

(19)



Octrooiraad
Nederland

(11) Publikatienummer: **9300784**

(12) **A TERINZAGELEGGING**

(21) Aanvraagnummer: **9300784**

(22) Indieningsdatum: **07.05.93**

(51) Int.Cl.⁵:
**C08K 5/15, C07D 307/83,
C09K 15/08**

(30) Voorrang:
22.05.92 CH 1654/92

(43) Ter inzage gelegd:
16.12.93 I.E. 93/24

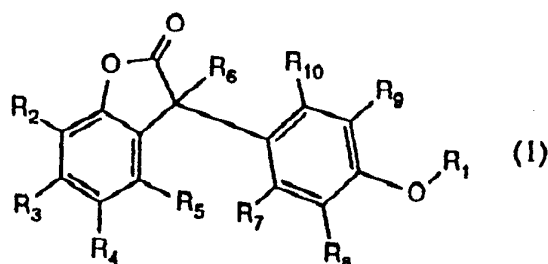
(71) Aanvrager(s):
Ciba-Geigy A.G. te Bazel, Zwitserland

(72) Uitvinder(s):
Peter Nesvadba te Marly, Zwitserland

(74) Gemachtigde:
**Ir. L.C. de Bruijn c.s.
Nederlandsch Octrooibureau
Scheveningseweg 82
2517 KZ 's-Gravenhage**

(54) **3-(alkoxyfenyl)benzofuran-2-onen als stabiliseermiddelen**

(57) De onderhavige uitvinding heeft betrekking op samenstellingen die een organisch materiaal en 3-(alkoxyfenyl)benzofuran-2-onen als stabiliseermiddelen bevatten. Er werd gevonden dat een speciale groep van dergelijke benzofuran-2-onen bijzonder goed geschikt zijn als stabiliseermiddelen voor organische materialen die gevoelig zijn voor oxydatieve, thermische of door licht geïnduceerde afbraak. De uitvinding heeft betrekking op het stabiliseren van een dergelijk organisch materiaal met behulp van ten minste één verbinding met de formule 1 als stabiliseermiddel.



3-(alkoxyfenyl)benzofuran-2-onen als stabiliseermiddelen

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op samenstellingen, bevattende een organisch materiaal, bij voorkeur een polymeer, en 3-(alkoxyfenyl)benzofuran-2-onen als stabiliseermiddelen, de toepassing daarvan voor het stabiliseren van organische materialen tegen oxidatieve, thermische of door licht geïnduceerde afbraak, alsmede op nieuwe 3-(alkoxyfenyl)benzofuran-2-onen.

Afzonderlijke 3-(alkoxyfenyl)benzofuran-2-onen werden bijvoorbeeld door M. Auger et al., Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 4024; L. Jurd, Aust. J. Chem., 31, 347 (1978) en C.S. Foote et al., J. Amer. Chem. Soc. 92, 586 (1973) en in DE-A-3.006.268 beschreven.

De toepassing van enkele benzofuran-2-onen als stabiliseermiddelen voor organische polymeren is bijvoorbeeld uit US-A-4.325.863; US-A-4.338.244 en EP-A-415.887 bekend.

Gevonden werd nu dat een speciale groep van dergelijke benzofuran-2-onen bijzonder goed geschikt is als stabiliseermiddel voor organische materialen die gevoelig zijn voor oxidatieve, thermische of door licht geïnduceerde afbraak.

De onderhavige uitvinding heeft daarom betrekking op samenstellingen die bevatten

a) een aan de oxidatieve, thermische of door licht geïnduceerde afbraak onderworpen organisch materiaal en

b) ten minste één verbinding met de formule 1 van het formuleblad, waarin R_1 C_1 - C_{25} alkyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, niet gesubstitueerd of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, niet gesubstitueerd of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd C_5 - C_8 cycloalkyl; C_3 - C_{25} alkenyl, C_3 - C_{25} alkynyl of door zuurstof, zwavel of $>N-R_{16}$ onderbroken C_3 - C_{25} alkyl voorstelt en R_{16} waterstof of C_1 - C_8 alkyl betekent,

R_2 , R_3 , R_4 en R_5 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_{25} alkyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, niet gesubstitueerd of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, niet gesubstitueerd of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd C_5 - C_8 cycloalkyl; C_1 - C_{18} alkoxy, hydroxyl, C_1 - C_{25} alkanoyloxy, C_3 - C_{25} alkenoyloxy, door zuurstof, zwavel of $N-R_{16}$ onderbroken C_3 - C_{25} alkanoyloxy; C_6 - C_9 cycloalkylcarbonyloxy, benzyloxy of met C_1 - C_{12} alkyl gesubstitueerd benzoyloxy voorstellen en R_{16} de bovengenoemde betekenis heeft, of verder de groepen R_2 en R_3 of de groepen R_4 en R_5 samen met de koolstofatomen waaraan ze gebonden zijn een benzo-ring vormen, R_4 bovendien $-(CH_2)_n-COR_{11}$ voorstelt, waarin n 0, 1 of 2 is, R_{11} hydroxyl, $[-O^{\delta-} \frac{1}{r} M^{r+}]$, C_1 - C_{18} alkoxy of

9300784

$-NR_{14}R_{15}$ betekent, R_{14} en R_{15} onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1-C_{18} alkyl voorstellen, M een r-waardig metaalkation is en r 1, 2 of 3 betekent,

R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_4 alkyl of C_1-C_4 alkoxy betekenen, onder de voorwaarde dat ten minste één van de groepen R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} waterstof is en wanneer R_3 , R_5 , R_6 , R_7 en R_{10} waterstof zijn, dat dan R_4 bovendien een groep met de formule 2 van het formuleblad is, waarin R_1 , R_2 , R_8 en R_9 de bovengenoemde betekenis hebben en R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar waterstof, CF_3 , C_1-C_{12} alkyl of fenyl voorstellen, of R_{12} en R_{13} samen met het C-atoom waaraan ze gebonden zijn een niet gesubstitueerde of met 1 tot 3 C_1-C_4 alkyl gesubstitueerde C_5-C_8 cycloalkylideen-ring vormen; R_6 waterstof of een groep met de formule 3 van het formuleblad betekent, waarin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} de betekenis van hierboven hebben en waarbij de verbinding met de formule 4 van het formuleblad wordt uitgesloten.

Alkyl met tot 25 koolstofatomen betekent een vertakte of niet vertakte groep zoals bijvoorbeeld methyl, ethyl, popyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylbutyl, n-pentyl, isopentyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, n-hexyl, 1-methylhexyl, n-heptyl, isoheptyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, 1-methylheptyl, 3-methylheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, 1,1,3-trimethylhexyl, 1,1,3,3-tetramethylpentyl, nonyl, decyl, undecyl, 1-methylundecyl, dodecyl, 1,1,3,3,5,5-hexamethylhexyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, eicosyl of docosyl. Eén van de betekenissen van R_2 en R_4 die de voorkeur heeft is bijvoorbeeld C_1-C_{18} alkyl. Een betekenis van R_4 die bijzondere voorkeur heeft is C_1-C_4 alkyl.

C_7-C_9 fenylalkyl betekent bijvoorbeeld benzyl, α -methylbenzyl, α,α -dimethylbenzyl of 2-fenylethyl. Benzyl heeft de voorkeur.

Met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd, dat bij voorkeur 1 tot 3, in het bijzonder 1 of 2 alkylgroepen bevat, betekent bijvoorbeeld o-, m- of p-methylfenyl, 2,3-dimethylfenyl, 2,4-dimethylfenyl, 2,5-dimethylfenyl, 2,6-dimethylfenyl, 3,4-dimethylfenyl, 3,5-dimethylfenyl, 2-methyl-6-ethylfenyl, 4-tert-butylfenyl, 2-ethylfenyl of 2,6-diethylfenyl.

Niet gesubstitueerd of met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd C_5-C_8 cycloalkyl betekent bijvoorbeeld cyclopentyl, methylcyclopentyl, dimethylcyclopentyl, cyclohexyl, methylcyclohexyl, dimethylcyclohexyl, trimethylcyclohexyl, tert-butylcyclohexyl, cycloheptyl of cyclooctyl. Cyclohexyl en tert-butylcyclohexyl hebben de voorkeur.

Alkenyl met 3 tot 25 koolstofatomen betekent een vertakte of niet

vertakte groep zoals bijvoorbeeld propenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, isobutenyl, n-2,4-pentadienyl, 3-methyl-2-butenyl, n-2-octenyl, n-2-dodecenyl, iso-dodecenyl, oleyl, n-2-octadecenyl of n-4-octadecenyl.

Alkynyl met 3 tot 25 koolstofatomen betekent een vertakte of niet
5 vertakte groep zoals bijvoorbeeld propynyl ($-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2-butynyl, 3-butynyl, n-2-octynyl of n-2-dodecynyl.

Door zuurstof, zwavel of >N-R_{16} onderbroken C_3-C_{25} alkyl betekent
bijvoorbeeld $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
10 $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ of $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$. Methoxyethyl heeft de
voorkeur.

Alkoxyethyl met tot 18 koolstofatomen betekent een vertakte of niet
vertakte groep zoals bijvoorbeeld methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy,
n-butoxy, isobutoxy, pentoxy, isopentoxy, hexoxy, heptoxy, octoxy, decyl-
15 oxy, tetradecyloxy, hexadecyloxy of octadecyloxy.

Alkanoyloxy met tot 25 koolstofatomen betekent een vertakte of niet
vertakte groep zoals bijvoorbeeld formyloxy, acetyloxy, propionyloxy,
butanoyloxy, pentanoyloxy, hexanoyloxy, heptanoyloxy, octanoyloxy, nona-
noyloxy, decanoyloxy, undecanoyloxy, dodecanoyloxy, tridecanoyloxy, te-
20 tradecanoyloxy, pentadecanoyloxy, hexadecanoyloxy, heptadecanoyloxy,
octadecanoyloxy, eicosanoyloxy of docosanoyloxy.

Alkenoyloxy met 3 tot 25 koolstofatomen betekent een vertakte of
niet vertakte groep zoals bijvoorbeeld propenoyloxy, 2-butenoyloxy, 3-
butenoyloxy, isobutenoyloxy, n-2,4-pentadienoyloxy, 3-methyl-2-butenoyl-
25 oxy, n-2-octenoyloxy, n-2-dodecenoyloxy, iso-dodecenoyloxy, oleoyloxy, n-
2-octadecenoyloxy of n-4-octadecenoyloxy.

Door zuurstof, zwavel of >N-R_{16} onderbroken C_3-C_{25} alkanoyloxy bete-
kent bijvoorbeeld $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$, $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2\text{COO}-$, $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COO}-$,
 $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COO}-$, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$, $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$,
30 $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$ of $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$.

C_6-C_9 cycloalkylcarbonyloxy betekent bijvoorbeeld cyclopentylcarbo-
nyloxy, cyclohexylcarbonyloxy, cycloheptylcarbonyloxy of cyclooctylcarbo-
nyloxy. Cyclohexylcarbonyloxy heeft de voorkeur.

Met C_1-C_{12} alkyl gesubstitueerd benzoyloxy betekent bijvoorbeeld o-,
35 m- of p-methylbenzoyloxy, 2,3-dimethylbenzoyloxy, 2,4-dimethylbenzoyloxy,
2,5-dimethylbenzoyloxy, 2,6-dimethylbenzoyloxy, 3,4-dimethylbenzoyloxy,
3,5-dimethylbenzoyloxy, 2-methyl-6-ethylbenzoyloxy, 4-tert-butylbenzoyl-
oxy, 2-ethylbenzoyloxy, 2,4,6-trimethylbenzoyloxy, 2,6-dimethyl-4-tert-
butylbenzoyloxy of 3,5-di-tert-butylbenzoyloxy.

Een één-, twee- of drie-waardig metaalkation is bijvoorbeeld een alkalimetaal-, aardalkalimetaal- of aluminium-kation, bijvoorbeeld Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} of Al^{+++} .

Met $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl gesubstitueerde $\text{C}_5\text{-C}_8$ cycloalkylideen-ring, die bij
 5 voorkeur 1 tot 3, in het bijzonder 1 of 2 vertakte of niet vertakte alkylgroepen bevat, betekent bijvoorbeeld cyclopentylideen, methylcyclopentylideen, dimethylcyclopentylideen, cyclohexylideen, methylcyclohexylideen, dimethylcyclohexylideen, trimethylcyclohexylideen, tert-butylcyclohexylideen, cycloheptylideen of cyclooctylideen. Cyclohexylideen
 10 en tert-butylcyclohexylideen hebben de voorkeur.

Van belang zijn samenstellingen, bevattende verbindingen met de formule 1 van het formuleblad, waarin R_1 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ alkyl, $\text{C}_7\text{-C}_9$ fenylalkyl, niet gesubstitueerd of met $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl gesubstitueerd fenyl, niet gesubstitueerd of met $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl gesubstitueerd $\text{C}_5\text{-C}_8$ cycloalkyl; $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ alkenyl of door zuurstof, zwavel of >N-R_{16} onderbroken $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ alkyl voorstelt
 15 en R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar waterstof, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl of fenyl beteken.

Van bijzonder belang zijn samenstellingen, bevattende verbindingen met de formule 1 van het formuleblad, waarin R_1 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alkyl, benzyl,
 20 fenyl, met $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl gesubstitueerd fenyl, $\text{C}_5\text{-C}_8$ cycloalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ alkynyl of door zuurstof, zwavel of >N-R_{16} onderbroken $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ alkyl voorstelt, R_2 , R_3 , R_4 en R_5 onafhankelijk van elkaar waterstof, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alkyl, benzyl, fenyl, $\text{C}_5\text{-C}_8$ cycloalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkoxy, hydroxyl, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alkanoyloxy, $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ alkenoyloxy of benzoyloxy voorstellen, R_4 bovendien
 25 $-(\text{CH}_2)_n\text{-COR}_{11}$ betekent, of de groepen R_2 en R_3 of de groepen R_4 en R_5 samen met het koolstofatoom waaraan ze gebonden zijn een benzo-ring vormen.

Samenstellingen waarbij in de formule 1 van het formuleblad ten minste twee van de groepen R_2 , R_3 , R_4 en R_5 waterstof beteken hebben de voorkeur.

30 Samenstellingen waarbij in de formule 1 van het formuleblad R_3 en R_5 waterstof zijn hebben eveneens de voorkeur.

Samenstellingen waarbij in de formule 1 van het formuleblad R_1 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alkyl, benzyl, fenyl, cyclohexyl, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ alkynyl of door zuurstof onderbroken $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ alkyl voorstelt, R_3 , R_5 , R_7 en R_{10} onafhankelijk van elkaar waterstof of $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl zijn, R_2 waterstof, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alkyl, fenyl of cyclohexyl betekent, of de groepen R_2 en R_3 samen met de koolstofatomen waaraan ze gebonden zijn een benzo-ring vormen, R_4 waterstof, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, fenyl, cyclohexyl, hydroxyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkanoyloxy, $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkoxy of $-(\text{CH}_2)_n\text{-COR}_{11}$ voorstelt, waarbij n 0, 1 of 2 is en R_{11} hydroxyl of $\text{C}_1\text{-C}_{12}$

alkoxy betekent, R_4 bovendien een groep met de formule 2 van het formuleblad betekent, waarin R_1 , R_2 , R_8 en R_9 de bovengenoemde betekenis hebben en R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar waterstof, CF_3 , C_1-C_{12} alkyl of fenyl voorstellen, of R_{12} en R_{13} samen met het C-atoom waaraan ze zijn gebonden een C_5-C_8 cycloalkylideen-ring vormen, hebben eveneens de voorkeur.

Van bijzonder belang zijn samenstellingen waarbij in de formule 1 van het formuleblad R_1 C_2-C_{18} alkyl, benzyl, fenyl, met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, C_5-C_8 cycloalkyl, C_3-C_{18} alkenyl, C_3-C_{18} alkynyl of door zuurstof, zwavel of $>N-R_{16}$ onderbroken C_3-C_{18} alkyl voorstelt.

Van bijzonder belang zijn ook samenstellingen waarbij in de formule 1 van het formuleblad, wanneer R_1 methyl is, ten minste één van de groepen R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} van waterstof verschilt.

Ook hebben samenstellingen de voorkeur waarbij in de formule 1 van het formuleblad, wanneer R_1 methyl is, R_8 C_1-C_4 alkyl of C_1-C_4 alkoxy betekent.

Samenstellingen waarbij in de formule 1 van het formuleblad R_1 methyl is hebben eveneens de voorkeur.

Bijzondere voorkeur hebben samenstellingen waarbij in de formule 1 van het formuleblad R_1 C_1-C_{18} alkyl, benzyl, fenyl, cyclohexyl, C_3-C_4 alkenyl, C_3-C_4 alkynyl of door zuurstof onderbroken C_3-C_6 alkyl voorstelt, R_2 waterstof, C_1-C_{18} alkyl, fenyl of cyclohexyl betekent, R_3 , R_5 , R_7 en R_{10} waterstof zijn, of de groepen R_2 en R_3 samen met de koolstofatomen waaraan ze gebonden zijn een benzo-ring vormen, R_4 waterstof, C_1-C_6 alkyl, fenyl, cyclohexyl, hydroxyl, pivaloyloxy, C_1-C_4 alkoxy of $-(CH_2)_2-COR_{11}$ voorstelt, waarbij R_{11} C_1-C_4 alkyl betekent, R_8 en R_9 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_4 alkyl of C_1-C_4 alkoxy betekenen en wanneer R_6 waterstof is, dat R_4 dan bovendien een groep met de formule 2 van het formuleblad betekent, waarin R_1 , R_2 , R_8 en R_9 de bovengenoemde betekenis hebben en R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar CF_3 of C_1-C_4 voorstellen, R_6 waterstof of een groep met de formule 3 van het formuleblad betekent, waarin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} de bovengenoemde betekenis hebben.

De verbindingen volgens de uitvinding met de formule 1 van het formuleblad zijn geschikt voor het stabiliseren van organische materialen tegen thermische, oxidatieve of door licht geïnduceerde afbraak.

Voorbeelden van dergelijke materialen zijn:

1. Polymeren van mono- en dialkenen, bijvoorbeeld polypropreen, polyisobuteen, polybuteen-1, poly-4-methylpenteen-1, polyisopreen of polybutadieen alsmede polymeren van cycloalkenen zoals b.v. van cyclopenteen

of norborneen; verder polyetheen (dat eventueel kan zijn verknoopt), b.v. polyetheen met hoge dichtheid (HDPE), polyetheen met lage dichtheid (LDPE), lineair polyetheen met lage dichtheid (LLDPE), vertakt polyetheen met lage dichtheid (VLDPE).

5 Polyalkenen, d.w.z. polymeren van monoalkenen zoals ze als voorbeeld in de voorgaande alinea zijn genoemd, in het bijzonder polyetheen en polypropeen, kunnen volgens verschillende werkwijzen en in het bijzonder volgens de volgende werkwijzen worden bereid:

- 10 a) radikaal (gewoonlijk onder hoge druk en bij hoge temperatuur).
- 15 b) door middel van een katalysator, waarbij de katalysator gewoonlijk één of meer metalen uit de groep IVb, Vb, VIb of VIII bevat. Deze metalen bezitten gewoonlijk één of meer li-
- 20 ganden zoals oxiden, halogenen, alcoholaten, esters, ethers, aminen, alkylen, alkenylen en/of arylen, die ofwel π - of σ -gekoördineerd kunnen zijn. Deze metaalcomplexen kunnen vrij zijn of op dragers zijn gefixeerd, zoals bijvoorbeeld op geaktiveerd magnesiumchloride, titaan(III)chloride, aluminiumoxide of siliciumoxide. Deze katalysatoren kunnen oplosbaar of onoplosbaar zijn in het polymerisatiemedium. De katalysatoren kunnen als zodanig bij de polymerisatie werkzaam zijn, of er kunnen verdere aktiveringsmiddelen worden gebruikt, zoals bijvoorbeeld metaalalkylen, metaalhydriden, metaalalkylhalogenen, metaalalkyloxiden of metaalalkyloxanen, waar-
- 25 bij de metalen elementen van de groepen Ia, IIa en/of IIIa zijn. De aktiveringsmiddelen kunnen bijvoorbeeld met verdere ester-, ether-, amine- of silylether-groepen zijn gemodificeerd. Deze katalysatorsystemen worden gewoonlijk als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metalloen of Single Site katalysatoren (SSC) aangeduid.
- 30

2. Mengsels van de onder 1) genoemde polymeren, b.v. mengsels van polypropeen met polyisobuteen, polypropeen met polyetheen (b.v. PP/HDPE, PP/LDPE) en mengsels van verschillende polyetheensoorten (b.v. LDPE/HDPE).

35 3. Copolymeren van mono- en dialkenen met elkaar of met andere vinylmonomeren, zoals b.v. etheen-propeen-copolymeren, lineair polyetheen met lage dichtheid (LLDPE) en mengsels daarvan met polyetheen met lage dichtheid (LDPE), propeen-buteen-1-copolymeren, propeen-isobuteen-copolymeren, etheen-buteen-1-copolymeren, etheen-hexeen-copolymeren, etheen-

methylopenteen-copolymeren, etheen-hepteen-copolymeren, etheen-octeen-copolymeren, propeen-butadieen-copolymeren, isobuteen-isopreen-copolymeren, etheen-alkylacrylaat-copolymeren, etheen-alkylmethacrylaat-copolymeren, etheen-vinylacetaat-copolymeren en de copolymeren daarvan met koolstofmonoxide, of etheen-acrylzuur-copolymeren en de zouten (ionomeren) 5 daarvan, alsmede terpolymeren van etheen met propeen en een dieen zoals hexadieen, dicyclopentadieen of ethylideennorborneen; verder mengsels van dergelijke copolymeren met elkaar en met de onder 1) genoemde polymeren, b.v. polypropeen/etheen-propeen-copolymeren, LDPE/etheen-vinylacetaat-copolymeren, LDPE/etheen-acrylzuur-copolymeren, LLDPE/etheen-vinylacetaat-copolymeren, LLDPE/etheen-acrylzuur-copolymeren en altemerend of 10 statistisch opgebouwde polyalkeen/koolstofmonoxide-copolymeren en mengsels daarvan met andere polymeren zoals b.v. polyamiden.

4. Koolwaterstofharsen (b.v. C_5-C_9) inclusief gehydrateerde modificaties 15 daarvan (b.v. kleverig makende harsen) en mengsels van polyalkenen en zetmeel.

5. Polystyreen, poly-(p-methylstyreen), poly-(α -methylstyreen).

6. Copolymeren van styreen of α -methylstyreen met diënen of acrylderivaten, zoals b.v. styreen-butadieen, styreen-acrylonitril, styreen-alkylmethacrylaat, styreen-butadieen-alkylacrylaat en -methacrylaat, 20 styreen-maleïnezuuranhydride, styreen-acrylonitril-methylacrylaat; mengsels met hoge slagvastheid uit styreen-copolymeren en een ander polymeer, zoals b.v. een polyacrylaat, een dieen-polymeer of een etheen-propeendieen-terpolymeer; alsmede blok-copolymeren van styreen, zoals b.v. styreen-butadieen-styreen, styreen-isopreen-styreen, styreen-etheen/buteen-styreen of styreen-etheen/propeen-styreen. 25

7. Entcopolymeren van styreen of α -methylstyreen, zoals b.v. styreen op polybutadieen, styreen op polybutadieen-styreen- of polybutadieen-acrylonitril-copolymeren, styreen en acrylonitril (resp. methacrylonitril) op polybutadieen; styreen, acrylonitril en methylmethacrylaat op 30 polybutadieen; styreen en maleïnezuuranhydride op polybutadieen; styreen, acrylonitril en maleïnezuuranhydride of maleïnezuurimide op polybutadieen; styreen en maleïnezuurimide op polybutadieen, styreen en alkylacrylaten resp. alkylmethacrylaten op polybutadieen, styreen en acrylonitril op etheen-propeen-dieen-terpolymeren, styreen en acrylonitril op 35 polyalkylacrylaten of polyalkylmethacrylaten, styreen en acrylonitril op acrylaat-butadieen-copolymeren, alsmede mengsels daarvan met de onder 6) genoemde copolymeren, zoals deze b.v. als zogenaamde ABS-, MBS-, ASA- of AES-polymeren bekend zijn.

8. Halogeen bevattende polymeren, zoals b.v. polychloropreen, chloorrubber, gechlореerd of gechlоorsulfoneerd polyetheen, copolymeren van etheen en gechlореerd etheen, epichloorhydrine-homo- en -copolymeren, in het bijzonder polymeren van halogeen bevattende vinylverbindingen, zoals b.v. polyvinylchloride, polyvinylideenchloride, polyvinylfluoride, polyvinylideenfluoride; alsmede de copolymeren daarvan, zoals vinylchloride-vinylideenchloride, vinylchloride-vinylacetaat of vinylideenchloride-vinylacetaat.

9. Polymeren die van α, β -onverzadigde zuren en de derivaten daarvan kunnen worden afgeleid, zoals polyacrylaten en polymethacrylaten, met butylacrylaat slagvast gemodificeerde polymethylmethacrylaten, polyacrylamiden en polyacrylonitrillen.

10. Copolymeren van de onder 9) genoemde monomeren met elkaar of met andere onverzadigde monomeren, zoals b.v. acrylonitril-butadien-copolymeren, acrylonitril-alkylacrylaat-copolymeren, acrylonitril-alkoxyalkylacrylaat-copolymeren, acrylonitril-vinylhalogenide-copolymeren of acrylonitril-alkylmethacrylaat-butadien-terpolymeren.

11. Polymeren die van onverzadigde alcoholen en aminen resp. de acylderivaten of acetalen daarvan worden afgeleid, zoals polyvinylalcohol, polyvinylacetaat, -stearaat, -benzooat, -maleaat, polyvinylbutyral, polyallylftalaat, polyallylmelamine; alsmede copolymeren daarvan met de onder punt 1 genoemde alkenen.

12. Homo- en copolymeren van cyclische ethers, zoals polyalkyleenglycolen, polyethyleenoxide, polypropyleenoxide of de copolymeren daarvan met bisglycidylethers.

13. Polyacetalen, zoals polyoxymethyleen, alsmede zodanige polyoxymethylenen die comonomeren, zoals b.v. ethyleenoxide, bevatten; polyacetalen die met thermoplastische polyurethanen, acrylaten of MBS zijn gemodificeerd.

14. Polyfenyleenoxiden en -sulfiden en mengsels daarvan met styreenpolymeren of polyamiden.

15. Polyurethanen die van polyethers, polyesters en polybutadienen met eindstandige hydroxylgroepen aan de ene kant en alifatische of aromatische polyisocyanaten aan de andere kant worden afgeleid, alsmede de voorprodukten daarvan.

16. Polyamiden en copolyamiden die van diaminen en dicarbonszuren en/of van aminocarbonszuren of de betreffende lactamen worden afgeleid, zoals polyamide-4, polyamide-6, polyamide-6/6, -6/10, -6/9, -6/12, -4/6, -12/12, polyamide-11, polyamide-12, aromatische polyamiden die

uitgaan van m-xyleen, diamine en adipinezuur; polyamiden die zijn bereid uit hexamethyleendiamine en iso- en/of tereftaalzuuren eventueel een elastomeer als modificeermiddel, b.v. poly-2,4,4-trimethylhexamethyleen-tereftaalamide of poly-m-fenyleenisoftaalamide. Blokkopolymeren van de
 5 boven genoemde polyamiden met polyalkenen, alkeen-copolymeren, ionomeren of chemisch gebonden of geënte elastomeren; of met polyethers, zoals b.v. met polyethyleenglycol, polypropyleenglycol of polytetramethyleenglycol. Verder met EPDM of ABS gemodificeerde polyamiden of copolyamiden; alsmede tijdens de verwerking gecondenseerde polyamiden ("RIM-polyamide-syste-
 10 men").

17. Polyurea, polyimiden, polyamide-imiden en polybenzimidazolen.

18. Polyesters die van dicarbonsuren en dialcoholen en/of van hydroxycarbonsuren of de betreffende lactonen worden afgeleid, zoals polyethyleentereftalaat, polybutyleentereftalaat, poly-1,4-dimethylolcyclo-
 15 hexaantereftalaat, polyhydroxybenzoaten, alsmede blok-polyetheresters die van polyethers met hydroxyl-eindgroepen worden afgeleid; verder met polycarbonaten of MBS gemodificeerde polyesters.

19. Polycarbonaten en polyestercarbonaten.

20. Polysulfonen, polyethersulfonen en polyetherketonen.

20 21. Verknoopte polymeren die van aldehyden aan de ene kant en fenolen, ureum of melamine aan de andere kant worden afgeleid, zoals fenolformaldehyd-, ureum-formaldehyd-, en melamine-formaldehydharsen.

22. Drogende en niet drogende alkydharsen.

23. Onverzadigde polyesterharsen die van copolyesters van verzadigde
 25 en onverzadigde dicarbonsuren met meerwaardige alcoholen, alsmede vinylverbindingen als verknopingsmiddelen, worden afgeleid, alsook de halogeen bevattende, moeilijk ontvlambare modificaties daarvan.

24. Verknoopbare acrylharsen die van gesubstitueerde acrylzuuresters worden afgeleid, zoals b.v. van epoxyacrylaten, urethaan-acrylaten of
 30 polyester-acrylaten.

25. Alkydharsen, polyesterharsen en acrylaatharsen die met melamineharsen, ureumharsen, polyisocyanaten of epoxyharsen zijn verknoopt.

26. Verknoopte epoxyharsen die van polyepoxiden worden afgeleid, b.v. van bis-glycidylethers of van cycloalifatische diepoxiden.

35 27. Natuurlijke polymeren, zoals cellulose, natuurrubber, gelatine, alsmede de polymeerhomologe chemisch afgeleide derivaten daarvan, zoals celluloseacetaten, -propionaten en -butyraten, resp. de celluloseethers, zoals methylcellulose; alsmede vioolharsen en derivaten.

28. Mengsels (polyblends) van de bovenstaande polymeren, zoals b.v.

PP/EPDM, polyamide/EPDM of ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylaten, POM/thermoplastisch PUR, PC/thermoplastisch PUR, POM/acrylaat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA-6,6 en copolymeren, PA/HDPE. PA/PP, PA/PPO.

5 29. Natuurlijke en synthetische organische stoffen die zuivere monomere verbindingen of mengsels daarvan voorstellen, bijvoorbeeld minerale oliën, dierlijke of plantaardige vetten, oliën en wassen, of oliën, wassen en vetten op basis van synthetische esters (b.v. ftalaten, adipaten, fosfaten of trimellitaten), alsmede mengsels van synthetische
10 esters met minerale oliën in willekeurige gewichtsverhoudingen, zoals deze b.v. als spinpreparaten worden toegepast, alsmede de emulsies in water daarvan.

30. Emulsies in water van natuurlijke of synthetische rubbers, zoals b.v. natuurrubber-latex of latices van gecarboxyleerde styreen-butadieen-
15 copolymeren.

Organische materialen die de voorkeur hebben zijn polymeren, b.v. synthetische polymeren, in het bijzonder thermoplastische polymeren. Bijzondere voorkeur hebben polyalkenen, copolymeren van styreen, polybutadieen-rubber en polyurethanen. Polyalkenen die de voorkeur hebben
20 zijn bijvoorbeeld polypropreen of polyetheen.

De samenstellingen volgens de uitvinding dienen eveneens voor de bereiding van polyurethaan, in het bijzonder voor de bereiding van zachte schuimen van polyurethaan. Daarbij zijn de samenstellingen volgens de uitvinding en de daaruit bereide produkten werkzaam tegen afbraak beschermd. In het bijzonder wordt het verbranden van de kern (scorching)
25 bij de bereiding van de schuim vermeden.

De polyurethanen worden bijvoorbeeld door omzetting van polyethers, polyesters en polybutadienen, die eindstandige hydroxylgroepen bevatten, met alifatische of aromatische polyisocyanaten verkregen.

30 Polyethers met eindstandige hydroxylgroepen zijn bekend en worden b.v. door polymeristie van epoxiden zoals ethyleenoxide, propyleenoxide, butyleenoxide, tetrahydrofuran, styreenoxide of epichloorhydrine met zichzelf, b.v. bij aanwezigheid van BF_3 , of door additie van deze epoxiden, eventueel als mengsel of na elkaar, met startcomponenten met waterstofatomen die in staat zijn tot reageren, zoals water, alcoholen, ammoniak of aminen, b.v. ethyleenglycol, propyleenglycol-(1,3) en -(1,2), trimethylolpropaan, 4,4'-dihydroxydifenylpropaan, aniline, ethanolamine of ethyleendiamine, bereid. Ook sucrosepolyethers komen volgens de uitvinding in aanmerking. Veelvuldig hebben die polyethers de voorkeur, die
35

hoofdzakelijk (tot 90 gew.%, betrokken op alle aanwezige OH-groepen in de polyether) primaire OH-groepen bezitten. Ook met vinylpolymeren gemodificeerde polyethers, zoals deze b.v. door polymerisatie van styreen en acrylonitril bij aanwezigheid van polyethers ontstaan, zijn geschikt,
 5 evenals OH-groepen bezittende polybutadienen.

Deze verbindingen hebben in de regel molecuulgewichten van 400-10.000. Het zijn polyhydroxylverbindingen, in het bijzonder twee tot acht hydroxylgroepen bevattende verbindingen, in het bijzonder die met een molecuulgewicht van 800 tot 10.000, bij voorkeur 1000 tot 6000, b.v. ten
 10 minste twee, in de regel 2 tot 8, bij voorkeur echter 2 tot 4 hydroxylgroepen bevattende polyethers, zoals deze voor de bereiding van homogene en van celvormige polyurethanen op zich bekend zijn.

Natuurlijk kunnen mengsels van de bovengenoemde verbindingen die minstens twee ten opzichte van isocyanaten reaktieve waterstofatomen
 15 bevatten, in het bijzonder met een molecuulgewicht van 400-10.000 worden gebruikt.

Als polyisocyanaten komen alifatische, cycloalifatische aralifatische, aromatische en heterocyclische polyisocyanaten in aanmerking, bijvoorbeeld ethyleendiisocyaanaat, 1,4-tetramethyleendiisocyaanaat, 1,6-hexamethyleendiisocyaanaat, 1,12-dodecaandiisocyaanaat, cyclobutaan-1,3-diisocyaanaat, cyclohexaan-1,3- en -1,4-diisocyaanaat alsmede willekeurige mengsels van deze isomeren, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexaan, 2,4- en 2,6-hexahydrotoluylediisocyaanaat alsmede willekeurige mengsels van deze isomeren, hexahydro-1,3- en/of -1,4-fenyleendiisocyaanaat, perhydro-2,4'- en/of -4,4'-difenylmethaandiisocyaanaat, 1,3- en
 25 1,4-fenyleendiisocyaanaat, 2,4- en 2,6-toluylediisocyaanaat alsmede willekeurige mengsels van deze isomeren, difenylmethaan-2,4'- en/of -4,4'-diisocyaanaat, naftyleen-1,5-diisocyaanaat, trifenylmethaan-4,4',4"-triisocyaanaat, polyfenyl-polymetheen-polyisocyanaten zoals deze door aniline-
 30 formaldehyd-condensatie en vervolgens fosgeneren worden verkregen, m- en p-isocyanatofenylsulfonyl-isocyanaten, geperchloreerde arylpolyisocyanaten, carbodiimide-groepen bevattende polyisocyanaten, allofanaat-groepen bevattende polyisocyanaten, isocyanuraat-groepen bevattende polyisocyanaten, urethaan-groepen bevattende polyisocyanaten, geacyleerde ureum-groepen bevattende polyisocyanaten, biureet-groepen bevattende polyisocyanaten, ester-groepen bevattende polyisocyanaten, omzettingsprodukten van de hiervoor genoemde isocyanaten met acetalen en polymere vetzuur-groepen bevattende polyisocyanaten.

Het is ook mogelijk om de destillatieresten die bij de technische

bereiding van isocyaanaten ontstaan en die isocyaanaten-groepen bevatten, eventueel opgelost in een of meer van de bovengenoemde polyisocyanaten te gebruiken. Verder is het mogelijk om willekeurige mengsels van de hierboven genoemde polyisocyanaten te gebruiken.

- 5 De technisch gemakkelijk toegankelijke polyisocyanaten, b.v. het 2,4- en 2,6-toluylediisocyaanaten alsmede willekeurige mengsels van deze isomeren ("TDI"), polyfenyl-polymethaan-polyisocyanaten zoals deze door aniline-formaldehyd-condensatie en vervolgens fosgeneren worden bereid ("ruw MDI") en carbodiimide-groepen, urethaan-groepen, allofanaat-groepen, isocyanuraat-groepen, ureum-groepen of biureet-groepen bevattende
10 polyisocyanaten ("gemodificeerde polyisocyanaten") hebben in de regel bijzondere voorkeur.

In het bijzonder moet de werking van de verbindingen volgens de uitvinding tegen thermische en oxidatieve afbraak, vooral bij thermische
15 belasting zoals deze bij de verwerking van thermoplasten optreedt, worden benadrukt. De verbindingen volgens de uitvinding kunnen daarom uitstekend als stabiliseermiddelen bij de verwerking worden toegepast.

Bij voorkeur worden de verbindingen met de formule 1 van het formuleblad aan het te stabiliseren materiaal in hoeveelheden van 0,0005 tot
20 5%, in het bijzonder 0,001 tot 2%, bijvoorbeeld 0,01 tot 2%, betrokken op het gewicht van het organische materiaal dat moet worden gestabiliseerd, toegevoegd.

Naast de verbindingen met de formule 1 van het formuleblad kunnen de samenstellingen volgens de uitvinding verdere costabiliseermiddelen be-
25 vatten, zoals bijvoorbeeld de volgende:

1. Antioxidantia

1.1. Gealkyleerde monofenolen, b.v. 2,6-di-tert-butyl-4-methylfenol, 2-butyl-4,6-dimethylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylfenol, 2,6-dicyclopentyl-4-methylfenol, 2-(α -methylcyclohexyl)-4,6-dimethylfenol, 2,6-dioctadecyl-4-methylfenol, 2,4,6-tricyclohexylfenol, 2,6-di-tert-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 en mengsels daarvan.
30

1.2. Alkylthiomethylfenolen, b.v. 2,4-dioctylthiomethyl-6-tert-butylfenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-methylfenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-ethylfenol, 2,6-didodecylthiomethyl-4-nonylfenol.

1.3. Hydrochinonen en gealkyleerde hydrochinonen, b.v. 2,6-di-tert-butyl-

4-methoxyfenol, 2,5-di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-difenyl-4-octadecyloxyfenol, 2,6-di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisool, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisool, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylstearaat, bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)adipaat.

1.4. Gehydroxyleerde thiodifenylethers, b.v. 2,2'-thio-bis-(tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-thio-bis-(4-octylfenol), 4,4'-thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylfenol), 4,4'-thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylfenol), 4,4'-thio-bis-(3,6-di-sec-amylfenol), 4,4'-bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyfenyl)-disulfide.

1.5. Alkylideen-bisfenolen, b.v. 2,2'-methyleen-bis-(6-tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylfenol), 2,2'-methyleen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-fenol], 2,2'-methyleen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylfenol), 2,2'-methyleen-bis-(6-nonyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleen-bis-(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-ethylideen-bis-(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-ethylideen-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylfenol), 2,2'-methyleen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylfenol], 2,2'-methyleen-bis-[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol], 4,4'-methyleen-bis-(2,6-di-tert-butylfenol), 4,4'-methyleen-bis-(6-tert-butyl-2-methylfenol), 1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-butaan, 2,6-bis-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfenol, 1,1,3-tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-butaan, 1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-3-n-dodecylmercaptobutaan, ethyleenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyfenyl)-butyraat], bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)-dicyclopentadien, bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylfenyl]-tereftalaat, 1,1-bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyfenyl)-butaan, 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)-propaan, 2,2-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-4-n-dodecylmercaptobutaan, 1,1,5,5-tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-pentaan.

1.6. O-, N- en S-benzylverbindingen, b.v. 3,5,3',5'-tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetaat, tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amine, bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiotereftalaat, bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfide, isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetaat.

1.7 Gehydroxybenzyleerde malonaten, b.v. dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonaat, dioctadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonaat, didodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonaat, di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-

fenyl]-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonaat.

1.8. Hydroxybenzyl-aromaten, b.v. 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzeen, 1,4-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzeen, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-fenol.

1.9. Triazine-verbindingen, b.v. 2,4-bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanuraat, 1,3,5-tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanuraat, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanuraat.

1.10. Benzylfosfonaten, b.v. dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylfosfonaat, Ca-zout van de 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonzuur-monoethylester.

1.11. Acylaminofenolen, b.v. 4-hydroxy-laurinezuuranilide, 4-hydroxystearinezuuranilide, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)-carbaminezuuroctylester.

1.12. Esters van het β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionzuur met één- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerytritool, tris-(hydroxyethyl)-isocyanuraat, N,N'-bis-(hydroxyethyl)-oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octaan.

1.13. Esters van het β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)-propionzuur met één- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerytritool, tris-(hydroxyethyl)-isocyanuraat, N,N'-bis-(hydroxyethyl)-oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octaan.

1.14. Esters van het β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyfenyl)-propionzuur met één- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerytritol, tris-(hydroxy)ethyl-isocyanuraat, N,N'-bis-(hydroxyethyl)-oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octaan.

1.15. Esters van het 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylazijnzuur met één- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerytritol, tris-(hydroxy)ethyl-isocyanuraat, N,N'-bis-(hydroxyethyl)-oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octaan.

1.16. Amiden van het β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionzuur, zoals b.v. N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-hexamethyleendiamine, N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-trimethyleendiamine, N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-hydrazine.

2. UV-absorptiemiddelen en beschermingsmiddelen tegen licht

2.1. 2-(2'-hydroxyfenyl)-benztriazolen, zoals b.v. 2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-benztriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-benztriazool, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-benztriazool, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl)-benztriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chloor-benztriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chloor-benztriazool, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-benztriazool, 2-(2'-hydroxy-4'-octoxyfenyl)-benztriazool, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)-benztriazool, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)-benztriazool, mengsel van 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-fenyl)-5-chloor-benztriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chloor-benztriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)-5-chloor-benztriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)-benztriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)fenyl)-benztriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)-benztriazool, 2-

(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-benztriazool en 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)fenyl-benztriazool, 2,2'-methyleen-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benztriazol-2-yl-fenol]; omzettingsprodukt van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]-benztriazool met polyethyleenglycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂- met R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benztriazol-2-yl-fenyl.

2.2. 2-hydroxybenzofenonen, zoals b.v. het 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-octoxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4'-trihydroxy-, 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy-derivaat.

2.3. Esters van eventueel gesubstitueerde benzoëzuren, zoals b.v. 4-tert-butylfenylsalicylaaat, fenylsalicylaaat, octylfenylsalicylaaat, dibenzoylresorcinol, bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcinol, benzoylresorcinol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2,4-di-tert-butylfenylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-hexadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-octadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2-methyl-4,6-di-tert-butylfenylester.

2.4. Acrylaten, zoals b.v. α-cyaan-β,β-difenylacrylzuur-ethylester resp. -isooctylester, α-carbomethoxykaneelzuur-methylester, α-cyaan-β-methyl-p-methoxy-kaneelzuur-methylester resp. -butylester, α-carbomethoxy-p-methoxy-kaneelzuur-methylester, N-(β-carbomethoxy-β-cyanovinyl)-2-methyl-indoline.

2.5 Nikkelverbindingen, zoals b.v. nikkelcomplexen van 2,2'-thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenol], zoals het 1:1- of het 1:2-complex, eventueel met extra liganden zoals n-butylamine, triethanolamine of N-cyclohexyldiethanolamine, nikkeldibutyldithiocarbamaat, nikkelzouten van 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylfosfonzuur-monoalkylesters, zoals van de methyl- of ethylester, nikkelcomplexen van ketoximen, zoals van 2-hydroxy-4-methylfenylundecylketoxim, nikkelcomplexen van het 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazool, eventueel met extra liganden.

2.6. Sterisch gehinderde aminen, zoals b.v. bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacaat, bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinaat, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacaat, n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonzuur-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, condensatieprodukt van 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine en barnsteen-2,6-dichloor-1,3,5-s-triazine, tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetaat, tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butaan-

tetraaet, 1,1'-(1,2-ethaandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon),
 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetra-
 methylpiperidine, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-
 5 1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetra-
 methylpiperidyl)-sebacaat, bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-
 succinaat, condensatieprodukt van N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperi-
 dyl)-hexamethyleendiamine en 4-morfolino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine,
 condensatieprodukt van 2-chloor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetra-
 10 methylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethaan,
 condensatieprodukt van 2-chloor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-penta-
 methylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethaan, 8-
 acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-
 dion, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion,
 15 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion.

2.7. Oxaalzuurdiamiden, zoals b.v. 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-
 dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-
 butylloxanilide, 2-ethoxy-2'-ethylloxanilide, N,N'-bis-(3-dimethylaminopro-
 pyl)-oxaalamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethylloxanilide en het mengsel
 20 daarvan met 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butylloxanilide, mengsels van
 o- en p-methoxy- alsmede van o- en p-ethoxy-di-gesubstitueerde oxanili-
 den.

2.8. 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen, zoals b.v. 2,4,6-tris-(2-
 hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-
 25 4,6-bis-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-
 bis-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis-(2-hydroxy-4-propyloxyfe-
 nyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-
 4,6-bis-(4-methylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-
 4,6-bis-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-
 30 butyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-
 [2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethyl-
 fenyl)-1,3,5-triazine.

3. Desaktiveringsmiddelen voor metaal, zoals b.v. N,N'-difenyloxaalzuur-
 35 diamide, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis-(salicyloyl)-hydra-
 zine, N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-hydrazine, 3-
 salicyloylamino-1,2,4-triazool, bis-(benzylideen)-oxaalzuurdihydrazide,
 oxanilide, isoftaalzuur-dihydrazide, sebacinezuur-bis-fenylhydrazide,
 N,N'-diacetyl-adipinezuur-dihydrazide, N,N'-bis-salicyloyl-oxaalzuur-

dihydrazide, N,N'-bis-salicyloyl-thiopropionzuur-dihydrazide.

4. Fosfieten en fosfonieten, zoals b.v. trifenylfosfiet, difenylalkylfosfieten, fenyldialkylfosfieten, tris-(nonylphenyl)-fosfiet, trilaurylfosfiet, trioctadecylfosfiet, disterarylpentaerytritoldifosfiet, tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-fosfiet, diisodecylpentaerytritoldifosfiet, bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerytritoldifosfiet, bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerytritoldifosfiet, bis-isodecyloxypentaerytritoldifosfiet, bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerytritoldifosfiet, bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerytritoldifosfiet, tristearyl-sorbitoltrifosfiet, tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylfosfiet, bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylfosfiet.

15

5. Verbindingen die peroxide vernietigen, zoals b.v. esters van het β -thiodipropionzuur, bijvoorbeeld de lauryl-, stearyl-, myristyl- of tridecylester, mercaptobenzimidazool, het zinkzout van 2-mercaptobenzimidazool, zink-dibutyldithiocarbamaat, dioctadecyldisulfide, pentaerytritoltetrakis-(β -dodecylmercapto)-propionaat.

20

6. Stabiliseermiddelen voor polyamide, zoals b.v. koperzouten in combinatie met jodiden en/of fosforverbindingen en zouten van het tweewaardige mangaan.

25

7. Basische co-stabiliseermiddelen, zoals b.v. melamine, polyvinylpyrrolidon, dicyaandiamide, triallylcyanuraat, ureum-derivaten, hydrazine-derivaten, aminen, polyamiden, polyurethanen, alkalimetaal- en aardalkalimetaalzouten van hogere vetzuren, bijvoorbeeld Ca-stearaat, Zn-stearaat, Mg-behenaat, Mg-stearaat, Na-ricinoleaat, K-palmitaat, antimoonpyrocatecholaat of tinpyrocatecholaat.

30

8. Kernvormende middelen, zoals b.v. 4-tert-butylbenzoëzuur, adipinezuur, difenylazijnzuur.

35

9. Vulmiddelen en versterkende middelen, zoals b.v. calciumcarbonaat, silikaten, glasvezels, asbest, talk, kaolien, mica, bariumsulfaat, metaaloxiden en -hydroxiden, roet, grafiet.

10. Overige toevoegsels, zoals b.v. weekmakers, glijmiddelen, emulgeermiddelen, pigmenten, optische bleekmiddelen, vlamwerende middelen, anti-statika, drijfmiddelen.

5 De co-stabiliseermiddelen worden bijvoorbeeld in concentraties van 0,01 tot 10%, betrokken op het totale gewicht van het te stabiliseren materiaal, toegevoegd.

De verwerking van de verbindingen met de formule 1 van het formuleblad, alsmede eventueel verdere toevoegsels, in het polymere, organische materiaal vindt volgens bekende werkwijzen plaats, bijvoorbeeld vóór of tijdens de vormgeving of ook door opbrengen van de opgeloste of gedispergeerde verbindingen op het polymere, organische materiaal, eventueel onder achteraf verdampen van het oplosmiddel. De verbindingen met de formule 1 van het formuleblad kunnen ook in de vorm van een masterbatch,
15 die deze bijvoorbeeld in een concentratie van 2,5 tot 25 gew.% bevat, aan de te stabiliseren materialen worden toegevoegd.

De verbindingen met de formule 1 van het formuleblad kunnen ook vóór of tijdens de polymerisatie of vóór de verknoping worden toegevoegd.

De verbindingen met de formule 1 van het formuleblad kunnen in zuivere vorm of ingepakt in wassen, oliën of polymeren in het te stabiliseren materiaal worden verwerkt.
20

De verbindingen met de formule 1 van het formuleblad kunnen ook op het te stabiliseren polymeer worden gesproeid. Ze zijn in staat om andere toevoegsels (b.v. de hiervoor weergegeven gebruikelijke toevoegsels) resp. de smelten daarvan te verdunnen, zodat ze ook samen met deze toevoegsels op het te stabiliseren polymeer kunnen worden gesproeid. Bijzonder voordelig is het toevoegen door opsproeien tijdens de desaktivering van de polymerisatiekatalysatoren, waarbij b.v. de voor de desaktivering gebruikte stoom voor het sproeien kan worden gebruikt.
25

Bij kogelvormig gepolymeriseerde polyalkenen kan het b.v. voordelig zijn om de verbindingen met de formule 1 van het formuleblad, eventueel samen met andere toevoegsels, door sproeien aan te brengen.
30

De op die wijze gestabiliseerde materialen kunnen op de meest verschillende vormen worden toegepast, b.v. als foelies, vezels, lintjes, vormmassa's, profielen of als bindmiddel voor lakken, lijmen of kits.
35

Bij de bereiding van polyurethanen kunnen bovendien water en/of zeer vluchtige organische stoffen als drijfmiddelen worden toegevoegd. Als organische drijfmiddelen komen b.v. aceton, ethylacetaat, met halogeen gesubstitueerde alkanen zoals methyleenchloride, chloroform, ethylideen-

chloride, vinylideenchloride, monofluortrichloormethaan, chloordifluormethaan, dichloordifluormethaan, verder butaan, hexaan, heptaan of diethylether in aanmerking. Een drijfwerking kan ook door het toevoegen van verbindingen die bij temperaturen boven kamertemperatuur onder afsplit-
 5 sing van gasen, bijvoorbeeld stikstof, uiteen vallen, b.v. azoverbindingen zoals azoisoboterzuurnitril, worden bereikt.

De bereiding van polyurethanen wordt doelmatig bij aanwezigheid van geschikte katalysatoren uitgevoerd. Hiertoe worden op zich bekende katalysatoren gebruikt, zoals b.v. tertiaire aminen zoals triethylamine, tributylamine, N-methylmorpholine, N-ethylmorpholine, N-cocomorpholine,
 10 N,N,N',N'-tetramethylethyleendiamine, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octaan, N-methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazine, N,N-dimethylbenzylamine, bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipaat, N,N-diethylbenzylamine, pentamethyldiethyleentriamine, N,N-dimethylcyclohexylamine, N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-
 15 butaandiamine, N,N-dimethyl- β -fenylethylamine, 1,2-dimethylimidazool en 2-methylimidazool, verder op zich bekende Mannich-basen van secundaire aminen zoals dimethylamine, en aldehyden, bij voorkeur formaldehyd, of ketonen zoals aceton, methylethylketon of cyclohexanon en fenolen zoals fenol, nonylfenol of bisfenol.

20 Ten opzichte van isocyanaatgroepen actieve waterstofatomen bevattende tertiaire aminen als katalysatoren zijn b.v. triethanolamine, triisopropanolamine, N-methyldiethanolamine, N-ethyldiethanolamine, N,N-dimethylethanolamine, alsmede de omzettingsprodukten daarvan met alkyleenoxiden zoals propyleenoxide en/of ethyleenoxide.

25 Als verdere katalysatoren komen verder silaaminen met koolstof-silicium-bindingen in aanmerking, zoals b.v. 2,2,4-trimethyl-2-silamorpholine en 1,3-diethylaminomethyl-tetramethyl-disiloxaan, verder stikstof bevattende basen zoals tetraalkylammoniumhydroxide, verder alkalimetaalhydroxiden zoals natriumhydroxide, alkalimetaalfenolaten zoals natriumfenolaat of alkalimetaalalcoholaten zoals natriummethylaat, of hexahydrotriazinen, verder organische metaalverbindingen, in het bijzonder organische tinverbindingen, b.v. tin(II)-zouten van carbonzuren zoals tin(II)-acetaat, tin(II)-octaat, tin(II)-ethylhexaat en tin(II)-lauraat en de tin(IV)-verbindingen, b.v. dibutyltinoxide, dibutyltinchloride, dibutyl-
 35 tindiacetaat, dibutyltindilauraat, dibutyltinmaleaat of dioctyltindiacetaat. Natuurlijk kunnen alle bovengenoemde katalysatoren als mengsels worden toegepast.

Eventueel zijn verdere op zich bekende toevoegsels, zoals b.v. oppervlakte-actieve toevoegsels zoals emulgeermiddelen en schuimstabilisa-

toren, aanwezig.

Als emulgeermiddelen komen b.v. de natriumzouten van ricinusoliesulfonaten of zouten van vetzuren met aminen, zoals oliezuur diethylamine of stearinezuur diethanolamine, in aanmerking. Ook alkalimetaal- of ammoniumzouten van sulfonzuren, zoals b.v. van dodecylbenzeensulfonzuur of dinaftylmethaandisulfonzuur, of van vetzuren zoals ricinolzuur of van polymere vetzuren kunnen als oppervlakte-actieve toevoegsels worden gebruikt.

Als schuimstabilisatoren komen vooral polyethersiloxanen, in het bijzonder in water oplosbare vertegenwoordigers, in aanmerking. Deze verbindingen zijn in het algemeen zodanig opgebouwd, dat een copolymeer van ethyleenoxide en propyleenoxide met een polydimethylsiloxaan-groep is verbonden.

Als verdere toevoegsels kunnen verder ook vertragingsmiddelen voor de reactie, b.v. zuur reagerende stoffen zoals zoutzuur of organische zuurhalogenen, verder celregelaars van het op zich bekende soort, zoals paraffinen of vetalcoholen, of dimethylpolysiloxanen alsmede pigmenten of kleurstoffen en vlamwerende middelen van het op zich bekende soort, b.v. tris-chloorethylfosfaat, trikresylfosfaat of ammoniumfosfaat en -polyfosfaat, verder stabiliseermiddelen tegen verouderings- en weersinvloeden, weekmakers en fungistatisch en bacteriostatisch werkende middelen, alsmede vulmiddelen zoals bariumsulfaat, kiezelgoer, roet of geslibd krijt, in de samenstellingen aanwezig zijn.

Verdere voorbeelden van eventueel aanwezige oppervlakte-actieve toevoegsels en schuimstabilisatoren alsmede celregelaars, vertragingsmiddelen voor de reactie, stabiliseermiddelen, vlamwerende stoffen, weekmakers, kleurstoffen en vulmiddelen, alsmede fungistatisch en bacteriostatisch werkzame stoffen, alsmede details over de gebruiks- en werkingwijze van deze toevoegsels zijn goed bekend bij een expert.

De polyurethaanstoffen kunnen in op zich willekeurige vorm, bijvoorbeeld in de vorm van vezels, worden bereid. Bij voorkeur worden echter schuimen bereid, waarbij bij een geschikte keuze van de componenten ofwel elastische of starre schuimen resp. ook alle tussen deze extremen liggende produkten worden verkregen.

Polyurethaanschuimen worden bij voorkeur uit vloeibare uitgangskomponenten bereid, waarbij de uitgangsmaterialen die met elkaar moeten worden omgezet ofwel in een eentrapswerkwijze met elkaar worden gemengd of echter eerst met een NCO-groepen bevattend vooraddukt uit een polyol en een overmaat aan polyisocyaanaat wordt bereid, dat vervolgens, b.v.

9300784

door reageren met water, wordt opgeschuimd.

De reaktiecomponenten worden volgens de bekende eentrapswerkwijze, de prepolymeerwerkwijze of de semi-prepolymeerwerkwijze omgezet, waarbij men vaak gebruik maakt van machine-inrichtingen die goed bekend zijn bij
5 de expert.

Bij de bereiding van een schuim wordt het opschuimen vaak in vormen uitgevoerd. Daarbij wordt het reaktiemengsel in een vorm gebracht. Als materiaal voor de vorm komt metaal, b.v. aluminium, of kunststof, b.v. epoxyhars, in aanmerking. In de vorm schuimt het tot schuimen in staat
10 zijnde reaktiemengsel en vormt het gevormde voortbrengsel. Het schuimen tot een vorm kan daarbij zodanig worden uitgevoerd, dat het vormstuk aan zijn oppervlak een celstructuur vertoont, kan echter ook zodanig worden uitgevoerd, dat het vormstuk een kompakte huid en een kern uit cellen vertoont. Men kan in dit verband zodanig te werk gaan, dat men zo veel
15 tot schuimen in staat zijnde reaktiemengsel in de vorm voegt, dat de gevormde schuim de vorm precies vult. Men kan echter ook zodanig te werk gaan, dat men meer tot schuimen in staat zijnde reaktiemengsel in de vorm voegt dan voor het volledig vullen van het binnenste van de vorm met schuim noodzakelijk is. In het laatst genoemde geval wordt dus onder
20 "overcharging" gewerkt.

Bij het opschuimen in de vorm worden veelvuldig op zich bekende "uitwendige losmiddelen" zoals siliconeoliën gebruikt. Men kan echter ook zogenaamde "inwendige losmiddelen", eventueel gemengd met uitwendige losmiddelen, gebruiken.

25 Er kunnen ook koudhardende schuimen worden bereid. Natuurlijk kunnen echter ook schuimen door blok-schuimen of volgens de op zich bekende dubbeltransportbandwerkwijze worden bereid.

Er kunnen ook flexibele, semi-flexibele of harde polyurethaanschuimen worden bereid. Ze worden gebruikt voor de op zich bekende toepassing
30 voor dergelijke produkten, b.v. als matrassen en kussenmateriaal in de meubel- en autoindustrie, verder voor de vervaardiging van instrumentenpanelen zoals deze in de autoindustrie worden toegepast en tenslotte als isolatiemateriaal en middelen voor de isolatie tegen warmte en kou, b.v. in de bouwsector of in de koelmeubelindustrie of in de textielindustrie,
35 b.v. als stukken van een borstpen.

De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op een werkwijze voor het stabiliseren van een organisch materiaal tegen oxidatieve, thermische of door licht geïnduceerde afbraak, dat wordt gekenmerkt doordat men hieraan ten minste één verbinding met de formule 1 van het formuleblad

toevoegt of doordat men hierop ten minste één verbinding met de formule 1 van het formuleblad aanbrengt.

Zoals reeds werd benadrukt worden de verbindingen volgens de uitvinding bijzonder voordelig als stabiliseermiddelen bij polyalkenen toegepast, vooral als thermostabilisatoren. Uitstekende stabilisering wordt b.v. verkregen wanneer men ze in combinatie met organische fosfieten of fosfonieten toepast. Daarbij vertonen de verbindingen volgens de uitvinding het voordeel dat ze reeds in uitermate kleine hoeveelheden werkzaam zijn. Ze worden b.v. in hoeveelheden van 0,0001 tot 0,015, in het bijzonder 0,0001 tot 0,008 gew.%, betrokken op het polyalkeen, toegepast. Het organische fosfiet of fosfoniet wordt doelmatig in een hoeveelheid van 0,01 tot 2, in het bijzonder 0,01 tot 1 gew.%, eveneens betrokken op het polyalkeen, toegepast. Als organische fosfieten resp. fosfonieten worden bij voorkeur die gebruikt, zoals ze in de Duitse octrooiaanvraag P 4.202.276,2 zijn beschreven. Zie daar in het bijzonder de conclusies, de voorbeelden alsmede de bladzijden 5, laatste alinea tot bladzijde 11. Bijzonder doelmatige fosfieten en fosfonieten zijn ook aan punt 4 van de bovenstaande opsomming van co-stabiliseermiddelen te ontlelen.

Eveneens onderwerp van de verbinding zijn nieuwe verbindingen met de formule 5 van het formuleblad, waarin R_1 C_1 - C_{25} alkyl, C_7 - C_9 fenylalkyl of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, niet gesubstitueerd of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd C_5 - C_8 cycloalkyl; C_3 - C_{25} alkenyl, C_3 - C_{25} alkynyl of door zuurstof, zwavel of $>N-R_{16}$ onderbroken C_3 - C_{25} alkyl voorstelt en R_{16} waterstof of C_1 - C_8 alkyl betekent, R_2 waterstof, C_1 - C_{25} alkyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, niet gesubstitueerd of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, niet gesubstitueerd of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd C_5 - C_8 cycloalkyl; C_1 - C_{25} alkanoyloxy, C_3 - C_{25} alkenoyloxy, door zuurstof, zwavel of $N-R_{16}$ onderbroken C_3 - C_{25} alkanoyloxy; C_6 - C_9 cycloalkylcarbonyloxy, benzoyloxy of met C_1 - C_{12} alkyl gesubstitueerd benzoyloxy voorstelt en R_{16} de betekenis van hierboven heeft, R_3 waterstof is, R_4 en R_5 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_{25} alkyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, niet gesubstitueerd of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, niet gesubstitueerd of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd C_5 - C_8 cycloalkyl; C_1 - C_{18} alkoxy, C_1 - C_{25} alkanoyloxy, C_3 - C_{25} alkenoyloxy, door zuurstof, zwavel of $N-R_{16}$ onderbroken C_3 - C_{25} alkanoyloxy; C_6 - C_9 cycloalkylcarbonyloxy, benzoyloxy of met C_1 - C_{12} alkyl gesubstitueerd benzoyloxy voorstellen en R_{16} de betekenis van hierboven heeft, of verder de groepen R_2 en R_3 of de groepen R_4 en R_5 samen met de koolstofatomen waaraan ze gebonden zijn een benzo-ring vormen, R_4 bovendien $-(CH_2)_n-COR_{11}$ voorstelt, waarin n 0, 1 of 2 is, R_{11} hydroxyl, $[-O^{\delta} \frac{1}{2}M^{r+}]$, C_1 - C_{18} alkoxy of

NR₁₄R₁₅ betekent, R₁₄ en R₁₅ onafhankelijk van elkaar waterstof of C₁-C₁₈ alkyl voorstellen, M een r-waardig metaalkation is en r 1, 2 of 3 betekent, R₈ en R₉ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₄ alkyl of C₁-C₄ alkoxy betekenen en wanneer R₅ en R₆ waterstof zijn, dan betekent R₄ bovendien een groep met de formule 2 van het formuleblad, waarin R₁, R₂, R₈ en R₉ de betekenis van hiervoor hebben en R₁₂ en R₁₃ onafhankelijk van elkaar waterstof, CF₃, C₁-C₁₂ alkyl of fenyl voorstellen, of R₁₂ en R₁₃ samen met het C-atoom waaraan ze gebonden zijn een niet gesubstitueerde of met 1 tot 3 C₁-C₄ alkyl gesubstitueerde C₅-C₈ cycloalkylideen-ring vormen; R₆ waterstof of een groep met de formule 6 van het formuleblad betekent, waarin R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₈, en R₉ de betekenis van hierboven hebben, onder de voorwaarde dat ten minste één van de groepen R₂, R₄ en R₅ van waterstof verschilt en de verbinding met de formule 4 van het formuleblad wordt uitgesloten.

15 Groepen van nieuwe verbindingen met de formule 1 van het formuleblad die de voorkeur hebben komen overeen met de in de hierboven voor de samenstellingen volgens de uitvinding weergegeven verbindingen die de voorkeur hebben.

Bovendien hebben verbindingen met de formule 5 van het formuleblad, 20 waarin R₁ C₁-C₂₅ alkyl, C₇-C₉ fenylalkyl, niet gesubstitueerd of met C₁-C₄ alkyl gesubstitueerd fenyl, niet gesubstitueerd of met C₁-C₄ alkyl gesubstitueerd C₅-C₈ cycloalkyl; C₃-C₂₅ alkenyl of door zuurstof, zwavel of >N-R₁₆ onderbroken C₃-C₂₅ alkyl voorstelt en R₁₂ en R₁₃ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₁₂ alkyl of fenyl betekenen, de voorkeur.

25 Eveneens hebben verbindingen met de formule 5 van het formuleblad de voorkeur, waarin R₁ C₁-C₁₈ alkyl, benzyl, fenyl, met C₁-C₄ alkyl gesubstitueerd fenyl, C₅-C₈ cycloalkyl, C₃-C₁₈ alkenyl, C₃-C₁₈ alkynyl of door zuurstof, zwavel of >N-R₁₆ onderbroken C₃-C₁₈ alkyl voorstelt, R₂ waterstof, C₁-C₁₈ alkyl, benzyl, fenyl, C₅-C₈ cycloalkyl, C₁-C₁₈ alkanoyloxy, C₃-C₁₈ alkenoyloxy of benzoyloxy voorstelt, R₄ en R₅ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₁₈ alkyl, benzyl, fenyl, met C₁-C₄ alkyl gesubstitueerd fenyl, C₅-C₈ cycloalkyl, C₁-C₈ alkoxy, C₁-C₁₈ alkanoyloxy, C₃-C₁₈ alkenoyloxy of benzoyloxy zijn, R₄ bovendien -(CH₂)_n-COR₁₁ betekent, of de groepen R₂ en R₃ of de groepen R₄ en R₅ samen met de koolstofatomen waaraan ze 35 zijn gebonden een benzo-ring vormen.

Verbindingen met de formule 5 van het formuleblad, waarin ten minste twee van de groepen R₂, R₃, R₄ en R₅ waterstof zijn, hebben eveneens de voorkeur.

Verbindingen met de formule 5 van het formuleblad, waarin R₃ en R₅

waterstof zijn, hebben eveneens de voorkeur.

Van bijzonder interesse zijn verbindingen met de formule 5 van het formuleblad, waarin R_1 C_2-C_{18} alkyl, benzyl, fenyl, met C_1-C_4 gesubstitueerd fenyl, C_5-C_8 cycloalkyl, C_3-C_{18} alkenyl, C_3-C_{18} alkynyl of door zuurstof, zwavel of >N-R_{16} onderbroken C_3-C_{18} alkyl voorstelt.

Verbindingen met de formule 5 van het formuleblad, waarin, wanneer R_1 methyl is, ten minste één van de groepen R_8 en R_9 van waterstof verschilt, hebben eveneens de voorkeur.

Eveneens hebben verbindingen met de formule 5 van het formuleblad, waarin, wanneer R_1 methyl is, R_8 C_1-C_4 alkyl of C_1-C_4 alkoxy betekent, ook de voorkeur.

Verbindingen met de formule 5 van het formuleblad, waarin R_1 methyl is, hebben bijzondere voorkeur.

Eveneens hebben verbindingen met de formule 5 van het formuleblad de voorkeur, waarin R_1 C_1-C_{18} alkyl, benzyl, fenyl, cyclohexyl, C_3-C_4 alkenyl, C_3-C_4 alkynyl of door zuurstof onderbroken C_3-C_6 alkyl voorstelt, R_2 waterstof, C_1-C_{18} alkyl, fenyl of cyclohexyl betekent, R_3 waterstof is, of de groepen R_2 en R_3 samen met de koolstofatomen waaraan ze gebonden zijn een benzo-ring vormen, R_4 waterstof, C_1-C_6 alkyl, fenyl, cyclohexyl, pivaloyloxy, C_1-C_4 alkoxy of $-(CH_2)_2-COR_{11}$ voorstelt, waarin R_{11} C_1-C_4 alkyl betekent, R_5 waterstof is, R_8 en R_9 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_4 alkyl of C_1-C_4 alkoxy betekenen en wanneer R_6 waterstof is, R_4 dan bovendien een groep met de formule 2 van het formuleblad betekent, waarin R_1 , R_2 , R_8 en R_9 de bovenstaande betekenis hebben en R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar CF_3 of C_1-C_4 alkyl voorstellen, R_6 waterstof of een groep met de formule 6 van het formuleblad voorstelt, waarin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_8 en R_9 de bovenstaande betekenis hebben.

De verbindingen volgens de uitvinding met de formule 1 van het formuleblad kunnen op op zich bekende wijze worden bereid.

Bijvoorbeeld, en dit heeft de voorkeur, wordt een fenol met de formule 7 van het formuleblad, waarin R_2 , R_3 , R_4 en R_5 de weergegeven betekenissen hebben, met een aan de fenylring gesubstitueerd amandelzuur met de formule (8) van het formuleblad, waarin R_1 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} de weergegeven betekenissen hebben en R_1 bovendien waterstof kan zijn, bij verhoogde temperatuur, in het bijzonder bij temperaturen van 130 tot 200°C, in de smelt of in een oplosmiddel, eventueel onder licht vacuum, omgezet. Bij voorkeur wordt de reactie in een oplosmiddel, zoals bijvoorbeeld azijnzuur of mierzuur, in een temperatuurtraject van 50 tot 130°C uitgevoerd. De reactie kan door toevoegen van een zuur als zoutzuur, zwavel-

zuur of methaansulfonzuur worden gekatalyseerd. De omzetting kan b.v. op de wijze worden uitgevoerd zoals deze wordt beschreven in de literatuurplaatsen die in de beschrijving zijn aangegeven.

De aan de fenytring gesubstitueerde amandelzuren met de formule 8 van het formuleblad zijn in de literatuur bekend of kunnen bijvoorbeeld volgens W. Bradley et al., J. Chem. Soc. 1956, 1622; EP-A-146.269 of DE 2.944.295 op analoge wijze worden bereid.

De fenolen met de formule 7 van het formuleblad zijn eveneens bekend of kunnen volgens een op zich bekende werkwijze worden verkregen.

Bisfenolverbindingen met de formule 9 van het formuleblad kunnen volgens Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, deel 6/1c, 1030, worden bereid.

De volgens deze omzetting verkregen fenolen met de formule 1 van het formuleblad, waarin R_1 waterstof betekent, kunnen volgens algemene veretheringswerkwijzen, b.v. volgens Organikum 1986, blz. 194-200, bijvoorbeeld door alkyleren onder basische omstandigheden met een alkylhalogenide met de formule R_1^1Br , dialkylsulfaat met de formule $(R_1^1)_2SO_4$ of alkyltosylaat met de formule 10 van het formuleblad, waarin R_1^1 R_1 met uitzondering van waterstof betekent, worden veretherd.

De dimerisering van de verbindingen met de formule 11 van het formuleblad voor de bereiding van verbindingen met de formule 1 van het formuleblad, waarin R_6 een groep met de formule 6 van het formuleblad is (verbindingen met de formule 12 van het formuleblad), vindt plaats door oxidatie met bijvoorbeeld jodium onder basische omstandigheden in een organisch oplosmiddel bij kamertemperatuur volgens de reactievergelijking van figuur 1 van het formuleblad. Als base is natriumethylaat in het bijzonder geschikt, als oplosmiddel ethanol en diethylether.

De volgende voorbeelden lichten de uitvinding verder toe. Gegevens in delen of procenten hebben betrekking op het gewicht.

30

Voorbeeld I: Bereiding van 5,7-di-tert-butyl-3-(4-ethoxyfenyl)benzofuran-2-on (verbinding (101), tabel A).

Een mengsel van 309 g (1,50 mol) 2,4-di-tert-butylfenol en 196,2 g (1,0 mol) 4-ethoxyamandelzuur wordt 2 uur bij 140-150°C onder stikstof geroerd. Vervolgens wordt nog 1,5 uur bij 150°C onder licht vacuum (50 mbar) geroerd. Het overtollige 2,4-di-tert-butylfenol wordt onder hoog vacuum afgedestilleerd. Kristallisatie van het residu uit 150 ml xyleen en 250 ml ethanol geeft 337,7 g (92%) 5,7-di-tert-butyl-(4-ethoxyfenyl)-benzofuran-2-on, smp. 132-134°C (verbinding (101), tabel A).

Op analoge wijze als in voorbeeld I worden uit de betreffende fenolen en gesubstitueerde amandelzuren de verbindingen (102) tot (130) alsmede (130) tot (134) en (136) tot (141) bereid.

5 Voorschrift voor de bereiding van 4-alkoxyamandelzuren:

20,8 g (0,10 mol) 4-hydroxyamandelzuur-natriumzout-monohydraat en 6,6 g (0,10 mol) kaliumhydroxide worden met 1,0 g (6,7 mmol) natriumjodide in 75 ml methanol opgelost. Daarna wordt 0,12 mol alkylbromide (in het geval van methallyl wordt methallylchloride gebruikt) toegevoegd en onder
 10 stikstof 16 uur onder terugvloei-koeling gekookt. Het reaktiemengsel wordt in een vacuumrotatieverdamer ingedampt en het residu wordt met geconcentreerd zoutzuur aangezuurd. Het produkt wordt drie keer met butylacetaat geëxtraheerd. De organische fasen worden met water gewassen, bij elkaar gevoegd, boven natriumsulfaat gedroogd en in een vacuumrotatieverdamer
 15 ingedampt. Kristallisatie van het residu uit tolueen/benzine gaf de 4-alkoxyamandelzuren, zoals b.v. 4-methallyloxyamandelzuur, smp. 121-126°C (65%); 4-tetradecyloxyamandelzuur, smp. 104-107°C (68%); 4-n-octoxyamandelzuur, smp. 96-99°C (58%); 4-n-hexoxyamandelzuur, smp. 103-106°C (69%); 4-n-octadecyloxyamandelzuur, smp. 103-109°C (29%); 4-n-butoxyamandelzuur,
 20 smp. 132-134°C (67%); 4-cyclohexyloxyamandelzuur, smp. 147-151°C (10%) en 4-propargyloxyamandelzuur, hars (66%).

Bereiding van 4-benzyloxyamandelzuur:

Een oplossing van 41,6 g (0,20 mol) 4-hydroxyamandelzuur-natrium-
 25 zout-monohydraat, 9,6 g (0,24 mol) natriumhydroxide en 27,9 g (0,22 mol) benzylchloride in 50 ml water wordt 17 uur bij 70°C geroerd. Vervolgens wordt met 50 ml water verdund en nog eens 4,0 g (0,10 mol) natriumhydroxide toegevoegd. Het reaktiemengsel wordt één uur onder terugvloei-koeling gekookt, daarna afgekoeld, aangezuurd met geconcentreerd zoutzuur
 30 en het neergeslagen produkt wordt gefiltreerd. Het residu wordt met koud water gewassen en vervolgens onder hoog vacuum gedroogd. Er werd 35,6 g (69%) 4-benzyloxyamandelzuur, smp. 148-155°C, verkregen.

Voorschrift voor de bereiding van 4-alkoxy-3,5-dimethylamandelzuren:

35 Aan een bij 100°C roerende oplossing van 4,9 g (0,025 mol) 3,5-dimethyl-4-hydroxyamandelzuur en 3,0 g (0,075 mol) natriumhydroxide in 10 ml water wordt in ongeveer 15 minuten 0,0375 mol dialkylsulfaat toege-druppeld. Vervolgens wordt het reaktiemengsel nog een uur bij 100°C geroerd. Na het afkoelen wordt met geconcentreerd zoutzuur aangezuurd en

het neergeslagen produkt wordt twee keer met ongeveer 30 ml ethylacetaat per keer geëxtraheerd. De organische fasen worden gewassen met water, bij elkaar gevoegd, boven natriumsulfaat gedroogd en in een vacuumrotatieverdampert ingedampt. Er werden 4-alkoxy-3,5-dimethylamandelzuren, zoals b.v.
 5 3,5-dimethyl-4-methoxyamandelzuur, smp. 134-136°C (83%) of 4-ethoxy-3,5-dimethylamandelzuur, hars (81%), verkregen.

Voorschrift voor de bereiding van gesubstitueerde 4-hydroxyamandelzuren:

0,30 mol uitgangsfenol wordt onder stikstof in 150 ml 2 n natrium-
 10 hydroxide-oplossing opgelost. Na afkoelen tot +5°C worden 4,8 g (0,12 mol) natriumhydroxide en 13,3 ml (0,12 mol) 50% glyoxylzuur in water toegevoegd en wordt het reaktiemengsel 4 uur bij kamertemperatuur geroerd. Om de 4 uur wordt twee keer nog eens 0,12 mol natriumhydroxide en glyoxylzuur toegevoegd (totaal 0,36 mol). Het reaktiemengsel wordt ver-
 15 volgens nog 12 uur geroerd, daarna met geconcentreerd zoutzuur geneutraliseerd en twee keer met 75 ml petroleumether gewassen. De waterfase wordt vervolgens met geconcentreerd zoutzuur aangezuurd en meerdere keren met ether geëxtraheerd. De organische fasen worden bij elkaar gevoegd, boven magnesiumsulfaat gedroogd en in een vacuumrotatieverdampert inge-
 20 dampt. Op deze wijze worden de volgende produkten verkregen: 3,5-dimethyl-4-hydroxyamandelzuur, smp. 132-135°C (85%); 4-hydroxy-3-methylamandelzuur, smp. 115-120°C, opbrengst 55%; 4-hydroxy-3-tert-butylamandelzuur, smp. 156-158°C, opbrengst 26%; en 3-isopropyl-4-hydroxy-2-methylamandelzuur, smp. 114-119°C, opbrengst 20%.

25

Voorbeeld II: Bereiding van bis-3,3'-[5,7-di-tert-butyl-3-(4-ethoxyfenyl)benzofuran-2-on] (verbinding (129), tabel A).

Aan een oplossing van natriumethylaat, bereid door toevoegen van 1,04 g (45 mmol) natrium aan 60 ml absolute ethanol, wordt onder stikstof
 30 16,5 g (45 mmol) 5,7-di-tert-butyl-3-(4-ethoxyfenyl)benzofuran-2-on (verbinding (101), voorbeeld I) toegevoegd. Vervolgens wordt bij kamertemperatuur in ongeveer 10 minuten een oplossing van 5,7 g (45 mmol) jodium in 45 ml diethylether toegedruppeld. Het reaktiemengsel wordt nog 5 minuten geroerd, vervolgens wordt hieraan 2,0 g (10,6 mmol) natriumpyrosulfiet
 35 toegevoegd en er wordt met 250 ml water verdund. Het gevormde neerslag wordt met dichloormethaan geëxtraheerd. De organische fasen worden afgescheiden, met water gewassen, bij elkaar gevoegd, boven natriumsulfaat gedroogd en in een vacuumrotatieverdampert ingedampt. Kristallisatie van het residu uit ethanol/methyleenchloride geeft 15,4 g (94%) bis-3,3'-

[5,7-di-tert-butyl-3-(4-ethoxyfenyl)benzofuran-2-on], smp. 219-222°C (verbinding (129), tabel A).

Voorbeeld III: Bereiding van 3-(4-ethoxyfenyl)-5-pivaloyloxy-benzofuran-2-on (verbinding (135), tabel A)

Aan een bij 95°C onder stikstof geroerde suspensie van 2,70 g (10,0 mmol) 3-(4-ethoxyfenyl)-5-hydroxy-benzofuran-2-on (verbinding (136), tabel A, voorbeeld I) in 10 ml xyleen en 0,1 ml methaansulfonzuur werd in 10 minuten 2,41 g (20,0 mmol) pivaloylchloride toegedruppeld. Het heldere, homogene reaktiemengsel wordt vervolgens nog 2,5 uur onder terugvloeikoeling gekookt en daarna onder licht vacuum ingedampt. Het residu wordt opgenomen in dichloormethaan en met een verzadigde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat en water gewassen. De organische fasen worden bij elkaar gevoegd, boven natriumsulfaat gedroogd en in een vacuumrotatieverdamer ingedampt. Het residu geeft 1,95 g (55%) 3-(4-ethoxyfenyl)-5-pivaloyloxy-benzofuran-2-on, olie (verbinding (135), tabel A).

In tabel A betekent de groep met de formule 13 van het formuleblad een cyclohexylgroep.

20 Tabel A:

Nr.	Verbinding	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berekend/gevonden)		Opbrengst (%)
25	101 Verbinding met formule 14 van het formuleblad	132-134	78,65	8,25	92
			78,42	8,44	
30	102 Verbinding met formule 15 van het formuleblad	105-108	78,65	8,25	71
			78,62	8,24	
35	103 Verbinding met formule 16 van het formuleblad	133-135	78,91	8,48	84
			78,88	8,63	
35	104 Verbinding met formule 17 van het formuleblad	112-115	79,15	8,69	66
			79,15	8,80	
35	105 Verbinding met formule 18 van het formuleblad	122-125	76,10	6,01	11
			76,02	5,98	

Tabel A: (vervolg)

Nr.	Verbinding	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berekend/gevonden)		Opbrengst (%)	
5	106	Verbinding met formule 19 van het formuleblad	82-86	76,10 76,32	6,01 6,19	76
	107	Verbinding met formule 20 van het formuleblad	121-123	77,75 77,55	7,46 7,52	44
10	108	Verbinding met formule 21 van het formuleblad	hars*	*geïsoleerd door chromatografie over kieselgel met hexaan/ CH ₂ Cl ₂ =1:3		41
15				72,71 72,58	7,12 7,13	
	109	Verbinding met formule 22 van het formuleblad	146-148	81,27 81,37	7,53 7,67	65
20	110	Verbinding met formule 23 van het formuleblad	55-69	80,72 80,70	10,06 10,27	63
	111	Verbinding met formule 24 van het formuleblad	80-85	82,34 82,36	9,34 9,19	80
25	112	Verbinding met formule 25 van het formuleblad	112-114	79,33 79,23	7,99 7,96	61
	113	Verbinding met formule 26 van het formuleblad	63-65	77,75 77,62	7,46 7,46	62
30	114	Verbinding met formule 27 van het formuleblad	124-127	79,56 79,33	8,22 8,34	70
35	115	Verbinding met formule 28 van het formuleblad	75-78	79,15 79,27	8,69 8,95	54

Tabel A: (vervolg)

Nr.	Verbinding	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berekend/gevonden)		Opbrengst (%)
5	116 Verbinding met formule 29 van het formuleblad	63,5-66	80,85 80,80	10,18 10,50	50
10	117 Verbinding met formule 30 van het formuleblad	68-71	81,09 81,02	10,39 10,88	70
	118 Verbinding met formule 31 van het formuleblad	63-65	80,58 80,45	9,95 10,26	69
15	119 Verbinding met formule 32 van het formuleblad	108-110	78,91 78,77	8,48 8,62	75
	120 Verbinding met formule 33 van het formuleblad	59-62,5	80,29 80,32	9,69 10,05	57
20	121 Verbinding met formule 34 van het formuleblad	81-83	79,96 79,87	9,39 9,51	54
	122 Verbinding met formule 35 van het formuleblad	81-84	79,58 79,38	9,06 9,18	73
25	123 Verbinding met formule 36 van het formuleblad	83-86	79,37 79,28	8,88 9,04	69
30	124 Verbinding met formule 37 van het formuleblad	68-72	79,77 79,61	9,23 9,30	62
	125 Verbinding met formule 38 van het formuleblad	67-73	81,30 81,32	10,58 10,73	60
35	126 Verbinding met formule 39 van het formuleblad	99-101	79,15 78,85	8,69 8,89	80

9300784

Tabel A: (vervolg)

Nr.	Verbinding	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berekend/gevonden)		Opbrengst (%)
5	127	Verbinding met formule 40 van het formuleblad	80-83	71,82 5,67 71,97 5,82	59
10	128	Verbinding met formule 41 van het formuleblad	hars*	*geïsoleerd door chromatografie over kieselgel met CH ₂ Cl ₂ / hexaan=1:1 80,35 8,19 80,15 8,39	57
15	129	Verbinding met formule 42 van het formuleblad	219-222	78,87 8,00 78,45 8,08	94
	130	Verbinding met formule 43 van het formuleblad	194-196	78,15 7,32 78,06 7,49	58
20	131	Verbinding met formule 44 van het formuleblad	123-125	78,93 5,30 78,90 5,37	46
25	132	Verbinding met formule 45 van het formuleblad	hars	81,13 7,29 80,85 7,46	43
	133	Verbinding met formule 46 van het formuleblad	100-102	79,96 8,63 79,80 8,83	74
30	134	Verbinding met formule 47 van het formuleblad	165-168	82,74 5,46 82,71 5,50	52
	135	Verbinding met formule 48 van het formuleblad	olie	71,17 6,26 71,17 6,36	55
35	136	Verbinding met formule 49 van het formuleblad	170-176	Gekarakteriseerd door ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ(H*) = 4,79 ppm	56

Tabel A: (vervolg)

Nr.	Verbinding	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berekend/gevonden)		Opbrengst (%)
5	137	Verbinding met formule 50 van het formuleblad	124-128	Gekarakteriseerd door $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{H}^*) = 4,79$ ppm	41
	138	Verbinding met formule 51 van het formuleblad	114-116	75,36 7,91 75,35 7,93	50
10	139	Verbinding met formule 52 van het formuleblad	hars	64,03 3,99 64,13 4,05	16
	140	Verbinding met formule 53 van het formuleblad	68-70	76,06 8,35 75,99 8,53	58
15	141	Verbinding met formule 54 van het formuleblad	olie	81,27 9,95 81,67 10,31	58

20

Voorbeeld IV: Stabilisering van polypropreen bij meervoudige extrusie.

1,3 kg polypropreen-poeder (Profax 6501), dat met 0,025% Irganox® 1076 (3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl]propionzuur-n-octadecylester) werd voorgestabiliseerd (met een bij 230°C en met 2,16 kg gemeten smelt-index van 3,2), werd gemengd met 0,05% Irganox® 1010 (pentaerytritoltetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionaat], 0,05% calciumstearaat, 0,03% dihydrocalciet (DHT 4A®, Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., $[\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}]$) en 0,015% verbinding uit tabel A. Dit mengsel werd in een extrudeerinrichting met een cylinderdiameter van 20 mm en een lengte van 400 mm bij 100 omwentelingen per minuut geëxtrudeerd, waarbij in de 3 verwarmingszones de volgende temperatuur werd ingesteld: 260°C, 270°C en 280°C. Het extrudaat wordt voor afkoeling door een waterbad getrokken en vervolgens gegraneleerd. Dit granulaat wordt meermaals geëxtrudeerd. Na 3 extrusies wordt de smeltindex gemeten (bij 230°C met 2,16 kg). Een grote toename van de smeltindex betekent een sterke ketenafbraak, dus een slechte stabilisering. De resultaten zijn samengevat in tabel B.

Tabel B:

	Verbinding uit tabel A	Smeltindex na 3 extrusies
	-	20,0
5	102	6,0
	103	6,0
	111	5,8
	119	6,0
	123	5,8
10	124	5,8
	126	5,9
	128	5,8
	129	5,9
	132	6,0
15		

Voorbeeld V: stabilisering van polyetheen tijdens de verwerking.

100 delen polyetheen-poeder (Lupolen® 5260 Z) werden met 0,05 delen pentaerytritool-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)-propio-naat], 0,05 delen tris-(2,4-di-tert-butylfenyl)-fosfiet en 0,05 delen
 20 verbinding uit tabel A gemengd en in een Brabender plastograaf bij 220°C en 50 omwentelingen per minuut gekneet. Gedurende deze tijd wordt de kneedweerstand continu als draaimoment geregistreerd. Gedurende de kneed-
 tijd begint het polymeer, na een vrij lange periode van konstant zijn, te verknopen, wat aan de hand van de snelle toename van het draaimoment kan
 25 worden vastgesteld. In tabel C is de tijd tot een merkbare toename van het draaimoment als maat voor de stabiliserende werking weergegeven. Hoe langer deze tijd, des te beter de stabiliserende werking.

Tabel C:

	Verbinding uit tabel A	Tijd tot toename van het draaimoment (min)
	-	9,0
	101	27,5
	102	30,0
35	113	28,0
	130	29,5

Voorbeeld VI: Stabilisering van thermoplastische elastomeren op basis van styreen.

70 g styreen-butadieen-styreen (SBS, @Finapren 416) wordt 30 minuten bij 200°C en 60 omwentelingen per minuut met 0,25% van het te testen stabiliseermiddel uit tabel A in een Brabender-plastograaf gekneed. Uit het verloop van de draaimomentcurve wordt de inductietijd bepaald, d.w.z. de kneedtijd in minuten tot een toename van het draaimoment met 1 Nm na het minimale draaimoment. Een grote toename van de inductietijd betekent een goede stabilisering. De resultaten zijn samengevat in tabel D.

10

Tabel D:

Verbinding uit	Inductietijd
tabel A	in minuten
-	5,0
15 103	14,5

Voorbeeld VII: Stabilisering van polybutadieen-rubber.

70 g polymeer (Buna CB 529 C) wordt 30 minuten bij 160°C en 60 omwentelingen per minuut met 0,25% van het te testen stabiliseermiddel uit tabel A in een Brabender-plastograaf gekneed. Uit het verloop van de draaimomentcurve wordt de inductietijd bepaald, d.w.z. de kneedtijd in minuten tot een toename van het draaimoment met 1 Nm na het minimale draaimoment. Een grote toename van de inductietijd betekent een goede stabilisering. De resultaten zijn samengevat in tabel E.

25

Tabel E:

Verbinding uit	Inductietijd
tabel A	in minuten
-	4,0
30 103	165,1

Voorbeeld VIII: Stabilisering van een zachte schuim uit polyether-polyurethaan.

In 157 g van een antioxidans-vrij polyether-polyol, @Lupranol 2045 (trifunktioneel polyether-polyol met primaire hydroxylgroepen; hydroxylgetal 35 mg KOH/g, watergehalte minder dan 0,1%, zuurgetal kleiner dan 0,1 mg KOH/g) wordt 470 mg (0,3%, betrokken op het polyol) van een stabiliseermiddelmengsel volgens de uitvinding (tabel F) opgelost. Daaraan worden 10,24 g van een oplossing van 1,74 g @TECOSTAB [polysilicon van de

firma Goldschmidt, DE], 0,48 g diazabicyclooctaan [amine-katalysator] en 0,8 g water toegevoegd en er wordt 60 sekonden bij 100 omw./min intensief geroerd. Vervolgens wordt 3,2 g van een oplossing van 0,32 g tinocetoat (katalysator) in 2,9 g van het polyol van hierboven toegevoegd en opnieuw 60 sekonden bij 100 omw./min intensief geroerd. Onmiddellijk daarna wordt onder intensief roeren 98 g van een isocyaan (Lupranat T80 van de firma BASF; toluyleen-2,4- en -2,6-diisocyaan-mengsel) toegevoegd en na 6 sekonden in een beklede vorm gegoten. De exotherme temperatuur tot het opschuimen tot een blok schuim wordt gemeten. De blokken schuim worden 24 uur in een klimaatkamer bij 5°C afgekoeld en bewaard. Uit het midden van de blokken worden schijven met een dikte van 2 cm gezaagd en hieruit worden door middel van een boorgereedschap ronde (cylindervormige) testmonsters gesneden. De monsters worden in een reageerbuis onder toevoer van lucht bij 190°C in een voorverhitte alu-blok-thermostaat verouderd. Aan deze monsters wordt volgens ASTM D-1925 de geelkleuring als Yellowness Index (YI) bepaald. Hoe later de geelverkleuring plaatsvindt en hoe kleiner de Yellowness Index is, des te beter is de stabilisering. De resultaten zijn samengevat in tabel F.

20 Tabel F:

Stabiliseermiddel- mengsel	Yellowness Index na veroudering in een oven (0 tot 160 min)										
	0	10	20	30	40	60	80	100	120	140	160
-	-0,7	44	48	55	57	62					
25 0,24% Verb. 101											
plus	-1,3	-0,5	-0,3	0,7	2,2	3,2	5,7	10	19	26	31
0,06% A01											
0,24% Verb. 101											
plus	-1,8	-0,2	0,0	0,3	1,5	2,5	3,6	8,8	16	24	36
30 0,06% A02											
0,24% Verb. 101											
plus	-1,8	-0,2	0,2	0,5	1,1	2,6	3,5	7,6	22	29	37
0,06% A03											

- 35 A01 is een mengsel van gepolyalkyleerde difenylaminen (Irganox 5057)
 A02 is 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methylfenol) (Santox R)
 A03 is 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-methylfenol)

Conclusies

1. Samenstelling die bevat

- a) een aan oxidatieve, thermische of door licht geïnduceerde af-
 5 braak onderworpen organisch materiaal en
- b) ten minste één verbinding met de formule 1 van het formule-
 blad, waarin R_1 C_1-C_{25} alkyl, C_7-C_9 fenylalkyl, niet gesubstitueerd of met
 C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, niet gesubstitueerd of met C_1-C_4 alkyl
 gesubstitueerd C_5-C_8 cycloalkyl; C_3-C_{25} alkenyl, C_3-C_{25} alkynyl of door
 10 zuurstof, zwavel of >N-R_{16} onderbroken C_3-C_{25} alkyl voorstelt en R_{16} water-
 stof of C_1-C_8 alkyl betekent,
- R_2 , R_3 , R_4 en R_5 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_{25} alkyl, C_7-C_9
 fenylalkyl, niet gesubstitueerd of met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl,
 niet gesubstitueerd of met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd C_5-C_8 cycloalkyl; C_1 -
 15 C_{18} alkoxy, hydroxyl, C_1-C_{25} alkanoyloxy, C_3-C_{25} alkenoyloxy, door zuur-
 stof, zwavel of >N-R_{16} onderbroken C_3-C_{25} alkanoyloxy; C_6-C_9 cycloalkylcar-
 bonyloxy, benzoyloxy of met C_1-C_{12} alkyl gesubstitueerd benzoyloxy voor-
 stellen en R_{16} de bovenstaande betekenis heeft, of verder de groepen R_2 en
 R_3 of de groepen R_4 en R_5 samen met de koolstofatomen waaraan ze gebonden
 20 zijn een benzo-ring vormen, R_4 bovendien $-(CH_2)_n-COR_{11}$ voorstelt, waarin n
 0, 1 of 2 is, R_{11} hydroxyl, $[-O^{\delta} \frac{1}{r} M^{r+}]$, C_1-C_{18} alkoxy of $-NR_{14}R_{15}$ betekent,
 R_{14} en R_{15} onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1-C_{18} alkyl voorstellen,
 M een r -waardig metaalkation is en r 1, 2 of 3 betekent,
- R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_4 alkyl of C_1-C_4
 25 alkoxy betekenen, onder de voorwaarde dat ten minste één van de groepen
 R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} waterstof is en wanneer R_3 , R_5 , R_6 , R_7 en R_{10} waterstof
 zijn, dan R_4 bovendien een groep met de formule 2 van het formuleblad is,
 waarin R_1 , R_2 , R_8 en R_9 de bovenstaande betekenis hebben en R_{12} en R_{13} on-
 afhankelijk van elkaar waterstof, CF_3 , C_1-C_{12} alkyl of fenyl voorstellen,
 30 of R_{12} en R_{13} samen met het C-atoom waaraan ze gebonden zijn een niet
 gesubstitueerde of met 1 tot 3 C_1-C_4 alkyl gesubstitueerde C_5-C_8 cyclo-
 alkylideen-ring vormen; R_6 waterstof of een groep met de formule 3 van
 het formuleblad betekent, waarin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} de
 bovenstaande betekenis hebben en waarbij de verbinding met de formule 4
 35 van het formuleblad wordt uitgesloten.

2. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R_1 C_1-C_{25} al-
 kyl, C_7-C_9 fenylalkyl, niet gesubstitueerd of met C_1-C_4 alkyl gesubstitu-
 eerd fenyl, niet gesubstitueerd of met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd C_5-C_8

-9300784

cycloalkyl; C_3-C_{25} alkenyl of door zuurstof, zwavel of $>N-R_{16}$ onderbroken C_3-C_{25} alkyl voorstelt en R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_{12} alkyl of fenyl betekenen.

- 5 3. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R_1 C_1-C_{18} alkyl, benzyl, fenyl, met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, C_5-C_8 cycloalkyl, C_3-C_{18} alkenyl, C_3-C_{18} alkynyl of door zuurstof, zwavel of $>N-R_{16}$ onderbroken alkyl voorstelt,
- R_2 , R_3 , R_4 en R_5 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_{18} alkyl, benzyl,
- 10 fenyl, C_5-C_8 cycloalkyl, C_1-C_8 alkoxy, hydroxyl, C_1-C_{18} alkanoyloxy, C_3-C_{18} alkenoyloxy of benzoyloxy voorstellen, R_4 bovendien $-(CH_2)_n-COR_{11}$ betekent, of de groepen R_2 en R_3 of de groepen R_4 en R_5 samen met de koolstofatomen waaraan ze gebonden zijn een benzo-ring vormen.
- 15 4. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat ten minste twee van de groepen R_2 , R_3 , R_4 en R_5 waterstof betekenen.
5. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R_3 en R_5 waterstof zijn.
- 20 6. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R_1 C_1-C_{18} alkyl, benzyl, fenyl, cyclohexyl, C_3-C_{12} alkenyl, C_3-C_{12} alkynyl of door zuurstof onderbroken C_3-C_{18} alkyl voorstelt, R_3 , R_5 , R_7 en R_{10} onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1-C_4 alkyl zijn, R_2 waterstof, C_1-C_{18} alkyl,
- 25 fenyl of cyclohexyl betekent, of de groepen R_2 en R_3 samen met de koolstofatomen waaraan ze gebonden zijn een benzo-ring vormen, R_4 waterstof, C_1-C_{12} alkyl, fenyl, cyclohexyl, hydroxyl, C_1-C_{12} alkanoyloxy, C_1-C_8 alkoxy of $-(CH_2)_n-COR_{11}$ voorstelt, waarbij n 0, 1 of 2 is en R_{11} hydroxyl of C_1-C_{12} alkoxy betekent, R_4 bovendien een groep met de formule 2 van het formule-
- 30 blad betekent, waarin R_1 , R_2 , R_8 en R_9 de bovenstaande betekenis hebben en R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar waterstof, CF_3 , C_1-C_{12} alkyl of fenyl voorstellen, of R_{12} en R_{13} samen met het C-atoom waaraan ze gebonden zijn een C_5-C_8 cycloalkylideen-ring vormen.
- 35 7. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R_1 C_2-C_{18} alkyl, benzyl, fenyl, met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, C_5-C_8 cycloalkyl, C_3-C_{18} alkenyl, C_3-C_{18} alkynyl of door zuurstof, zwavel of $>N-R_{16}$ onderbroken C_3-C_{18} alkyl voorstelt.

8. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat, wanneer R_1 methyl is, ten minste één van de groepen R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} van waterstof verschilt.
- 5 9. Samenstelling volgen conclusie 1, met het kenmerk, dat, wanneer R_1 methyl is, R_8 C_1 - C_4 alkyl of C_1 - C_4 alkoxy betekent.
10. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R_1 C_1 - C_{18} alkyl, benzyl, fenyl, cyclohexyl, C_3 - C_4 alkenyl, C_3 - C_4 alkynyl of door
 10 zuurstof onderbroken C_3 - C_6 alkyl voorstelt, R_2 waterstof, C_1 - C_{18} alkyl, fenyl of cyclohexyl betekent, R_3 , R_5 , R_7 en R_{10} waterstof zijn, of de groepen R_2 en R_3 samen met de koolstofatomen waaraan ze gebonden zijn een benzo-ring vormen, R_4 waterstof, C_1 - C_6 alkyl, fenyl, cyclohexyl, hydroxyl, pivaloyloxy, C_1 - C_4 alkoxy of $-(CH_2)_2-COR_{11}$ voorstelt, waarbij R_{11} C_1 - C_4
 15 alkyl betekent, R_8 en R_9 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_4 alkyl of C_1 - C_4 alkoxy betekenen en wanneer R_6 waterstof is, dan R_4 bovendien een groep met de formule 2 van het formuleblad betekent, waarin R_1 , R_2 , R_8 en R_9 de bovenstaande betekenis hebben en R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar CF_3 of C_1 - C_4 alkyl voorstellen, R_6 waterstof of een groep met de formule 3
 20 van het formuleblad betekent, waarin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 en R_{10} de bovenstaande betekenis hebben.
11. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de component
 a) een synthetisch polymeer is.
 25
12. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de component
 b) in een hoeveelheid van 0,0005 tot 5%, betrokken op het gewicht van de component a), aanwezig is.
- 30 13. Samenstellingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze bovendien een organisch fosfiet of fosfoniet bevatten.
14. Verbindingen met de formule 5 van het formuleblad, met het kenmerk, dat R_1 C_1 - C_{25} alkyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, niet gessubstitueerd of met C_1 - C_4
 35 alkyl gesubstitueerd fenyl, niet gesubstitueerd of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd C_5 - C_8 cycloalkyl; C_3 - C_{25} alkenyl, C_3 - C_{25} alkynyl of door zuurstof, zwavel of $>N-R_{16}$ onderbroken C_3 - C_{25} alkyl voorstelt en R_{16} waterstof of C_1 - C_8 alkyl betekent, R_2 waterstof, C_1 - C_{25} alkyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, niet gesubstitueerd of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, niet gesubstitu-

- eerd of met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd C_5-C_8 cycloalkyl; C_1-C_{25} alkanoyloxy, C_3-C_{25} alkenoyloxy, door zuurstof, zwavel of $\geq N-R_{16}$ onderbroken C_3-C_{25} alkanoyloxy; C_6-C_9 cycloalkylcarbonyloxy, benzoyloxy of met C_1-C_{12} alkyl gesubstitueerd benzoyloxy voorstelt en R_{16} de bovenstaande betekenis heeft, R_3 waterstof is, R_4 en R_5 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_{25} alkyl, C_7-C_9 fenylalkyl, niet gesubstitueerd of met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, niet gesubstitueerd of met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd C_5-C_8 cycloalkyl; C_1-C_{18} alkoxy, C_1-C_{25} alkanoyloxy, C_3-C_{25} alkenoyloxy, door zuurstof, zwavel of $\geq N-R_{16}$ onderbroken C_3-C_{25} alkanoyloxy; C_6-C_9 cycloalkylcarbonyloxy, benzoyloxy of met C_1-C_{12} alkyl gesubstitueerd benzoyloxy voorstellen en R_{16} de bovenstaande betekenis heeft, of verder de groepen R_2 en R_3 of de groepen R_4 en R_5 samen met de koolstofatomen waaraan ze gebonden zijn een benzo-ring vormen, R_4 bovendien $-(CH_2)_n-COP_{11}$ betekent, waarbij n 0, 1 of 2 is, R_{11} hydroxyl, $[-O^{\ominus} \frac{1}{2}M^{+}]$, C_1-C_{18} alkoxy of $-NR_{14}R_{15}$ betekent, R_{14} en R_{15} onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1-C_{18} alkyl voorstellen, M een r -waardig metaalkation is en r 1, 2 of 3 betekent, R_8 en R_9 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_4 alkyl of C_1-C_4 alkoxy betekenen en wanneer R_5 en R_6 waterstof zijn, dan R_4 bovendien een groep met de formule 2 van het formuleblad betekent, waarbij R_1 , R_2 , R_8 en R_9 de bovenstaande betekenis hebben en R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar waterstof, CF_3 , C_1-C_{12} alkyl of fenyl voorstellen, of R_{12} en R_{13} samen met het C-atoom waaraan ze gebonden zijn een niet gesubstitueerde of met 1 tot 3 C_1-C_4 alkyl gesubstitueerde C_5-C_8 cycloalkylideen-ring vormen; R_6 waterstof of een groep met de formule 6 van het formuleblad betekent, waarin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_8 en R_9 de bovenstaande betekenis hebben, met dien verstande dat ten minste één van de groepen R_2 , R_4 en R_5 van waterstof verschilt en de verbinding met de formule 4 van het formuleblad is uitgesloten.
15. Verbindingen volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat R_1 C_1-C_{25} alkyl, C_7-C_9 fenylalkyl, niet gesubstitueerd of met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, niet gesubstitueerd of met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd C_5-C_8 cycloalkyl; C_3-C_{25} alkenyl of door zuurstof, zwavel of $\geq N-R_{16}$ onderbroken C_3-C_{25} alkyl voorstelt en R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_{12} alkyl of fenyl betekenen.

16. Verbindingen volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat R_1 C_1-C_{18} alkyl, benzyl, fenyl, met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, C_5-C_8 cycloalkyl, C_3-C_{18} alkenyl, C_3-C_{18} alkynyl of door zuurstof, zwavel of $\geq N-R_{16}$

onderbroken C_3-C_{18} alkyl voorstelt, R_2 waterstof, C_1-C_{18} alkyl, benzyl, fenyl, C_5-C_8 cycloalkyl, C_1-C_{18} alkanoyloxy, C_3-C_{18} alkenoyloxy of benzoyloxy voorstelt, R_4 en R_5 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_{18} alkyl, benzyl, fenyl, met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, C_5-C_8 cycloalkyl, C_1-C_8 alkoxy, C_1-C_{18} alkanoyloxy, C_3-C_{18} alkenoyloxy of benzoyloxy zijn, R_4 bovendien $-(CH_2)_n-COR_{11}$ betekent, of de groepen R_2 en R_3 of de groepen R_4 en R_5 samen met de koolstofatomen waaraan ze gebonden zijn een benzo-ring vormen.

10 17. Verbindingen volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat ten minste twee van de groepen R_2 , R_3 , R_4 en R_5 waterstof zijn.

18. Verbindingen volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat R_3 en R_5 waterstof zijn.

15

19. Verbindingen volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat R_1 C_2-C_{18} alkyl, benzyl, fenyl, met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl, C_5-C_8 cycloalkyl, C_3-C_{18} alkenyl, C_3-C_{18} alkynyl of door zuurstof, zwavel of $>N-R_{16}$ onderbroken C_3-C_{18} alkyl voorstelt.

20

20. Verbindingen volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat, wanneer R_1 methyl is, ten minste één van de groepen R_8 en R_9 van waterstof verschilt.

21. Verbindingen volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat, wanneer R_1 methyl is, R_8 C_1-C_4 alkyl of C_1-C_4 alkoxy betekent.

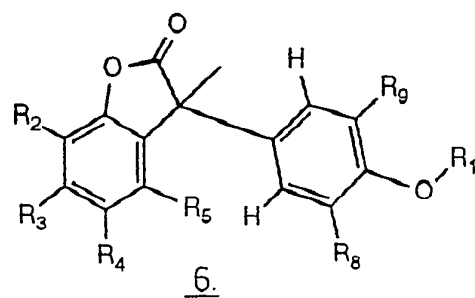
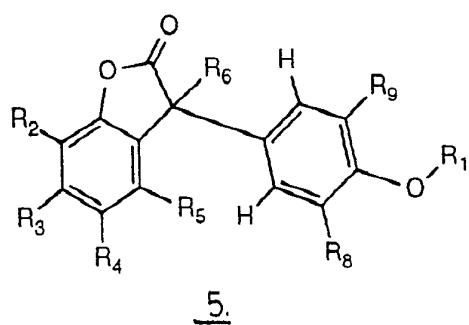
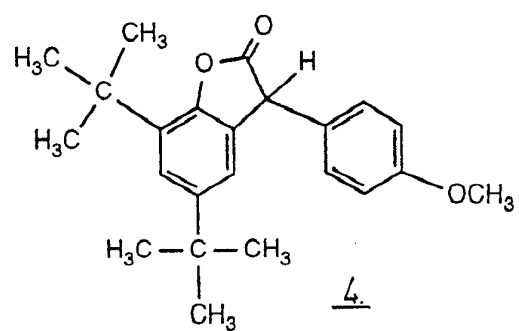
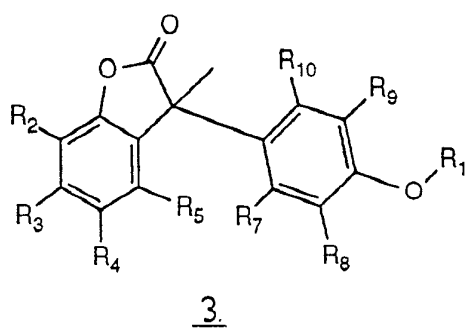
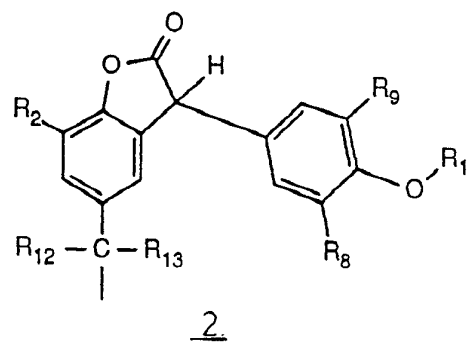
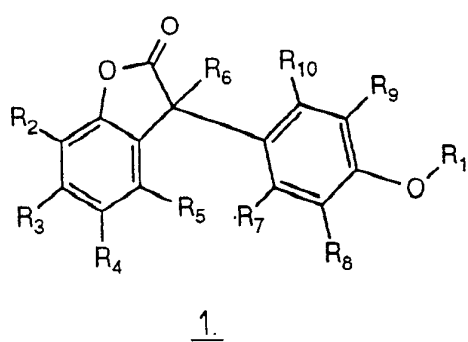
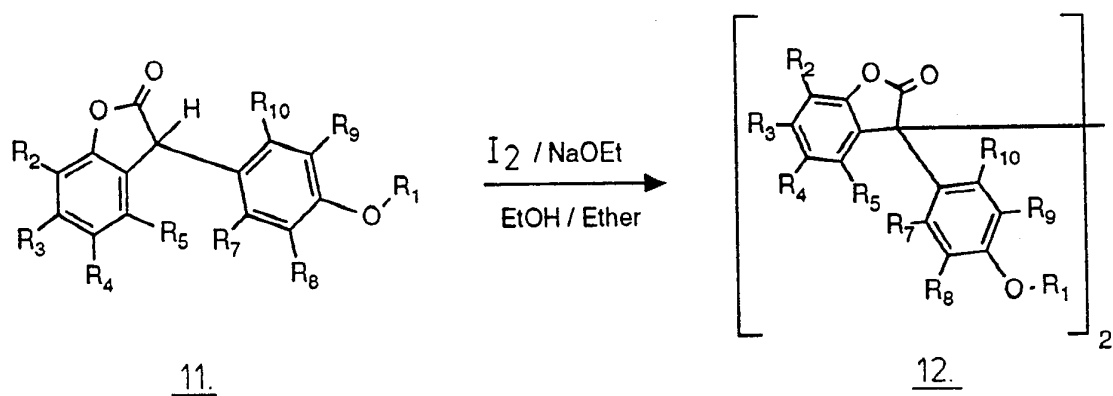
22. Verbindingen volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat R_1 C_1-C_{18} alkyl, benzyl, fenyl, cyclohexyl, C_3-C_4 alkenyl, C_3-C_4 alkynyl of door zuurstof onderbroken C_3-C_6 alkyl voorstelt, R_2 waterstof, C_1-C_{18} alkyl, fenyl of cyclohexyl betekent, R_3 waterstof is, of de groepen R_2 en R_3 samen met de koolstofatomen waaraan ze gebonden zijn een benzo-ring vormen, R_4 waterstof, C_1-C_6 alkyl, fenyl, cyclohexyl, pivaloyloxy, C_1-C_4 alkoxy of $-(CH_2)_2-COR_{11}$ voorstelt, waarbij R_{11} C_1-C_4 alkyl betekent, R_5 waterstof is, R_8 en R_9 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_4 alkyl of C_1-C_4 alkoxy betekenen en wanneer R_6 waterstof is, R_4 dan bovendien een groep met de formule 2 van het formuleblad betekent, waarbij R_1 , R_2 , R_8 en R_9 de bovenstaande betekenis hebben en R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar CF_3 of C_1-C_4 voorstellen, R_6 waterstof of een groep met de formule 6 van het formuleblad betekent, waarbij R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_8 en R_9 de boven-

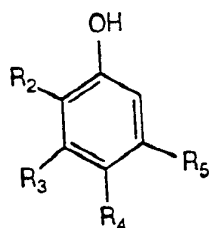
genoemde betekenis hebben.

23. Toepassing van de verbindingen met de in conclusie 1 gedefinieerde formule 1 van het formuleblad als stabiliseermiddelen voor organische
5 materialen tegen oxidatieve, thermische of door licht geïnduceerde afbraak.

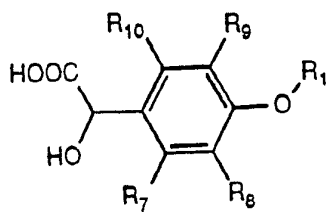
24. Werkwijze voor het stabiliseren van een organisch materiaal tegen oxidatieve, thermische of door licht geïnduceerde afbraak, met het ken-
10 merk, dat men hierin ten minste één verbinding met de in conclusie 1 gedefinieerde formule 1 van het formuleblad verwerkt of dat men deze hierop aanbrengt.

Fig. 1

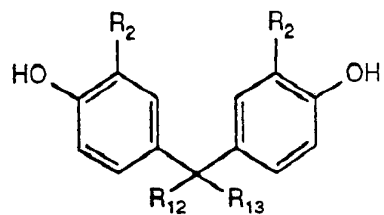




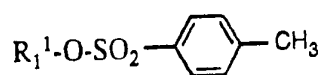
7



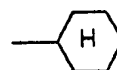
8



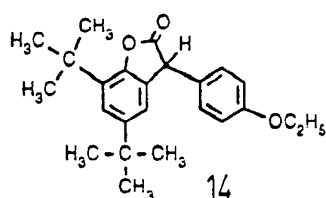
9



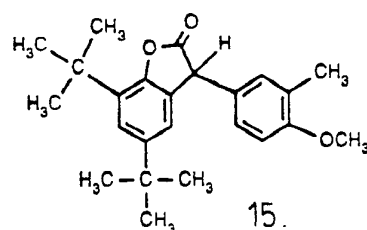
10



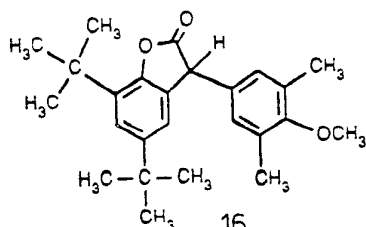
13



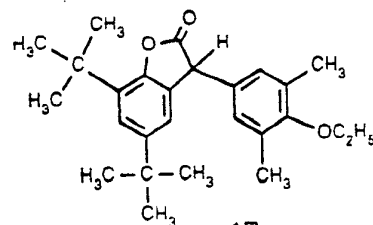
14



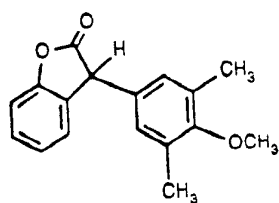
15



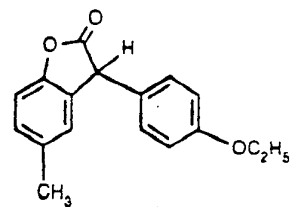
16



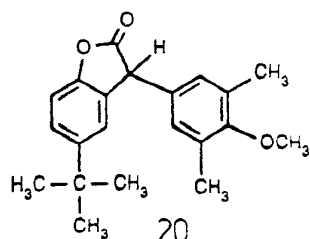
17



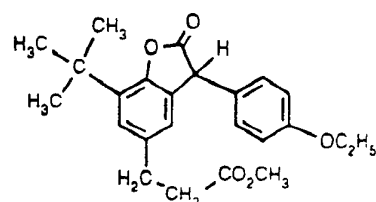
18



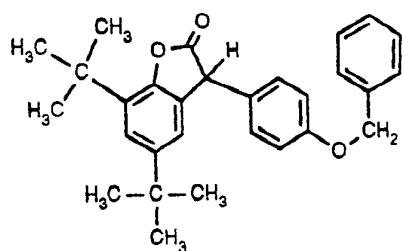
19



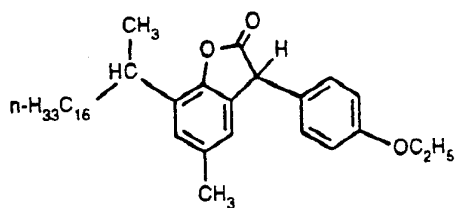
20



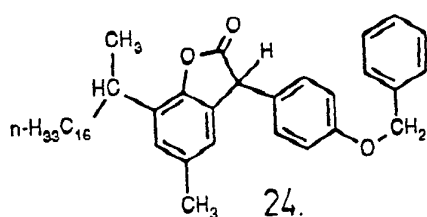
21



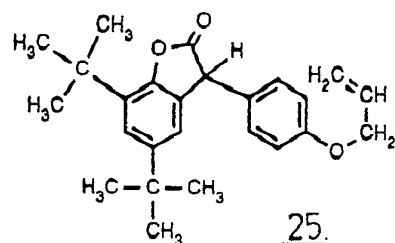
22.



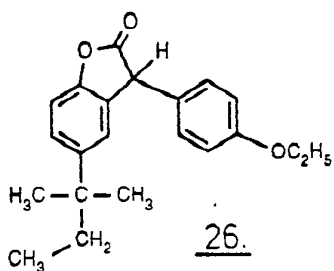
23.



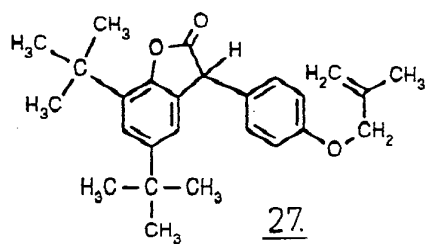
24.



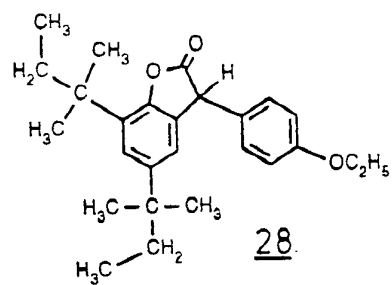
25.



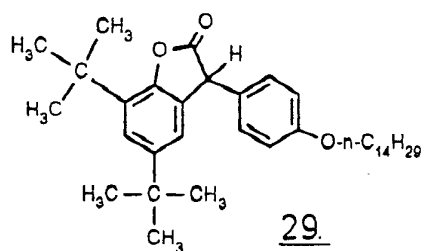
26.



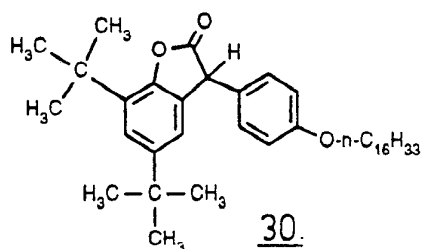
27.



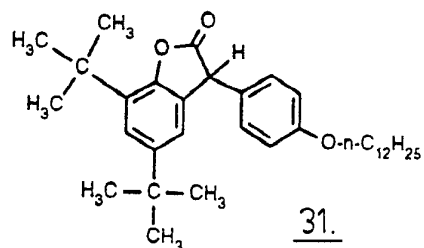
28.



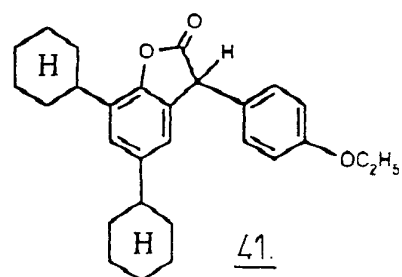
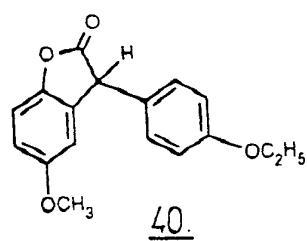
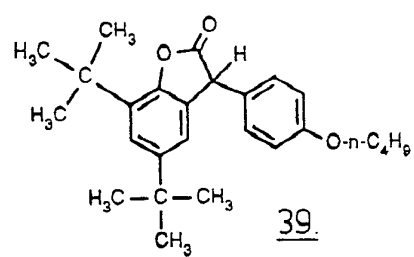
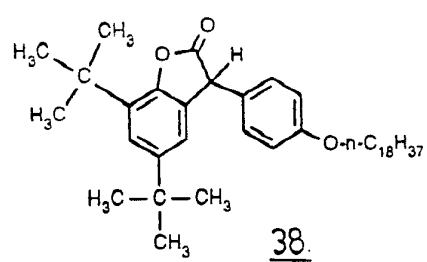
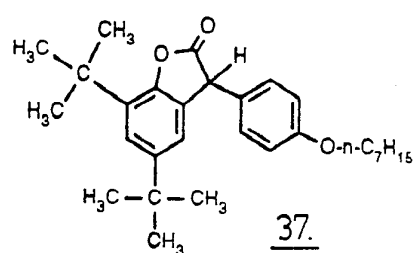
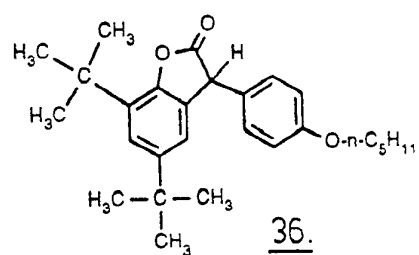
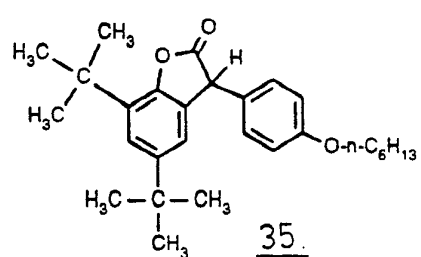
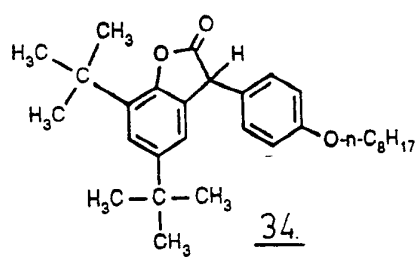
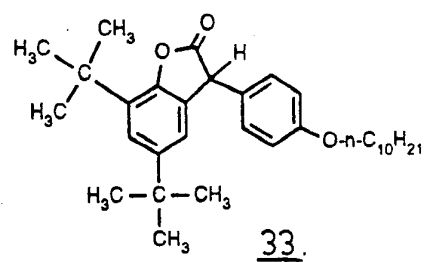
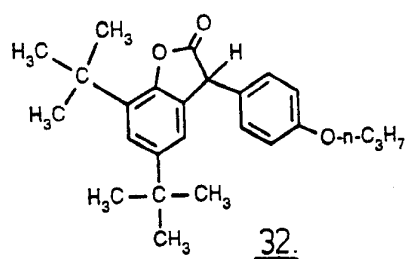
29.

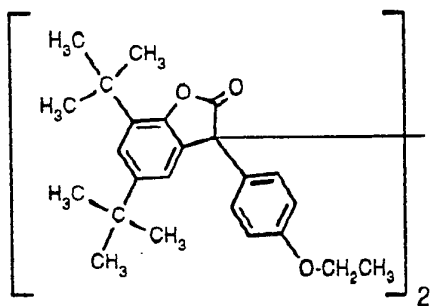


30.

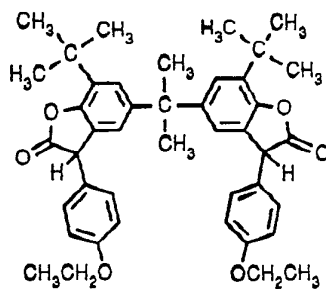


31.

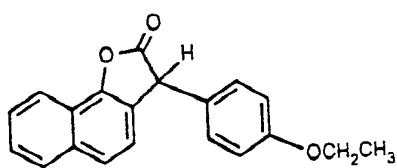




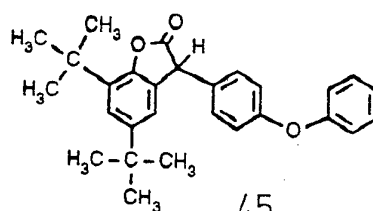
42.



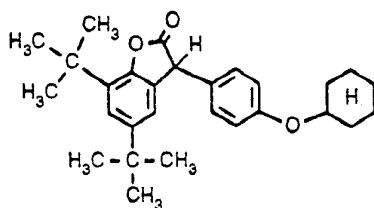
43.



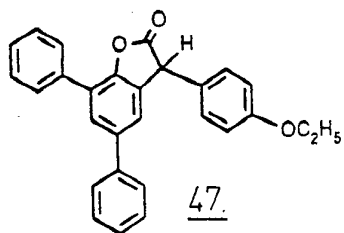
44.



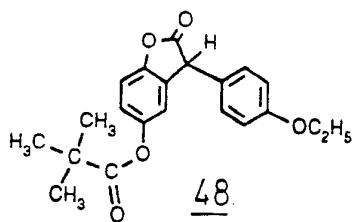
45.



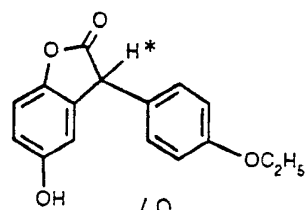
46.



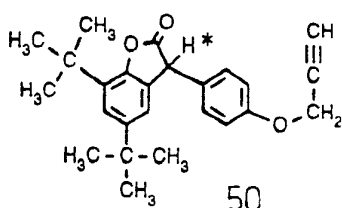
47.



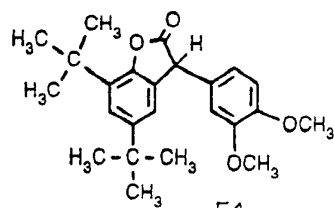
48.



49.



50.



51.

