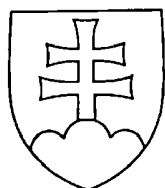


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **10. 10. 2000**
 (31) Číslo prioritnej prihlášky: **1901/99**
 (32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **18. 10. 1999**
 (33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **CH**
 (40) Dátum zverejnenia prihlášky: **8. 10. 2002**
 Vestník ÚPV SR č.: **10/2002**
 (62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
 (86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP00/09928**
 (87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO01/29126**

(11), (21) Číslo dokumentu:

517-2002(13) Druh dokumentu: **A3**(51) Int. Cl.⁷ :

C08K 5/372,
C08K 5/41,
C08L 21/00,
C07C317/18,
C07C323/11,
C07C323/25

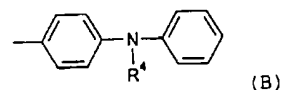
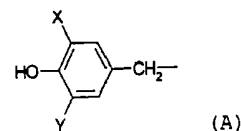
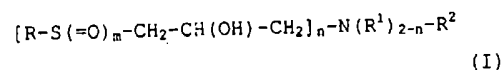
(71) Prihlasovateľ: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH;**

(72) Pôvodca: **Meier Hans-Rudolf, Basel, CH;**
Knobloch Gerrit, Magden, CH;
Evans Samuel, Marly, CH;

(74) Zástupca: **Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;**(54) Názov **Stabilizátory a antiozonanty na elastomérmne kompozície a ich použitie**

(57) Anotácia:

Opisujú sa elastoméry, ktoré majú vynikajúcu stabilitu predchádzajúcu oxidačnej, tepelnej, dynamickej, svetlom a/alebo ozónom vyvolanej degradácie, obsahujúce ako stabilizátor najmenej jednu zlúčeninu všeobecného vzorca (I), kde R je C₄-C₂₀-alkyl, hydroxylom substituovaný C₄-C₂₀-alkyl; fenylyl, benzyl, α-metylbenzyl, α,α-dime-tylbenzyl, cyklohexyl alebo -(CH₂)_qCOOR³, a ak m je 0, R môže byť ďalej skupina A; a ak n je 1 a R⁴ je vodík, R môže byť ďalej R²-R¹N-CH₂-CH(OH)-CH₂-S(=O)_m-(CH₂)_x- alebo R²-R¹N-CH₂-CH(OH)-CH₂-S(=O)_m-CH₂-CH₂-(O-CH₂-CH₂)_y, R¹ je vodík, cyklohexyl alebo C₃-C₁₂-alkyl, R² je B, R³ je C₁-C₁₈-alkyl, R⁴ je vodík alebo -CH₂-CH(OH)-CH₂-S(=O)_m-R, X je C₁-C₈-alkyl, Y je C₁-C₈-alkyl, m je 0 alebo 1, n je 1 alebo 2, q je 1 alebo 2, x je 2 až 6, a y je 1 alebo 2. Zlúčeniny všeobecného vzorca (I) sú tiež vhodné ako stabilizátory elastomérov s cieľom prevencie kontaktného prefarbenia substrátov prichádzajúcich do styku s elastomérmami.



10.05.00

PP 514 - 2002

Stabilizátory a antiozonanty ^upre elastomérne kompozície a ich použitie ✓

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka kompozície obsahujúcej elastomér citlivý na oxidačnú, tepelnú, dynamickú degradáciu alebo degradáciu vyvolanú svetlom a/alebo ozónom. Tieto kompozície obsahujú ako stabilizátor najmenej jednu zlúčeninu typu 4-(3-merkaptosulfinyl-2-hydroxypropylamino)difenylamínu substituovaného na atóme síry. Vynález sa ďalej týka použitia stabilizátorov na prevenciu kontaktného prefarbenia substrátov, ktoré prichádzajú do styku s elastomérmi a ako antiozonantov elastomérov na prevenciu oxidačnej, tepelnej, dynamickej degradácie alebo degradácie spôsobenej svetlom a/alebo ozónom a tiež spôsobu prevencie kontaktného prefarbenia substrátov prichádzajúcich do styku s elastomérmi a spôsobu stabilizácie elastomérov, ktorý zahŕňa pridanie najmenej jednej zlúčeniny typu 4-(3-merkaptosulfinyl-2-hydroxypropylamino)difenylamínu substituovaného na atóme síry do týchto elastomérnych kompozícií alebo jej aplikáciu na výrobok z elastomérskej kompozície.

Doterajší stav techniky

Gumové výrobky (vulkanizáty), ako sú všetky polyméry, sú citlivé na oxidačnú, tepelnú, dynamickú alebo svetlom vyvolanú degradáciu. Zvláštnym faktorom spôsobujúcim poškodenie diénových gumových vulkanizátov je ozón. Ozón napáda dvojité väzby uhlík-uhlík, z ktorých mnohé zostávajú v gume (vulkanizáte), a prostredníctvom mechanizmov známych ako ozonolýza spôsobuje poškodenie, ktoré je viditeľné ako popraskanie povrchu a poškodenie gumového výrobku. Poškodenie je zvlášť závažné ak je gumový výrobok vystavený dynamickému tlaku.

S cieľom prevencie poškodenia ozónom sa do vulkanizátov ob-

vykle pridávajú antioxidanty vybrané zo skupiny, ktorú tvoria para-fenyléndiamíny [pozri Russel A. Mazzeo a kol., "Tire Technology International" 1994, str. 36-46; alebo Donald E. Miller a kol., Rubber World, 200 (5), 13-23 (1989)]. Tieto zlúčeniny majú veľmi dobré ochranné vlastnosti, najmä za dynamických podmienok, ale vyvíjajú vnútornú farbu (prefarbenie) a pretože sa vyznačujú vysokou mierou migrácie, spôsobujú tieto zlúčeniny závažné kontaktné prefarbenie (škvrny), to znamená prenos farby na iné substráty/výrobky v priamom kontakte. To znamená, že stabilizátory používané podľa doterajšieho stavu techniky sa nemôžu používať ako stabilizátory pre gumové výrobky, ktoré neobsahujú sadze alebo nie sú „na báze sadzí“ a sú tiež nevhodné pre (čierne) gumové výrobky, ktoré obsahujú sadze a sú určené na použitie v priamom styku so svetlo sfarbenými výrobkami.

Existuje teda potreba farebne stabilných stabilizátorov, ktoré predchádzajú poškodeniu gumových výrobkov ozónom, najmä svetlo sfarbených gumových výrobkov. Existuje tiež potreba nájsť stabilizátory, ktoré aj keď môžu mať vnútornú farbu, neumožňujú prenos farby na iné výrobky, napríklad ako dôsledok chemickej väzby k reťazcu gummy.

Napríklad z U.S. 4 863 621 sú známe stabilizátory lubrikantov, hydraulických kvapalín alebo kvapalín používaných pri spracovaní kovov typu 1-alkyltio-2-hydroxy-3-aminopropánu.

Teraz sa zistilo, že zlúčeniny typu 4-(3-merkaptosulfinyl-2-hydroxypropylamino)difenylamínu substituovaného na atóme síry sú zvlášť vhodné ako stabilizátory elastomérov citlivých na oxidačnú, tepelnú, dynamickú alebo svetlom a/alebo ozónom vyvolanú degradáciu.

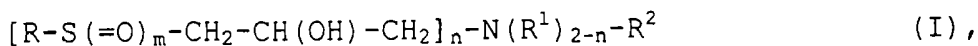
Podstata vynálezu

Predložený vynález poskytuje kompozície, ktoré obsahujú

a) prírodný alebo polosyntetický elastomér, citlivý na oxidačnú,

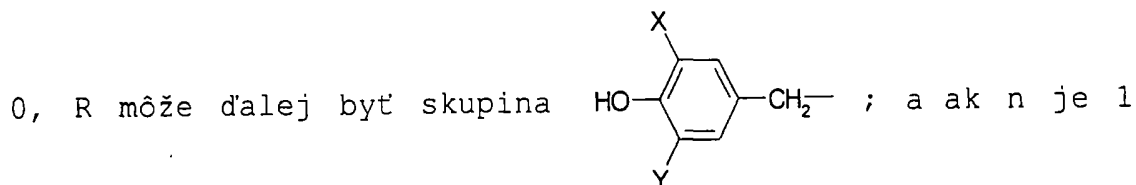
tepelnú, dynamickú alebo svetlom a/alebo ozónom vyvolanú degradáciu a

b) ako stabilizátor najmenej jednu zlúčeninu všeobecného vzorca I



kde

R je alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka, alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka substituovaná hydroxylovou skupinou; fenylová skupina, benzylová skupina, α -metylbenzylová skupina, α,α -dimetylbenzylová skupina, cyklohexylová skupina alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$, a ak m je

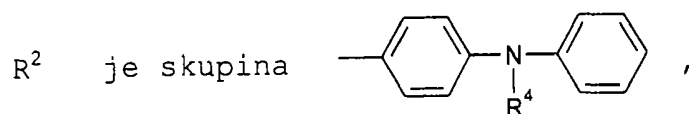


a R^4 je atóm vodíka, R môže ďalej byť

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-(CH_2)_x-$ alebo

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_y-$,

R^1 je atóm vodíka, cyklohexylová skupina alebo alkylová skupina obsahujúca 3 až 12 atómov uhlíka,



R^3 je alkylová skupina obsahujúca 1 až 18 atómov uhlíka,

R^4 je atóm vodíka alebo skupina $-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-R$,

X je alkylová skupina obsahujúca 1 až 8 atómov uhlíka,

Y je alkylová skupina obsahujúca 1 až 8 atómov uhlíka,

m je 0 alebo 1,

n je 1 alebo 2,

q je 1 alebo 2,

x je 2 až 6, a

y je 1 alebo 2.

Alkylová skupina obsahujúca až 20 atómov uhlíka je rozvetvená alebo nerozvetvená skupina, ako je metylová skupina, etylová skupina, propylová skupina, izopropylová skupina, *n*-butylová skupina, sek-butylová skupina, izobutylová skupina, *terc*-butylová skupina, 2-etylbutylová skupina, *n*-pentylová skupina, izopen-tylová skupina, 1-metyl-pentylová skupina, 1,3-dimetylbutylová skupina, *n*-hexylová skupina, 1-metylhexylová skupina, *n*-heptylová skupina, izoheptylová skupina, 1,1,3,3-tetrametylbutylová skupina, 1-metylheptylová skupina, 3-metylheptylová skupina, *n*-oktylová skupina, 2-etylhexylová skupina, 1,1,3-trimetylhexylová skupina, 1,1,3,3-tetrametyl-pentylová skupina, nonylová skupina, decylová skupina, undecylová skupina, 1-metylundecylová skupina, dodecylová skupina, 1,1,3,3,5,5-hexametylhexylová skupina, tridecylová skupina, tetradecylová skupina, pentadecylová skupina, hexadecylová skupina, heptadecylová skupina, okta-decylová skupina alebo eikozylová skupina. Výhodným významom pre R je alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka, najmä alkylová skupina obsahujúca 6 až 12 atómov uhlíka, napríklad alkylová skupina obsahujúca 8 až 12 atómov uhlíka. Zvlášť výhodne je R *terc*-nonylová skupina. Výhodným významom pre R¹ je alkylová skupina obsahujúca 3 až 12 atómov uhlíka, najmä alkylová skupina obsahujúca 3 až 8 atómov uhlíka, napríklad alkylová skupina obsahujúca 3 až 6 atómov uhlíka. Zvlášť výhodne je R¹ izopropylová skupina alebo 1,3-dimetylbutylová skupina. Zvlášť výhodným významom pre R³ je alkylová skupina obsahujúca 1 až 18 atómov uhlíka, najmä alkylová skupina obsahujúca 4 až 12 atómov uhlíka, napríklad alkylová skupina obsahujúca 6 až 8 atómov uhlíka. Výhodným významom pre X a Y je alkylová skupina obsahujúca 1 až 8 atómov uhlíka, najmä alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka, napríklad metylová skupina alebo *terc*-butylová skupina.

Alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka substitu-

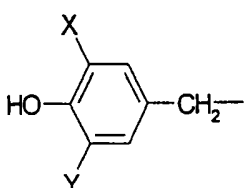
vaná hydroxylovou skupinou je rozvetvená alebo nerozvetvená skupina výhodne obsahujúca 1 až 3, najmä 1 alebo 2 hydroxylové skupiny, napríklad hydroxyetylová skupina, 3-hydroxypropylová skupina, 2-hydroxypropylová skupina, 4-hydroxybutylová skupina, 3-hydroxybutylová skupina, 2-hydroxybutylová skupina, 5-hydroxypentylová skupina, 4-hydroxypentylová skupina, 3-hydroxypentylová skupina, 2-hydroxypentylová skupina, 6-hydroxyhexylová skupina, 5-hydroxyhexylová skupina, 4-hydroxyhexylová skupina, 3-hydroxyhexylová skupina, 2-hydroxyhexylová skupina, 7-hydroxyheptylová skupina, 6-hydroxyheptylová skupina, 5-hydroxyheptylová skupina, 4-hydroxyheptylová skupina, 3-hydroxyheptylová skupina, 2-hydroxyheptylová skupina, 8-hydroxyoktylová skupina, 7-hydroxyoktylová skupina, 6-hydroxyoktylová skupina, 5-hydroxyoktylová skupina, 4-hydroxyoktylová skupina, 3-hydroxyoktylová skupina, 2-hydroxyoktylová skupina, 9-hydroxynonylová skupina, 10-hydroxydecylová skupina, 11-hydroxyundecylová skupina, 12-hydroxydodecylová skupina, 13-hydroxytridecylová skupina, 14-hydroxytetradecylová skupina, 15-hydroxypentadecylová skupina, 16-hydroxyhexadecylová skupina, 17-hydroxyheptadecylová skupina, 18-hydroxyoktadecylová skupina alebo 20-hydroxyeikosylová skupina. Výhodným významom pre R je alkylová skupina obsahujúca 4 až 12 atómov uhlíka substituovaná hydroxylovou skupinou, najmä alkylová skupina obsahujúca 5 až 12 atómov uhlíka substituovaná hydroxylovou skupinou, napríklad alkylová skupina obsahujúca 5 až 11 atómov uhlíka substituovaná hydroxylovou skupinou.

Významné kompozície obsahujú ako zložku b) najmenej jednu zlúčeninu všeobecného vzorca I, kde, ak n je 2, R a R³ majú rovnaké významy.

Výhodné kompozície obsahujú ako zložku b) najmenej jednu zlúčeninu všeobecného vzorca I, kde

R je alkylová skupina obsahujúca 4 až 12 atómov uhlíka, alkylová skupina obsahujúca 4 až 12 atómov uhlíka substituovaná hydroxylovou skupinou; benzylová skupina, α -metylbenzylová

skupina, cyklohexylová skupina alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$,

a ak m je 0, R môže ďalej byť skupina  ; a ak

n je 1 a R^4 je atóm vodíka, R môže ďalej byť

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-(CH_2)_x-$ alebo

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_y-$,

R^1 je atóm vodíka, cyklohexylová skupina alebo alkylová skupina obsahujúca 3 až 8 atómov uhlíka,

R^3 je alkylová skupina obsahujúca 4 až 12 atómov uhlíka,

X je alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka,

Y je alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka,

m je 0 alebo 1,

q je 1 alebo 2,

x je 2 až 4, a

y je 1 alebo 2.

Výhodné sú také kompozície, ktoré obsahujú ako zložku b) zlúčeninu všeobecného vzorca I, kde

R je alkylová skupina obsahujúca 6 až 12 atómov uhlíka, alkylová skupina obsahujúca 6 až 12 atómov uhlíka substituovaná hydroxylovou skupinou; benzylová skupina alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$, a ak n je 1 a R^4 je atóm vodíka, R môže ďalej byť

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-(CH_2)_x-$ alebo

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_y-$,

R^1 je cyklohexylová skupina alebo alkylová skupina obsahujúca 3 až 6 atómov uhlíka,

R^3 je alkylová skupina obsahujúca 6 až 10 atómov uhlíka,

10.05.02

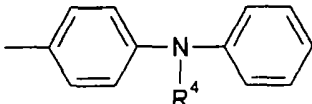
- m je 0 alebo 1,
 q je 1 alebo 2,
 x je 2, a
 y je 1 alebo 2.

Zvlášť výhodné sú kompozície obsahujúce ako zložku b) najmenej jednu zlúčeninu všeobecného vzorca I, kde

R je alkylová skupina obsahujúca 8 až 12 atómov uhlíka alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$, a ak n je 1 a R^4 je atóm vodíka, R môže ďalej byť

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_y-$,

R^1 je izopropylová skupina alebo 1,3-dimetylbutylová skupina,

R^2 je skupina  ,

R^3 je alkylová skupina obsahujúca 6 až 8 atómov uhlíka,

R^4 je atóm vodíka alebo skupina $-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-R$,

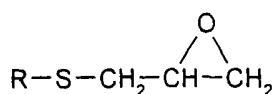
m je 0 alebo 1,

n je 1 alebo 2,

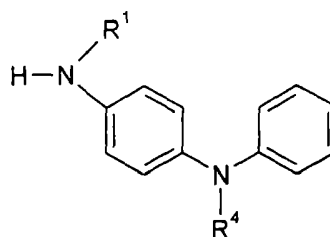
q je 1, a

y je 1 alebo 2.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa môžu napríklad pripraviť podobným spôsobom, ako je opísané v príklade 1 U.S. 4 863 621, reakciou epoxidov všeobecného vzorca II s amínmi všeobecného vzorca III



(II)



(III)

Reakcia sa uskutočňuje v tavenine alebo v prítomnosti vhodného protického a aprotického rozpúšťadla, ako je xylén, etanol alebo 2-propanol. Reakcia sa výhodne uskutočňuje v prítomnosti vhodného katalyzátora, napríklad kyseliny salicylovej alebo Fulcat 22B, v množstve 0,05 až 10%, najmä 0,5 až 5%, vzhľadom na celkovú hmotnosť zlúčenín všeobecného vzorca II a III.

Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 100 až 220°C, napríklad 110 až 170°C, zvlášť 120 až 150°C. Pri reakcii sa výhodne zlúčenina všeobecného vzorca II použije v molárnom prebytku nad zlúčeninou všeobecného vzorca III. Zvlášť výhodný molárny pomer zlúčeniny všeobecného vzorca II a zlúčeniny všeobecného vzorca III je 1,05:1 až 1,5:1.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I, kde m je 1 (sulfoxidy) sa môžu získať známymi spôsobmi, napríklad zo zlúčenín všeobecného vzorca I, kde m je 0 (tioétery), pomocou oxidácie. Príkladom vhodného a zvlášť výhodného oxidačného činidla je peroxid vodíka.

Oxidácia tioéterov oxidačným činidlom, ako je peroxid vodíka, môže tiež poskytnúť sulfinylové zlúčeniny, ktoré, v prípade, keď n je 2, sa oxidovali len na jednom atóme síry. Ak skupina R^4 obsahuje síru, je oxidácia síry tiež možná a môžu sa teda získať zmesi zlúčenín, ktoré boli alebo neboli oxidované na príslušnom atóme síry. Možné sú všetky mysliteľné obmeny. Tieto zmesi sú tiež vhodné ako dobré stabilizátory elastomérov, s cieľom prevencie ich oxidačnej, tepelnej, dynamickej alebo svetlom a/alebo ozónom vyvolanej degradácie a/alebo ako stabilizátory, ktoré preventívne pôsobia na kontaktné prefarbenie substrátov prichádzajúcich do styku s elastomérmi.

Zlúčeniny všeobecného vzorca II a III sú známe z literatúry a v niektorých prípadoch sú komerčne dostupné.

Zložka b) je vhodná na stabilizáciu elastomérov, najmä svetlo sfarbených elastomérov, s cieľom prevencie ich oxidačnej, te-

pelnej, dynamickej alebo svetlom a/alebo ozónom vyvolanej degradácie.

Termínom elastoméry sa myslia makromolekulárne látky, ktoré po značnej deformácii malým tlakom pri teplote miestnosti rýchlo získajú späť svoj približný pôvodný tvar. Pozri tiež Hans-Georg Elias, "An Introduction to Polymer Science", oddiel 12. "Elastomers", str. 388-393, 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany alebo "Ullmann's Encyklopedia of Industrial Chemistry, plate, kompletne revidované vydanie, diel A 23", str. 221-440 (1993).

Príklady elastomérov, ktoré môžu byť prítomné v kompozíciách podľa predloženého vynálezu, sú nasledujúce látky:

1. Polyméry diolefinov, napríklad polybutadién alebo polyizoprén.
2. Kopolyméry mono- a diolefinov navzájom alebo s inými vinylovými monomérmi, napríklad kopolyméry propylén-izobutylén, kopolyméry propylén-butadién, kopolyméry izobutylén-izoprén, kopolyméry etylén-alkylakrylát, kopolyméry etylén-alkylmetakrylát, kopolyméry etylén-vinylacetát, kopolyméry akrylonitril-butadién, a tiež terpolyméry etylénu s propylénom a diénom, ako je hexadién, dicyklopentadién alebo etylidén-norbornén.
3. Kopolyméry styrénu alebo α -metylstyrénu s diénmi alebo s derivátmi akrylovej kyseliny, napríklad styrén-butadién, styrén-butadién-alkylakrylát a styrén-butadién-alkylmetakrylát; blokové kopolyméry styrénu, napríklad styrén-butadién-styrén, styrén-izoprén-styrén a styrén-etylénbutylén-styrén a tiež lepidlá pripravené z posledných troch uvedených.
4. Polyméry obsahujúce atómy halogénu, napríklad polychloroprén, chlórovaný kaučuk, chlórovaný alebo brómovaný kopolymér izobutylén-izoprén (halobutylový kaučuk).
5. Prírodný kaučuk.

6. Vodné emulzie prírodných a syntetických kaučukov, napríklad prírodného kaučukového latexu alebo latexov na báze karboxylovaných kopolymérov styrén-butadién.

Elastoméry, ktoré sa majú chrániť, sú výhodne vulkanizované elastoméry. Zvlášť významné sú prírodný kaučuk a syntetický kaučuk a vulkanizáty, ktoré sa z nich pripravujú. Zvlášť výhodné sú polydiénové vulkanizáty, polydiénové vulkanizáty obsahujúce halogény, polydiénové kopolymérne vulkanizáty, najmä styrén-butadiénové kopolymérne vulkanizáty a etylénpropylénové terpolymérne vulkanizáty.

Zložka b) sa vhodne pridá k elastoméru, ktorý sa má stabilizovať, v množstve 0,05 až 10%, napríklad 0,1 až 5%, výhodne 0,5 až 3,0%, vzhľadom na hmotnosť elastoméru, ktorý sa má stabilizovať.

Okrem zložiek a) a b) môže kompozícia podľa predloženého vynálezu obsahovať ďalšie prísady, ako sú nasledujúce látky:

1. Antioxidanty

1.1. Alkylované monofenoly, napríklad 2,6-di-*terc*-butyl-4-metylfenol, 2-*terc*-butyl-4,6-dimetylfenol, 2,6-di-*terc*-butyl-4-etyl-fenol, 2,6-di-*terc*-butyl-4-*n*-butylfenol, 2,6-di-*terc*-butyl-4-izobutylfenol, 2,6-dicyklopentyl-4-metylfenol, 2-(α -metylcyklohexyl)-4,6-dimetylfenol, 2,6-dioktadecyl-4-metylfenol, 2,4,6-tricyklohexylfenol, 2,6-di-*terc*-butyl-4-metoxymetylfenol, lineárne alebo na postranných reťazcoch rozvetvené nonylfenoly, ako napríklad 2,6-dinonyl-4-metylfenol, 2,4-dimetyl-6-(1'-metylundec-1'-yl)fenol, 2,4-dimetyl-6-(1'-metylheptadec-1'-yl)-fenol, 2,4-dimetyl-6-(1'-metyltridec-1'-yl)fenol a ich zmesi.

1.2. Alkyltiometylfenoly, napríklad 2,4-dioktyltiometyl-6-*terc*-butylfenol, 2,4-dioktyltiometyl-6-metylfenol, 2,4-dioktyltiometyl-6-etylfenol, 2,6-di-dodecyltiometyl-4-nonylfenol.

1.3. Hydrochinóny a alkylované hydrochinóny, napríklad 2,6-di-*terc*-butyl-4-metoxyfenol, 2,5-di-*terc*-butylhydrochinón, 2,5-di-

-terc-amylhydrochinón, 2,6-difenyl-4-oktadecyloxyfenol, 2,6-di-terc-butylhydrochinón, 2,5-di-terc-butyl-4-hydroxyanizol, 3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyanizol, 3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenylstearát, bis(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenyl)adipát.

1.4. Tokoferoly, napríklad α -tokoferol, β -tokoferol, γ -tokoferol, δ -tokoferol a ich zmesi (vitamín E).

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

1.6. Alkylidénbisfenoly, napríklad 2,2'-metylénbis(6-terc-butyl-4-metylfenol), 2,2'-metylénbis(6-terc-butyl-4-etylphenol), 2,2'-metylénbis[4-metyl-6-(α -metylcyklohexyl)fenol], 2,2'-metylénbis(4-metyl-6-cyklohexylfenol), 2,2'-metylénbis(6-nonyl-4-metylphenol), 2,2'-metylénbis(4,6-di-terc-butylphenol), 2,2'-etylidénbis(4,6-di-terc-butylphenol), 2,2'-etylidénbis-(6-terc-butyl-4-izobutylphenol), 2,2'-metylénbis-[6-(α -metylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-metylénbis[6-(α,α -dimetylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-metylénbis(2,6-di-terc-butylphenol), 4,4'-metylénbis-(6-terc-butyl-2-metylfenol), 1,1-bis(5-terc-butyl-4-hydroxy-2-metylphenyl)bután, 2,6-bis-(3-terc-butyl-5-metyl-2-hydroxy-benzyl)-4-metylfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butyl-4-hydroxy-2-metylphenyl)bután, 1,1-bis-(5-terc-butyl-4-hydroxy-2-metylphenyl)-3-n-dodecylmerkaptobután, etylénglykolbis-[3,3-bis(3'-terc-butyl-4'-hydroxyfenyl)butyrát], bis(3-terc-butyl-4-hydroxy-5-metylphenyl)dicyklopentadién, bis[2-(3'-terc-butyl-2'-hydroxy-5'-metylbenzyl)-6-terc-butyl-4-metylphenyl]tereftalát, 1,1-bis(3,5-dimetyl-2-hydroxyfenyl)-bután, 2,2-bis(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenyl)propán, 2,2-bis-(5-terc-butyl-4-hydroxy-2-metylphenyl)-4-n-dodecylmerkaptobután, 1,1,5,5-tetra(5-terc-butyl-4-hydroxy-2-metylphenyl)pentán.

1.7. O-, N- a S- benzylové zlúčeniny, napríklad 3,5,3',5'-tetra-

-terc-butyl-4,4'-dihydroxydibenzyléter, oktadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmerkptoacetát, tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-terc-butylbenzylmerkptoacetát, tris(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxybenzyl)amín, bis(4-terc-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)ditiote-reftalát, bis(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, izooktyl-3,5-di-terc-butyl-4-hydroxybenzylmerkptoacetát.

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

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

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

1.11. Benzylfosfonáty, napríklad dimetyl-2,5-di-terc-butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dietyl-3,5-di-terc-butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dioktadecyl-3,5-di-terc-butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dioktadecyl-5-terc-butyl-4-hydroxy-3-metylbenzylfosfonát, vápenatá soľ monoetylestere kyseliny 3,5-di-terc-butyl-4-hydroxybenzylfosfónovej.

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

1.13. Estery kyseliny β -(3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, napríklad s metanolom, etanolom, *n*-oktanolom, izooktanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, 1,9-nonándiolom, etylénglykolom, 1,2-propándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, trietylénglykolom, pentaerytritólom, tris(hydroxyetyl)izokyanurátom, *N,N'*-bis(hydroxyetyl)oxamidom, 3-tiaundekanolom, 3-tiapentadekanolom, trimetylhexándiolom, trimetylolpropánom, 4-hydroxymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo-[2.2.2]oktánom.

1.14. Estery kyseliny β -(5-*terc*-butyl-4-hydroxy-3-metylphenyl)propiónovej s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, napríklad s metanolom, etanolom, *n*-oktanolom, izooktanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, 1,9-nonándiolom, etylénglykolom, 1,2-propándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, trietylénglykolom, pentaerytritólom, tris-(hydroxyetyl)izokyanurátom, *N,N'*-bis(hydroxyetyl)oxamidom, 3-tiaundekanolom, 3-tiapentadekanolom, trimetylhexándiolom, trimetylolpropánom, 4-hydroxymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2.2.2]oktánom, 3,9-bis[-2-{3-(3-*terc*-butyl-4-hydroxy-5-metylphenyl)propionyloxy}-1,1-dimetyletyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5] undekánom.

1.15. Estery kyseliny β -(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, napríklad s metanolom, etanolom, oktanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, 1,9-nonándiolom, etylénglykolom, 1,2-propándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, trietylénglykolom, pentaerytritólom, tris(hydroxyetyl)izokyanurátom, *N,N'*-bis(hydroxyetyl)oxamidom, 3-tiaundekanolom, 3-tiapentadekanolom, trimetylhexándiolom, trimetylolpropánom, 4-hydroxymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2.2.2]oktánom.

1.16. Estery kyseliny 3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxyfenyloctovej

s jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, napríklad s metanolom, etanolom, oktadekanolom, 1,6-hexándiolom, 1,9-nonándiolom, etylénglykolom, 1,2-propándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, trietylénglykolom, pentaerytritólom, tris(hydroxyetyl)izokyanurátom, *N,N'*-bis(hydroxyetyl)oxamidom, 3-tiaundekanolom, 3-tiapentadekanolom, trimetylhexándiolom, trimetylolpropánom, 4-hydroxymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2.2.2]oktánom.

1.17. Amidy kyseliny β -(3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej, napríklad *N,N'*-bis(3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexametyléndiamid, *N,N'*-bis(3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimetyléndiamid, *N,N'*-bis(3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazid, *N,N'*-bis[2-(3-[3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxyfenyl]propionyloxy)etyl]oxamid (Naugard®-XL-1, od spoločnosti Uniroyal).

1.18. Kyselina askorbová (vitamín C).

1.19. Aminové antioxidanty, napríklad *N,N'*diizopropyl-*p*-fenyléndiamín, *N,N'*-di-*sek*-butyl-*p*-fenyléndiamín, *N,N'*-bis-(1,4-dimetylpentyl)-*p*-fenyléndiamín, *N,N'*-bis(1-etyl-3-metylpentyl)-*p*-fenyléndiamín, *N,N'*-bis(1-metylheptyl)-*p*-fenyléndiamín, *N,N'*-di-cyklohexyl-*p*-fenyléndiamín, *N,N'*-difenyl-*p*-fenyléndiamín, *N,N'*-bis(2-naftyl)-*p*-fenyléndiamín, *N*-izopropyl-*N'*-fenyl-*p*-fenyléndiamín, *N*-(1,3-dimetylbutyl)-*N'*-fenyl-*p*-fenyléndiamín, *N*-(1-metylpentyl)-*N'*-fenyl-*p*-fenyléndiamín, *N*-cyklohexyl-*N'*-fenyl-*p*-fenyléndiamín, 4-(*p*-toluénsulfamoyl)difenylamín, *N,N'*-dimetyl-*N,N'*-di-*sek*-butyl-*p*-fenyléndiamín, difenylamín, *N*-alyldifenylamín, 4-izopropoxydifenylamín, *N*-fenyl-1-naftylamín, *N*-(4-*terc*-oktylfenyl)-1-naftylamín, *N*-fenyl-2-naftylamín, oktylovaný difenylamín, napríklad *p,p'*-di-*terc*-oktyldifenylamín, 4-*n*-butylaminofenol, 4-butyrylamínofenol, 4-nonanoylamínofenol, 4-dodekanoylamínofenol, 4-oktadekanoylamínofenol, bis(4-metoxifenyl)-amín, 2,6-di-*terc*-butyl-4-dimetylaminometylfenol, 2,4'-diaminodifenylmetán, 4,4'-diaminodifenylmetán, *N,N,N',N'*-tetrametyl-4,4'-diaminodifenylmetán, 1,2-bis[(2-metylfenyl)amino]etán,

1,2-bis(fenylamino)propán, (o-tolyl)biguanid, bis[4-(1',3'-dimetylbutyl)fenyl]-amín, terc-oktylovaný N-fenyl-1-naftylamín, zmes mono- a dialkylovaných terc-butyl/terc-oktyldifenylamínov, zmes mono- a dialkylovaných nonyldifenylamínov, zmes mono- a dialkylovaných dodecyldifenylamínov, zmes mono- a dialkylovaných izopropyl/izohexyldifenylamínov, zmes mono- a dialkylovaných terc-butyldifenylamínov, 2,3-dihydro-3,3-dimetyl-4H-1,4-benzotiazín, fenotiazín, zmes mono- a dialkylovaných terc-butyl/terc-oktylfenotiazínov, zmes mono- a dialkylovaných terc-oktylfenotiazínov, N-alylfenotiazín, N,N,N',N'-tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-én.

2. UV absorbéry a svetelné stabilizátory

2.1. 2-(2'-Hydroxyfenyl)benzotriazol, napríklad 2-(2'-hydroxy-5'-metylfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butyl-2'-hydroxyfenyl)-benzotriazol, 2-(5'-terc-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chlórbenzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-2'-hydroxy-5'-metylfenyl)-5-chlórbenzotriazol, 2-(3'-sek-butyl-5'-terc-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-4'-oktyloxyfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-bis(α,α -dimetylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-oktyloxykarbonyletyl)fenyl)-5-chlórbenzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-5'-[2-(2-etylhexyloxy)karbonyletyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chlórbenzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-metoxycarbonyletyl)fenyl)-5-chlórbenzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-metoxycarbonyletyl)fenyl)benzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-oktyloxykarbonyletyl)fenyl)benzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-5'-[2-(2-etylhexyloxy)karbonyletyl]-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-metylfenyl)benzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-izooktyloxykarbonyletyl)fenyl)benzotriazol, 2,2'-metylénbis[4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-fenol]; produkt transesterifikácie 2-[3'-terc-butyl-5'-(2-metoxycarbonyletyl)fenyl]-5-chlórbenzotriazol

karbonyletyl)-2'-hydroxyfenyl]-2*H*-benzotriazolu s polyetylén-glykolom 300; $\left[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2 \right]_2$, kde $R = 3'$ -terc-butyl-4'-hydroxy-5'-2*H*-benzotriazol-2-ylfenyl, 2-[2'-hydroxy-3'-(α,α -dimetylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenyl]benzotriazol; 2-[2'-hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)-5'-(α,α -dimetylbenzyl)fenyl]benzotriazol.

2.2. 2-Hydroxybenzofenóny, napríklad, 4-hydroxy-, 4-metoxi-, 4-oktoxi, 4-decyloxi, 4-dodecyloxi-, 4-benzyloxi, 4,2',4'-trihydroxy- a 2'-hydroxy-4,4'-dimetoxyderiváty.

2.3. Estery substituovaných a nesubstituovaných bezoových kyselín napríklad, 4-terc-butylfenylsalicylát, fenylsalicylát, oktylfenylsalicylát, dibenzoylrezorcinol, bis-(4-terc-butylbenzoyl)rezorcinol, benzoylrezorcinol, 2,4-di-terc-butylfenylester kyseliny 3,5-di-terc-butyl-4-hydroxybenzoovej, hexadecylester kyseliny 3,5-di-terc-butyl-4-hydroxybenzoovej, oktadecylester kyseliny 3,5-di-terc-butyl-4-hydroxybenzoovej, 2-metyl-4,6-di-terc-butylfenylester kyseliny 3,5-di-terc-butyl-4-hydroxybenzoovej.

2.4. Akryláty, napríklad etylester alebo izooktylester kyseliny α -kyano- β,β -difenylakrylovej, metylester kyseliny α -karbometoxyškoricovej, metylester alebo butylester kyseliny α -kyano- β -metyl-*p*-metoxyškoricovej, metylester kyseliny α -karbometoxy-*p*-metoxyškoricovej a *N*-(β -karbometoxy- β -kyanovinyl)-2-metyllindolín.

2.5. Zlúčeniny niklu, napríklad, komplexy niklu a 2,2'-tiobis-[4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenol]u, ako je komplex v pomere 1:1 alebo 1:2, s alebo bez ďalších ligandov, ako je *n*-butylamín, trietanolamín alebo *N*-cyklohexyldietanolamín, dibutylditiokarbamát niklu, soli niklu a monoalkylesterov, napr. metylester alebo etylester kyseliny 4-hydroxy-3,5-di-terc-butylbenzylfosfónovej, komplexy niklu s ketoxínmi, ako je 2-hydroxy-4-metylfenylundecylketoxím, komplexy niklu s 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazo-

lom, prípadne s ďalšími ligandami.

2.6. Stéricky chránené amíny, napríklad bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)sebakát, bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)sukcinát, bis(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)sebakát, bis(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)sebakát, bis(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)-*n*-butyl-3,5-di-*terc*-butyl-4-hydroxybenzylmalonát, produkt kondenzácie 1-(2-hydroxyetyl)-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny jantárovej, lineárne alebo cyklické produkty kondenzácie *N,N'*-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-hexametyléndiamínu a 4-*terc*-oktylamino-2,6-dichlór-1,3,5-triazínu, tris(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)nitrilotriacetát, tetrakis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butántetrakarbonylát, 1,1'-(1,2-etándiyl)bis(3,3,5,5-tetrametylpiperazinón), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín, bis(1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)-2-*n*-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*terc*-butylbenzyl)malonát, 3-*n*-oktyl-7,7,9,9-tetrametyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]dekán-2,4-dión, bis(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)sebakát, bis(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)sukcinát, lineárne alebo cyklické produkty kondenzácie *N,N'*-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu a 4-morfolino-2,6-dichlór-1,3,5-triazínu, produkt kondenzácie 2-chlór-4,6-bis(4-*n*-butylamino-2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)-1,3,5-triazínu a 1,2-bis(3-aminopropylamino)etánu, produkt kondenzácie 2-chlór-4,6-di-(4-*n*-butylamino-1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)-1,3,5-triazínu a 1,2-bis(3-aminopropylamino)etánu, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetrametyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]dekán-2,4-dión, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)pyrolidín-2,5-dión, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)pyrolidín-2,5-dión, zmes 4-hexadecyloxy- a 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu, produkt kondenzácie *N,N'*-bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu a 4-cyklohexylamino-2,6-dichlór-1,3,5-triazínu, produkt kondenzácie 1,2-bis(3-aminopropylamino)etánu a 2,4,6-trichlór-1,3,5-triazínu a tiež 4-butylamino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu (CAS reg. č.

[136504-96-6]); produkt kondenzácie 1,6-hexándiamínu a 2,4,6-trichlór-1,3,5-triazínu a tiež *N,N*-dibutylamínu a 4-butylamino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu (CAS reg.č. [192268-64-7]); *N*-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-*n*-dodecylsukcínimid, *N*-(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)-*n*-dodecylsukcínimid, 2-undecyl-7,7,9,9-tetrametyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]dekán, produkt reakcie 7,7,9,9-tetrametyl-2-cykloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4.5]dekánu a epichlórhydrínu, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyloxykarbonyl)-2-(4-metoxyfenyl)etén, *N,N'*-bis-formyl-*N,N'*-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamín, diester 4-metoxymetylénmalónovej kyseliny s 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidínu, poly[metylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)]siloxán, produkt reakcie kopolyméru kyseliny jablčnej a anhydrid- α -olefínu s 2,2,6,6-tetrametyl-4-aminopiperidínom alebo 1,2,2,6,6-pentametyl-4-aminopiperidínom.

2.7. Oxamidy, napríklad 4,4'-dioktyloxyoxanilid, 2,2'-dietoxyoxanilid, 2,2'-dioktyloxy-5,5'-di-*terc*-butyloxanilid, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-*terc*-butyloxanilid, 2-etoxy-2'-etyloxanilid, *N,N'*-bis(3-dimetylaminopropyl)oxamid, 2-etoxy-5-*terc*-butyl-2'-etyl-oxanilid a ich zmesi s 2-etoxy-2'-etyl-5,4'-di-*terc*-butyloxanilidom, zmesi *orto*- a *para*-metoxy-disubstituovaných oxanilidov a *o*- a *p*-etoxy-disubstituovaných oxanilidov.

2.8. 2-(2-Hydroxyfenyl)-1,3,5-triazíny, napríklad 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis(4-metylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxy-4-tridecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimetyl)-1,3,5-triazín, 2-[2-hydroxy-

-4-(2-hydroxy-3-oktyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimetyl)-
-1,3,5-triazín, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-
-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-[2-
-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-di-
metylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)fenyl-4,6-di-
fenyl-1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxy-4-metoxifyfenyl)-4,6-difenyl-
-1,3,5-triazín, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypro-
poxo)fenyl]-1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxyfenyl)-4-(4-metoxifyfenyl)-
-6-fenyl-1,3,5-triazín, 2-{2-hydroxy-4-[3-(2-etylhexyl-1-oxy)-2-
-hydroxypropyloxy]fenyl}-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-tria-
zín.

3. Deaktivátory kovov, napríklad *N,N'*-difenyloxamid, *N*-salicyl-
al-*N'*-salicyloylhydrazín, *N,N'*-bis(salicyloyl)hydrazín, *N,N'*-
bis(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazín, 3-sali-
cyloylamino-1,2,4-triazol, bis(benzylidén)oxalyldihydrazid, oxa-
nilid, izoftaloyldihydrazid, sebakoylbisfenylhydrazid, *N,N'*-di-
acetyladi-poyldihydrazid, *N,N'*-bis(salicyloyl)oxalyldihydrazid,
N,N'-bis(salicyloyl)tiopropionyldihydrazid.

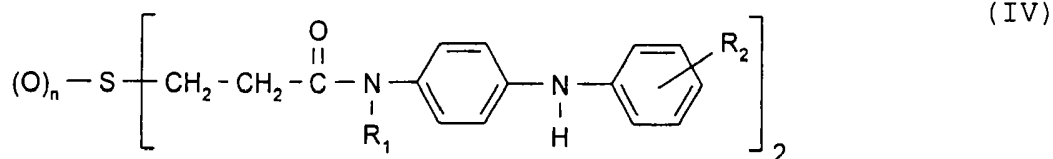
4. Fosfity a fosfony, napríklad trifenyľfosfit, difenyľalkyl-
fosfity, fenyľdialkylfosfity, tris(nonyľfenyl)fosfit, triauryľ-
fosfit, trioktadecylfosfit, distearyľpentataerytritoldifosfit,
tris(2,4-di-terc-butylfenyl)fosfit, diizodecylpentaerytritoldi-
fosfit, bis(2,4-di-terc-butylfenyl)-pentaerytritoldifosfit,
bis(2,4-di-kumylfenyl)pentaerytritoldifosfit, bis(2,6-di-terc-
butyl-4-metyľfenyl)-pentaerytritoldifosfit, diizodecyloxy-penta-
erytritoldifosfit, bis(2,4-di-terc-butyl-6-metyľfenyl)pentaery-
tritoldifosfit, bis(2,4,6-tri-terc-butylfenyl)pentaerytritoldi-
fosfit, tristearyľsorbitoltrifosfit, tetrakis(2,4-di-terc-butyl-
fenyl)-4,4'-bifenyľéndifosfonit, 6-izooktyloxy-2,4,8,10-tetra-
terc-butyl-12*H*-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocín, bis(2,4-di-terc-
butyl-6-metyľfenyl)metyľfosfit, bis(2,4-di-terc-butyl-6-metyľ-
fenyl)etylfosfit, 6-fluór-2,4,8,10-tetra-terc-butyl-12-metyľ-di-
benz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocín, 2,2',2''-nitriľo[trietyl-
tris(3,3',5,5'-tetra-terc-butyl-1,1'-bifenyľ-2,2'-diyl)fosfit],

2-ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-terc-butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfit], 5-butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-terc-butylfenoxi)-1,2,3-dioxafosfirán.

5. Hydroxylamíny, napríklad *N,N*-dibenzylhydroxylamín, *N,N*-diethylhydroxylamín, *N,N*-dioktylhydroxylamín, *N,N*-dilaurylhydroxylamín, *N,N*-ditetradecylhydroxylamín, *N,N*-dihexadecylhydroxylamín, *N,N*-dioktadecylhydroxylamín, *N*-hexadecyl-*N*-oktadecylhydroxylamín, *N*-heptadecyl-*N*-oktadecylhydroxylamín, *N,N*-dialkylhydroxylamíny odvodené od aminor hydrogenovaného loja.

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

7. Tiosynergické zlúčeniny napríklad dilaurylester kyseliny tiodipropiónovej alebo distearylester kyseliny tiodipropiónovej alebo zlúčeniny všeobecného vzorca IV



kde

R^1 je atóm vodíka, alkylová skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka, cyklohexylová skupina, fenylová skupina alebo benzylová skupina,

R^2 je atóm vodíka alebo alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka, a

n je číslo 0, 1 alebo 2.

8. Zlúčeniny rozrušujúce peroxidy, napríklad estery β -tiodipropiónovej kyseliny, napríklad jej laurylester, stearylester, myristylester alebo tridecylester, merkaptobenzimidazol alebo

zinočnatá soľ 2-merkaptobenzimidazolu, dibutylditiokarbamát zinočnatý, dioktadecyldisulfid, pentaerytritol-tetrakis-(β -dodecylmerkaptopropionát).

9. Zásadité ko-stabilizátory, napríklad melamín, polyvinylpyrolidón, dikyándiamid, trialkylkyanurát, deriváty močoviny, deriváty hydrazínu, amíny, polyamidy, polyuretány, soli vyšších mastných kyselín s alkalickými kovmi a s kovmi alkalických zemín, napríklad stearát vápenatý, stearát zinočnatý, behenát horečnatý, stearát horečnatý, ricínoleát sodný a palmitát draselný, pyrokatecholát antimónu alebo pyrokatecholát zinku.

10. Nukleačné činidlá, napríklad anorganické látky ako je mastenec, oxidy kovov ako je oxid titaničitý alebo oxid horečnatý, fosforečnany, uhličitany alebo sírany výhodne kovov alkalických zemín, organické zlúčeniny ako sú mono- alebo polykarboxylové kyseliny a ich soli, napríklad kyselina 4-terc-butylbenzoová, kyselina adipová, kyselina difenyloctová, natriumsukcinát alebo natriumbenzoát; polymérne zlúčeniny ako sú kopolyméry obsahujúce ióny ("iónomery"). Zvlášť výhodné sú 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetylbenzilidén)sorbitol, 1,3:2,4-di(parame-tyl-dibenzilidén)sorbitol a 1,3:2,4-di(benzilidén)sorbitol.

11. Plnidlá a stužovacie činidlá, napríklad uhličitán vápenatý, silikáty, sklenené vlákna, sklenené guľičky, azbest, mastenec, kaolín, slúda, síran bárnatý, oxidy a hydroxidy kovov, sadze, grafit, drevná múčka a múky alebo vlákna iných prírodných produktov, syntetické vlákna.

12. Ďalšie prísady, napríklad plastifikátory, lubrikanty, emulgátory, pigmenty, reologné aditíva, katalyzátory, činidlá regulujúce tok, optické zjasňovacie prostriedky, činidlá pre nehorľavú úpravu, antistatické činidlá a nadúvadlá.

13. Benzofuranóny a indolinóny, napríklad ako sú látky opísané v U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312; U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-

4316876; EP-A-0589839 alebo EP-A-0591102 alebo 3-[4-(2-acetoxyetoxy)fenyl]-5,7-di-terc-butylbenzofuran-2-ón, 5,7-di-terc-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyetoxy)fenyl]benzofuran-2-ón, 3,3'-bis-[5,7-di-terc-butyl-3-(4-[2-hydroxyetoxy]fenyl)benzofuran-2-ón], 5,7-di-terc-butyl-3-(4-etoxyfenyl)benzofuran-2-ón, 3-(4-acetoxy-3,5-dimetylfenyl)-5,7-di-terc-butylbenzofuran-2-ón, 3-(3,5-dimetyl-4-pivaloyloxyfenyl)-5,7-di-terc-butylbenzofuran-2-ón, 3-(3,4-dimetylfenyl)-5,7-di-terc-butylbenzofuran-2-ón, 3-(2,3-dimetylfenyl)-5,7-di-terc-butylbenzofuran-2-ón.

Výhodné kompozície podľa predloženého vynálezu obsahujú ako ďalšie prísady jednu alebo viac zložiek vybraných zo skupiny, ktorú tvoria pigmenty, farbivá, plnivá, vyrovnávacie činidlá, dispergačné činidlá, zmäkčovadlá, aktivátory vulkanizácie, urýchlovače vulkanizácie, vulkanizéry, činidlá kontrolujúce náboj, promótory adhézie, svetelné stabilizátory alebo antioxidanty, ako sú fenolové antioxidanty (body 1.1 až 1.18 v zozname) alebo aminové antioxidanty (bod 1.19 v zozname), organické fosfity alebo fosfonity (bod 4 v zozname) a/alebo tiosynergisty (bod 7 v zozname).

Príklad koncentrácií, pri ktorých sa tieto ďalšie prísady pridávajú, je 0,01 až 10% vzhľadom na celkovú hmotnosť elastoméru, ktorý sa má stabilizovať.

Zložka b) a tiež, ak je to vhodné, ďalšie prísady sa pridávajú do elastoméru pomocou známych postupov, napríklad v priebehu miešania vo vnútorných miešачkách (Banbury), na miešacích valcoch alebo v zmiešavacích extrudéroch, pred alebo v priebehu tvarovania alebo vulkanizácie, alebo inak aplikáciou rozpustenej alebo dispergovanej zložky b) na elastomér, ak je to vhodné, s následným odstránením rozpúšťadla odparením. Keď sa zložka b) a ak je to vhodné aj ďalšie prísady pridávajú k elastoméru, ktorý sa má stabilizovať, môžu byť tieto látky vo forme predzmesi, napríklad s koncentráciou 2,5 až 25% hmotnostných.

Zložka b) a, ak je to vhodné, ďalšie prísady sa môžu tiež

pridať pred alebo v priebehu polymerizácie syntetických elastomérov, alebo pred zosietením, to znamená výhodne, ak je to vhodné, ako prvý stabilizátor v surovej gume, ktorá môže tiež obsahovať ďalšie zložky, ako sú sadze ako plnivo a/alebo olejové prísady ako plnivo.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa chemicky viažu k polymérnym reťazcom za podmienok spracovania (miešanie, vulkanizácia a podobne). Zlúčeniny všeobecného vzorca I sú odolné proti extrakcii, to znamená poskytujú dobrú ochranu potom, ako je substrát podrobený intenzívnej extrakcii. Úbytok zlúčeniny všeobecného vzorca I z elastoméru prostredníctvom migrácie alebo extrakcie je mimoriadne nízky.

Elastoméry stabilizované zlúčeninami všeobecného vzorca I vykazujú tiež značne zlepšený a žiaduci lesk. To znamená, že povrchový lesk elastoméru stabilizovaného podľa predloženého vynálezu, po vystavení ozónu, je značne vyšší, ako lesk nestabilizovaného elastoméru alebo elastoméru stabilizovaného podľa doterajšieho stavu techniky.

Zložka b) a, ak je to vhodné, ďalšie zložky, môžu byť pri pridávaní do elastoméru, ktorý sa má stabilizovať, v čistej forme alebo opuzdrené vo voskoch, v olejoch alebo polyméroch.

Zložka b), a ak je to vhodné ďalšie zložky, môžu byť tiež nastriekané na elastomér, ktorý sa má stabilizovať. Môžu sa rieďiť ďalšími prísadami (napríklad bežnými prísadami uvedenými skôr) alebo sa v nich môžu topiť, a preto sa môžu tiež nastrikať spolu s týmito prísadami na elastomér, ktorý sa má stabilizovať.

Vznikajúce stabilizované elastoméry sa môžu použiť v mnohých rôznych formách, napríklad vo forme pásov, tvarovaných kompozícií, profilov, dopravných pásov alebo pneumatík.

Predložený vynález ďalej poskytuje spôsob stabilizácie elas-

tomérov s cieľom prevencie oxidačnej, tepelnej, dynamickej, svetlom a/alebo ozónom vyvolanej degradácie, ak spôsob zahŕňa pridanie alebo naniesenie najmenej jednej zložky b) do alebo na elastoméry.

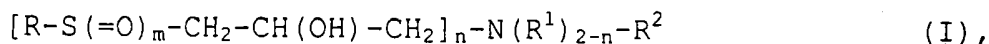
Predložený vynález ďalej poskytuje spôsob prevencie kontaktného prefarbenia substrátov prichádzajúcich do styku s elastomérmi, ak spôsob zahŕňa pridanie alebo naniesenie najmenej jednej zložky b) do alebo na elastoméry.

Ďalším uskutočnením podľa predloženého vynálezu je použitie zložky b) ako stabilizátora elastomérov s cieľom prevencie oxidačnej, tepelnej, dynamickej, svetlom a/alebo ozónom vyvolanej degradácie.

Ďalším uskutočnením podľa predloženého vynálezu je použitie zložky b) ako stabilizátora elastomérov s cieľom prevencie kontaktného prefarbenia substrátov prichádzajúcich do styku s elastomérmi.

Výhodné zlúčeniny všeobecného vzorca I [zložka b)] pre spôsob a použitie uvedené skôr sú rovnaké, ako je uvedené v kompozíciách podľa vynálezu.

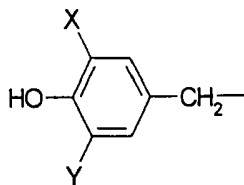
Predložený vynález ďalej poskytuje nové zlúčeniny všeobecného vzorca I



kde

R je alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka, alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka substituovaná hydroxylovou skupinou; fenylová skupina, benzylová skupina, α -metylbenzylová skupina, α,α -dimetylbenzylová skupina, cyklohexylová skupina alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$, a ak m je

0, R může dále být skupina



; a ak n je 1

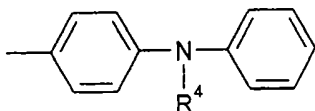
a R⁴ je atom vodíka, R může dále být

skupina R²-R¹N-CH₂-CH(OH)-CH₂-S(=O)_m-(CH₂)_x- nebo

skupina R²-R¹N-CH₂-CH(OH)-CH₂-S(=O)_m-CH₂-CH₂-(O-CH₂-CH₂)_y-,

R¹ je atom vodíka, cyklohexylová skupina nebo alkylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíka,

R² je skupina



R³ je alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíka,

R⁴ je atom vodíka nebo skupina -CH₂-CH(OH)-CH₂-S(=O)_m-R,

X je alkylová skupina obsahující 1 až 8 atomů uhlíka,

Y je alkylová skupina obsahující 1 až 8 atomů uhlíka,

m je 0 nebo 1,

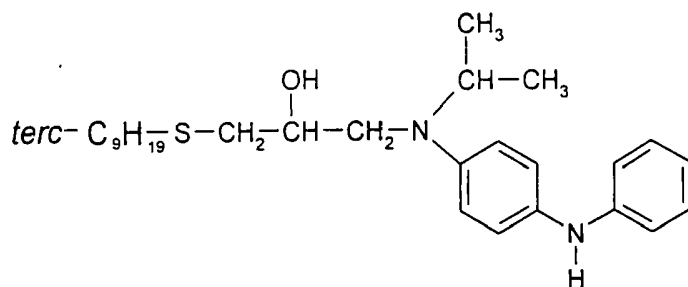
n je 1 nebo 2,

q je 1 nebo 2,

x je 2 až 6, a

y je 1 nebo 2; s výhradou, že zlúčenina všeobecného vzorca Ia

(Ia)



je vylúčená.

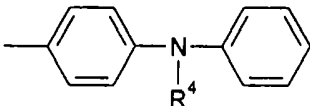
Výhodné významy všeobecných symbolov v nových zlúčeninách

všeobecného vzorca I sú rovnaké, ako výhodné významy všeobecných symbolov uvedených v súvislosti s kompozíciami podľa predloženého vynálezu.

Výhodnými zlúčeninami všeobecného vzorca I podľa predloženého vynálezu sú zlúčeniny, kde

R je alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka, alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka substituovaná hydroxylovou skupinou; fenylová skupina, benzylová skupina, α -metylbenzylová skupina, α,α -dimetylbenzylová skupina, cyklohexylová skupina alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$,

R^1 je atóm vodíka, cyklohexylová skupina alebo alkylová skupina obsahujúca 3 až 12 atómov uhlíka,

R^2 je skupina ,

R^3 je alkylová skupina obsahujúca 1 až 18 atómov uhlíka,

R^4 je atóm vodíka alebo skupina $-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-R$,

m je 0 alebo 1,

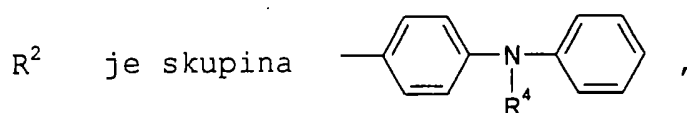
n je 1 alebo 2, a

q je 1 alebo 2, s výhradou, že zlúčenina všeobecného vzorca Ia je vylúčená.

Výhodnými novými zlúčeninami všeobecného vzorca I sú zlúčeniny, kde

R je alkylová skupina obsahujúca 8 až 12 atómov uhlíka alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$, a ak n je 1 a R^4 je atóm vodíka, R môže ďalej byť skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_y-$,

R^1 je izopropylová skupina alebo 1,3-dimetylbutylová skupina,



R^3 je alkylová skupina obsahujúca 6 až 8 atómov uhlíka,

R^4 je atóm vodíka alebo skupina $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{S}(=\text{O})_m-\text{R}$,

m je 0 alebo 1,

n je 1 alebo 2,

q je 1, a

y je 1 alebo 2 s výhradou, že zlúčenina všeobecného vzorca Ia je vylúčená.

Vynález je ďalej ilustrovaný pomocou príkladov. Údaje vo forme dielov alebo percentuálnych hodnôt sú uvedené ako hmotnostné.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Príprava 4-(*N*-izopropyl-*N*-[3-(*n*-oktyltio)-2-hydroxypropyl]amino)difenylamínu (zlúčenina 101, tabuľka 1)

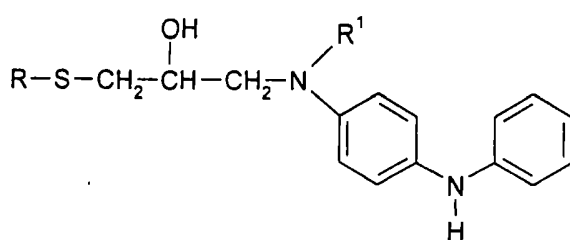
Zmes 31,6 g glycidyl-*n*-oktyltioéteru a 27,2 g 4-izopropylaminodifenylamínu [Vulkanox 4010 (RTM), Bayer] a 0,8 g kyseliny salicylovej sa mieša 8 hodín pri teplote 150°C. Reakčná zmes sa zriedi hexánom a premyje sa nasýteným vodným roztokom uhličitanu sodného a vodou. Po odparení organickej fázy a sušení pri 220°C a tlaku 2 Pa sa získa 51,2 g (99,5%) 4-(*N*-izopropyl-*N*-[3-(*n*-oktyltio)-2-hydroxypropyl]amino)difenylamínu (zlúčenina 101, tabuľka 1) vo forme viskózneho oleja. Empirický vzorec $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{OS}$ (428,68). Elementárna analýza, vypočítané: C 72,85; H 9,41; N 6,53; S 7,48%; nájdené: C 71,94; H 9,63; N 5,87; S 7,86%. EI-MS: 428 (M^+), 239 (M mínus skupina oktyl-SCH₂CH(OH), základný pík).

Podobným spôsobom, ako je opísané v príklade 1 a s použitím glycidyl-terc-nonyltioéteru namiesto glycidyl-*n*-oktyltioéteru, sa získa 4-{*N*-izopropyl-*N*-[3-(terc-nonyltio)-2-hydroxypropyl]amino}difenylamín vo výťažku 98% (zlúčenina 102, tabuľka 1) vo forme viskózneho oleja. Molekulová hmotnosť $C_{27}H_{42}N_2OS$ (M 442,71). Elementárna analýza, vypočítané: C 73,25; H 9,56; N 6,33; S 7,24%; nájdené C 73,21; H 9,70; N 6,26; S 7,33%. EI-MS: 442 (M^+), 239 (M mínus terc-nonyl-SCH₂CH(OH), základný pík).

Znova podobným spôsobom, ako je opísané v príklade 1 a s použitím glycidyl *n*-dodecyltioéteru, glycidylterc-dodecyltioéteru alebo glycidylizooktyloxykarbonylmetyltioéteru namiesto glycidyl-*n*-oktyltioéteru, sa pripravujú zlúčeniny 103, 104 a 111 (tabuľka 1).

Podobným spôsobom, ako je opísané v príklade 1 a s použitím 4-(1,3-dimetylbutylamino)difenylamínu namiesto 4-izopropylamino-difenylamínu, sa získa zlúčenina 107 (tabuľka 1). Ďalej nahradením glycidyl-*n*-oktyltioéteru za glycidyl-*n*-dodecyltioéter, glycidyl-terc-dodecyltioéter alebo glycidyl-terc-nonyltioéter sa získajú zlúčeniny 105, 106 a 108 (tabuľka 1).

Podobným spôsobom, ako je opísané v príklade sa reakciou glycidyl-*n*-dodecyltioéteru so 4-(2-oktylamino)difenylamínom získajú zlúčeniny 109 (tabuľka 1). Znova podobným spôsobom, ako je opísané v príklade 1 sa reakciou glycidyl-*n*-dodecyltioéteru so 4-cyklohexylaminodifenylamínom získajú zlúčeniny 110 (tabuľka 1).



(101) až (111)

Tabuľka 1

Zl.	R	R ¹	Forma	M ⁺
-----	---	----------------	-------	----------------

101	<i>n</i> -oktyl	izopropyl	viskózný olej	428
102	<i>terc</i> -nonyl	izopropyl	viskózný olej	442
103	<i>n</i> -dodecyl	izopropyl	hnedá hmota	484
104	<i>terc</i> -dodecyl	izopropyl	viskózný olej	484
105	<i>n</i> -dodecyl	1,3-dimetylbutyl	tmavo hnedý olej	526
106	<i>terc</i> -dodecyl	1,3-dimetylbutyl	tmavo hnedý olej	526
107	<i>n</i> -oktyl	1,3-dimetylbutyl	tmavo hnedý olej	470
108	<i>terc</i> -nonyl	1,3-dimetylbutyl	tmavo hnedá živica	484
109	<i>n</i> -dodecyl	2-oktyl	tmavo hnedá živica	554
110	<i>n</i> -dodecyl	cyklohexyl	tmavo hnedá živica	524
111	izo-C ₈ H ₁₇ OOCCH ₂ -	izopropyl	tmavo hnedý olej	486

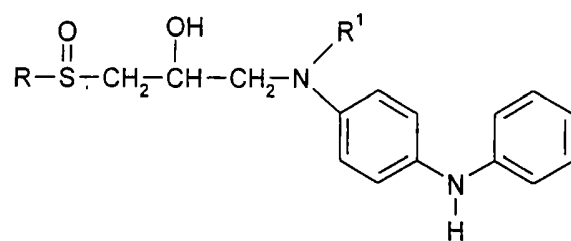
Príklad 2

Príprava 4-{*N*-izopropyl-*N*-[3-(*n*-oktylsulfinyl)-2-hydroxypropyl]-amino}difenylamínu (zlúčenina 201, tabuľka 2)

4,53 g 30% vodného roztoku peroxidu vodíka (H₂O₂) sa pridá k roztoku 10 g zlúčeniny 101 (príklad 1, tabuľka 1) v 25 ml acetónu. Reakčná zmes sa mieša 9 hodín pri 40°C. Reakčná zmes sa potom spracuje 100 ml vody a 50 ml toluénu. Väčšina acetónu sa oddestiluje na rotačnej odparke za zníženého tlaku. Organická fáza sa oddelí, premyje sa vodou, suší sa nad síranom sodným a odparí sa na rotačnej odparke za zníženého tlaku. Po chromatografii zvyšku na silikagéli za elúcie zmesou hexán/etylacetát/-etanol (12:7:1) sa získa 7,14 g (69%) 4-{*N*-izopropyl-*N*-[3-(*n*-oktylsulfinyl)-2-hydroxypropyl]amino}difenylamínu (zlúčenina 201, tabuľka 2) vo forme hnedej živice s molekulovou hmotnosťou C₂₆H₄₀N₂O₂S (444,68). Elementárna analýza, vypočítané: C 70,23; H 9,07; N 6,30; S 7,21%; nájdené: C 70,04; H 9,04; N 6,42; S 7,05%. EI-MS: 444 (M⁺), 239 (M mínus oktyl-S(=O)CH₂CH(OH), základný pík).

Podobným spôsobom, ako je opísané v príklade 2 a s použitím zlúčeniny 102 (príklad 1, tabuľka 1) sa získa 4-{*N*-izopropyl-*N*-[3-(*terc*-nonylsulfinyl)-2-hydroxypropyl]amino}difenylamín vo výťažku 62% (zlúčenina 202, tabuľka 2) vo forme hnedej živice. Molekulová hmotnosť $C_{27}H_{42}N_2O_2S$ (M 458,71). Elementárna analýza, vypočítané: C 70,70; H 9,23; N 6,11; S 6,99%; nájdené: C 70,84; H 9,19; N 6,05; S 7,35%. EI-MS: 458 (M^+), 332 (M mínus C_9H_{18}), 239 (M mínus *terc*-nonyl-S(=O)CH₂CH(OH), základný pík).

Podobným spôsobom ako je opísané v príklade 2 a s použitím zlúčenín 103 až 111 (príklad 1, tabuľka 1) sa získajú zlúčeniny 203 až 211 (tabuľka 2).



(201) až (211)

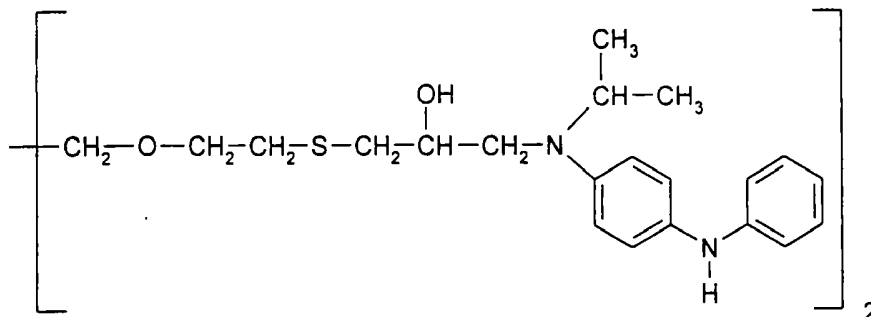
Tabuľka 2

Zl.	R	R ¹	Forma	M ⁺
201	<i>n</i> -oktyl	izopropyl	hnedá živica	444
202	<i>terc</i> -nonyl	izopropyl	hnedá živica	458
203	<i>n</i> -dodecyl	izopropyl	teplota topenia 48°C	500
204	<i>terc</i> -dodecyl	izopropyl	viskózný olej	500
205	<i>n</i> -dodecyl	1,3-dimetylbutyl	tmavo hnedý olej	542
206	<i>terc</i> -dodecyl	1,3-dimetylbutyl	tmavo hnedý olej	542
207	<i>n</i> -oktyl	1,3-dimetylbutyl	tmavo hnedý olej	486
208	<i>terc</i> -nonyl	1,3-dimetylbutyl	tmavo hnedeá živica	500
209	<i>n</i> -dodecyl	2-oktyl	tmavo hnedeá živica	570
210	<i>n</i> -dodecyl	cyklohexyl	tmavo hnedeá živica	540
211	izo-C ₈ H ₁₇ OOCCH ₂ -	izopropyl	tmavo hnedý olej	502

Príklad 3

Príprava 4,13-ditia-7,10-dioxa-1,16-bis[*N*-izopropyl-4-(fenylamino)anilino]-2,15-dihydroxyhexadekánu (zlúčenina 301)

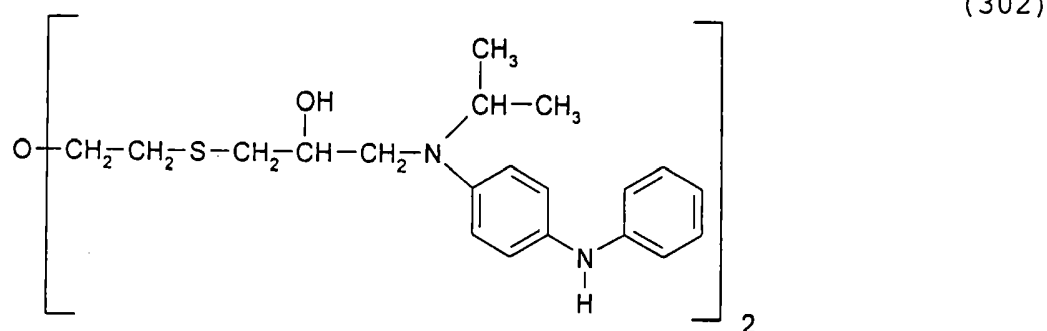
(301)



20,6 g (0,07 mol) bisglycidyltioéteru 3,6-dioxa-1,8-oktándioliu sa v priebehu 2 hodín pri 150°C prikvapká k 22,6 g (0,10 mol) 4-izopropylaminodifenylamínu [Vulkanox 4010 (RTM), Bayer] a 0,28 g (2 mmol) kyseliny salicylovej. Reakčná zmes sa potom mieša ďalších 6 hodín pri 150°C. Reakčná zmes sa ochladí a chromatograficky sa čistí na silikagéli za elúcie zmesou etylacetát/hexán (1:1). Čistá frakcia sa spoja a rozpúšťadlo sa odparí na rotačnej odparke za zníženého tlaku. Získa sa 13,25 g (36%) 4,13-ditia-7,10-dioxa-1,16-bis-[*N*-izopropyl-4-(fenylamino)anilino]-2,15-dihydroxyhexadekánu (zlúčenina 301), vo forme viskózneho oleja. Empirický vzorec $C_{42}H_{58}N_4O_4S_2$ (747,08). Elementárna analýza, vypočítané: C 67,52; H 7,83; N 7,50; S 8,58%; nájdené: C 67,58; H 7,78; N 7,21; S 7,93%. EI-MS: 746 (M^+), 239 ($C_6H_5NHC_6H_4N(C_3H_7)CH_2^+$, základný pík).

Príklad 4

Príprava zlúčeniny 302



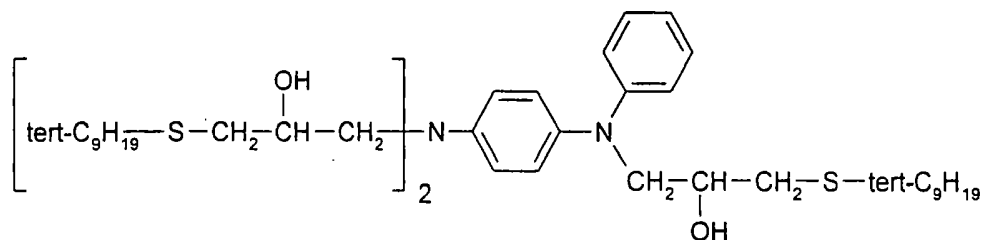
17,5 g (0,07 mol) bisglycidyltioéteru 3-oxa-1,5-pentánditio-
lu sa v priebehu 2 hodín pri 150°C prikvapká k 22,6 g (0,10 mol)
4-izopropylaminodifenylamínu [Vulkanox 4010 (RTM), Bayer] a
0,28 g (2 mmol) kyseliny salicylovej. Reakčná zmes sa potom mie-
ša ďalších 6 hodín pri 150°C. Reakčná zmes sa ochladí a chroma-
tograficky sa čistí na silikagéli za elúcie zmesou etylacetát/-
hexán (1:1). Čisté frakcie sa spoja a rozpúšťadlo sa odparí na
rotačnej odparke za zníženého tlaku. Získa sa 37,0 g (92%) zlú-
čeniny 302 vo forme viskózneho oleja. EI-MS: 702 (M^+), 239
($C_6H_5NHC_6H_4N(C_3H_7)CH_2^+$; základný pík).

Príklad 5

Príprava zlúčeniny 303

28,1 g (0,13 mol) glycidyl-terc-nonyltioéteru sa v priebehu
2 hodín pri 150°C prikvapká k 9,2 g (0,05 mol) 4-aminodifenyl-
amínu a 0,14 g (1 mmol) kyseliny salicylovej. Reakčná zmes sa
mieša ďalšie 2 dni pri 150°C. Reakčná zmes sa ochladí a chroma-
tograficky sa čistí na silikagéli za elúcie zmesou etylacetát/-
hexán (1:3). Čisté frakcie sa spoja a rozpúšťadlo sa odparí na
rotačnej odparke za zníženého tlaku. Získa sa 6,1 g (16,5%) zlú-
čeniny 303 vo forme viskózneho oleja. Empirický vzorec:
 $C_{48}H_{84}N_2O_3S_3$ (833,40). Elementárna analýza, vypočítané: C 69,23;
H 10,09; N 3,36; S 11,53%; nájdené: C 68,83; H 10,09; N 3,54;
S 11,68%. CI-MS: 833 (M^+), 127 ($C_9H_{19}^+$; základný pík).

(303)



Príklad 6

Stabilizácia čierneho vulkanizátu

40,0 dielov hmotnostných Cariflex® 1220 [polybutadién, SHELL] sa stlačí na miešacích valcoch pri 60°C so 60,0 dielmi hmotnostnými prírodného kaučuku a 55 dielmi hmotnostnými sadzí (N 330), 6,0 dielmi hmotnostnými Ingralen 450 (RTM) [olej ako plnivo], 5,0 dielmi hmotnostnými oxidu zinočnatého [aktivátor vulkanizácie], 2,0 dielmi hmotnostnými kyseliny stearovej [aktívator vulkanizácie], 0,2 dielmi hmotnostnými IRGANOX 1520 (RTM) [stláčací stabilizátor, Ciba Spezialitätenchemie], 2,0 dielmi hmotnostnými síry [vulkanizér], 0,6 dielmi hmotnostnými Vulkacit MOZ (RTM) [urýchľovač vulkanizácie, Bayer] a 2,0 dielmi hmotnostnými stabilizátora, ktorý sa má testovať podľa tabuľky 3, a získa sa homogénna zmes, pričom sa vulkanizačný systém [síra a Vulkacit MOZ (RTM)] nepridáva až na konci zmiešavacieho procesu. Zmes sa vulkanizuje v elektrických zahrievacích lisoch pri 150°C do T95' na krivke reametra a získajú sa pláty elastoméru s hrúbkou 2 mm, dĺžkou 21 cm a šírkou 8,0 cm. Kusy 2 mm gumových pruhov sa umiestnia na podklad z bielej lepenky a skladujú sa v komore s cirkulujúcim vzduchom pri 50°C 5 dní. Kontaktný povrch alebo jeho okraj sa potom vizuálne hodnotí s ohľadom na kontaktné prefarbenie (škvrny): 0 = žiadne prefarbenie (alebo prefarbenie zodpovedajúce situácii, keď nie je prítomný žiadny AO) a 5 = najvyšší stupeň prefarbenia. Čím nižšie je kontaktné prefarbenie, tým lepšia je stabilizácia. Výsledky sú uvedené v tabuľke 3.

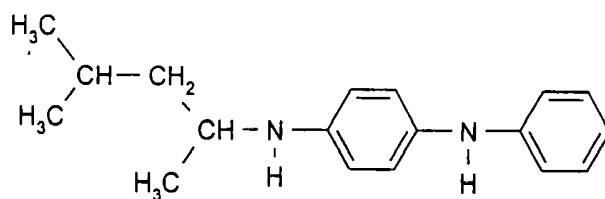
Tabuľka 3

Príklad	Stabilizátor (zlúčenina)	Kontaktné prefarbenie vizuálne
6a ^{a)}	-	0
6b ^{a)}	Vulkanox 4020 (RTM) ^{c)}	5
6c ^{b)}	103	0-1
6d ^{b)}	106	0-1
6e ^{b)}	107	0-1
6f ^{b)}	108	0-1
6g ^{b)}	109	0-1
6h ^{b)}	110	0-1
6i ^{b)}	111	0-1
6k ^{b)}	203	0-1
6l ^{b)}	205	0-1
6m ^{b)}	206	0-1
6n ^{b)}	210	0-1

a) porovnávací príklad,

b) príklad podľa vynálezu,

c) Vulkanox 4020 (RTM) [Bayer] je 4-[1,3-dimetylbutyl]aminodifenylamin všeobecného vzorca A

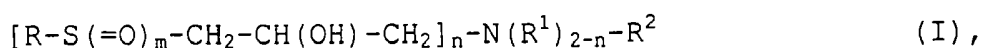


(A)

P A T E N T O V É N Á R O K Y

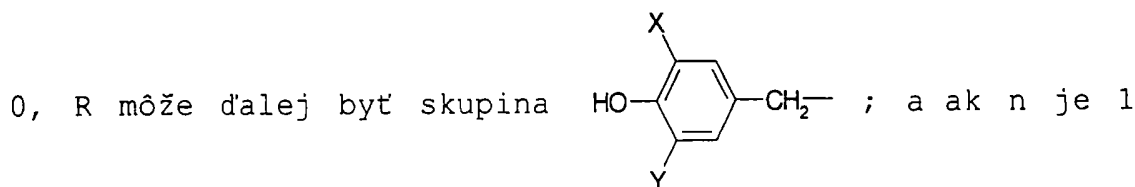
1. Kompozícia, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje

- a) prírodný alebo polosyntetický elastomér citlivý na oxidačnú, tepelnú, dynamickú alebo svetlom a/alebo ozónom vyvolanú degradáciu a
- b) ako stabilizátor najmenej jednu zlúčeninu všeobecného vzorca I



kde

R je alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka, alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka substituovaná hydroxylovou skupinou; fenylová skupina, benzylová skupina, α -metylbenzylová skupina, α,α -dimetylbenzylová skupina, cyklohexylová skupina alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$, a ak m je

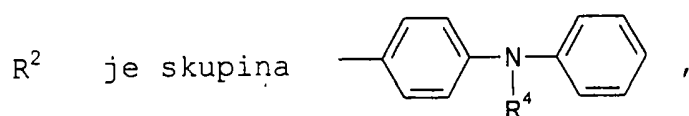


a R^4 je atóm vodíka, R môže ďalej byť

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-(CH_2)_x-$ alebo

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_y-$,

R^1 je atóm vodíka, cyklohexylová skupina alebo alkylová skupina obsahujúca 3 až 12 atómov uhlíka,



R^3 je alkylová skupina obsahujúca 1 až 18 atómov uhlíka,

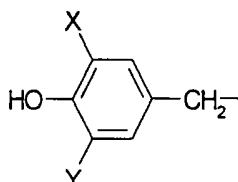
R^4 je atóm vodíka alebo skupina $-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-R$,

X je alkylová skupina obsahujúca 1 až 8 atómov uhlíka,

Y je alkylová skupina obsahujúca 1 až 8 atómov uhlíka,
 m je 0 alebo 1,
 n je 1 alebo 2,
 q je 1 alebo 2,
 x je 2 až 6, a
 y je 1 alebo 2.

2. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m,
 že

R je alkylová skupina obsahujúca 4 až 12 atómov uhlíka, alkylová skupina obsahujúca 4 až 12 atómov uhlíka substituovaná hydroxylovou skupinou; benzylová skupina, α -metylbenzylová skupina, cyklohexylová skupina alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$,

a ak m je 0, R môže ďalej byť skupina  ; a ak

n je 1 a R^4 je atóm vodíka, R môže ďalej byť

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-(CH_2)_x-$ alebo

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_y-$,

R^1 je atóm vodíka, cyklohexylová skupina alebo alkylová skupina obsahujúca 3 až 8 atómov uhlíka,

R^3 je alkylová skupina obsahujúca 4 až 12 atómov uhlíka,

X je alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka,

Y je alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka,

m je 0 alebo 1,

q je 1 alebo 2,

x je 2 až 4, a

y je 1 alebo 2.

3. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že

R je alkylová skupina obsahujúca 6 až 12 atómov uhlíka, alkylová skupina obsahujúca 6 až 12 atómov uhlíka substituovaná hydroxylovou skupinou; benzylová skupina alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$, a ak n je 1 a R^4 je atóm vodíka, R môže ďalej byť

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-(CH_2)_x-$ alebo

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_y-$,

R^1 je cyklohexylová skupina alebo alkylová skupina obsahujúca 3 až 6 atómov uhlíka,

R^3 je alkylová skupina obsahujúca 6 až 10 atómov uhlíka,

m je 0 alebo 1,

q je 1 alebo 2,

x je 2, a

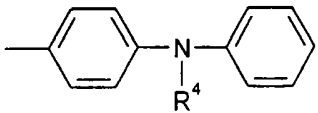
y je 1 alebo 2.

4. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že

R je alkylová skupina obsahujúca 8 až 12 atómov uhlíka alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$, a ak n je 1 a R^4 je atóm vodíka, R môže ďalej byť

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_y-$,

R^1 je izopropylová skupina alebo 1,3-dimetylbutylová skupina,

R^2 je skupina ,

R^3 je alkylová skupina obsahujúca 6 až 8 atómov uhlíka,

R^4 je atóm vodíka alebo skupina $-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-R$,

m je 0 alebo 1,

n je 1 alebo 2,

q je 1, a

y je 1 alebo 2.

5. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že zložka a) je svetlo sfarbený elastomér.

6. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že zložka a) je prírodný alebo syntetický kaučuk alebo z nich pripravený vulkanizát.

7. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že zložka a) je polydiénový vulkanizát, polydiénový vulkanizát obsahujúci halogény, polydiénový kopolymérny vulkanizát alebo etylén-propylénový terpolymérny vulkanizát.

8. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje spolu so zložkami a) a b) ďalšie prísady.

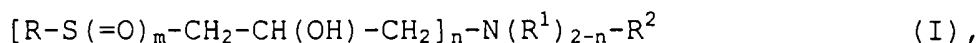
9. Kompozícia podľa nároku 8, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje ako ďalšie prísady jednu alebo viac zložiek vybraných zo skupiny, ktorú tvoria pigmenty, farbivá, plnivá, vyrovnávacie činidlá, dispergačné činidlá, zmäkčovadlá, aktivátory vulkanizácie, urýchľovače vulkanizácie, vulkanizéry, činidlá kontrolujúce náboj, promótor adhézie, antioxidanty a svetelné stabilizátory;

10. Kompozícia podľa nároku 8, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že ako ďalšie prísady obsahuje fenolové antioxidanty, amínové antioxidanty, organické fosfity alebo fosfony a/alebo tiosynergisty.

11. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú -

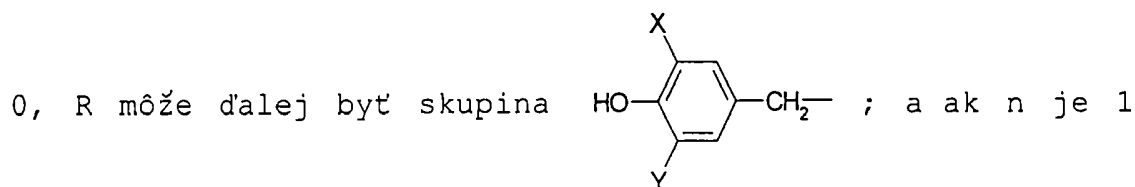
c a s a t ý m, že množstvo prítomnej zložky b) tvorí 0,05 až 10% vzhľadom na hmotnosť zložky a).

12. Zlúčenina všeobecného vzorca I



kde

R je alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka, alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka substituovaná hydroxylovou skupinou; fenylová skupina, benzylová skupina, α -metylbenzylová skupina, α,α -dimetylbenzylová skupina, cyklohexylová skupina alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$, a ak m je

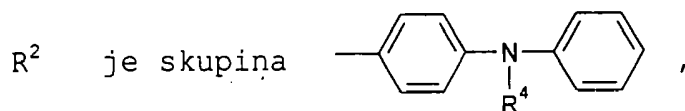


a R^4 je atóm vodíka, R môže ďalej byť

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-(CH_2)_x-$ alebo

skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_y-$,

R^1 je atóm vodíka, cyklohexylová skupina alebo alkylová skupina obsahujúca 3 až 12 atómov uhlíka,



R^3 je alkylová skupina obsahujúca 1 až 18 atómov uhlíka,

R^4 je atóm vodíka alebo skupina $-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-R$,

X je alkylová skupina obsahujúca 1 až 8 atómov uhlíka,

Y je alkylová skupina obsahujúca 1 až 8 atómov uhlíka,

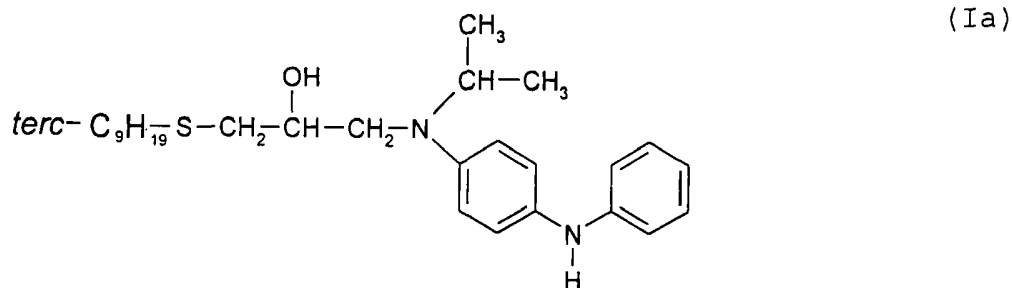
m je 0 alebo 1,

n je 1 alebo 2,

q je 1 alebo 2,

x je 2 až 6, a

y je 1 alebo 2; s podmienkou, že zlúčenina všeobecného vzorca Ia



je vylúčená.

13. Zlúčenina podľa nároku 12, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že

R je alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka, alkylová skupina obsahujúca 4 až 20 atómov uhlíka substituovaná hydroxylóvou skupinou; fenylová skupina, benzylová skupina, α -metylbzenzylová skupina, α,α -dimetylbzenzylová skupina, cyklohexylová skupina alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$,

R^1 je atóm vodíka, cyklohexylová skupina alebo alkylová skupina obsahujúca 3 až 12 atómov uhlíka,

R^2 je skupina ,

R^3 je alkylová skupina obsahujúca 1 až 18 atómov uhlíka,

R^4 je atóm vodíka alebo skupina $-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-R$,

m je 0 alebo 1,

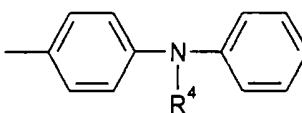
n je 1 alebo 2, a

q je 1 alebo 2.

14. Zlúčenina podľa nároku 12, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že

R je alkylová skupina obsahujúca 8 až 12 atómov uhlíka alebo skupina $-(CH_2)_qCOOR^3$, a ak n je 1 a R^4 je atóm vodíka, R môže ďalej byť skupina $R^2-R^1N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_y-$,

R^1 je izopropylová skupina alebo 1,3-dimetylbutylová skupina,

R^2 je skupina ,

R^3 je alkylová skupina obsahujúca 6 až 8 atómov uhlíka,

R^4 je atóm vodíka alebo skupina $-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(=O)_m-R$,

m je 0 alebo 1,

n je 1 alebo 2,

q je 1, a

y je 1.

15. Spôsob stabilizácie elastomérov s cieľom prevencie oxidačnej, tepelnej, dynamickej, svetlom a/alebo ozónom vyvolanej degradácie, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa pridanie najmenej jednej zložky b) podľa nároku 1, do elastomérov alebo naniesenie najmenej jednej zložky b) podľa nároku 1, na elastoméry.

16. Spôsob prevencie kontaktného prefarbenia substrátov prichádzajúcich do styku s elastomérmi, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa pridanie najmenej jednej zložky b) podľa nároku 1 do elastomérov alebo naniesenie najmenej jednej zložky b) podľa nároku 1 na elastoméry.

17. Použitie zložky b) podľa nároku 1 ako stabilizátora pre elastoméry s cieľom prevencie oxidačnej, tepelnej, dynamickej, svetlom a/alebo ozónom vyvolanej degradácie.

18. Použitie zlúčeniny b) podľa nároku 1 ako stabilizátora pre elastoméry s cieľom prevencie kontaktného prefarbenia substrátov prichádzajúcich do styku s elastomérmi.