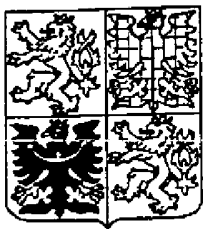


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 03.08.94
(32) 18.08.93, 18.02.94
(31) 93/108964, 94/198247
(33) US, US
(40) 15.05.96

(21) 433-96

(13) A3

6(51)

C 07 F - 9/6574

C 08 K 5/527

(71) CIBA-GEIGY AG, Basle, CH;

(72) Pastor Stephen D., Danbury, CT, US;
Shum Sai P., Pleasantville, NY, US;
Odorisio Paul A., Leonia, NJ, US;

(54) Gama-krystalická forma 2,2,2
-nitrilo[triethyltris(3,3,5,5-tetraterc.butyl-1,1
-bifenyl-2,2-diyl)fosfitu], způsob její přípravy,
její použití ke stabilizaci organických materiálů
a její směsi s tímto materiálem

(57) Popisuje se gama-krystalická forma 2, 2', 2''-nitrilo[tri-
ethyltris(3, 3', 5, 5'-tetraterc.butyl-1, 1'-bifenyl-2, 2'-
diyl)fosfitu], způsob její přípravy, její použití ke stabilizaci
organických materiálů proti oxidativnímu, tepelnému nebo
světlem indukovanému odbourávání a její směsi s tímto ma-
teriálem.

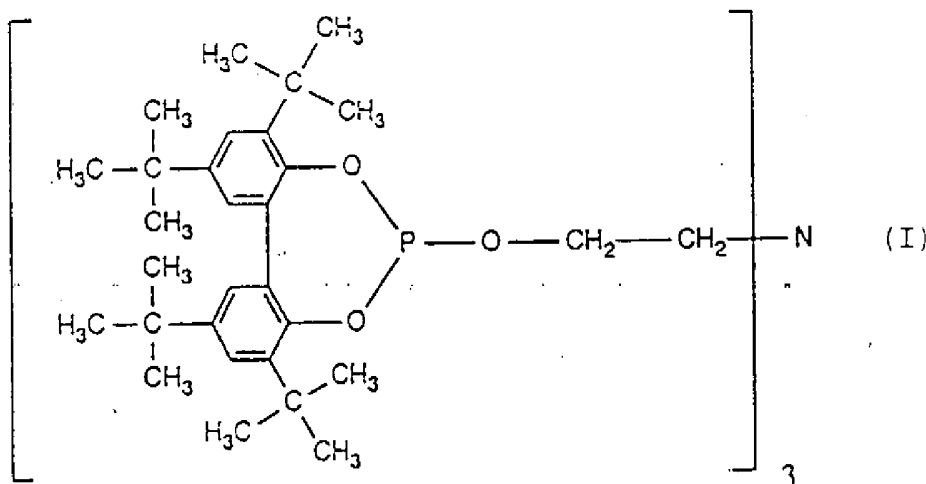
Gama-krystalická forma 2,2',2''-nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfitu], způsob její přípravy, její použití ke stabilizaci organických materiálů a její směsi s tímto materiálem

Oblast techniky

Vynález se týká nové krystalické modifikace (formy) 2,2',2''-nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfitu], způsobu přípravy této modifikace a jejího použití ke stabilizaci organických materiálů proti oxidativnímu, tepelnému nebo světlem indukovanému odbourávání.

Dosavadní stav techniky

2,2',2''-nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfit] je sloučenina vzorce I



Tato sloučenina vzorce I je vhodná jako stabilizátor působící při zpracovávání pro organické polymery, jak je uvedeno v US-A-4 313 845 a US-A-4 374 219. Sloučenina vzorce

I je popsána jako bílý prášek s teplotou tání 121 - 134 °C.

Tento práškový produkt má nedostatky pokud jde o manipulaci a zdánlivou hustotu, vykazuje špatnou tekutost, měřitelnost, stabilitu při skladování, stabilitu proti hydrolýze a kompatibilitu v polymerních substrátech a mazacích olejích.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že sloučeninu vzorce I lze získat v odlišné krystalické modifikaci jako vyčištěné krystalické částice, které vykazují přijatelné vlastnosti pokud jde o manipulaci, zdánlivou hustotu, tekutost, měřitelnost, stabilitu při skladování, stabilitu proti hydrolýze a kompatibilitu v polymerních substrátech a mazacích olejích.

Nová modifikace se vyznačuje novou krystalickou formou, táním v rozmezí 178 - 185 °C, jak se stanoví teplotním pikem endotermy získané pomocí diferenční skanovací kalorimetrie (DSC), a difrakčním obrazcem získaným pomocí rentgenové difraktometrie za použití Cu-K α , který vykazuje difrakční úhly (2 θ) uvedené níže:

pík číslo	difrakční úhel
1	5,4
2	6,3
3	8,8
4	9,9
5	10,3
6	10,8

pík číslo	difrakční úhel
7	11,7
8	13,8
9	14,8
10	15,5
11	16,1
12	17,0
13	17,7
14	18,4
15	20,2

Vynález se rovněž týká způsobu přípravy této nové gama-krystalické formy sloučeniny vzorce I.

Způsob přípravy gama-krystalické modifikace podle vynálezu zahrnuje krystalizaci nebo překrystalování uvedené sloučeniny z alkanolu se 4 až 8 atomy uhlíku.

Jako příklady alkanolů se 4 až 8 atomy uhlíku vhodných ve způsobu podle vynálezu lze uvést 1-butanol, 2-butanol, terc.butylalkohol, isobutanol, amylalkohol, 1-hexanol, 2-ethylhexanol, 1-oktanol a směsi těchto alkanolů.

Výhodným způsobem přípravy nové gama-krystalické modifikace je krystalizace nebo překrystalování sloučeniny vzorce I z n-alkanolu se 4 až 8 atomy uhlíku.

Zejména výhodným způsobem přípravy nové gama-krystalické modifikace je krystalizace nebo překrystalování sloučeniny vzorce I z 1-butanolu nebo 1-oktanolu nebo jejich směsí.

Vynález se rovněž týká gama-krystalické formy 2,2',2''-

-nitrilo{triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bi-fenyl-
-2,2'-diyl)fosfitu], která se vyznačuje táním v rozmezí 178 -
- 185 °C a difrakčním obrazcem získaným rentgenovou difrakto-
metrií za použití Cu-K α , který vykazuje difrakční úhly (2θ):

pík číslo	difrakční úhel
1	5,4
2	6,3
3	8,8
4	9,9
5	10,3
6	10,8
7	11,7
8	13,8
9	14,8
10	15,5
11	16,1
12	17,0
13	17,7
14	18,4
15	20,2

získatelné krystalizací nebo překrystalováním uvedené
sloučeniny z alkanolu se 4 až 8 atomy uhlíku.

Gama-krystalická forma sloučeniny vzorce I podle
vynálezu je velmi vhodná ke stabilizaci organických materiálů
proti oxidativnímu, tepelnému nebo světlem indukovanému
odbourávání.

Mezi příklady takových materiálů patří:

1. Polymery monoolefinů a diolefinů, například polypropylen, polyisobutylen, poly-1-buten, poly-4-methyl-1-penten, polyisopren nebo polybutadien, jakož i polymery cykloolefinů, například cyklopentenu nebo norbornenu, dále polyethylen (popřípadě zesítěný), například vysokohustotní polyethylen (HDPE), nízkohustotní polyethylen (LDPE), lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE), rozvětvený nízkohustotní polyethylen (BLDPE).

Polyolefiny, t.j. polymery monoolefinů, jejichž příklady jsou uvedeny v předchozím odstavci, zejména polyethylen a polypropylen, lze připravit různými způsoby, zejména za použití následujících postupů:

- a) radikálové polymerace (obvykle za vysokého tlaku a za zvýšené teploty),
- b) katalytické polymerace za použití katalyzátoru, který obvykle obsahuje jeden nebo více kovů ze skupiny IVb, Vb, VIb nebo VIII periodické tabulky. Tyto kovy mají obvykle jeden nebo více ligandů, jako jsou typicky oxidy, halogenidy, alkoxidy, estery, ethery, aminy, alkyly, alkenyly nebo/a aryly, které mohou být buď π -nebo σ -koordinovány. Tyto komplexy kovů mohou být ve volné formě nebo fixovány na substrátech, typicky na aktivovaném chloridu hořečnatém, chloridu titanitém, oxidu hlinitém nebo oxidu křemičitém. Uvedené katalyzátory mohou být rozpustné nebo nerozpustné v polymeračním prostředí a lze je při polymeraci používat jako takové nebo mohou být použity další aktivátory, jako jsou typicky alkyly kovů, hydridy kovů, alkylhalogenidy kovů, alkyloxidy kovů nebo alkyloxany kovů, kteréžto kovy jsou prvky ze skupin Ia, IIa nebo/a IIIa periodické tabulky. Tyto aktivátory mohou být účelně modifikovány dalšími esterovými, etherovými, aminovými

nebo silyletherovými skupinami. Tyto katalytické systémy jsou obvykle označovány jako katalyzátory Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metallocenové katalyzátory nebo katalyzátory SSC (single site catalysts).

2. Směsi polymerů uvedených v odstavci 1, například směsi polypropylenu s polyisobutylenem, polypropylenu s polyethylenem (například PP / HDPE, PP / LDPE) a směsi různých typů polyethylenů (například LDPE / HDPE).

3. Kopolymery monoolefinů a diolefinů mezi sebou nebo s jinými vinylovými monomery, například kopolymery ethylenu a propylenu, lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE) a jeho směsi s nízkohustotním polyethylenem (LDPE), kopolymery propylenu a 1-butenu, kopolymery propylenu a isobutylenů, kopolymery ethylenu a 1-butenu, kopolymery ethylenu a hexenu, kopolymery ethylenu a methylpentenu, kopolymery ethylenu a heptenu, kopolymery ethylenu a oktenu, kopolymery propylenu a butadienu, kopolymery isobutylenů a isoprenů, kopolymery ethylenu a alkylakrylátů, kopolymery ethylenu a alkylmethakrylátů, kopolymery ethylenu a vinylacetátu a jejich kopolymery s oxidem uhelnatým, nebo kopolymery ethylenu a kyseliny akrylové a jejich soli (ionomery), jakož i terpolymery ethylenu s propylenem a dienem, jako je hexadien, dicyklopentadien nebo ethyliden-norbornen, dále směsi těchto kopolymerů mezi sebou a s polymery uvedenými výše v odstavci 1, například kopolymery polypropylenu a ethylenu s propylenem, kopolymery LDPE a ethylenu s vinylacetátem (EVA), kopolymery LDPE a ethylenu s kyselinou akrylovou (EAA), LLDPE / EVA, LLDPE / EAA, a alternující nebo statistické kopolymery polyalkylenu a oxidu uhelnatého a jejich směsi s jinými polymery, například s polyamidy.

4. Uhlovodíkové pryskyřice (například z monomerů obsahujících 5 až 9 atomů uhlíku), včetně jejich hydrogenovaných modifikací (například pryskyřic pro přípravu lepidel) a směsi

polyalkylenů a škrobu.

5. Polystyren, poly(p-methylstyren), poly(α -methylstyren).

6. Kopolymery styrenu nebo α -methylstyrenu s dieny nebo akrylovými deriváty, například styren / butadien, styren / akrylonitril, styren / alkyl-methakrylát, styren / butadien / alkyl-akrylát, styren / butadien / alkyl-methakrylát, styren / anhydrid kyseliny maleinové, styren / akrylonitril / methyl-akrylát, směsi o vysoké rázové houževnatosti z kopolymerů styrenu a jiného polymeru, například polyakrylátu, dienového polymeru nebo terpolymeru ethylen / propylen / dien, a blokové kopolymery styrenu, jako například styren / butadien / styren, styren / isopren / styren, styren / ethylen / butylen / styren nebo styren / ethylen / propylen / styren.

7. Roubované kopolymery styrenu nebo α -methylstyrenu, například styren na polybutadienu, styren na kopolymeru polybutadienu a styrenu nebo na kopolymeru polybutadienu a akrylonitrilu, styren a akrylonitril (nebo methakrylonitril) na polybutadienu, styren, akrylonitril a methyl-methakrylát na polybutadienu, styren a anhydrid kyseliny maleinové na polybutadienu, styren, akrylonitril a anhydrid kyseliny maleinové nebo maleinimid na polybutadienu, styren a maleinimid na polybutadienu, styren a alkyl-akryláty nebo -methakryláty na polybutadienu, styren a akrylonitril na terpolymerech ethylen / propylen / dien, styren a akrylonitril na polyalkyl-akrylátech nebo polyalkyl-methakrylátech, styren a akrylonitril na kopolymerech akrylát / butadien, jakož i jejich směsi s kopolymery uvedenými v odstavci 6, například směsi kopolymerů známé jako polymery ABS, MBS, ASA nebo AIS.

8. Polymery obsahující halogen, jako je polychloropren, chlorkaučuky, chlorovaný nebo chlorsulfonovaný polyethylen,

~~kopolymery ethylenu a chlorovaného ethylenu, homo- a~~
kopolymery epichlorhydrinu, zejména polymery vinylových
sloučenin obsahujících halogen, například polyvinylchlorid,
polyvinylidenchlorid, polyvinylfluorid, polyvinylidenfluorid,
jakož i jejich kopolymery, jako jsou kopolymery vinyl-
chloridu a vinylidenchloridu, vinylchloridu a vinylacetátu
nebo vinylidenchloridu a vinylacetátu.

9. Polymery odvozené od α, β -nenasycených kyselin a
jejich derivátů jako jsou polyakryláty a polymethakryláty,
polymethyl-methakryláty, polyakrylamidy a polyakrylonitrily,
jejichž rázová houževnatost je modifikována butyl-akrylátem.

10. Kopolymery monomerů uvedených v odstavci 9 mezi
sebou nebo s jinými nenasyčenými monomery, například kopo-
lymery akrylonitrilu a butadienu, kopolymery akrylonitrilu a
alkyl-akrylátu, kopolymery akrylonitrilu a alkoxyalkyl-
akrylátu, kopolymery akrylonitrilu a vinylhalogenidu nebo
terpolymery akrylonitrilu, alkyl-methakrylátu a butadienu.

~~11. Polymery odvozené od nenasyčených alkoholů a aminů~~
nebo jejich acylderivátů nebo acetalů, například polyvinyl-
alkohol, polyvinyl-acetát, polyvinyl-stearát, polyvinyl-
benzoát, polyvinyl-maleinát, polyvinyl-butyral, polyallyl-
ftalát nebo polyallyl-melamin, jakož i jejich kopolymery s
olefiny uvedenými výše v odstavci 1.

12. Homopolymery a kopolymery cyklických etherů, jako
jsou polyalkylenglykoly, polyethylenoxid, polypropylenoxid
nebo jejich kopolymery s bisglycidylethery.

13. Polyacetal, jako je polyoxymethylen, jakož i
takové polyoxymethyleny, které obsahují jako komonomer
ethylenoxid, polyacetal modifikované termoplastickými poly-
urethany, akryláty nebo MBS.

14. Polyfenylenoxidy a sulfidy, a směsi polyfenylen-
oxidů s polymery styrenu nebo polyamidy.

15. Polyurethany odvozené jednak od hydroxylovou skupinou zakončených polyetherů, polyesterů nebo polybutadienů a jednak alifatických nebo aromatických polyisokyanátů, jakož i jejich prekursory.

16. Polyamidy a kopolyamidy odvozené od diaminů a dikarboxylových kyselin nebo/a od aminokarboxylových kyselin nebo odpovídajících laktamů, například polyamid 4, polyamid 6, polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, polyamid 11, polyamid 12, aromatické polyamidy vzniklé z m-xyleny, diaminu a kyseliny adipové, polyamidy připravené z hexamethylen-diaminu a isoftalové nebo/a tereftalové kyseliny a popřípadě s elastomerem jako modifikačním činidlem, například poly-2,4,4-trimethylhexamethylen-tereftalamid nebo poly-m-fenyl-en-isoftalamid, a též blokové kopolyмеры výše zmíněných polyamidů s polyolefiny, kopolyмеры olefinů, ionomery nebo chemicky vázanými nebo roubovanými elastomery, nebo s polyethery, například s polyethylenglykolem, polypropylen-glykolem nebo polytetramethylenglykolem, jakož i polyamidy nebo kopolyamidy modifikované EPDM nebo ABS, a polyamidy kondenzované během zpracovávání (polyamidové systémy RIM).

17. Polymočoviny, polyimidy, polyamid-imidy a polybenzimidazoly.

18. Polyesterý odvozené od dikarboxylových kyselin a diolů nebo/a od hydroxykarboxylových kyselin nebo odpovídajících laktónů, například polyethylen-tereftalát, polybutylen-tereftalát, poly-1,4-dimethylolcyklohexan-tereftalát a polyhydroxybenzoáty, jakož i blokové kopolyether-estery odvozené od polyetherů zakončených hydroxylovou skupinou, a dále polyesterý modifikované polykarbonáty nebo MBS.

19. Polykarbonáty a polyester-karbonáty.

20. Polysulfony, polyether-sulfony a polyether-ketony.

21. Zesíťené polymery odvozené jednak od aldehydů a

jednak od fenolů, močoviny a melaminů, jako jsou fenol-formaldehydové pryskyřice, močovinoformaldehydové pryskyřice a melaminformaldehydové pryskyřice.

22. Vysychavé a nevysychavé alkydové pryskyřice.

23. Nenasycené polyesterové pryskyřice odvozené od kopolyesterů nasycených a nenasyčených dikarboxylových kyselin s vicemocnými alkoholy a vinylových sloučenin jako zesítujících činidel, a též jejich těžko hořlavé halogen obsahující modifikace.

24. Zesítovatelné akrylové pryskyřice odvozené od substituovaných akrylátů, jako například epoxy-akryláty, urethan-akryláty nebo polyester-akryláty.

25. Alkydové pryskyřice, polyesterové pryskyřice a akrylátové pryskyřice zesítěné s melaminovými pryskyřicemi, močovinovými pryskyřicemi, polyisokyanáty nebo epoxidovými pryskyřicemi.

26. Zesítěné epoxidové pryskyřice odvozené od polyepoxidů, například bisglycidyletherů nebo od cykloalifatických diepoxidů.

27. Přírodní polymery, jako je celulóza, přírodní kaučuk a želatina, a jejich chemicky modifikované homologní deriváty, například acetáty celulósy, propionáty celulósy a butyráty celulósy, nebo ethery celulósy, jako je methylcelulóza, jakož i přírodní pryskyřice a jejich deriváty.

28. Směsi výše uvedených polymerů (polyblends), například PP / EPDM, polyamid / EPDM nebo ABS, PVC / EVA, PVC / ABS, PVC / MBS, PC / ABS, PBTF / ABS, PC / ASA, PC / PBT, PVC / CPE, PVC / akryláty, POM / termoplastický PUR, PC / termoplastický PUR, POM / akrylát, POM / MBS, PPO / HIPS, PPO / PA 6,6 a kopolymery, PA / HDPE, PA / PP, PA / PPO.

29. V přírodě se vyskytující a syntetické organické materiály, které jsou čistými monomerními sloučeninami nebo směsmi takových sloučenin, například minerální oleje, živočišné a rostlinné tuky, oleje a vosky, nebo oleje, tuky a vosky na bázi syntetických esterů (například ftalátů, adipátů, fosfátů nebo trimellitátů) a též směsi syntetických esterů s minerálními oleji v libovolných hmotnostních poměrech, například ty, které se používají jako zvláknovací směsi, jakož i vodné emulze takových materiálů.

30. Vodné emulze přírodních nebo syntetických kaučuků, například přírodní latex nebo latexy karboxylovaných kopolymerů styrenu a butadienu.

31. Polysiloxany, jako jsou měkké hydrofilní polysiloxany popsané například v US-A-4 259 467, a tvrdé polyorganosiloxany popsané například v US-A-4 355 147.

32. Polyketiminy v kombinaci s nenasycenými akrylovými polyacetoacetátovými pryskyřicemi nebo s nenasycenými akrylovými pryskyřicemi. Mezi nenasycené akrylové pryskyřice patří urethan-akryláty, polyether-akryláty, vinylové nebo akrylové kopolymery s přítomnými nenasycenými skupinami a akrylované melaminy. Polyketiminy se připraví z polyaminů a ketonů za přítomnosti kyselého katalyzátoru.

33. Zářením vytvrzovatelné směsi obsahující ethylenicky nenasycené monomery nebo oligomery a polynenasycený alifatický oligomer.

34. Epoxymelaminové pryskyřice jako jsou na světle stabilní epoxidové pryskyřice zesítené epoxidovou funkční koetherifikovanou melaminovou pryskyřicí s nízkým obsahem rozpouštědla (epoxy functional coetherified high solids melamine resin) jako je LSE-4103 (Monsanto).

V souladu s tím se vynález rovněž týká směsí, které obsahují (a) organický materiál podléhající oxidativnímu,

tepelnému nebo světlem indukovanému odbourávání a (b) gama-krystalickou formu 2,2',2''-nitřilo[triethyltris-(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfitu].

Výhodně se v případě chráněných organických materiálů jedná o přírodní, polosyntetické nebo výhodně syntetické organické materiály. Zejména výhodné jsou termoplastické polymery, zvláště PVC nebo polyolefiny, především polyethylen a polypropylen.

Výhodným organickým materiálem je rovněž mazivo, mazací olej, přírodní tuk nebo vosk, nebo tuk nebo vosk na bázi syntetického esteru.

Zejména lze uvést působení sloučenin podle vynálezu proti tepelnému a oxidativnímu odbourávání, především při tepelném zatížení, jako je zatížení ke kterému dochází během zpracovávání termoplastů. V souladu s tím jsou sloučeniny podle vynálezu velmi vhodné pro použití jako stabilizátory působící při zpracovávání.

Výhodně se gama-krystalická forma 2,2',2''-nitřilo[triethyltris-(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)-fosfitu] podle vynálezu přidává k materiálu, který má být stabilizován, v množství od 0,01 do 10 %, například 0,01 až 5 %, výhodně 0,05 až 3 %, zejména 0,05 až 1 %, vztaheno na hmotnost organického materiálu, který má být stabilizován.

Kromě gama-krystalické formy 2,2',2''-nitřilo[triethyltris-(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfitu] mohou směsi podle vynálezu obsahovat další pomocné stabilizátory, jako jsou například následující látky:

1. Antioxidanty

1.1. Alkylované monofenoly, například 2,6-diterc.butyl-4-methylfenol, 2-terc.butyl-4,6-dimethylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-ethylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-n-butylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-isobutylfenol, 2,6-dicyklopentyl-4-

-methylfenol, 2-(α -methylcyklohexyl)-4,6-dimethylfenol, 2,6-dioktadecyl-4-methylfenol, 2,4,6-tricyklohexylfenol, 2,6-di-
terc.butyl-4-methoxymethylfenol, 2,6-dinonyl-4-methylfenol,
2,4-dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-
-(1'-methylheptadec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyl-
tridec-1'-yl)fenol a jejich směsi.

1.2. Alkylthiomethylfenoly, například 2,4-dioktylthio-
methyl-6-terc.butylfenol, 2,4-dioktylthiomethyl-6-methylfe-
nol, 2,4-dioktylthiomethyl-6-ethylfenol, 2,6-didodecylthio-
methyl-4-nonylfenol.

1.3. Hydrochinony a alkylované hydrochinony, například
2,6-diterc.butyl-4-methoxyfenol, 2,5-diterc.butylhydrochi-
non, 2,5-diterc.amylhydrochinon, 2,6-difenyl-4-oktadecyloxy-
fenol, 2,6-diterc.butylhydrochinon, 2,5-diterc.butyl-4-
-hydroxyanisol, 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-di-
terc.butyl-4-hydroxyfenyl-stearát, bis(3,5-diterc.butyl-4-
-hydroxyfenyl)-adipát.

1.4. Hydroxylované thiodifenylethery, například 2,2'-
-thiobis(6-terc.butyl-4-methylfenol), 2,2'-thiobis(4-oktyl-
fenol), 4,4'-thiobis(6-terc.butyl-3-methylfenol), 4,4'-thio-
bis(6-terc.butyl-2-methylfenol), 4,4'-thiobis(3,6-di-
sek.amylfenol), 4,4'-bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyfenyl)disul-
fid.

1.5. Alkylidenbisfenoly, například 2,2'-methylenbis(6-
-terc.butyl-4-methylfenol), 2,2'-methylenbis(6-terc.butyl-4-
-ethylfenol), 2,2'-methylenbis[4-methyl-6-(α -methylcyklo-
hexyl)fenol], 2,2'-methylenbis(4-methyl-6-cyklohexylfenol),
2,2'-methylenbis(6-nonyl-4-methylfenol), 2,2'-methylenbis-
(4,6-diterc.butylfenol), 2,2'-ethylenbis(4,6-diterc.bu-
tylfenol), 2,2'-ethylenbis(6-terc.butyl-4-isobutylfenol),
2,2'-methylenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylfenol], 2,2'-me-
thylenbis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol], 4,4'-methy-
lenbis(2,6-diterc.butylfenol), 4,4'-methylenbis(6-terc.bu-

tyl-2-methylfenol), 1,1-bis(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butan, 2,6-bis(3-terc.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfenol, 1,1,3-tris(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butan, 1,1-bis(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-3-n-dodecylmerkaptobutan, ethylenglykol-bis[3,3-bis(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)butyrát], bis(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyklopentadien, bis[2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-terc.butyl-4-methylfenyl]-tereftalát, 1,1-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyfenyl)butan, 2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propan, 2,2-bis(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-4-n-dodecylmerkaptobutan, 1,1,5,5-tetra(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)pentan.

1.6. C-, N- a S-benzylové sloučeniny, například 3,5,3',5'-tetraterc.butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, okta-decyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmerkptoacetát, tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)amin, bis(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiotereftalát, bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, isooktyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylmerkptoacetát.

1.7. Hydroxybenzylované malonáty, například dioktadecyl-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-2-hydroxybenzyl)malonát, dioktadecyl-2-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonát, didodecylmerkptoethyl-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-malonát, bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl]-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonát.

1.8. Aromatické hydroxybenzylové sloučeniny, například 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzen, 1,4-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzen, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)fenol.

1.9. Triazinové sloučeniny, například 2,4-bis(oktylmerkpto)-6-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-tria-

zin, 2-oktylmerkapt-4,6-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-oktylmerkapt-4,6-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát, 1,3,5-tris(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isokyanurát, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-tris(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát.

1.10. Benzylfosfonáty, například dimethyl-2,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, diethyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dioktadecyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dioktadecyl-5-terc.butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylfosfonát, vápenatá sůl monoethylesteru 3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonové kyseliny.

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

1.12. Estery β -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, například s methanolem, ethanolem, oktadekanolem, 1,6-hexandiolem, 1,9-nonandiolem, ethylenglykolem, 1,2-propanđiolem, neopentylglykolem, thiodiethylenglykolem, diethylenglykolem, triethylenglykolem, pentaerythritolem, tris(hydroxyethyl)isokyanurátem, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamidem, 3-thiaundekanolem, 3-thiapentadekanolem, trimethylhexandiolem, trimethylolpropanem, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktanem.

1.13. Estery β -(5-terc.butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)propionové kyseliny s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, například s methanolem, ethanolem, oktadekanolem, 1,6-hexandiolem, 1,9-nonandiolem, ethylenglykolem, 1,2-pro-

pandiolem, neopentylglykolem, thiodiethylenglykolem, diethylenglykolem, triethylenglykolem, pentaerythritolem, tris(hydroxyethyl)isokyanurátem, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamidem, 3-thiaundekanolem, 3-thiapentadekanolem, trimethylhexandiolem, trimethylolpropanem, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktanem.

1.14. Estery β -(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, například s methanolem, ethanolem, oktadekanolem, 1,6-hexandiolem, 1,9-nonandiolem, ethylenglykolem, 1,2-propandiolem, neopentylglykolem, thiodiethylenglykolem, diethylenglykolem, triethylenglykolem, pentaerythritolem, tris(hydroxyethyl)isokyanurátem, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamidem, 3-thiaundekanolem, 3-thiapentadekanolem, trimethylhexandiolem, trimethylolpropanem, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktanem.

1.15. Estery 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyloctové kyseliny s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, například s methanolem, ethanolem, oktadekanolem, 1,6-hexandiolem, 1,9-nonandiolem, ethylenglykolem, 1,2-propandiolem, neopentylglykolem, thiodiethylenglykolem, diethylenglykolem, triethylenglykolem, pentaerythritolem, tris(hydroxyethyl)isokyanurátem, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamidem, 3-thiaundekanolem, 3-thiapentadekanolem, trimethylhexandiolem, trimethylolpropanem, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktanem.

1.16. Amidy β -(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny, například N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexamethylendiamin, N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimethylendiamin, N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazin.

2. Látky pohlcující UV záření a stabilizátory proti účinkům světla

2.1. 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazoly, například 2-(2'-hydroxy-5'-methylyfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-diterc.butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(5'-terc.butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-diterc.butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-methylyfenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sek.butyl-5'-terc.butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-4'-oktyloxyfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-diterc.amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-bis(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, směs 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-oktyloxykarbonylethyl)fenyl)-5-chlorbenzotriazolu, 2-(3'-terc.butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)karbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chlorbenzotriazolu, 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxykarbonylethyl)fenyl)-5-chlorbenzotriazolu, 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxykarbonylethyl)fenyl)benzotriazolu, 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-oktyloxykarbonylethyl)fenyl)benzotriazolu, 2-(3'-terc.butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)karbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)benzotriazolu, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylyfenyl)benzotriazolu a 2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooktyloxykarbonylethyl)fenyl)benzotriazolu, 2,2'-metylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylfenol], produkt transesterifikace 2-[3'-terc.butyl-5'-(2-methoxykarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]-2H-benzotriazolu polyethylenglykolem 300, sloučenina vzorce $[R-CH_2CH_2-COC(CH_3)_2]_n$, kde R představuje 3'-terc.butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylfenylovou skupinu.

2.2. 2-hydroxybenzofenony, například 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-oktyloxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy, 4-benzyloxy-, 4,2',4'-trihydroxy- a 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxyderiváty 2-hydroxybenzofenonu.

2.3. Estery substituovaných a nesubstituovaných

benzoových kyselin, například 4-terc.butylfenyl-salicylát, fenyl-salicylát, oktylfenyl-salicylát, dibenzoyl-resorcinol, bis(4-terc.butylbenzoyl)-resorcinol, benzoyl-resorcinol, 2,4-diterc.butylfenyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzoát, hexadecyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzoát, oktadecyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzoát, 2-methyl-4,6-diterc.butylfenyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzoát.

2.4. Akryláty, například ethyl- α -kyan- β , β -difenylakrylát, isooktyl- α -kyan- β , β -difenylakrylát, methyl- α -methoxykarbonylcinnamát, methyl- α -kyan- β -methyl-p-methoxycinnamát, butyl- α -kyan- β -methyl-p-methoxycinnamát, methyl- α -methoxykarbonyl-p-methoxycinnamát a N-(β -methoxykarbonyl- β -kyanvinyl)-2-methylindolin.

2.5. Sloučeniny niklu, například komplexy niklu s 2,2'-thiobis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenolem], jako je komplex 1 : 1 nebo 1 : 2, s nebo bez dalších ligandů, jako je n-butylamin, triethanolamin nebo N-cyklohexyldiethanolamin, dibutyldithiokarbamat nikelnatý, soli niklu s monoalkylestery 4-hydroxy-3,5-diterc.butylbenzylfosfonové kyseliny, například s jejím methylesterem nebo ethylesterem, komplexy niklu s ketoximy, například s 2-hydroxy-4-methylfenyl-undecylketoximem, komplexy niklu s 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazolem, s nebo bez dalších ligandů.

2.6. Stéricky bráněné aminy, například bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebakát, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sukcinát, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebakát, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-n-butyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylmalonát, kondenzační produkt 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinu a kyseliny jantarové, kondenzační produkt N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiaminu a 4-terc.oktylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazinu, tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitriлотriacetát, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butan-tetrakarboxylát, 1,1'-(1,2-ethandiyl)bis-

(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-diterc.butylbenzyl)malonát, 3-n-oktyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]dekan-2,4-dion, bis(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebakát, bis(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sukcinát, kondenzační produkt N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiaminu a 4-morfolino-2,6-dichlor-1,3,5-triazinu, kondenzační produkt 2-chlor-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazinu a 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethanu, kondenzační produkt 2-chlor-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazinu a 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethanu, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]dekan-2,4-dion, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion.

2.7. Oxamidy, například 4,4'-dioktyloxyoxanilid, 2,2'-dioktyloxy-5,5'-diterc.butoxanilid, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-diterc.butoxanilid, 2-ethoxy-2'-ethoxanilid, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-ethoxy-5-terc.butyl-2'-ethoxanilid a jeho směs s 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-diterc.butoxanilidem, směsi ortho- a para-methoxy-disubstituovaných oxanilidů a směsi o- a p-ethoxy-disubstituovaných oxanilidů.

2.8. 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triaziny, například 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis(4-methylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)fenyl)-4,6-bis(2,4-

-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-oktyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin.

3. Deaktivátory kovů, například N,N'-difenyloxamid, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-bis(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazin, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazol, bis(benzyliden)oxalyl-dihydrazid, oxanilid, isoftaloyl-dihydrazid, sebakoyl-bisfenylhydrazid, N,N'-diacetyladi-poyl-dihydrazid, N,N'-bis(salicyloyl)oxalyl-dihydrazid, N,N'-bis(salicyloyl)thiopropionyl-dihydrazid.

4. Fosfity a fosfonity, například trifenyl-fosfit, difenyl-alkyl-fosfity, fenyl-dialkyl-fosfity, tris(nonylfenyl)-fosfit, trilauryl-fosfit, trioktadecyl-fosfit, distearyl-pentaerythritol-difosfit, tris(2,4-diterc.butylfenyl)-fosfit, diisodecyl-pentaerythritol-difosfit, bis(2,4-diterc.butylfenyl)-pentaerythritol-difosfit, bis(2,6-diterc.butyl-4-methylfenyl)-pentaerythritol-difosfit, diisodecyloxypentaerythritol-difosfit, bis(2,4-diterc.butyl-6-methylfenyl)-pentaerythritol-difosfit, bis(2,4,6-tris(terc.butylfenyl))-pentaerythritol-difosfit, tristearyl-sorbitol-trifosfit, tetrakis(2,4-diterc.butylfenyl)-4,4'-bifenylen-difosfonit, 6-isooktyloxy-2,4,8,10-tetraterc.butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocin, 6-fluor-2,4,8,10-tetraterc.butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocin, bis(2,4-diterc.butyl-6-methylfenyl)methylfosfit, bis(2,4-diterc.butyl-6-methylfenyl)ethylfosfit.

5. Sloučeniny rozrušující peroxidy, například estery β -thiodipropionové kyseliny, například její laurylester, stearylester, myristylester nebo tridecylester, merkaptobenzimidazol nebo zinečnatá sůl 2-merkaptobenzimidazolu, dibutyl-di-thiokarbamat zinečnatý, dioktadecyl-disulfid, pentaerythritol-tetrakis(β -dodecylmerkaptopropionát).

6. Hydroxylaminy, například N,N-dibenzylhydroxylamin,

N,N-diethylhydroxylamin, N,N-dioktylhydroxylamin, N,N-dilaurylhydroxylamin, N,N-ditetradecylhydroxylamin, N,N-dihexadecylhydroxylamin, N,N-dioktadecylhydroxylamin, N-hexadecyl-N-oktadecylhydroxylamin, N-heptadecyl-N-oktadecylhydroxylamin, N,N-dialkylhydroxylaminy odvozené od aminů hydrogenovaného loje.

7. Nitrony, například N-benzyl-alfa-fenylnitron, N-ethyl-alfa-methylnitron, N-oktyl-alfa-heptylnitron, N-lauryl-alfa-undecylnitron, N-tetradecyl-alfa-tridecylnitron, N-hexadecyl-alfa-pentadecylnitron, N-oktadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-hexadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-oktadecyl-alfa-pentadecylnitron, N-heptadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-oktadecyl-alfa-hexadecylnitron, nitrony odvozené od N,N-dialkylhydroxylaminů odvozených od aminů hydrogenovaného loje.

8. Stabilizátory polyamidů, například soli mědi v kombinaci s jodidy nebo/a sloučeninami fosforu a soli dvojmocného manganu.

9. Bazické pomocné stabilizátory, například melamin, polyvinylpyrrolidon, dikyandiamid, triallyl-kyanurát, deriváty močoviny, deriváty hydrazinu, aminy, polyamidy, polyurethany, soli vyšších mastných kyselin s alkalickými kovy a s kovy alkalických zemin, například stearát vápenatý, stearát zinečnatý, behenát hořečnatý, stearát hořečnatý, ricinoleát sodný a palmitát draselný, pyrokatecholát antimonu nebo pyrokatecholát cínu.

10. Nukleární činidla, například kyselina 4-terc.butylbenzoová, kyselina adipová a kyselina difenylloctová.

11. Plnidla a ztužovací činidla, například uhličitan vápenatý, silikáty, skleněná vlákna, azbest, mastek, kaolín, slída, síran barnatý, oxidy a hydroxidy kovů, saze a grafit.

12. Další aditiva, například plastifikátory, maziva, emulgátory, pigmenty, optické zjasňovací prostředky, činidla

pro nehořlavou úpravu, antistatická činidla a nadouvadla.

13. Benzofuranony a indolinony, například jako jsou látky popsané v US-A-4 325 863, US-A-4 338 244 nebo US-A-5 175 312, nebo 3-[4-(2-acetoxyethoxy)fenyl]-5,7-diterc.butylbenzofuran-2-on, 5,7-diterc.butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)fenyl]benzofuran-2-on, 3,3'-bis[5,7-diterc.butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]fenyl)benzofuran-2-on], 5,7-diterc.butyl-3-(4-ethoxyfenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-acetoxy-3,5-dimethylfenyl)-5,7-diterc.butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-dimethyl-4-pivaloyloxyfenyl)-5,7-diterc.butylbenzofuran-2-on.

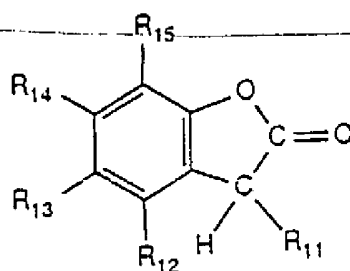
Pomocné stabilizátory, s výjimkou benzofuranonů uvedených pod bodem 13, se přidávají například v koncentraci 0,01 až 10 %, vztaheno na celkovou hmotnost materiálu, který má být stabilizován.

Další výhodné směsi obsahují kromě složek (a) a (b) ještě další aditiva, zejména fenolické antioxidační látky, činidla chránící proti působení světla nebo stabilizátory působící při zpracovávání.

Zejména výhodnými aditivy jsou fenolické antioxidační látky (bod 1 seznamu), stéricky bráněné aminy (bod 2,6 seznamu), fosfitů a fosfonitů (bod 4 seznamu) a sloučeniny rozrušující peroxidy (bod 5 seznamu).

Rovněž zejména výhodnými dalšími aditivy (stabilizátory) jsou benzofuran-2-ony, například jak jsou popsány v US-A-4 325 863, US-A-4 338 244, nebo US-A-5 175 312.

Mezi příklady takových benzofuran-2-onů patří sloučeniny obecného vzorce



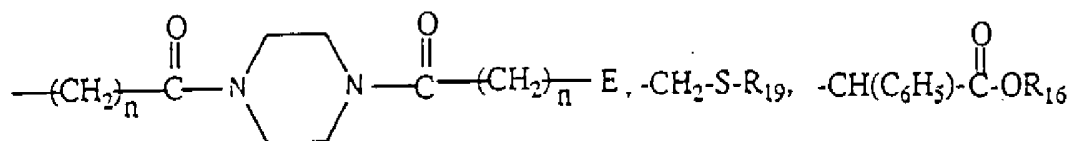
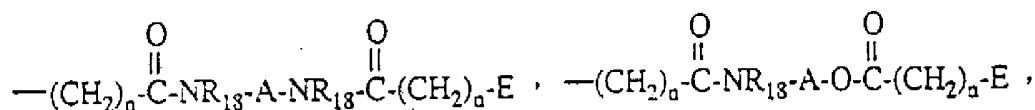
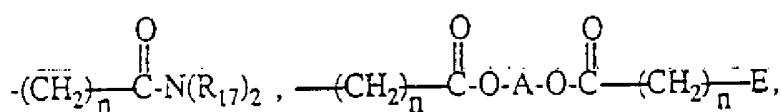
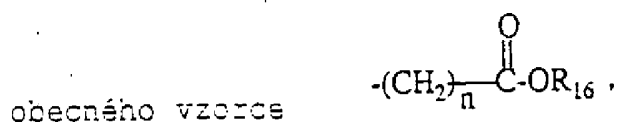
ve kterém

R_{11} představuje fenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu substituovanou jedním až třemi alkylovými zbytky společně obsahujícími nejvýše 18 atomů uhlíku, alkoxylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, alkoxykarbonylovou skupinou obsahující 2 až 18 atomů uhlíku nebo chlorem,

R_{12} znamená atom vodíku,

R_{14} představuje atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cyklopentylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu nebo atom chloru,

R_{13} má význam symbolu R_{12} nebo R_{14} , nebo představuje zbytek



nebo -D-E,

kde

R_{16} představuje atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, alkylovou skupinu obsahující 2 až 18 atomů uhlíku přerušenou kyslíkem nebo sírou, dialkylamino-alkylovou skupinu obsahující celkem 3 až 16 atomů uhlíku, cyklopentylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu substituovanou jedním až třemi alkylovými zbytky obsahujícími dohromady nejvýše 18 atomů uhlíku,

n má hodnotu 0, 1 nebo 2,

substituenty R_1 , nezávisle na sobě představují vždy atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, cyklopentylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, fenylovou skupinu substituovanou jedním nebo dvěma alkylovými zbytky obsahujícími dohromady nejvýše 16 atomů uhlíku, zbytek vzorce $-C_2H_4OH$, $-C_2H_4-O-C_2H_5$,

$\begin{array}{c} O \\ || \\ -C_2H_4-O-C-R_{20} \end{array}$ nebo společně s atomem dusíku, na který jsou navázány, tvoří piperidinový nebo morfolinový zbytek,

m má hodnotu 1 až 18,

R_{20} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 22 atomů uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 12 atomů uhlíku,

A představuje alkylenovou skupinu obsahující 2 až 22 atomů uhlíku popřípadě přerušenou dusíkem, kyslíkem nebo sírou,

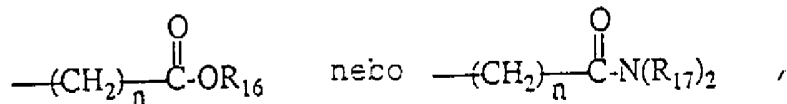
R_{18} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující

1 až 18 atomů uhlíku, cyklopentylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, fenylovou skupinu substituovanou jedním nebo dvěma alkylovými zbytky obsahujícími dohromady nejvýše 16 atomů uhlíku, nebo benžylovou skupinu,

R_{19} představuje alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 atomů uhlíku,

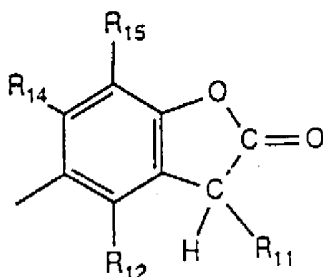
D znamená atom kyslíku, atom síry, skupinu $-SO-$, $-SO_2-$ nebo $-C(R_{21})_2-$,

substituenty R_{21} nezávisle na sobě představují vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 16 atomů uhlíku, přičemž oba zbytky R_{21} dohromady obsahují 1 až 16 atomů uhlíku, nebo R_{21} dále znamená fenylovou skupinu nebo zbytek obecného vzorce



kde mají symboly n , R_{16} a R_{17} výše definované významy,

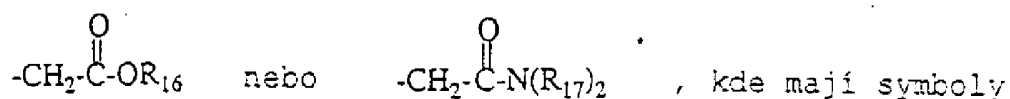
E znamená zbytek obecného vzorce



kde mají symboly R_{11} , R_{12} a R_{14} výše definované

významy, a

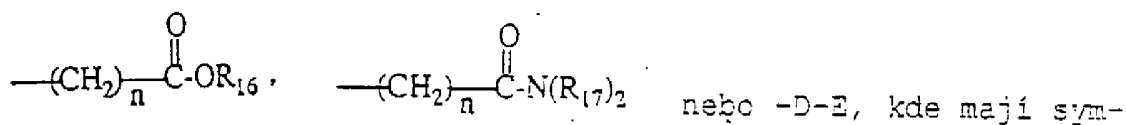
R_{15} představuje atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, cyklopentylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, atom chloru nebo zbytek obecného vzorce



R_{16} a R_{17} výše definované významy,

nebo R_{15} společně s R_{14} tvoří tetramethylenový zbytek.

Výhodné jsou takové benzofúran-2-ony, ve kterých R_{15} představuje atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cyklopentylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, atom chloru nebo zbytek obecného vzorce



boly n , R_{16} , R_{17} , D a E výše uvedené významy, a R_{15} znamená zejména atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 16 atomů uhlíku, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu.

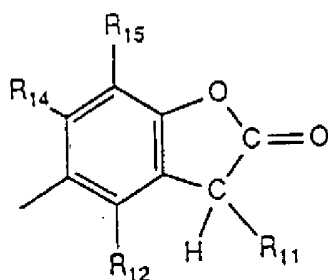
Výhodné jsou dále takové benzofúran-2-ony, ve kterých R_{11} představuje fenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu substituovanou jedním nebo dvěma alkylovými zbytky obsahujícími dohromady nejvýše 12 atomů uhlíku, R_{12} znamená atom vodíku, R_{14} představuje atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, R_{13} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku,

skupinu $-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{OR}_{16}, \quad -(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{N}(\text{R}_{17})_2 \quad \text{nebo } -\text{D}-\text{E}, \quad R_{15}$ znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů

uhlíku, skupinu $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}_{16}$ nebo $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{R}_{17})_2$, nebo R_{15} společně s R_{14} tvoří tetramethylenový zbytek, přičemž symboly n , R_{16} , R_{17} , D a E mají významy definované na začátku.

Zvláště zajímavé jsou rovněž takové benzofuran-2-ony, ve kterých R_{11} znamená fenylovou skupinu, R_{13} představuje atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo skupinu $-\text{D}-\text{E}$, symboly R_{12} a R_{14} nezávisle na sobě znamenají vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, a R_{15} představuje alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, přičemž symboly D a E mají významy definované na začátku.

Zejména zajímavé jsou konečně také takové benzofuran-2-ony, ve kterých R_{11} znamená fenylovou skupinu, R_{13} představuje alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu $-\text{D}-\text{E}$, symboly R_{12} a R_{14} znamenají atomy vodíku, a R_{15} představuje alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu, přičemž D znamená skupinu $-\text{C}(\text{R}_{21})_2-$ a E zbytek obecného vzorce



přičemž substituenty R_{11} jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vždy alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, a symboly R_{11} , R_{12} , R_{14} , a R_{15} mají výše definované významy.

Množství dalších aditiv, zejména stabilizátorů, například uvedených benzofuran-2-onů se může pohybovat v širokém rozmezí. Ve směsích podle vynálezu mohou být přítomny například v množství 0,0005 až 10 % hmot., výhodně 0,001 až 5 % hmot., zejména 0,01 až 2 % hmot.

Zpracování gama-krystalické formy 2,2',2''-nitriolo-[triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-di-yl)fosfitu] a pokud je to žádoucí dalších aditiv do polymerního organického materiálu se provádí pomocí známých způsobů, například před nebo v průběhu tvarování nebo též aplikací rozpuštěných nebo dispergovaných sloučenin na polymerní organický materiál, v případě potřeby s následným pomalým odpařením rozpouštědla. Gama-krystalickou formu podle vynálezu je možné k materiálům, které mají být stabilizovány, přidávat také ve formě předsměsi, která je obsahuje například v koncentraci od 2,5 do 25 % hmot.

Gama-krystalickou modifikaci podle vynálezu lze přidávat rovněž před nebo v průběhu polymerace nebo před zesíťněním.

Gama-krystalickou modifikaci podle vynálezu lze do materiálu, který má být stabilizován, zpracovat v čisté formě nebo zapouzdřenou ve voscích, olejích nebo polymerních látkách.

Gama-krystalickou modifikaci podle vynálezu lze na polymer, který má být stabilizován, rovněž nastříkat. Je schopná ředit další aditiva (například výše uvedená obvyklá aditiva) nebo jejich taveniny, takže ji lze na polymer, který má být stabilizován, nastříkat také společně s těmito aditivy. Zejména výhodné je přidání pomocí nastříkání v průběhu deaktivace polymeračních katalyzátorů, přičemž může být k nastříkání použita například pára používaná k deaktivaci.

Aplikace gama-krystalické modifikace podle vynálezu,

popřípadě společně s dalšími aditivy, pomocí nastříkání může být výhodná například v případě polyolefinů získaných polymerací ve formě kuliček.

Takto stabilizované materiály lze používat v nejrůznějších formách, například jako folie, vlákna, pásy, tvarované materiály, profily, nebo jako pojidla pro laky, lepidla nebo tmely.

Jak již bylo uvedeno, jedná se v případě organických materiálů, které mají být chráněny, výhodně o organické, zejména syntetické polymery. Z nich je zejména výhodné chránění termoplastických materiálů, zejména polyolefinů. Zvláště je možné uvést výbornou účinnost gama-krystalické formy 2,2',2''-nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfitu] jako stabilizátoru působícího při zpracovávání (stabilizátoru proti účinkům tepla). Za tímto účelem se tato látka přidává k polymeru výhodně před nebo v průběhu jeho zpracovávání. Stabilizovat proti odbourávání, například světlem indukovanému nebo termooxidativnímu odbourávání, lze však též další polymery (například elastomery) nebo maziva či hydraulické kapaliny. Elastomery jsou uvedeny ve výše uvedeném seznamu možných organických materiálů.

Vhodná maziva a hydraulické kapaliny jsou například na bázi minerálních nebo syntetických olejů nebo jejich směsí. Maziva jsou odborníkovi známá a jsou popsána v příslušné odborné literatuře, jako například v pracích Dieter Klamann, "Schmierstoffe und verwandte Produkte" (Verlag Chemie, Weinheim, 1982), Schewe-Kobek, "Das Schmiermittel-Taschenbuch" (dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1974), a "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", svazek 13, strana 85 - 94 (Verlag Chemie, Weinheim, 1977).

V souladu s tím je výhodným provedením vynálezu použití gama-krystalické formy 2,2',2''-nitrilo[triethyltris-

namoyloxy)ethyl]oxamid.

Nejvýhodnějšími fenolickými antioxidanty jsou neopentatetrayl-tetrakis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyhydrocinnamát), 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzen, 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát, 2,6-diterc.butyl-p-kresol nebo 2,2'-ethylidenbis(4,6-diterc.butylfenol).

Zvláště zajímavé bráněné aminy jsou vybrány ze skupiny zahrnující bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebakát, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebakát, di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonát, 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 3-n-oktyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]dekan-2,4-dion, tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)nitrilotriacetát, 1,2-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3-oxo-piperazin-4-yl)ethan, 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxodispiro[5,1,11,2]heptakosan, produkt polykondenzace 2,4-dichlor-6-terc.oktylamino-s-triazinu a 4,4'-hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu), produkt polykondenzace 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinu a kyseliny jantarové, produkt polykondenzace 4,4'-hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylenpiperidinu) a 1,2-dibromethanu, tetrakis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butantetrakarboxylát, tetrakis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butantetrakarboxylát, produkt polykondenzace 2,4-dichlor-6-morfolino-s-triazinu a 4,4'-hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu), N,N',N'',N'''-tetrakis[(4,6-bis(butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amino-s-triazin-2-yl)-1,10-diamino-4,7-diazadekan, směsný [2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undekan)diethyl]-1,2,3,4-butantetrakarboxylát, směsný [1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undekan)diethyl]-1,2,3,4-bu-

tantetrakarboxylát, oktamethylen-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-karboxylát), 4,4'-ethylenbis(2,2,6,6-tetraemthylpiperazin-3-on) a bis(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebakát.

Nejvýhodnějšími bráněnými aminy jsou bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebakát, produkt polykondenzace 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinu a kyseliny jantarové, produkt polykondenzace 2,4-dichlor-6-terc.oktylamino-s-triazinu a 4,4'-hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu), N,N',N'',N'''-tetrakis[(4,6-bis(butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amino-s-triazin-2-yl)-1,10-diámino-4,7-diazadekan, nebo bis(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebakát.

Mazacím olejem může být minerální olej, syntetický olej nebo libovolná směs takových olejů. Výhodné jsou minerální oleje a mezi jejich příklady patří parafinické uhlovodíkové oleje, například minerální olej vykazující viskozitu 46 mm² za sekundu při 40 °C, "150 Solvent Neutral" rozpouštědlem rafinovaný neutrální minerální olej vykazující viskozitu 32 mm² / s při 40 °C, a "solvent bright-stocks", zbytek s vysokou teplotou varu z postupu rafinace minerálního oleje, vykazující viskozitu 46 mm² / s při 40 °C.

Syntetickými mazacími oleji, které mohou být přítomné, mohou být syntetické uhlovodíky, jako jsou polybuteny, alkylbenzeny a poly-alfa-olefiny, jakož i jednoduché di-, tri- a tetraestery, komplexní estery a polyestery odvozené od esterů karboxylových kyselin obecného vzorce G₁-OCC-alkylen-COOG₂, kde "alkylen" označuje alkylenový zbytek obsahující 2 až 14 atomů uhlíku a zbytky G₁ a G₂ jsou stejné nebo rozdílné a představují vždy alkylovou skupinu obsahující 6 až 18 atomů uhlíku. Triestery, které jsou použitelné jako základní materiály mazacích olejů, jsou triestery odvozené od trimethylolpropanu a monokarboxylových kyselin obsahujících 6 až 18 atomů uhlíku nebo jejich směsí, zatímco mezi vhodné

tetraestery patří tetraestery odvozené od pentaerythritolu a monokarboxylových kyselin obsahujících 6 až 18 atomů uhlíku nebo jejich směsí

Komplexními estery vhodnými pro použití jako složky směsi podle vynálezu jsou estery odvozené od jednosytných kyselin, dvojsytných kyselin a vicemocných alkoholů, například komplexní estery odvozené od trimethylolpropanu, kyseliny kaprylové a kyseliny sebakové.

Vhodnými polyestery jsou polyestery odvozené od libovolné alifatické dikarboxylové kyseliny obsahující 4 až 14 atomů uhlíku a alespoň jednoho alifatického dvojsytného alkoholu obsahujícího 3 až 12 atomů uhlíku, například polyestery odvozené od azelaové kyseliny nebo sebakové kyseliny a 2,2,4-trimethylhexan-1,6-diolu.

Další mazací oleje jsou odborníkovi známe a jsou popsány například v pracích Schewe-Kobek, "Das Schmiermittel-Taschenbuch" (Huethig-Verlag, Heidelberg, 1974), a Dieter Klamann, "Schmierstoff und verwandte Produkte" (Verlag Chemie, Weinheim, 1982).

Aplikační prostředí mazacích olejů mohou rovněž obsahovat další aditiva, která lze přidávat pro zlepšení základních vlastností maziv, například pasivátory kovů, činidla zlepšující index viskozity, činidla snižující teplotu tuhnutí, dispergační činidla, detergenty, další inhibitory koroze, aditiva pro extrémní tlaky, činidla proti opotřebení a antioxidanty.

Příklady fenolických antioxidantů:

1. Alkylované monofenoly, například 2,6-diterc.butyl-4-methylfenol, 2-terc.butyl-4,6-dimethylfenol, 2,6-di-terc.butyl-4-ethylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-n-butylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-isobutylfenol, 2,6-dicyklopentyl-4-

-methylfenol, 2-(α -methylcyklohexyl)-4,6-dimethylfenol, 2,6-dioktadecyl-4-methylfenol, 2,4,6-tricyklohexylfenol, 2,6-di-terc.butyl-4-methoxymethylfenol, 2,6-dinonyl-4-methylfenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)fenol a jejich směsi.

2. Alkylthiomethylfenoly, například 2,4-dioktylthiomethyl-6-terc.butylfenol, 2,4-dioktylthiomethyl-6-methylfenol, 2,4-dioktylthiomethyl-6-ethylfenol a 2,6-didodecylthiomethyl-4-nonylfenol.

3. Hydrochinony a alkylované hydrochinony, například 2,6-diterc.butyl-4-methoxyfenol, 2,5-diterc.butylhydrochinon, 2,5-diterc.amylhydrochinon, 2,6-difenyl-4-oktadecyloxyfenol, 2,6-diterc.butylhydrochinon, 2,5-diterc.butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl-stearát a bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)-adipát.

4. Tokoferoly, například α -tokoferol, β -tokoferol, γ -tokoferol, δ -tokoferol a jejich směsi (vitamin E).

5. Hydroxylované thiodifenylethery, například 2,2'-thiobis(6-terc.butyl-4-methylfenol), 2,2'-thiobis(4-oktylfenol), 4,4'-thiobis(6-terc.butyl-3-methylfenol), 4,4'-thiobis(6-terc.butyl-2-methylfenol), 4,4'-thiobis(3,6-disek.amylfenol) a 4,4'-bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyfenyl)disulfid.

6. Alkylidenbisfenoly, například 2,2'-methylenbis(6-terc.butyl-4-methylfenol), 2,2'-methylenbis(6-terc.butyl-4-ethylfenol), 2,2'-methylenbis[4-methyl-6-(α -methylcyklohexyl)fenol], 2,2'-methylenbis(4-methyl-6-cyklohexylfenol), 2,2'-methylenbis(6-nonyl-4-methylfenol), 2,2'-methylenbis(4,6-diterc.butylfenol), 2,2'-ethylidenbis(4,6-diterc.butylfenol), 2,2'-ethylidenbis(6-terc.butyl-4-isobutylfenol), 2,2'-methylenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylfenol], 2,2'-me-

thylenbis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol], 4,4'-methylenbis(2,6-diterc.butylfenol), 4,4'-methylenbis(6-terc.butyl-2-methylfenol), 1,1-bis(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butan, 2,6-bis(3-terc.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfenol, 1,1,3-tris(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butan, 1,1-bis(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-3-n-dodecylmerkaptobutan, ethylenglykol-bis[3,3-bis(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)butyrát], bis(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyklopentadien, bis[2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-terc.butyl-4-methylfenyl]-tereftalát, 1,1-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyfenyl)butan, 2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propan, 2,2-bis(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-4-n-dodecylmerkaptobutan a 1,1,5,5-tetra(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)pentan.

7. O-, N- a S-benzylové sloučeniny, například 3,5,3',5'-tetraterc.butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, okta-decyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmerkaptacetát, tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)amin, bis(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiotereftalát, bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid a isooktyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylmerkaptacetát.

8. Hydroxybenzylované malonáty, například dioktadecyl-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-2-hydroxybenzyl)malonát, dioktadecyl-2-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonát, didodecylmerkaptethyl-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-malonát a bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl]-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonát.

9. Aromatické hydroxybenzylové sloučeniny, například 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzen, 1,4-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzen a 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)fenol.

10. Triazinové sloučeniny, například 2,4-bis(oktylmerkapto)-6-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-oktylmerkapto-4,6-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-oktylmerkapto-4,6-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát, 1,3,5-tris(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isokyanurát, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazin a 1,3,5-tris(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát.

11. Benzylfosfonáty, například dimethyl-2,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, diethyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dioktadecyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dioktadecyl-5-terc.butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylfosfonát a vápenatá sůl monoethyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonátu.

12. Acylaminofenoly, například 4-hydroxylauranilid, 4-hydroxystearanilid a oktyl-N-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)karbamát.

13. Estery β -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, například s methanolem, ethanolem, oktanolem, oktadekanolem, 1,6-hexandiolem, 1,9-nonandiolem, ethylenglykolem, 1,2-propandiolem, neopentylglykolem, thiodiethylenglykolem, diethylenglykolem, triethylenglykolem, pentaerythritolem, tris(hydroxyethyl)isokyanurátem, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamidem, 3-thiaundekanolem, 3-thiapentadekanolem, trimethylhexandiolem, trimethylolpropanem a 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktanem.

14. Estery β -(5-terc.butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)-propionové kyseliny s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy,

například s methanolem, ethanolem, oktánolem, okta-dekanolem, 1,6-hexandiolem, 1,9-nonandiolem, ethylenglykolem, 1,2-propandiolem, neopentylglykolem, thiodiethylenglykolem, diethylenglykolem, triethylenglykolem, pentaerythritolem, tris(hydroxyethyl)isokyanurátem, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamidem, 3-thiaundekánolem, 3-thiapentadekánolem, trimethylhexandiolem, trimethylolpropanem a 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktanem.

15. Estery β -(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, například s methanolem, ethanolem, oktánolem, okta-dekanolem, 1,6-hexandiolem, 1,9-nonandiolem, ethylenglykolem, 1,2-propandiolem, neopentylglykolem, thiodiethylenglykolem, diethylenglykolem, triethylenglykolem, pentaerythritolem, tris(hydroxyethyl)isokyanurátem, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamidem, 3-thiaundekánolem, 3-thiapentadekánolem, trimethylhexandiolem, trimethylolpropanem a 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktanem.

16. Estery 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyloctové kyseliny s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy, například s methanolem, ethanolem, oktánolem, okta-dekanolem, 1,6-hexandiolem, 1,9-nonandiolem, ethylenglykolem, 1,2-propandiolem, neopentylglykolem, thiodiethylenglykolem, diethylenglykolem, triethylenglykolem, pentaerythritolem, tris(hydroxyethyl)isokyanurátem, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamidem, 3-thiaundekánolem, 3-thiapentadekánolem, trimethylhexandiolem, trimethylolpropanem a 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktanem.

17. Amidy β -(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny, například N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexamethyldiamin, N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimethyldiamin a N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazin.

Příklady aminických antioxidantů:

N,N'-diisopropyl-p-fenylendiamin, N,N'-disek.butyl-p-fenylendiamin, N,N'-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-fenylendiamin, N,N'-bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-fenylendiamin, N,N'-bis(1-methylheptyl)-p-fenylendiamin, N,N'-dicyklohexyl-p-fenylendiamin, N,N'-difenyl-p-fenylendiamin, N,N'-bis(2-naftyl)-p-fenylendiamin, N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-fenyl-p-fenylendiamin, N-(1-methylheptyl)-N'-fenyl-p-fenylendiamin, N-cyklohexyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin, 4-(p-toluensulfamoyl)difenylamin, N,N'-dimethyl-N,N'-disek.butyl-p-fenylendiamin, difenylamin, N-allyldifenylamin, 4-isopropoxydifenylamin, N-fenyl-1-naftylamin, N-fenyl-2-naftylamin, oktylovaný difenylamin, například p,p'-di-terc.oktyldifenylamin, 4-n-butylaminofenol, 4-butyrylamino-fenol, 4-nonanoylamino-fenol, 4-dodekanoylamino-fenol, 4-okta-dekanoylamino-fenol, bis(4-methoxyfenyl)amin, 2,6-diterc.bu-tyl-4-dimethylaminomethylfenol, 2,4'-diaminodifenylmethan, 4,4'-diaminodifenylmethan, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diami-nodifenylmethan, 1,2-bis[(2-methylfenyl)amino]ethan, 1,2-bis-(fenylamino)propan, (o-tolyl)biguanid, bis[4-(1',3'-dimethyl-butyl)fenyl]amin, terc.oktylovaný N-fenyl-1-naftylamin, směs mono- a dialkylovaných terc.butyl/terc.oktyldifenylaminů, směs mono- a dialkylovaných isopropyl/isohexyldifenylaminů, směsi mono- a dialkylovaných terc.butyldifenylaminů, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, fenothiazin, N-allylfenothiazin, N,N,N',N'-tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl)hexamethylendiamin, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl)sebakát, 2,2,6,6-tetra-methylpiperidin-4-on a 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol.

Příklady dalších antioxidantů:

Alifatické nebo aromatické fosfity, estery thiodipropionové kyseliny nebo thiodioctové kyseliny, nebo soli dithiokarba-

mové kyseliny nebo dithiofosforečné kyseliny, 2,2,12,12-tetramethyl-5,9-dihydroxy-3,7,11-trithiatridekan a 2,2,15,15-tetramethyl-5,12-dihydroxy-3,7,10,14-tetrathiahexadekan.

Mezi příklady deaktivátorů kovů, například pro měď, patří:

- a) Benzotriazoly a jejich deriváty, například 4- nebo 5-alkylbenzotriazoly (například tolutriazol) a jejich deriváty, 4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol a 5,5'-metylenbisbenzotriazol, Mannichovy báze benzotriazolu nebo tolutriazolu, například 1-[bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]tolutriazol a 1-[bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]benzotriazol, a alkoxyalkylbenzotriazoly jako je 1-(nonyloxymethyl)benzotriazol, 1-(1-butoxyethyl)benzotriazol a 1-(1-cyklohexyloxybutyl)tolutriazol.
- b) 1,2,4-triazolxy a jejich deriváty, například 3-alkyl(nebo aryl)-1,2,4-triazoly a Mannichovy báze 1,2,4-triazolů, jako je 1-[bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,2,4-triazol, alkoxyalkyl-1,2,4-triazoly jako je 1-(1-butoxyethyl)-1,2,4-triazol, a acylované 3-amino-1,2,4-triazoly.
- c) Deriváty imidazolu, například 4,4'-metylenbis(2-undecyl-5-methylimidazol) a oktylether bis[(N-methyl)imidazol-2-yl]methanolu.
- d) Heterocyklické sloučeniny obsahující síru, například 2-merkaptobenzothiazol, 2,5-dimerkapto-1,3,4-thiadiazol a jejich deriváty, a 3,5-bis[di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,3,4-thiadiazolin-2-on.
- e) Aminosloučeniny, například salicylidenpropylendiamin, salicylaminoguanidin a jejich soli.

Mezi příklady inhibitorů koroze patří:

- a) Organické kyseliny, jejich estery, soli s kovy, amoniové soli a anhydridy, například alkyl- a alkenyljantarové kyseliny a jejich parciální estery s alkoholy, dioly nebo hydroxykarboxylovými kyselinami, parciální amidy alkyl- a alkenyljantarových kyselin, 4-nonylfenoxyoctová kyselina, alkoxy- a alkoxyethoxykarboxylové kyseliny jako je dodecyloxyoctová kyselina, dodecyloxy(ethoxy)-octová kyselina a jejich amoniové soli, a rovněž N-oleoylsarkocin, monooleát sorbitanu, naftenát olova, anhydridy kyseliny alkenyljantarové, například anhydridy kyseliny dodecenyljantarové, 2-karboxymethyl-1-dodecyl-3-methylglycerol a jeho amoniové soli.
- b) Sloučeniny obsahující dusík, například:
 - I. Primární, sekundární nebo terciární alifatické nebo cykloalifatické aminy a amoniové soli organických a anorganických kyselin, například alkylamonium-karboxyláty rozpustné v olejích, a rovněž 1-[N,N-bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(4-nonylfenoxy)propan-2-ol.
 - II. Heterocyklické sloučeniny, například substituované imidazolin a oxazolin, a 2-heptadecenyl-1-(2-hydroxyethyl)imidazolin.
- c) Sloučeniny obsahující fosfor, například amoniové soli parciálních esterů kyseliny fosforečné nebo parciálních esterů fosfonových kyselin, a dialkyldithiofosfáty zinku.
- d) Sloučeniny obsahující síru, například dinonylnaftalensulfonáty baria, vápenaté ropné sulfonáty, alkylthio-substituované alifatické karboxylové kyseliny, estery alifatických 2-sulfokarboxylových kyselin a jejich

soli.

- e) Deriváty glycerolu, například glycerol-monooleát, 1-(alkylfenoxy)-3-(2-hydroxyethyl)glyceroly, 1-(alkylfenoxy)-3-(2,3-dihydroxypropyl)glyceroly a 2-karboxy-alkyl-1,3-dialkylglyceroly.

Mezi příklady činidel zlepšujících index viskozity patří:

Polyakryláty, polymethakryláty, kopolymery vinylpyrrolidonu a methakrylátů, polyvinylpyrrolidony, polybuteny, kopolymery olefinů, kopolymery styrenu a akrylátů a polyethery.

Mezi příklady činidel snižujících teplotu tuhnutí patří:

Polymethakryláty a alkylované deriváty naftalenu.

Mezi příklady dispergačních a povrchově aktivních činidel patří:

Amidy nebo imidy polybutenyljantarové kyseliny, deriváty polybutenylfosfonové kyseliny a báze sulfonáty a fenoláty hořčiku, vápníku a baria.

Mezi příklady činidel proti opotřebení patří:

Sloučeniny obsahující síru nebo/a fosfor nebo/a halogen, například sulfurizované olefiny a rostlinné oleje, dialkyl-dithiofosfáty zinku, alkylované trifenylfosfáty, tritolylfosfáty, trikresylfosfáty, chlorované parafiny, alkyl- a aryl- di- a trisulfidy, amoniové soli mono- a dialkylfosfátů, amoniové soli methylfosfonové kyseliny, diethanolaminomethyltolyltriazol, bis(2-ethylhexyl)aminomethyltolyltriazol, deriváty 2,5-dimerkapto-1,3,4-thiadiazol, ethyl-3-[(diisopropoxy-

fosfinothioyl)-thio]propionát, trifenyl-thiofosfát (trifenyl-fosforothioát), tris(alkylfenyl)fosforothioát a jejich směsi (například tris(isononylfenyl)fosforothioát), difenyl-monononylfenyl-fosforothioát, isobutylfenyl-difenyl-fosforothioát, dodecylamoniová sůl 3-hydroxy-1,3-thiafosfetan-3-oxidu, 5,5,5-tris[isooktyl-2-acetát] trithiofosforečné kyseliny, deriváty 2-merkaptobenzothiazolu, jako je 1-[N,N-bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-2-merkaptol-1,3-benzothiazol, a ethoxykarbonyl-5-oktyldithiokarbamát.

Měření diferenční skanovací kalorimetrie (DSC) se provádějí na diferenčním skanovacím kalorimetru TA Instrument Inc., 910, za promývání dusíkem v množství 100 ml / min, s připojenou hliníkovou miskou, při teplotním posunu 5 °C / min na teplotu 230 °C.

Difrakční obrazce se získávají pomocí rentgenové difraktometrie na přístroji Philips Norelco X-ray Diffractometer unit, za použití záření Cu-K α , s niklovým filtrem. Všechny vzorky mají jednotnou velikost částic 40 až 75 μ m, což je stejné rozdělení velikostí částic jako bylo získáno u sloučeniny známé z dosavadního stavu techniky v příkladu 3.

Vynález dále ilustrují následující příklady. Uváděné části nebo procenta jsou částmi nebo procenty hmotnostními.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Syntéza gama-krystalické modifikace 2,2',2''-nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetratert.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)-fosfitu]

Sloučenina vzorce I, 2,2',2''-nitrilo[triethyltris-

(3,3',5,5'-tetratert-butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfit], se připraví podle postupu z příkladu 4 z US-A-4 318 845. Vzorek sloučeniny vzorce I o hmotnosti 10 g se překrystaluje ze 100 ml 1-butanolu, čímž se získá 4,8 g nové krystalické modifikace sloučeniny vzorce I, která vykazuje teplotu tání 182 °C (teplota tání se stanoví diferenční skanovací kalorimetrií, přičemž jako teplota tání je uváděn teplotní pík endotermie) a jejíž difrakční obrazec získaný rentgenovou difraktometrií za použití Cu-K α vykazuje difrakční úhly (2 θ):

pík číslo	difrakční úhel	relativní intenzita (%)
1	5,4	100
2	6,3	38,0
3	8,8	19,0
4	9,9	43,7
5	10,3	39,4
6	10,8	74,6
7	11,7	9,2
8	13,8	27,5
9	14,8	17,6
10	15,5	39,4
11	16,1	33,1
12	17,0	47,9
13	17,7	50,0
14	18,4	34,7
15	20,2	33,3

Příklad 2

Syntéza gama-krystalické modifikace 2,2',2''-nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)-fosfitu]

Sloučenina vzorce I, 2,2',2''-nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfit], se připraví podle postupu z příkladu 4 z US-A-4 318 845. Vzorek sloučeniny vzorce I o hmotnosti 5,0 g se překrystaluje ze 45 ml 1-oktanolu, čímž se získá 2,4 g nové krystalické modifikace sloučeniny vzorce I, která vykazuje teplotu tání 178,6 °C (teplota tání se stanoví diferenční skanovací kalorimetrií, přičemž jako teplota tání je uváděn teplotní pík endotermie) a jejíž difrakční obrazec získaný rentgenovou difraktometrií za použití Cu-K α vykazuje difrakční úhly (2θ), které jsou ($\pm 0,2^\circ$) stejné jako úhly nalezené u gama-krystalické formy připravené v příkladu 1.

Tyto údaje svědčí o tom, že gama-krystaly připravené v příkladu 1 a v příkladu 2 jsou v podstatě stejné.

Příklad 3

Srovnávací příklad

Sloučenina vzorce I se připraví podle postupu z příkladu 4 z US-A-4 318 845. Tato sloučenina vykazuje difrakční obrazec získaný rentgenovou difraktometrií za použití Cu-K α , který vykazuje difrakční úhly (2θ):

pík číslo	difrakční úhel	relativní intenzita (%)
1	5,0	100
2	5,7	47,2
3	7,0	8,0
4	7,9	30,4
5	8,8	40,0
6	10,6	57,6
7	11,5	21,6
8	13,5	22,4
9	14,3	21,6
10	15,6	37,6
11	16,1	44,0
12	16,5	65,6
13	16,9	43,2
14	17,3	74,4
15	18,3	48,8
16	18,6	21,6
17	19,5	23,2
18	20,3	16,8
19	20,8	20,0

Srovnání difrakčních obrazců získaných rentgenovou difraktometrií gama-modifikace podle vynálezu, jak jsou uvedeny v příkladech 1 a 2 s difrakčním obrazcem získaným rentgenovou difraktometrií sloučeniny známé z dosavadního stavu techniky z příkladu 4 z US-A-4 318 845 jasně svědčí o tom, že tyto dva materiály nejsou stejné.

Příklad 4

Stabilizace při zpracovávání polypropylenu při teplotě 274 °C

Nestabilizovaný polypropylen obsahující 0,075 % hmot. stearátu vápenatého se smíchá s účinným množstvím gama-kryystalické modifikace sloučeniny vzorce I, jak je připravená v příkladu 1, poté se extruduje z extrudéru při teplotě 274 °C, a stanoví se index toku taveniny (v gramech za 10 minut) pomocí metody ASTM D1238.

Gama-modifikace sloučeniny vzorce I podle vynálezu je obzvláště účinná při stabilizaci polypropylenu proti tepelnému a oxidačnímu odbourávání, jak ukazuje minimální změna v indexu toku taveniny.

Příklad 5

Stabilita gama-modifikace proti hydrolýze

Pro prokázání lepší stability nové gama-formy při skladování se provede zrychlený test sloučeniny podle vynálezu z příkladu 2 a amorfnní formy sloučeniny vzorce I připravené zahříváním sloučeniny z příkladu 4 z US-A-4 318 845 na teplotu 210 °C až do získání čiré taveniny. Tavenina se rychle ochladí na teplotu místnosti, čímž se získá sklovitá pevná látka o teplotě skelného přechodu (stanovené DSC) 105 - 110 °C, která je amorfnní.

Tyto dvě testované sloučeniny se vystaví působení 80% vlhkosti a teploty 50 °C a pomocí kapalinové chromatografie se zkoumá rychlost hydrolýzy. Jako funkce času se zjistí, že po libovolné době vystavení vlhkosti zůstává ve srovnání s amorfnní formou větší množství gama-formy, což svědčí o tom, že gama-forma má ve srovnání s amorfnní formou sloučeniny vzorce I lepší stabilitu při skladování.

Příklad 6

Stabilizace nenasyceného elastomeru

Sloučenina z příkladu 1 podle vynálezu se hodnotí v emulzi SBR (polymerizovaného za studena, 23,5 % styrenu s viskozitou (Mooney) 52). 60 g nestabilizovaného SBR se přidá do míchací komory soupravy Brabender Plasticorder set při teplotě 150 °C a 60 otáčkách za minutu. Po uplynutí 30 sekund se do komory přidá 0,5 % hmot. sloučeniny z příkladu 1 podle vynálezu. Stabilita SBR se stanoví pomocí doby do začátku zesíťování kaučuku, který se zjistí nárůstem torzní křivky. Vzorek stabilizovaný sloučeninou podle vynálezu má delší dobu indukce do okamžiku, kdy započne zesíťování, než nestabilizovaný SBR.

Příklad 7

Stabilizace polyolu

Ke 200 g polyetherového polyolu o molekulové hmotnosti 3000 obsahujícího sadu stabilizátorů (kontrolou je 2000 ppm 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolu (BHT), a 2000 ppm NAUGARDu 445 (difenylaminový antioxidant, Uniroyal), sada stabilizátorů podle vynálezu obsahuje výše uvedené látky plus 1000 ppm sloučeniny z příkladu 1) se přidá předsměs obsahující 10 g vody, 0,25 g triethylentetraminu, 2 g I-5740 (silikonové povrchově aktivní činidlo, Union Carbide) a 20 g ANTIBLAZE AB-100 (chlorované aromatické zhašecí činidlo, Albright & Wilson). Směs se míchá po dobu 5 minut na vysokorychlostním míchacím zařízení Lightning Mixer. Poté se přidá 0,4 g oktoátu cínatého a směs se míchá po dobu 5 sekund. Nakonec se přidá 125 g toluen-diisokyanátu (80 % 2,6-isomeru, 20 % 2,4-isomeru). Směs se míchá po dobu 7 sekund s vysokou rychlostí a poté se vylije do lepenkové krabice o rozměrech

25,4 cm x 25,4 cm x 12,7 cm. Pěna se nechá úplně stoupnout. Po stání po dobu 5 minut se krabice odstraní a vzorek se vytvrzuje v mikrovlnné troubě po dobu 5 minut při 50% příkonu. Pěna se poté okamžitě vytvrzuje v sušičce při teplotě 125 °C po dobu 3 minut. Pěny se poté rozříznou napůl pro vizuální vyhodnocení odbarvení nebo navulkanizování.

Vizuální zhodnocení těchto dvou pěn svědčí o tom, že pěna obsahující sadu stabilizátorů podle vynálezu, ve které je přítomna sloučenina z příkladu 1 je méně odbarvená než pěna stabilizovaná kontrolní sadou stabilizátorů. Sloučenina podle vynálezu vykazuje lepší ochranu proti navulkanizování.

Příklad 8

Stabilizace polykarbonátu

Polykarbonát na bázi bisfenolu A neobsahující aditiva (LEXAN 141-111N, General Electric) se vysuší a smíchá s 0,3 % hmot. činidla pohlcujícího UV záření na bázi benzotriazolu (TINUVIN 329, Ciba-Geigy) a 0,08 % hmot. sloučeniny z příkladu 1. Směs se extruduje a peletizuje při teplotě 288 °C na jednošnekovém extrudéru (2,54 cm). Ve vstřikovacím stroji BOY 30M se při teplotě 293 °C a teplotě formy 150 °C připraví destičky o rozměrech 5,08 cm x 5,08 cm x 3,175 mm. U výsledných destiček se měří index žloutnutí (yellowness index, YI) za použití ASTM D 1925-70. Destičky obsahující sloučeninu z příkladu 1 vykazují nižší hodnoty indexu žloutnutí než destičky obsahující pouze samotné činidlo pohlcující UV záření, což svědčí o dosažení lepší stabilizace při současné přítomnosti fosfitu podle vynálezu.

Příklad 9

Stabilizace poly(ethyilentereftalátu)

Poly(ethyilentereftalát), PET (KODAPAR 7352, Eastman Chemical) se v bubnu smíchá s 0,5 % hmot. sloučeniny z příkladu 1 podle vynálezu. Polymer se poté extruduje a peletizuje při teplotě 260 °C na jednošnekovém extrudéru (2,54 cm). Pelety se pětikrát odeberou, vysuší a znovu extrudují. Pelety z každého vytlačování se odeberou a měří se vnitřní viskozita polymeru. PET obsahující sloučeninu z příkladu 1 vykazuje vyšší zachování původní vnitřní viskozity během pěti vytlačování než PET neobsahující stabilizátor.

Příklad 10

Stabilizace poly(butyilentereftalátu)

Poly(butyilentereftalát), PBT (RYNITE 9160, DuPont) se v bubnu smíchá s 0,3 % hmot. sloučeniny z příkladu 1 podle vynálezu. Polymer se poté extruduje a peletizuje při teplotě 260 °C. Část odebraných pelet se za stejných podmínek podruhé znovu extruduje. Ze zbytku z prvního vytlačování se ve vstřikovacím stroji BOY 30M při teplotě 282 °C a teplotě formy 100 °C připraví destičky o rozměrech 5,08 cm x 5,08 cm x 3,175 mm. Stanoví se vnitřní viskozity extrudátu z druhého vytlačování a destiček připravených vstřikováním. PBT obsahující sloučeninu z příkladu 1 podle vynálezu vykazuje lepší zachování vnitřní viskozity než PBT neobsahující stabilizátor.

U destiček se měří index žloutnutí (barva) za použití ASTM D 1925-70. Destičky obsahující sloučeninu z příkladu 1 vykazují nižší hodnoty indexu žloutnutí (nižší odbarvení) než destičky připravené z kontrolního nestabilizovaného PBT.

Příklad 11

Stabilizace 6,6-nylonu

6,6-nylon (ZYTEL 101, DuPont) se důkladně vysuší ve vakuové peci a smíchá se v bubnu s 0,5 % hmot. sloučeniny z příkladu 1 podle vynálezu. Polyamid se extruduje na extrudéru MPM (2,54 cm) při teplotě 302 °C. Odebrané pelety se vytvarují ve vstřikovacím stroji BOY 30M při teplotě 302 °C a teplotě formy 150 °C. U získaných destiček se měří hodnoty indexu žloutnutí (YI) za použití ASTM D 1925-70. Destičky obsahující sloučeninu z příkladu 1 podle vynálezu vykazují nižší hodnoty indexu žloutnutí (nižší odbarvení) než nestabilizované kontrolní destičky.

Příklad 12

Stabilizace ABS

Roztok 0,25 g sloučeniny z příkladu 1 podle vynálezu ve 40 ml směsi hexanu a methanolu se přidá k rychle míchané suspenzi 100 g ABS (terpolymer akrylonitril / butadien / styren) v 600 g vody. Suspenze se zfiltruje a suší se ve vakuu při teplotě 40 °C po dobu 40 hodin. K usušenému prášku se ve dvouválcovém mlýnu při teplotě 180 °C v průběhu 4 minut přidají 2 % hmot. oxidu titaničitého a 1 % hmot. N,N'-ethylenbissstearamidu. Při teplotě 175 °C se připraví lisované destičky o tloušťce 0,8 mm a umístí se na dobu 45 minut do sušárny o teplotě 180 °C. Barva těchto destiček se stanoví jako hodnoty indexu žloutnutí za použití ASTM D 1925-70. Destičky obsahující sloučeninu z příkladu 1 podle vynálezu vykazují nižší hodnoty indexu žloutnutí (nižší odbarvení) než kontrolní destičky z nestabilizované pryskyřice ABS.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Gama-krystalická forma 2,2',2''-nitrilo(triethyl-
tris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfi-
tu], vyznačující se tím, že taje v rozmezí
178 - 185 °C a její difrakční obrazec získaný rentgenovou
difraktometrií za použití Cu-K α vykazuje difrakční úhly (2 θ)

pík číslo	difrakční úhel
1	5,4
2	6,3
3	8,8
4	9,9
5	10,3
6	10,8
7	11,7
8	13,8
9	14,8
10	15,5
11	16,1
12	17,0
13	17,7
14	18,4
15	20,2

~~11401~~

2. Způsob přípravy gama-krystalické formy 2,2',2''-nitri-
lo[triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-
-2,2'-diyl)fosfitu], v y z n a č u j í c í s e t í m , že
zahrnuje krystalizaci nebo překrystalování uvedené sloučeniny
z alkanolu se 4 až 8 atomy uhlíku.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že alkanolem je n-alkanol.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že n-alkanolem je 1-butanol nebo 1-oktanol.

5. Gama-krystalická forma 2,2',2''-nitri-
lo[triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfi-
tu] získatelná způsobem podle nároku 2.

6. Směs, v y z n a č u j í c í s e t í m , že
obsahuje

a) organický materiál podléhající oxidačnímu, tepelnému
nebo světlem indukovanému odbourávání a

b) gama-krystalickou formu 2,2',2''-nitri-
lo[triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfi-
tu] podle nároku 1 nebo 5.

7. Směs podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že kromě složek a) a b) obsahuje ještě další adi-
tíva.

8. Směs podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že jako další aditiva obsahuje fenolické antioxidační
látky, činidla chránící proti působení světla nebo
stabilizátory působící při zpracovávání.

9. Směs podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako další aditivum obsahuje alespoň jednu sloučeninu typu benzofuran-2-onu.

10. Směs podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako složku a) obsahuje přírodní, polosyntetické nebo syntetické polymery.

11. Směs podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako složku a) obsahuje termoplastické polymery.

12. Směs podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako složku a) obsahuje polyolefin.

13. Směs podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako složku a) obsahuje polyethylen nebo polypropylen.

14. Směs podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako složku a) obsahuje mazivo, mazací olej, přírodní tuk nebo vosk, nebo tuk nebo vosk na bázi syntetického esteru.

15. Použití gama-krystalické formy 2,2',2''-nitrilo-[triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-di-yl)fosfitu] podle nároku 1 nebo 5 jako stabilizátoru organických materiálů proti oxidativnímu, tepelnému nebo světlem indukovanému odbourávání.

16. Použití podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se gama-krystalická forma 2,2',2''-nitrilo-[triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-di-yl)fosfitu] podle nároku 1 nebo 5 použije jako stabilizátor působící při zpracovávání, stabilizátor proti účinkům tepla, termoplastických polymerů.

17. Způsob stabilizace organického materiálu proti oxidativnímu, tepelnému nebo světlem indukovanému odbourávání, vyznačující se tím, že se do tohoto materiálu zapracuje nebo se na něj aplikuje gama-krystalická forma 2,2',2''-nitriilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfitu] podle nároku 1 nebo 5.