyl-1,5-dioxaspiro(5.5)undekán
55. 2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-spiro-2'-(1',3'-dioxan)--5''-(1'',3''-dioxan)-2''-spiro-4'''-(2''',2''',6''',6'''-tetrametyl-
piperidín

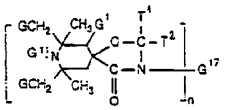
d) Zlúčeniny všeobecných vzorcov (VIIA), (VIIB) a (VIIC), pričom výhodnými zlúčeninami sú zlúčeniny všeobecného vzorca (VIIC).



(VIIA)



(VIIB)



(VIIC).

V uvedených všeobecných vzorcoch n znamená 1 alebo 2, G, G^1 a G^{11} majú už uvedené významy, G^{16} znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov, alylovú skupinu , benzylovú skupinu, glycidylovú skupinu alebo alkoxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 6 uhlíkových atómov, G^{17} znamená v prípade, že n znamená 1, atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov, alkenylovú skupinu obsahujúcu 3 až 5 uhlíkových atómov, aralkylovú skupinu obsahujúcu 7 až 9 uhlíkových atómov, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy, alkoxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 6 uhlíkových atómov, arylovú skupinu obsahujúcu 6 až 10 uhlíkových atómov, glycidylovú skupinu,

skupinu všeobecného vzorca -$(CH_2)_p$)COO-Q alebo skupinu všeobecného vzorca -$(CH_2)_p$-O-CO-Q, v ktorých p znamená 1 alebo 2 a Q znamená alkylovú skupinu, obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo fenylovú skupinu obsahujúcu 2 až 12 uhlíkových atómov, alkenylénovú skupinu obsahujúcu 4 až 12 uhlíkových atómov, arylénovú skupinu obsahujúcu 6 až 12 uhlíkových atómov, skupinu vzorca -CH_2--CH(OH)-CH_2O-D-O-CH_2CH(OH)-CH_2-, v ktorom D znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 10 uhlíkových atómov, arylénovú skupinu obsahujúcu 6 až 15 uhlíkových atómov alebo cykloalkylénovú skupinu obsahujúcu 6 až 12 uhlíkových atómov, alebo skupinu vzorca -CH_2CH(OZ')--CH_2-(OCH_2-CH(OZ')CH_2)$_2$-, v ktorom Z' znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov, alylovú skupinu, benzylovú skupinu, alkanoylovú skupinu obsahujúcu 2 až 12 uhlíkových atómov alebo benzoylovú skupinu, T^1 a T^2 nezávisle jeden od druhého znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov alebo prípadne atómom halogénu alebo alkylovou skupinou obsahujúcou 1 až 4 uhlíkové atómy substituovanú arylovú skupinu obsahujúcu 6 až 10 uhlíkových atómov alebo aralkylovú skupinu obsahujúcu 7 až 9 uhlíkových atómov alebo T^1 a T^2 spoločne s atómom uhlíka, ku ktorému sú viazané, tvoria cykloalkánový kruh obsahujúci 5 až 14 uhlíkových atómov.

V prípade, že možné substituenty znamenajú alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov, potom znamenajú napríklad metylovú skupinu, etylovú skupinu, n-propylovú skupinu, n-butylovú skupinu, *sek*-butylovú skupinu, *terc*-butylovú skupinu, n-hexylovú skupinu, n-oktylovú skupinu, 2-etylhexylovú skupinu, n-nonylovú skupinu, n-decylovú skupinu, n-undecylovú skupinu alebo n-dodecylovú skupinu.

V prípade, že možné substituenty znamenajú alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov, potom znamenajú napr. už uvedené skupiny a k tomu ešte napríklad n-tridecylovú skupinu, n-tetradecylovú skupinu, n--hexadecylovú skupinu alebo n-oktadecylovú skupinu.

V prípade, že možné substituenty znamenajú alkoxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 6 uhlíkových atómov, potom znamenajú napríklad metoxymetylovú skupinu, etoxymetylovú skupinu, propoxymetylovú skupinu, *terc*-butoxymetylovú skupinu, etoxyetylovú skupinu, etoxypropylovú skupinu, n-butoxyetylovú skupinu, *terc*-butoxyetylovú skupinu, izopropoxyetylovú skupinu alebo propoxypropylovú skupinu.

V prípade, že G^{17} znamená alkenylovú skupinu, obsahujúcu 3 až 5 uhlíkových atómov, potom znamená napríklad 1-propenylovú skupinu, alylovú skupinu, metalylovú skupinu, 2-butanylovú skupinu alebo 2-pentenylovú skupinu.

V prípade, že G^{17} znamená aralkylovú skupinu obsahujúcu 7 až 9 uhlíkových atómov, potom znamená fenetylovú skupinu alebo predovšetkým benzylovú skupinu. To isté platí v prípade substituentov T^1 a T^2. V prípade, že T^1 a T^2 znamenajú spoločne s atómom uhlíka cykloalkánový kruh, potom môžu znamenať napríklad cyklopentánový kruh, cyklohexánový kruh, cyklooktánový kruh alebo cyklododekánový kruh.

V prípade, že G^{17} znamená hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 uhlíkové atómy, potom znamená napríklad 2--hydroxyetylovú skupinu, 2-hydroxypropylovú skupinu, 2--hydroxybutylovú skupinu alebo 4-hydroxybutylovú skupinu.

V prípade, že G^{17}, T^1 a T^2 znamenajú arylovú skupinu obsahujúcu 6 až 10 uhlíkových atómov, potom znamenajú najmä fenylovú skupinu, alfa- alebo beta-naftylovú skupinu, ktorá je prípadne substituovaná atómom halogénu alebo alkylovou skupinou obsahujúcou 1 až 4 uhlíkové atómy.

V prípade, že G^{17} znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 12 uhlíkových atómov, potom ide napríklad o etylénovú skupinu, propylénovú skupinu, 2,2-dimetoxypropylénovú skupinu, tetrametylovú skupinu, hexametylénovú skupinu, oktametylénovú skupinu, dekametylénovú skupinu alebo dodekametylénovú skupinu.

V prípade, že G^{17} znamená alkenylénovú skupinu obsahujúcu 4 až 12 uhlíkových atómov, potom znamená najmä 2-butenylénovú skupinu, 2-pentenylénovú skupinu alebo hexenylénovú skupinu.

V prípade, že G^{17} znamená arylénovú skupinu obsahujúcu 6 až 12 uhlíkových atómov, potom znamená napríklad o-fenylénovú skupinu, m-fenylénovú skupinu alebo p-fenylénovú skupinu, 1,4-naftylénovú skupinu alebo 4,4'-difenylénovú skupinu.

V prípade, že Z' znamená alkanoylovú skupinu obsahujúcu 2 až 12 uhlíkových atómov, potom znamená napríklad propionylovú skupinu, butyrylovú skupinu, oktanoylovú skupinu, dodekanoylovú skupinu avšak výhodne acetylovú skupinu.

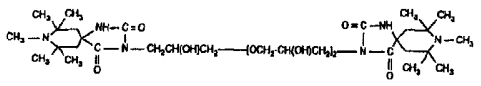
V prípade, že D znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 10 uhlíkových atómov, arylénovú skupinu obsahujúcu 6 až 15 uhlíkových atómov alebo cykloalkylovú skupinu, potom konkrétne znamená skupiny uvedené v odseku b).

Príkladmi polyalkylpiperidínových zlúčenín tejto triedy sú nasledujúce zlúčeniny:

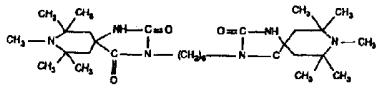
56. 3-benzyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametylspiro(4.5)dekan-2,4-dión
57. 3-n-oktyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametylspiro(4.5)-dekan-2,4-dión
58. 3-alyl-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentametylspiro(4.5)-dekan-2,4-dión
59 3-glycidyl-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametylspiro(4.5)--dekandión
60. 1,3,7,7,8,9,9-heptametyl-1,3,8-triazaspiro(4.5)-dekan--2,4-dión
61. 2-izopropyl-7,7,9,9-tetrametyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4.5)dekan
62. 2,2-dibutyl-7,7,9,9-tetrametyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-(4.5)dekan
63. 2,2,4,4-tetrametyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxospiro-(5.1.11.2)-heneikozan
64. 2-butyl.7,7,9,9-tetrametyl-1-oxa-4,8-diaza-3-oxospiro--(4.4)dekan a výhodne
65. 8-acetyl-3-dodecyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametylspiro--(4.5)dekan-2,4-dión

alebo zlúčeniny nasledujúcich vzorcov:

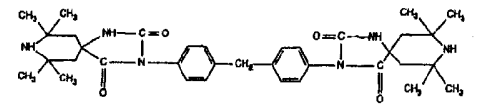
66)



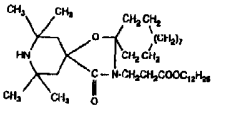
67)



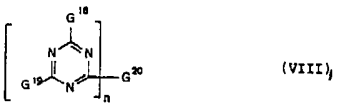
68)



69)

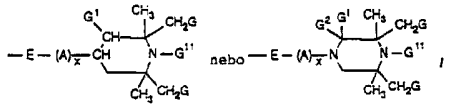


e) zlúčeniny všeobecného vzorca (VIII), ktoré sú výhodnými zlúčeninami,



(VIII),

v ktorom n znamená 1 alebo 2 a G^{18} znamená skupinu jedného zo všeobecných vzorcov



v ktorých G a G^{11} majú významy uvedené v odseku a) a G^1 a G^2 znamenajú atóm vodíka alebo metylovú skupinu alebo spoločne znamenajú substituent =O

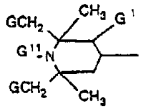
E znamená skupinu -O- alebo skupinu $-NG^{13}$, A znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 6 uhlíkových atómov alebo skupinu $-(CH_3)_3-O-$ a x znamená 0 alebo 1,

G^{13} znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov, hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 5 uhlíkových atómov alebo cykloalkylovú skupinu obsahujúcu 5 až 7 uhlíkových atómov,

G^{19} znamená G^{18} alebo jednu zo skupín $-NG^{21}G^{22}$, $-NHCH_2OG^{23}$ alebo $-N(CH_2OG^{23})_2$,

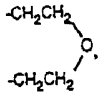
G^{20} znamená v prípade, že n znamená 1, G^{18} alebo G^{19}, alebo v prípade, že n znamená 2, skupinu -E-B-E-, v ktorej B znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 uhlíkových atómov alebo 1 alebo 2 skupinami $-N-(G^{21})-$ prerušenú alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 uhlíkových atómov,

G^{21} znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov, cyklohexylovú skupinu, benzylovú skupinu alebo hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo skupinu všeobecného vzorca

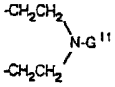


G^{22} znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov, cyklohexylovú skupinu, benzylovú skupinu, hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkových atómov a

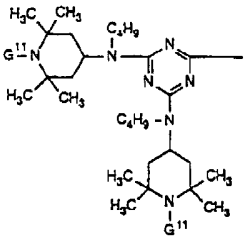
G^{23} znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov alebo fenylovú skupinu alebo G^{21} a G^{22} spoločne tvoria alkylénovú skupinu obsahujúcu 4 alebo 5 uhlíkových atómov alebo oxaalkylénovú skupinu napríklad



alebo skupinu všeobecného vzorca



alebo G^{21} znamená skupinu všeobecného vzorca



V prípade, že možné substituenty znamenajú alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov, potom konkrétne znamenajú napríklad metylovú skupinu, etylovú skupinu, n-propylovú skupinu, n-butylovú skupinu, *terc*-butylovú skupinu, n-hexylovú skupinu, n-oktylovú skupinu, 2-etylhexylovú skupinu, n-nonylovú skupinu, n-decylovú skupinu, n-undecylovú skupinu alebo n-dodecylovú skupinu.

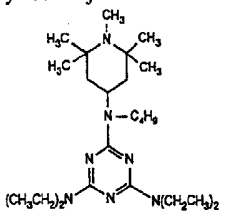
V prípade, že možné substituenty znamenajú hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy, potom znamenajú konkrétne napríklad 2-hydroxyetylovú skupinu, 2-hydroxypropylovú skupinu, 3-hydroxypropylovú skupinu, 2-hydroxybutylovú skupinu alebo 4-hydroxybutylovú skupinu.

V prípade, že A znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 6 uhlíkových atómov, potom konkrétne znamená napríklad etylénovú skupinu, propylénovú skupinu, 2,2-dimetylpropylénovú skupinu, tetrametylénovú skupinu alebo hexametylénovú skupinu.

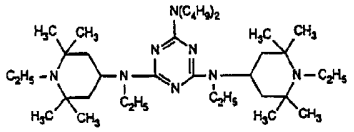
V prípade, že G^{21} a G^{22} spoločne znamenajú alkylénovú skupinu obsahujúcu 4 alebo 5 uhlíkových atómov, potom konkrétne znamenajú napríklad tetrametylénovú skupinu, pentametylénovú skupinu alebo oxapentametylénovú skupinu.

Príkladmi polyalkylpiperidínových zlúčenín tejto triedy sú zlúčeniny nasledujúcich vzorcov:

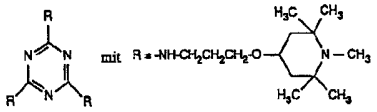
70)



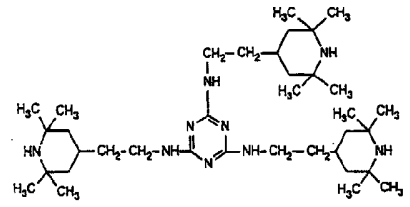
71)



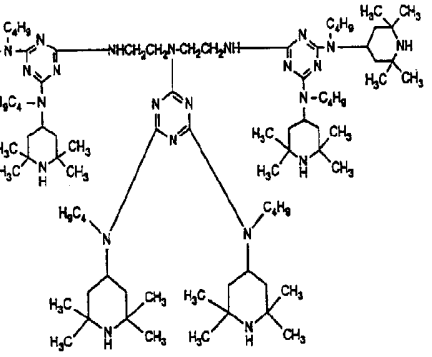
72)

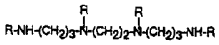


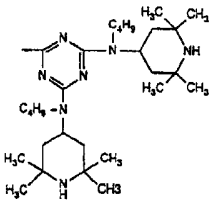
73)

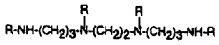


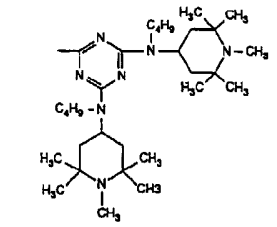
74)

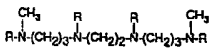


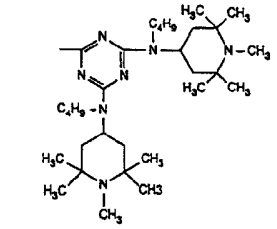
75) 

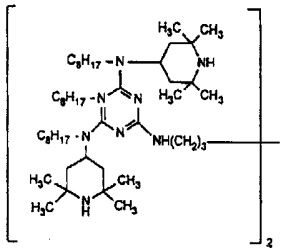
R = 

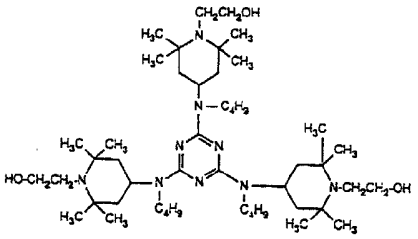
76)  (Amín J)

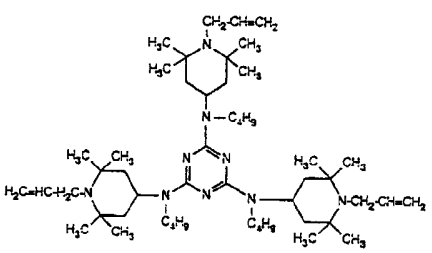
R = 

77) 

R = 

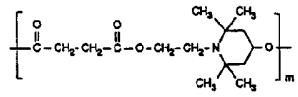
78) 

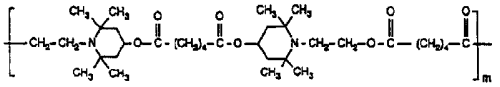
79) 

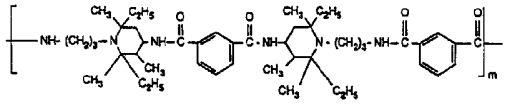
(80) 

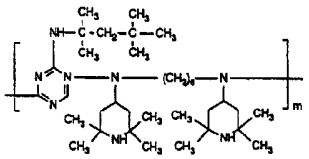
f) Oligomérne alebo polymérne zlúčeniny, ktorých opakujúce sa štruktúrne jednotky obsahujú 2,2,6,6-tetraalkylpiperidínový zvyšok, najmä polyestery, polyétery, polyamidy, polyamíny, polyuretány, polymočoviny polyaminotriazíny, poly(met)akryláty, poly(met)akrylamidy a ich kopolyméry, ktoré takéto zvyšky obsahujú.

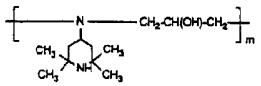
Príkladmi 2,2,6,6-polyalkylpiperidínových činidiel proti účinku svetla tejto triedy sú zlúčeniny nasledujúcich vzorcov, v ktorých m znamená 2 až približne 200:

(81) 

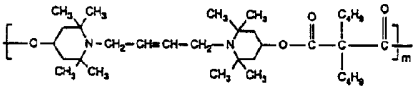
82) 

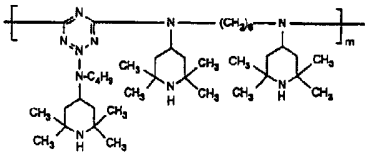
83) 

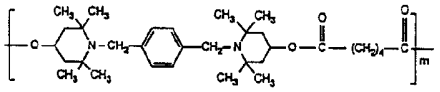
(84) 

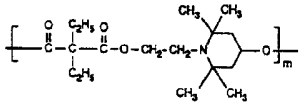
(85) 

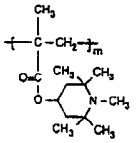
pričom R znamená skupinu

(86) 

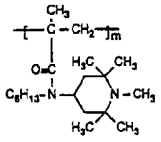
(87) 

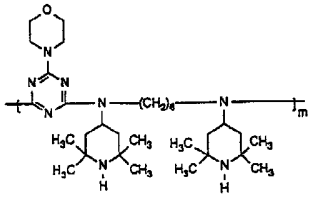
(88) 

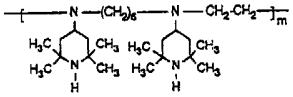
(89) 

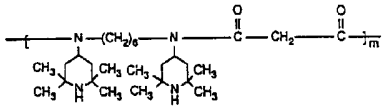
90) 

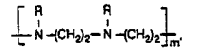
alebo rozvetvenie reťazca

91) 

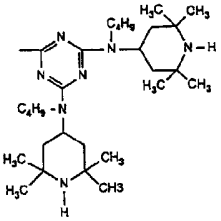
92) 

93) 

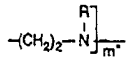
94) 

95) 

pričom R znamená skupinu

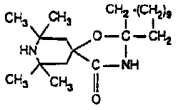


alebo rozvetvenie reťazca



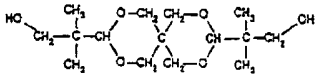
m' a m'' znamenajú vždy celé číslo od 0 do 200 s podmienkou, že m'+ m' = m.

Ďalšími príkladmi polymérnych činidiel proti účinku svetla sú reakčné produkty všeobecného vzorca



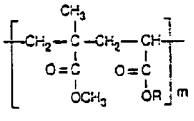
s epichlórhydrínom,

polyestery z kyseliny bután-1,2,3,4-tetrakarboxylovej s bifunkčným alkoholom vzorca

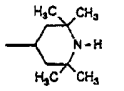


ktorého karboxylové bočné reťazce pochádzajúce z tetrakarboxylovej kyseliny sú esterifikované 2,2,6,6,-tetrametyl-4-hydroxypiperidínom,

zlúčeniny všeobecného vzorca

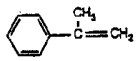


pričom asi tretina zvyškov R znamená skupinu $-C_2H_5$ a ostatné zvyšky R znamenajú skupinu

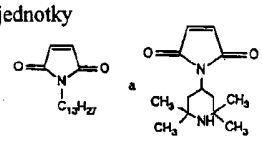


a m znamená číslo od 2 do 200, alebo

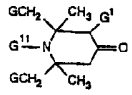
kopolyméry, ktorých opakujúca sa štruktúrna jednotka je vytvorená z dvoch jednotiek



a vždy jednej jednotky



g) Zlúčeniny všeobecného vzorca (IX),



(IX)

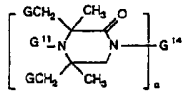
v ktorom G, G^1 a G^{11} majú významy uvedené v odseku a).

Výhodnými zlúčeninami sú zlúčeniny všeobecného vzorca (IX), v ktorom G znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu a G^{11} znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu.

Príkladmi takýchto zlúčenín sú:

96. 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidon (triacetónamín)
97. 1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidon
98. 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidon-1-oxyl
99. 2,3,6-trimetyl-2,6-dietyl-4-piperidon.

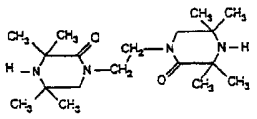
h) Zlúčeniny všeobecného vzorca (X)

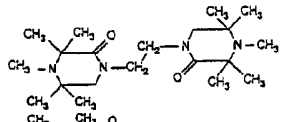


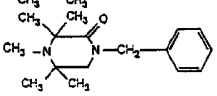
(X)

v ktorom n znamená číslo 1 alebo 2, G a G^{11} majú významy uvedené v odseku a) a G^{14} má významy uvedené v odseku b), pričom však G^{14} neznamená skupinu -CONH-Z a skupinu $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O$.

Príkladmi takýchto zlúčenín sú:

100)  (Amín M)

101) 

102) 

Obzvlášť výhodnými zlúčeninami na použitie pri spôsobe podľa vynálezu sú nasledujúce amíny:

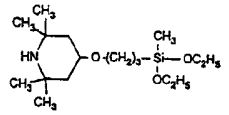
zlúčeniny všeobecného vzorca (IV), v ktorom n znamená celé číslo od 1 do 4, G a G^1 znamenajú atóm vodíka a

G^{11} znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov a

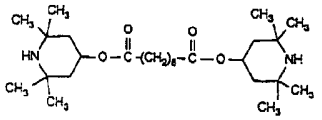
G^{12} znamená v prípade, že n znamená 1, zvyšok všeobecného vzorca $-(C_jH_{2j})Si(Z')_2)Z''$, v ktorom j znamená celé číslo od 2 do 5 a Z' a Z'' nezávisle jeden od druhého znamenajú alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo alkoxylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy, alebo v prípade, že n znamená 2, G^{12} znamená zvyšok alifatickej dikarboxylovej kyseliny s 2 až 12 uhlíkovými atómami, ktorý môže byť substituovaný skupinou $-COOZ^{12}$, pričom Z^{12} znamená alkylovú skupinu obsahujú-

cu 1 až 20 uhlíkových atómov, alebo v prípade, že n znamená 3, G^{12} znamená zvyšok aromatickej trikarboxylovej kyseliny obsahujúcej 9 až 15 uhlíkových atómov, alebo v prípade, že n znamená 4, G^{12} znamená zvyšok alifatickej tetrakarboxylovej kyseliny obsahujúcej 8 až 12 uhlíkových atómov.

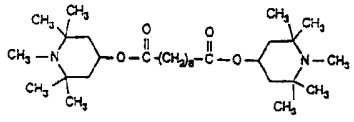
Obzvlášť technicky významné amíny z tejto triedy sú zlúčeniny nasledujúcich vzorcov:



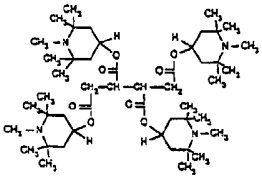
(Amín B),



(Amín C),



(Amín D),



(Amín E),

ako i ester kyseliny bután-1,2,3,4-tetrakarboxylovej vždy s dvomi 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidínovými jednotkami a $C_{13}H_{27}$-OH (amín F),

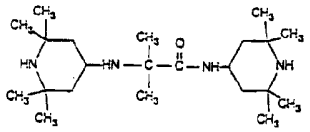
zlúčeniny všeobecného vzorca (V), v ktorom n znamená 2, G a G^1 znamenajú atóm vodíka,

G^{11} znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu a

G^{13} znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 8 uhlíkových atómov a

G^{14} znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 uhlíkových atómov alebo oxoalkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 uhlíkových atómov;

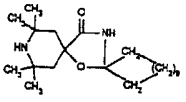
obzvlášť technicky významným amínom tejto triedy je zlúčenina vzorca



(Amín G);

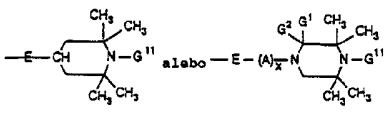
zlúčeniny vzorca (VIIC), v ktorom n znamená 1, G, G^1 a G^{17} znamenajú atóm vodíka alebo metylovú skupinu a T^1 a T^2 spoločne s atómom uhlíka, ku ktorému sú viazané, tvoria cykloalkánový kruh obsahujúci 5 až 14 uhlíkových atómov;

obzvlášť technicky významným amínom z tejto triedy je zlúčenina vzorca



(Amín H);

zlúčeniny všeobecného vzorca (VIII), v ktorom n znamená 1 alebo 2, G^{18} a G^{19} znamenajú skupinu všeobecného vzorca



G^{11} znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu,

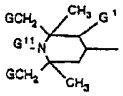
G^1 a G^2 znamenajú atóm vodíka alebo spoločne tvoria substituent =O,

E znamená skupinu -O- alebo skupinu - NG^{13}, A znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 6 uhlíkových atómov a x znamená 0 alebo 1,

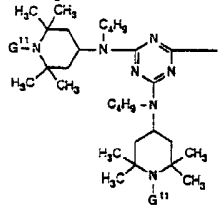
G^{13} znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov alebo cyklohexylovú skupinu,

G^{20} znamená v prípade, že n znamená 1, G^{18} alebo v prípade, že n znamená 2, G^{20} znamená skupinu -E-B-E-, v ktorej B znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 uhlíkových atómov alebo jednou alebo dvoma skupinami -N(G^{21})- prerušenú alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 8 uhlíkových atómov,

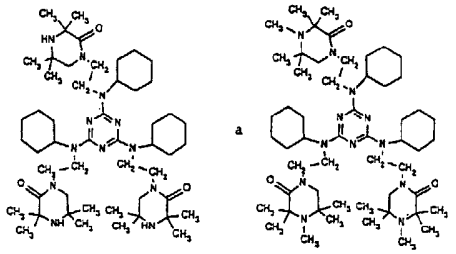
G^{21} znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 uhlíkových atómov, cyklohexylovú skupinu, benzylovú skupinu alebo hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo skupinu všeobecného vzorca



alebo G^{21} znamená skupinu vzorca



Obzvlášť technicky významnými amínmi tejto triedy sú: už opísaná zlúčenina 76 (=amín J) ako i zlúčeniny vzorcov



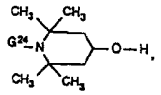
(amíny K a L)

zlúčeniny vzorca (X), v ktorom n znamená 2, G^{11} znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu a G^{14} znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 12 uhlíkových atómov:

otechnicky významným amínom tejto triedy je už opísaná zlúčenina 100 (=amín M) ako i

oligomérne zlúčeniny s 2 až 10 opakujúcimi sa štruktúrnymi jednotkami, ktoré sa získajú reakciou:

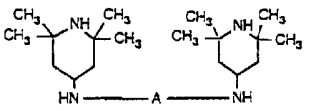
i) zlúčeniny všeobecného vzorca



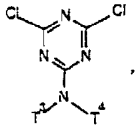
v ktorom G^{24} znamená hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 5 uhlíkových atómov, s alifatickou dikarboxylovou skupinou obsahujúcou 2 až 12 uhlíkových atómov alebo vhodným reaktívnym derivátom, akým je diester, dichlorid alebo anhydrid,

j) lineárneho oligomérneho polyesteru z dialkoholu a kyseliny bután-1,2,2,4-tetrakarboxylovej s 2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínom,

k) zlúčeniny vzorca

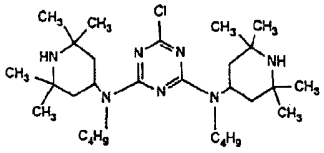


so zlúčeninou vzorca



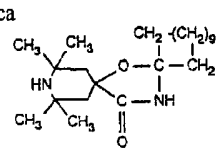
kde A znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 6 uhlíkových atómov, T^3 znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov alebo cyklohexylovú skupinu, T^4 znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov alebo T^3 a T^4 spoločne tvoria alkylénovú skupinu obsahujúcu 4 až 6 uhlíkových atómov, alebo oxaalkylénovú skupinu obsahujúcu 3 až 5 uhlíkových atómov

l) reakciou zlúčeniny všeobecného vzorca H_2N-A-NH-A-NH_2 so zlúčeninou vzorca



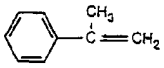
a zlúčeninou všeobecného vzorca Br-A-Br, kde A znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 6 uhlíkových atómov,

m) zlúčenín vzorca

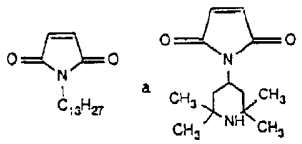


s epichlórhydrínom a

n) zlúčeniny vzorca

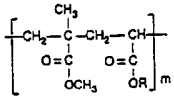


so zlúčeninami vzorca

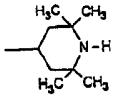


ako aj

o) zlúčeniny všeobecného vzorca

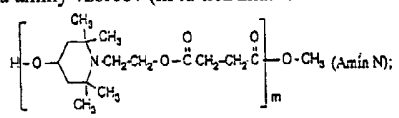


v ktorom asi tretina zvyškov R znamená skupinu C_2H_5 a ostatné zvyšky znamenajú skupinu vzorca

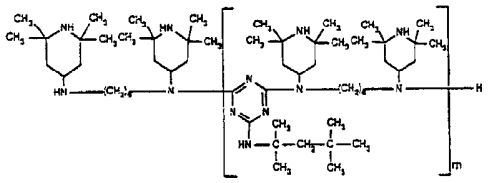


a m znamená číslo 2 až 10

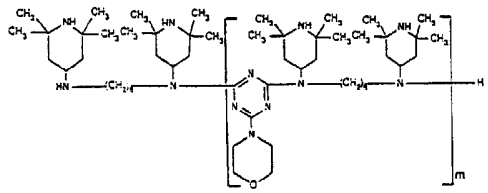
obzvlášť technicky významnými oligomérnymi amínmi sú tu amíny vzorcov (m tu tiež znamená číslo od 2 do 10)



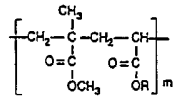
(Amín N);



(Amín P);

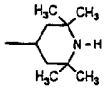


(Amín Q);

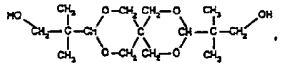


(Amín R),

v ktorom asi tretina zvyškov R znamená skupinu $-C_2H_5$ a ostatné zvyšky R znamenajú skupinu vzorca

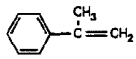


lineárny polyester s 2 až 10 opakujúcimi sa štruktúrnymi jednotkami z kyseliny bután-1,2,3,4-tetrakarboxylovej a dialkoholu vzorca

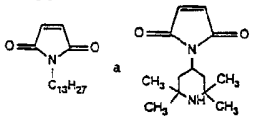


pričom koncové skupiny a bočné reťazce sú vytvorené esterifikáciou voľných karboxylových skupín 2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínom (amín S),

kopolymér, ktorého opakujúce sa štruktúrne jednotky sú vytvorené z dvoch jednotiek vzorca

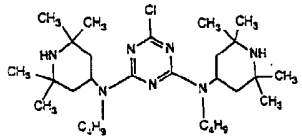


a vždy jednej jednotky vzorca

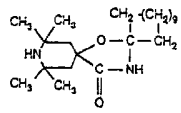


(amín T),

reakčný produkt zlúčeniny vzorca H_2N-$(CH_2)_2$-NH-$(CH_2)_2$-NH_2 so zlúčeninou vzorca



a zlúčeninou Br-$(CH_2)_2$-Br (amín U), ako i reakčný produkt zlúčeniny vzorca



s epichlórhydrínom

Pri oligomérnych zlúčeninách často ide o zmesi zlúčenín, ktoré sa s ohľadom na ich dĺžku reťazca vzájomne líšia.

Obzvlášť významné je použitie špecifikovaných amínov A, B, C, D, E, F, G, H, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V a W.

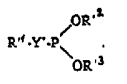
Pri spôsobe, podľa vynálezu, je obzvlášť výhodný prídavok takých amínov, ktorých molekulová hmotnosť, prí-

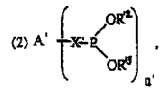
padne stredná molekulová hmotnosť M_n leží v rozmedzí od 300 do 10000, predovšetkým v rozmedzí od 1000 do 10000. Z týchto amínov je treba zdôrazniť použitie tých amínov, ktorých molekulová hmotnosť M_n leží v rozmedzí od 1500 do 10000, napríklad v rozmedzí od 2000 do 7500.

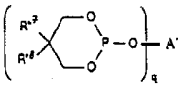
U amínov s vyššou molekulovou hmotnosťou ide predovšetkým o stericky bránené amíny.

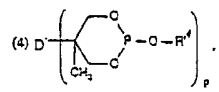
Uvedené amíny sú známymi zlúčeninami a veľa z nich patrí medzi komerčne dostupné zlúčeniny.

Pri spôsobe podľa vynálezu sa výhodne stabilizujú fosfity alebo fosfonity, ktoré zodpovedajú nasledujúcim vzorcom 1 až 7:

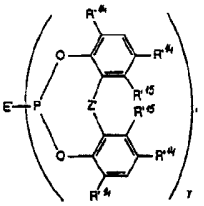
(1) 

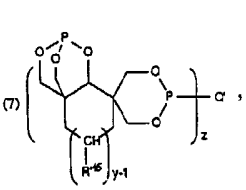
(2) 

(3) 

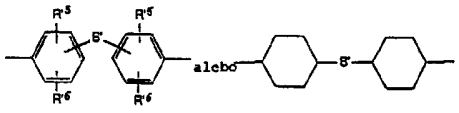
(4) 

(5) 

(6) 

(7) 

v ktorých indexy znamenajú celé čísla, pričom n′ znamená 2, 3 alebo 4, p znamená 1 alebo 2, q znamená 2 alebo 3, r znamená 4 až 12, y znamená 1, 2 alebo 3 a z znamená 1 až 6, A′ znamená v prípade, že n′ znamená 2, alkylénovú skupinu s 2 až 18 uhlíkovými atómami, atómom síry, atómom kyslíka alebo skupinou -NR′⁴- prerušenú alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 12 uhlíkových atómov, zvyšok všeobecných vzorcov



alebo fenylovú skupinu alebo

A′ znamená v prípade, že n′ znamená 3 zvyšok všeobecného vzorca $-C_rH_{2r-1}$, alebo A′ znamená v prípade, že n′ znamená 4, zvyšok všeobecného vzorca $C(CH_2)_4$

A″ znamená A′ v prípade, že n′ znamená 2,

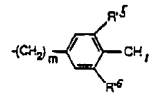
B′ znamená zvyšok vzorca $-CH_2-$, -CHR′⁴, CR′¹R′⁴-, -S- alebo priamu väzbu alebo cykloalkylidénovú skupinu obsahujúcu 5 až 7 uhlíkových atómov alebo 1 až 4 alkylovými zvyškami obsahujúcimi 1 až 4 uhlíkových atómov v polohe 3, 4 alebo(a 5 substituovanú cyklohexylidénovú skupinu,

D′ znamená v prípade, že p znamená 1, metylovú skupinu alebo v prípade, že p znamená 2, skupinu $-CH_2OH_2-$

E′ znamená v prípade, že y znamená 1, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov, fenylovú skupinu, zvyšok všeobecného vzorca -OR′¹ alebo atóm halogénu alebo

E′ znamená v prípade, že y znamená 2, zvyšok všeobecného vzorca -O-A″-O-, alebo E′ znamená v prípade, že y znamená 3, zvyšok všeobecného vzorca $R'^4C(CH_2O)_3$,

Q′ znamená zvyšok aspoň z-mocného alkoholu alebo fenolu, pričom tento substituent je na atóm resp. atómy fosforu viazaný cez alkoholový atóm kyslíka alebo alkoholové atómy kyslíka, prípadne cez fenolový atóm kyslíka alebo fenolové atómy kyslíka. R′¹, R′² a R′³ nezávisle jeden od druhého znamenajú alkylovú skupinu obsahujúcu jeden až tridsať uhlíkových atómov, atómom halogénu, skupinou -COOR′⁴, skupinou -C alebo skupinou -CONR′⁴R′⁴ substituovanú alkylovú skupinu s 1 až 18 uhlíkovými atómami, atómom síry, atómom kyslíka alebo skupinou -NR′⁴ prerušenú alkylovú skupinu s 2 až 18 uhlíkovými atómami, fenylalkylovú skupinu, v ktorej alkylový zvyšok obsahuje 1 až 4 uhlíkové atómy, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu 5 až 12 uhlíkových atómov, fenylovú skupinu alebo naftylovú skupinu, atómom halogénu, 1 až 3 alkylovými zvyškami alebo alkoxylovými zvyškami s celkom 1 až 18 uhlíkovými atómami alebo fenylalkylovou skupinou, v ktorej alkylový zvyšok obsahuje 1 až 4 uhlíkové atómy, substituovanú fenylovú skupinu alebo naftylovú skupinu alebo zvyšok všeobecného vzorca



v ktorom m znamená celé číslo od 3 do 6,

R′⁴ príp. zvyšky R′⁴ nezávisle jeden od druhého znamenajú atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu 5 až 12 uhlíkových atómov alebo fenylalkylovú skupinu, v ktorej alkylový zvyšok obsahuje 1 až 4 uhlíkové atómy.

R′⁵ a R′⁶ nezávisle jeden od druhého znamenajú atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov alebo cykloalkylovú skupinu obsahujúcu 5 alebo 6 uhlíkových atómov,

R′⁷ a R′⁸ znamenajú nezávisle jeden od druhého v prípade, že q znamená 2, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy alebo spoločne znamenajú 2,3-dehydropentametylový zvyšok a

R′⁷ a R′⁸ v prípade, že q znamená 3, znamenajú metylovú skupinu,

substituenty R′¹⁴ nezávisle jeden od druhého znamenajú atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 9 uhlíkových atómov alebo cyklohexylovú skupinu

substituenty R′¹⁵ nezávisle jeden od druhého znamenajú atóm vodíka alebo metylovú skupinu a

R′¹⁶ znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 uhlíkové atómy a v prípade, že existuje viac zvyškov R′¹⁶, potom sú tieto zvyšky R′¹⁶ rovnaké alebo odlišné

X′ a Y′ vždy znamenajú priamu väzbu alebo -O- a

Z′ znamená priamu väzbu , skupinu $-CH_2-$, skupinu $-C(R'^{16})_2$ alebo -S-.

Obzvlášť výhodný je spôsob, ktorým sa stabilizujú fosfit alebo fosfonit jedného zo všeobecných vzorcov 1, 2, 5 alebo 6, v ktorých n′ znamená číslo 1 alebo 2,

A′ znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 18 uhlíkových atómov, p-fenylénovú skupinu alebo p-bifenylénovú skupinu,

E′ znamená v prípade, že y znamená 1, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov, skupinu -OR′¹ alebo atóm fluóru a v prípade, že y znamená 2, p-bifenylénovú skupinu,

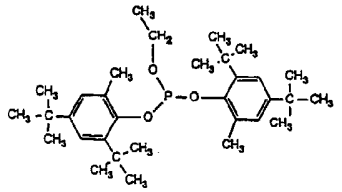
R′¹, R′² a R′³ nezávisle jeden od druhého znamenajú alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov, fenylalkylovú skupinu, ktorej alkylový zvyšok obsahuje 1 až 4 uhlíkové atómy, cyklohexylovú skupinu, fenylovú skupi-

nu, 1 až 3 alkylovými zvyškami s celkom 1 až 18 uhlíkovými atómami substituovanú fenylovú skupinu,
substituenty R'^{14} nezávisle jeden od druhého znamenajú atóm vodíka alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 9 uhlíkových atómov,
R'^{15} znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu,
X' znamená priamu väzbu
Y' znamená -O- a
Z' znamená priamu väzbu alebo skupinu $-CH(R'^{16})-$.

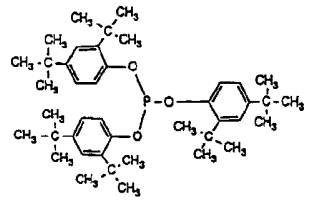
Obzvlášť technicky významným je spôsob stabilizácie fosfitu alebo fosfonitu jedného zo všeobecných vzorcov 1, 2, 5 alebo 6, v ktorých
n' znamená číslo 2 a y znamená číslo 1
A' znamená p-bifenylénovú skupinu,
E' znamená alkoxylovú skupinu obsahujúcu 1 až 18 uhlíkových atómov
R'^1, R'^2 a R'^3 nezávisle jeden od druhého znamenajú 2 alebo 3 alkylovými zvyškami s celkom 2 až 12 uhlíkovými atómami substituovanú fenylovú skupinu,
substituenty R'^{14} nezávisle jeden od druhého znamenajú metylovú alebo *terc*-butylovú skupinu,
R'^{15} znamená atóm vodíka
X' znamená priamu väzbu
Y' znamená -O- a
Z' znamená priamu väzbu, skupinu $-CH_2-$ alebo skupinu $-CH(CH_3)-$.

Obzvlášť výhodnými sú fosfity, najmä fosfity všeobecných vzorcov 1 a 5.

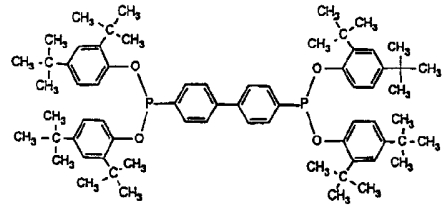
Nasledujúce zlúčeniny sú príkladmi fosfitov a fosfonitov, ktorých stabilita proti hydrolýze môže byť spôsobom, podľa vynálezu, obzvlášť výhodne zlepšená:



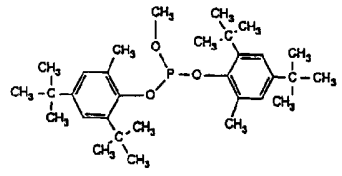
(Ph-1);



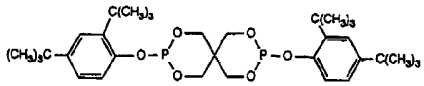
(Ph-2);



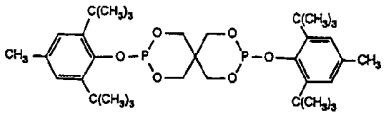
(Ph-3);



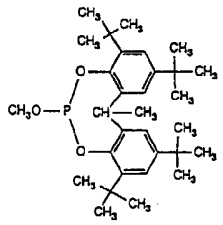
(Ph-4);



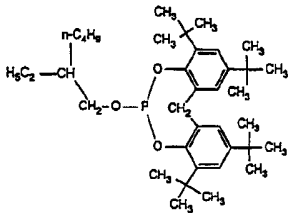
(Ph-5);



(Ph-6);



(Ph-7);



(Ph-8).

Uvedené fosfity a fosfonity sú známymi zlúčeninami. Časť z nich je komerčne dostupná.

Niektoré komerčné fosfity a fosfonity sa vyskytujú vo forme zmesí zlúčenín alebo v predbežne stabilizovanej forme. V rámci tejto predbežnej stabilizácie sa k týmto zlúčeninám väčšinou primieša amín, napríklad (nižší alkyl) amín alebo triizopropanolamín, v koncentrácii asi 1 %, pričom primiešanie amínu sa uskutočňuje konvenčným spôsobom. Pomocou spôsobu, podľa vynálezu, je možné výrazne zlepšiť odolnosť taktiež proti hydrolýze týchto produktov.

Produkty získané spôsobom, podľa vynálezu, môžu byť výhodne použité ako stabilizátory organického materiálu, najmä organických polymérov, napr. syntetických polymérov, proti škodlivému vplyvu tepla, kyslíka alebo / a svetla. Príklady takých polymérov je možné nájsť v patente US-A-4 855 345, stĺpec 4, začínajúc riadkom 63, až stĺpec 7, končiac riadkom 54.

Fosfity a fosfonity stabilizované spôsobom, podľa vynález, sa vyznačujú výnimočnou stálosťou proti hydrolýze a majú dobrú skladovateľnosť aj pri vyššom obsahu vlhkosti vzduchu. Organický fosfit alebo fosfonit stabilizovaný proti hydrolýze a získateľný, tu opísaným spôsobom, tvorí preto predmet vynálezu.

V nasledujúcej časti opisu bude vynález bližšie objasnený pomocou príkladov jeho konkrétneho uskutočnenia, ktoré majú iba ilustračný charakter a v žiadnom prípade neobmedzujú rozsah vynálezu, ktorý je jednoznačne vymedzený formuláciou patentových nárokov. Všetky diely a percentuálne údaje, vrátene dielov a percentuálnych údajov uvedených v ďalšej časti opisu a patentových nárokov, sú, pokiaľ nie je vyslovene uvedené inak, hmotnostnými dielmi a hmotnostnými percentuálnymi údajmi. Pokiaľ sa percentuálne údaje vzťahujú na fosfit alebo fosfonit, je tým mienený fosfit alebo fosfonit v tavenine v prípade, že nie je výslovne uvedené iné množstvo látky, ku ktorému sa údaje vzťahujú. Štruktúrne vzorce použitých fosfitov, fosfonitov a amínov v prípade, že nie sú uvedené v príkladoch, boli už uvedené v predchádzajúcej časti opisu. V tabuľkách sú číselné údaje s desatinnými miestami písané s desatinnou bodkou miesto čiarky.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

300 g fosfitu Ph-1 sa spoločne s 225 g izopropanolu, 2,25g toluénu a 30g amínu (= triizopropylamín) za miešania zahreje na teplotu 70 až 55 °C. Získaná homogénna tavenina sa pridá za miešania v priebehu asi jednej hodiny k suspenzii 20 g fosfitu Ph-1 v 450 g izopropanolu a 20 g amínu A, ktorej teplota bola v priebehu tejto operácie udržovaná na 20 až 30 °C. Táto zmes sa potom ochladí na teplotu 10 až 12 °C, potom sa zmes pri teplote v tomto teplotnom rozmedzí mieša počas ďalších 3 hodín. Kryštalický produkt sa potom odfiltruje a vysuší pri teplote 60 °C za zníženého tlaku. Elementárnou analýzou sa stanovilo, že suchý produkt obsahuje 1,2 % amínu A (vzhľadom na hmotnosť fosfitu)

Podobne, avšak bez prídavku amínu, sa nechá vykryštalizovať porovnávacia vzorka.

Rovnaké podiely produktu sa potom podrobili testu, pri ktorom sa stanovuje odolnosť produktu proti hydrolýze.

a) Pri skladovaní sa meria čas, po uplynutí ktorého je možné vizuálne pozorovať začínajúce sa roztekávanie pôvodného prášku (prechod p-k) a taktiež čas, potrebný na to, aby sa produkt stal kvapalným (prechod k-f). K druhému uvedenému časovému okamihu sa stanoví prírastok hmotnosti produktu, ku ktorému došlo v priebehu skladovania. Prírastok hmotnosti produktu je ukazovateľom množstva absorbovanej vody. Podmienky testu (teplota a vzdušná vlhkosť v priebehu skladovania) sú uvedené pri jednotlivých príkladoch.

Po 8 hodinách skladovania pri teplote 70 °C a 100 % vzdušnej vlhkosti sa pomocou kvapalinovej chromatografie stanoví obsah fosfitu Pg-1.

Získané výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 1.

Príklady 2 až 13

Zlúčenina Ph-1 sa stabilizuje postupom, ktorý je analogický s postupom opísaným v príklade 1, amínmi A, C, E, H, J, K, P, Q a U. Na rozdiel od príkladu 1 sa však v kryštalizačnom prostredí nenachádza ani fosfit ani amín. Získaný produkt sa podrobí testu, pri ktorom sa stanovuje odolnosť proti hydrolýze a ktorý sa opísal v príklade 1. Podmienky pri teste a: skladovanie pri teplote 50 °C a 75 % vzdušnej vlhkosti. Ďalšie podmienky a výsledky testu sú uvedené v tabuľke 1.

V tabuľke 1 a v nasledujúcich tabuľkách majú symboly napísané v záhlaví jednotlivých stĺpcov týchto tabuliek nasledujúce významy:

A množstvo amínu v tavenine, pričom ide o percentuálny údaj, vzhľadom na množstvo fosfitu resp. fosfonitu v tavenine,

B obsah amínu vo fosfite resp. fosfonite po kryštalizácii, pričom ide o percentuálny údaj

C hlavné rozpúšťadlo taveniny a jeho percentuálny obsah, vzhľadom na fosfit resp. fosfonit v tavenine,

D ďalšie rozpúšťadlo taveniny a jeho percentuálny obsah, vzhľadom na fosfit, resp. fosfonit v tavenine,

T)°C rozsah teploty taveniny, prípadne kryštalizačného prostredia

E rozpúšťadlo kryštalizačného prostredia a jeho percentuálny obsah vzhľadom na fosfit resp. fosfonit v tavenine

IPA izopropanol,

TOL toluén

MEOH metanol,

F množstvo predloženého fosfitu vo funkcii zárodočných kryštálov, pričom ide o percentuálny údaj, vzhľadom na fosfit resp. fosfonit v tavenine

G množstvo amínu v kryštalizačnom prostredí, pričom ide o percentuálny údaj , vzhľadom na fosfit resp. fosfonit

H percentuálne vyjadrený rozklad vzorky po 8 hodinách (100 % =obsah fosfitu na začiatku testu) (test b)/,

I čas v hodinách, ktorý uplynul od začiatku testu do začiatku roztekania vzorky (test a)/

J čas v hodinách, ktorý uplynie od začiatku testu až do okamihu, keď sa vzorka stane kvapalnou (číry roztok), pričom v zátvorke je uvedený prírastok hmotnosti vzorky oproti začiatku testu (% hmotnosti, vzhľadom na hmotnosť na začiatku testu = obsah vody) (test a)).

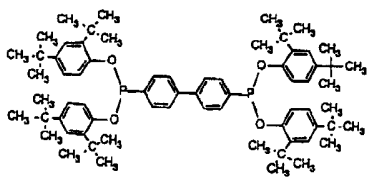
Tabuľka 1

Stabilizácia bis-)2,4-di-terc-butyl-6-metylfenyl(etylfosfitu (Ph-1)

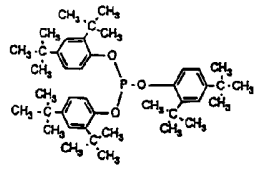
Pr. č	Tavenina Amín	A	B	C	D	T/°C	Kryštalizačné prostredie E	F	G	T/°C	Výsledky testu H	I	J
Porov.	bez	0	0	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	85 (po 2h)	005	37 (2.5)
1	A	10	1.2	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	6.7	6.7	20-30	5	056	126 (2.2)
2	A	20	2.7	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	3.2	110	171 (2.0)
3	Q	20	3.5	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	5	025	>120
4	P	5	1.0	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	13.4	056	144 (1.5)
5	P	10	2.7	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	3.1	160	220
6	P	20	3.8	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	1.0	200	312 (1.1)
7	C	20	2.9	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	15.2	040	72 (2.7)
8	J	10	1.5	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	9.5	040	72 (1.0)
9	J	20	3.1	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	2.0	135	171 (1.3)
10	H	10	6.5	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	12.4	056	120 (1.5)
11	K	10	1.4	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	19.4	032	48 (1.0)
12	U	10	0.9	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	4.5	056	120 (1.6)
13	E	10	0.9	IPA, 75	TOL, 0.75	70-75	IPA, 150	0	0	20-30	8.6	032	48 (0.8)

Príklady 14 až 17

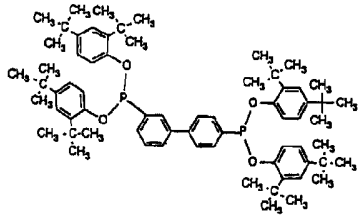
V týchto príkladoch sa spôsobom opísaným v príkladoch 2 až 13, stabilizuje komerčná zmes fosfonitov, ktorá ako základnú zložku obsahuje produkt Ph-3. Táto komerčná zmes fosfonitov má nasledujúce zloženie:



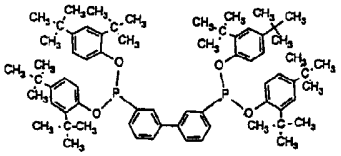
(Ph-3): 43 %



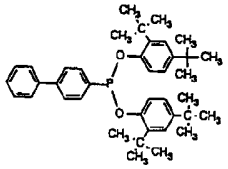
(Ph-2): 17 %



(Ph-3b): 17 %



(Ph-3c): 1 %



(Ph-3d): 13 %

ďalšie zlúčeniny: 9 %

Táto stabilizovaná zmes je podrobená testu a), pri ktorom sa stanoví jej odolnosť proti hydrolýze. Podmienky testu: skladovanie pri teplote 50° C a 75 % vzdušnej vlhkosti. Ďalšie podmienky a výsledky testu sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke 2.

Príklady 18 až 23

V týchto príkladoch sa postupom, podľa príkladov 2 až 13, stabilizujú zlúčeniny Ph-5 a Ph-6, a potom sa postupom podľa testu a) stanoví odolnosť týchto zlúčenín proti hydrolýze. Podmienky testu: skladovanie pri teplote 50 °C a 7 % vzdušnej vlhkosti. Ďalšie podmienky a výsledky testu sú zhrnuté v tabuľkách 3 a 4.

Príklady 24 až 29

V týchto príkladoch sa postupom, podľa príkladov 2 až 13, stabilizuje zlúčenina Ph-2, a potom sa postupom podľa testu a) stanoví odolnosť tejto zlúčeniny proti hydrolýze. Podmienky testu: skladovanie pri teplote 70 °C a 100 % vzdušnej vlhkosti. Ďalšie podmienky a výsledky testu sú uvedené v tabuľke 5.

Príklady 30 až 33

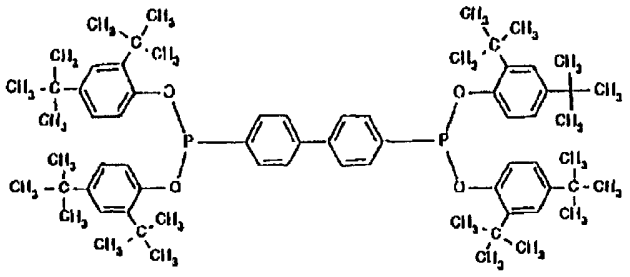
V týchto príkladoch sa postupom, podľa príkladov 2 až 13, stabilizuje komerčná fosfonitová zmes, ktorá ako základnú zložku obsahuje zlúčeninu Ph-3. Táto zmes má nasledujúce zloženie (vzorce jednotlivých zložiek sú uvedené v príkladoch 14 až 17):

Ph-3 35 %
Ph-2 9 %
Ph-3b 20 %
Ph-3c 4 %
Ph-3d 15 %
ďalšie zlúčeniny 17 %.

Táto stabilizovaná zmes sa podrobí testu a), pri ktorom sa stanoví odolnosť tejto zmesi proti hydrolýze. Podmienky testu: skladovanie pri teplote 50 °C a 75 % vzdušnej vlhkosti. Ďalšie podmienky a výsledky testu sú zhrnuté v tabuľke 6.

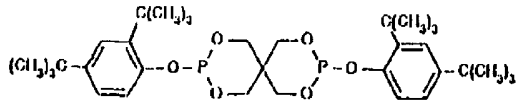
Tabuľka 2
Stabilizácia zmesi fosfonitov so základnou zložkou vzorca

(Ph-3)



Pr.č.	Tavenina Amín	A	B	C	D	T/°C	Kryštalizačné prostredie E	F	G	T/°C	Výsledky testu I	J
Porov	bez	0	0	IPA, 300	-	60-65	MeOH, 400	0	0	15-20	110	150 (15)
14	J	20	3.4	IPA, 300	-	60-65	MeOH, 400	0	0	15-20	>360	
15	N	5	5	IPA, 300	-	60-65	MeOH, 400	0	0	15-20	260	
16	N	10	10	IPA, 300	-	60-65	MeOH, 400	0	0	15-20	>360	
17	C	20	2.0	IPA, 300	-	60-65	MeOH, 400	0	0	15-20	>360	

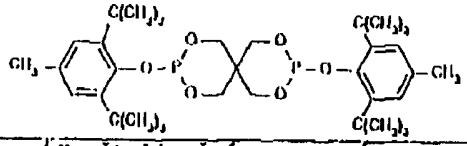
Tabuľka 3
Stabilizácia zlúčeniny vzorca



(Ph 5)

Pr.č.	Tavenina Amín	A	B	C	D	T/°C	Kryštalizačné prostr. E	F	G	T/°C	Výsledky testu I	J
Porov.	bez	0	0	TOL., 250	-	75-80	MeOH, 500	0	0	20-25	5	17 (30)
18	A	20	0.5	TOL., 250	-	75-80	MeOH, 500	0	0	20-25	8	24 (33)
19	P	20	2.0	TOL., 250	-	75-80	MeOH, 500	0	0	20-25	8	24 (24)
20	N	10	4.0	TOL., 250	-	75-80	MeOH, 500	0	0	20-25	15	48 (37)
21	N	20	10.5	TOL., 250	-	75-80	MeOH, 500	0	0	20-25	15	48 (28)

Tabuľka 4
Stabilizácia zlúčeniny vzorca



(Ph-6)

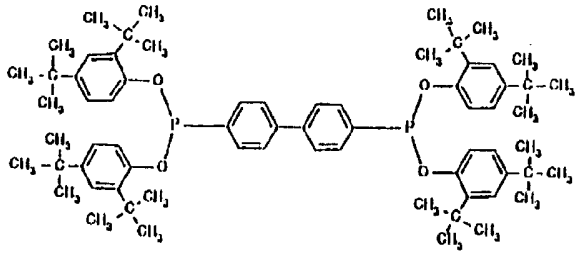
Pr.č.	Tavenina Amín	A	B	C	D	T/°C	Kryštalizačné prostr. E	F	G	T/°C	Výsledky testu I	J
Porov.	bez	0	0	TOL.,500	IPA, 50	75-80	IPA, 500	0	0	15-20	96	168 (30)
22	A	20	1.1	TOL.,500	IPA, 50	75-80	IPA, 500	0	0	15-20	>400	
23	N	20	2.0	TOL.,500	IPA, 50	75-80	IPA, 500	0	0	15-20	210	240

Tabuľka 5
Stabilizácia tris-(2,4-di-terc.butylfenyl)fosfitu (Ph-2)

Pr.č.	Tavenina Amín	A	B	C	D	T/°C	Kryštalizačné prostredie E	F	G	T/°C	Výsledky testu I	J
Porov.	bez	0	0	TOL., 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	026	47 (27)
24	N	2	0.7	TOL., 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	216	240 (11)
25	N	5	1.8	TOL., 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	216	240 (11)
26	N	10	5.1	TOL., 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	240	312 (16)
27	N	25	16.1	TOL., 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	>312	>312 (0)
28	P	2	0.1	TOL., 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	192	216
29	P	5	3.8	TOL., 200	-	75	IPA, 600	0	0	20-30	216	240

Tabuľka 6
Stabilizácia zmesi fosfonitov s hlavnou zložkou vzorca

(Ph-3)



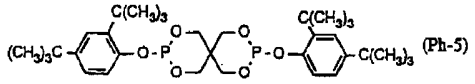
Pr.č.	Tavenina Amín	A	B	E	T/°C	Kryštalizačné prostredie E	F	G	T/°C	Výsledky testu I	J
Porov.	bez	0	0	IPA, 400	75	MeOH, 400	0	0	20-30	24	48 (3.4)
30	N	5	7.5	IPA, 400	75	MeOH, 400	0	0	20-30	348	360 (0.2)
31	N	10	16.2	IPA, 400	75	MeOH, 400	0	0	20-30	504	816 (2.2)
32	N	25	32.3	IPA, 400	75	MeOH, 400	0	0	20-30	648	840 (0.9)
33	P	2	2.1	IPA, 400	75	MeOH, 400	0	0	20-30	240	312 (2.6)

Príklady 34 a 35

V týchto príkladoch sa stabilizuje postupom, podľa príkladov 2 až 13, zlúčenina Ph-5. Ako kryštalizačné prostredie sa použije izopropanol bez ďalších prísad. Nestabilizovaná a stabilizovaná zlúčenina sa podrobí testu a), pri ktorom sa stanoví odolnosť uvedených zlúčenín proti hydrolýze. Podmienky testu: skladovanie pri teplote 50 °C a 75 % vzdušnej vlhkosti. Ďalšie podmienky a výsledky testu sú zhrnuté v tabuľke 7 (k-f(h = čas v hodinách, ktorý uplynie od začiatku testu až do okamihu, keď sa vzorka stane kvapalnou).

Tabuľka 7

Stabilizácia zlúčeniny vzorca



Pr. č.	Tavenina Amín	A	B	Rozp.(%)	T°(C	Kryšt. pr. Rozp.(%)	Výsledky T°(C	k-f(h
Porovn. bez	O	O		TOL,250	75	IPA,600	20 - 30	8
34	N	5	1,3	TOL,250	75	IPA,600	20 - 30	24
35	P	5	0,15	TOL,200	75	IPA,600	20 - 30	24

Uvedené príklady ukazujú, že fosfity pripravené a stabilizované spôsobom podľa vynálezu, majú výrazne lepšiu odolnosť proti hydrolýze na vlhkom vzduchu než nestabilizované fosfity.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob stabilizácie kryštalického organického fosfitu alebo fosfonitu proti hydrolýze, **vyznačujúci sa tým,** že zmes obsahujúca fosfit resp. fosfonit, rozpúšťadlo alebo zmes rozpúšťadiel a 0,1 až 100 % amínu, vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu, a temperovaná na teplotu 50 až 100 °C sa pridá vo forme homogénnej taveniny do kvapalného kryštalizačného prostredia, teplota ktorého je v priebehu uvedeného pridávania udržiavaná na teplote, ktorá je o 10 až 70 °C nižšia než je teplota taveniny.

2. Spôsob, podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým,** že tavenina obsahuje ako hlavné rozpúšťadlo alkohol alebo uhľovodík v množstve 20 až 500 %, vzhľadom na hmotnosť fosfitu alebo fosfonitu, pričom obsahuje ešte ďalšie rozpúšťadlo v množstve 0 až 50 %, vzhľadom na hmotnosť hlavného rozpúšťadla.

3. Spôsob, podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým,** že teplota taveniny je 55 až 90 °C.

4. Spôsob, podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým,** že rozdiel medzi teplotou taveniny a teplotou kryštalizačného prostredia je 30 až 70 °C.

5. Spôsob, podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým,** že kryštalizačné prostredie je udržiavané na teplote, ktorá je aspoň o 10 °C nižšia než výsledná teplota kvapaliny.

6. Spôsob, podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým,** že sa ako kryštalizačné prostredie použije 80 až 800 % (vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu) rozpúšťadla.

7. Spôsob, podľa nároku 6, **vyznačujúci sa tým,** že sa ako kryštalizačné prostredie použije alkanol obsahujúci 1 až 5 uhlíkových atómov alebo zmes rôznych alkanolov obsahujúcich 1 až 5 uhlíkových atómov.

8. Spôsob, podľa nároku 6, **vyznačujúci sa tým,** že kryštalizačné prostredie je tvorené suspenziou 2 až 20 % kryštalického fosfitu resp. fosfonitu, vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu v tavenine.

9. Spôsob, podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým,** že kryštalizačné prostredie je nasýtené amínom na 50 až 100 %.

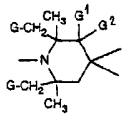
10. Spôsob, podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým,** že tavenina obsahuje 0,1 až 50 % amínu, vzhľadom na hmotnosť fosfitu resp. fosfonitu.

11. Spôsob, podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým,** že ako amín sa použije amín všeobecného vzorca (I).

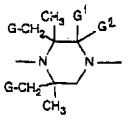


(I),

v ktorom X^1 a X^2 nezávisle jeden od druhého znamenajú atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 20 uhlíkových atómov, jednou alebo viacerými skupinami -O- prerušenú a prípadne jednou alebo viacerými hydroxyskupinami substituovanú alkylovú skupinu obsahujúcu 4 až 20 uhlíkových atómov alebo hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 20 uhlíkových atómov a X^3 znamená alkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 20 uhlíkových atómov, jednou alebo viacerými hydroxyskupinami substituovanú alkylovú skupinu obsahujúcu 4 až 20 uhlíkových atómov, skupinu $-(CH_2)_m-NX^1X^2$ alebo hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 20 uhlíkových atómov alebo X^2 a X^3 spoločne znamenajú skupinu $-(CH_2)_m$, alebo skupinu $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ alebo skupinu $-C_2H_4-NX^1-C_2H_4-$, pričom m znamená celé číslo od 4 do 6 a X^1 a X^2 majú už uvedené významy, alebo stericky bránený amín, ktorý obsahuje aspoň jednu skupinu vzorcov (II) alebo (III)



(II)



(III),

v ktorých G znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu a G^1 a G^2 znamenajú atóm vodíka, metylovú skupinu alebo spoločne znamenajú =O

12. Spôsob, podľa nároku 10, **vyznačujúci sa tým,** že ako amín sa použije terciárny amín všeobecného vzorca (I) alebo cyklický stericky bránený amín, ktorý obsahuje aspoň jednu skupinu vzorcov (II) alebo (III), v ktorých G znamená atóm vodíka a G^1 a G^2 znamenajú atóm vodíka alebo spoločne tvoria substituent =O.

Koniec dokumentu