

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1005651

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1005651

(51) Int.Cl.⁷
C07D251/24, C08K5/3492, C09K15/30

(22) Ingediend: 26.03.1997

(30) Voorrang:
26.03.1996 CH 7830096

(41) Ingeschreven:
30.09.1997 I.E. 1997/12

(47) Dagtekening:
19.06.2000

(45) Uitgegeven:
01.08.2000 I.E. 2000/08

(73) Octrooihouder(s):
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. te Bazel,
Zwitserland (CH).

(72) Uitvinder(s):
Jean-Luc Birbaum te Higashinada-ku (JP)
Vien Van Toan te Lentigny (CH)
Andreas Valet te Binzen (DE)
Roger Meuwly te Cournillens (CH)

(74) Gemachtigde:
Dr. R. Jorritsma c.s. te 2517 KZ Den Haag.

(54) Hydroxyfenyltriazinen.

(57) De onderhavige uitvinding heeft betrekking op synthetische organische polymeren of prepolymeren die door de toevoeging van een of meer 2-(2'-hydroxyfenyl)-4,6-diaryl-1,3,5-triazinen zijn gestabiliseerd, op nieuwe verbindingen van dit type, alsmede op de toepassing van deze verbindingen als stabilisatoren. Verder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het stabiliseren van synthetische organische polymeren of prepolymeren tegen beschadiging door licht, zuurstof en/of hitte, welke wordt gekenmerkt doordat men hieraan als stabilisator een 2-(2'-hydroxyfenyl)-4,6-diaryl-1,3,5-triazine toevoegt. Daarnaast heeft de uitvinding betrekking op de toepassing van de polymeersamenstelling volgens de uitvinding bij de vervaardiging van een gevormd voorwerp. Tenslotte heeft de uitvinding betrekking op een bekleding, die naast de componenten A en B als component C een beschermingsmiddel tegen licht van het type van de sterisch gehinderde aminen bevat.

Hydroxyfenyltriazinen

De uitvinding heeft betrekking op synthetische organische polymeren of prepolymeren, in het bijzonder bekledingsmateriaal, die door
5 de toevoeging van een of meer 2-(2'-hydroxyfenyl)-4,6-diaryl-1,3,5-triazinen zijn gestabiliseerd, op nieuwe verbindingen van dit type, alsmede op de toepassing van deze verbindingen als stabilisatoren.

Wil men de stabiliteit onder invloed van licht van een organisch materiaal, bijvoorbeeld een lak, vergroten, dan voegt men gewoonlijk
10 een beschermingsmiddel tegen licht toe. Een zeer vaak toegepaste klasse van beschermingsmiddelen tegen licht is de UV-absorptiemiddelen, die het materiaal door de absorptie van de schadelijke straling via chromoforen beschermen. Een belangrijke groep van UV-absorptiemiddelen wordt gevormd door de trifenyltriazinen; verbindingen van dit type,
15 die zuur- of estergroepen bevatten, worden onder andere in de publicaties US-A-3244708, US-A-3249608, CH-A-484695, US-A-3843371 en US-A-4826978 beschreven.

De documenten EP-A-434608, EP-A-530135, US-A-5364749 en GB-A-2273498 vermelden ook afzonderlijke verbindingen uit deze klasse met
20 vertakte ester-zijketens.

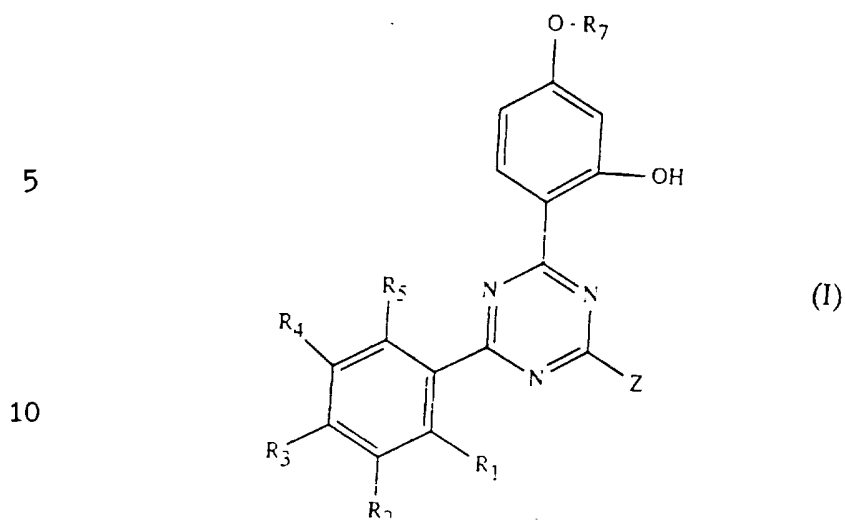
Voor de efficiëntie als stabilisator zijn naast de spectrale en antioxidans-eigenschappen van een verbinding onder andere ook de verenigbaarheid met het te stabiliseren materiaal en de oplosbaarheid daarvan van beslissende betekenis.

25 Er werd gevonden dat enkele verbindingen van het type 2-(2'-hydroxyfenyl)-4,6-diaryl-1,3,5-triazine, die speciale vertakte zuur- of ester-zijketens bevatten, verrassenderwijs over bijzonder goede stabilisator-eigenschappen voor synthetische organische polymeren en prepolymeren beschikken.

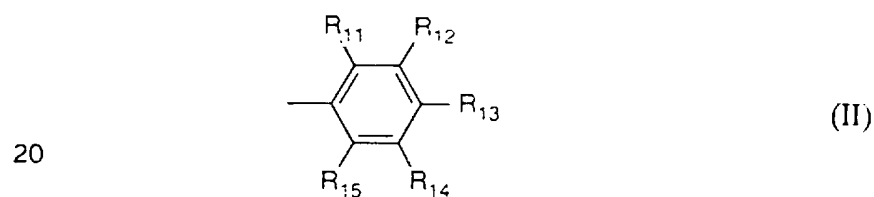
30 Onderwerp van de uitvinding is derhalve eerst een samenstelling, bevattende

A) een synthetisch organisch polymeer of prepolymeer en

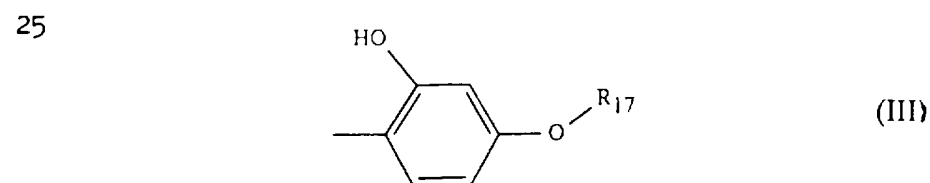
B) als stabilisator tegen de schadelijke inwerking van licht, zuurstof en/of hitte een verbinding met de formule I



15 waarin Z een groep met de formule II



of een groep met de formule III



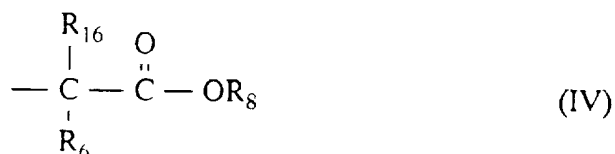
voorstelt;

R_1 , R_5 , R_{11} en R_{15} onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_1 - C_{12} alkoxy, C_3 - C_6 alkenoxy, halogeen of -CN betekenen;

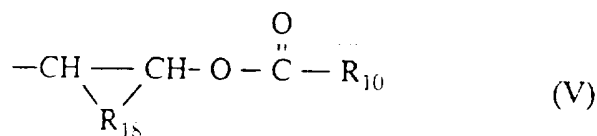
R_2 , R_3 , R_4 , R_{12} , R_{13} en R_{14} onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{12} alkyl, C_2 - C_6 alkenyl, C_1 - C_{12} alkoxy, C_3 - C_6 alkenoxy, fenyl, halogeen, trifluormethyl; C_7 - C_{11} fenylalkyl; fenylloxy; of -CN betekenen;

R_7 en R_{17} onafhankelijk van elkaar een groep met een van de formules IV, V of VI

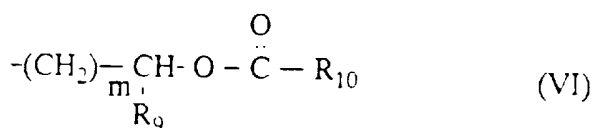
5



10



15



zijn, waarbij m een getal uit het traject van 1 tot 12 is;

R₆ C₁-C₁₆ alkyl, -COOR₈ of fenyl betekent;

20 R₈ H, C₁-C₁₈ alkyl, C₃-C₁₈ alkenyl, C₅-C₁₂ cycloalkyl, C₁-C₄ alkylcyclohexyl, fenyl, C₇-C₁₄ alkylfenyl, C₆-C₁₅ bicycloalkyl, C₆-C₁₅ bicycloalkenyl, C₆-C₁₅ tricycloalkyl, C₆-C₁₅ bicycloalkylalkyl of C₇-C₁₁ fenylalkyl betekent en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C₂-C₅₀ alkyl omvat;

25 R₉ C₂-C₁₄ alkyl, fenyl of door O onderbroken C₂-C₅₀ alkyl is; of C₁-C₁₄ alkyl is, dat met fenyl, fenoxo, C₁-C₄ alkylcyclohexyl, C₁-C₄ alkylcyclohexyloxy, C₅-C₁₂ cycloalkyl is gesubstitueerd;

30 R₁₀ H, C₁-C₁₇ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, fenoxo, fenyl, C₇-C₁₁ fenylalkyl, C₇-C₁₄ alkylfenoxo, C₇-C₁₁ fenylalkoxy, C₆-C₁₂ cycloalkyl, C₁-C₄ alkylcyclohexyloxy, C₆-C₁₂ cycloalkoxy, C₇-C₁₁ cyclohexylalkyl, C₇-C₁₁ cyclohexylalkoxy, C₆-C₁₅ bicycloalkyl, C₆-C₁₅ bicycloalkenyl, C₆-C₁₅ tricycloalkyl, C₆-C₁₅ bicycloalkoxy, C₆-C₁₅ bicycloalkenoxo, C₆-C₁₅ tricycloalkoxy of fenyl-NH- voorstelt;

R₁₆ waterstof is of een van de betekenissen van R₆ heeft; of R₆ en R₁₆ gezamenlijk C₄-C₁₁ alkyleen zijn; en

35 R₁₈ C₃-C₁₀ alkyleen is,

waarbij die verbindingen worden uitgesloten, waarbij Z een groep met de formule III is en R₁ en R₅ beide alkyl betekenende, alsmede die, waarbij R₃ of R₁₃ fenyl is en R₇ of R₁₇ een groep met de formule VI voor-

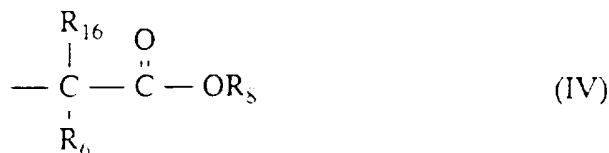
stelt of R_{16} waterstof is.

Van bijzondere technische betekenis zijn samenstellingen, waarbij in de verbinding van de component B

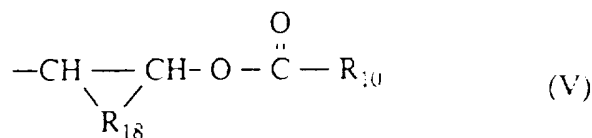
5 R_1, R_5, R_{11} en R_{15} onafhankelijk van elkaar H, C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_6 alkenyl, C_1-C_{12} alkoxy, C_3-C_6 alkenyloxy, halogeen of -CN beteken en;

$R_2, R_3, R_4, R_{12}, R_{13}$ en R_{14} onafhankelijk van elkaar H, C_1-C_{12} alkyl, C_2-C_6 alkenyl, C_1-C_{12} alkoxy, C_3-C_6 alkenyloxy, fenyl, halogeen, trifluormethyl; C_7-C_{11} fenylalkyl; fenyloxy; of -CN beteken en;

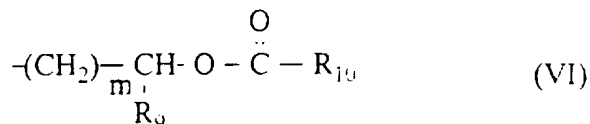
10 R_7 en R_{17} onafhankelijk van elkaar een groep met een van de formules IV, V of VI



15



20



25

zijn, waarbij m een getal uit het traject van 1 tot 12 is;

R_6 C_1-C_{16} alkyl, $-COOR_8$ of fenyl betekent;

30 R_8 H, C_1-C_{18} alkyl, C_3-C_{18} alkenyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, C_1-C_4 alkylcyclohexyl, fenyl, C_7-C_{14} alkylfenyl of C_7-C_{11} fenylalkyl betekent en in het geval dat Z een groep met de formule III is bovendien door O onderbroken C_2-C_{18} alkyl omvat;

35 R_9 C_2-C_{14} alkyl, fenyl of door O onderbroken C_2-C_{14} alkyl is; of C_1-C_{14} alkyl is, dat met fenyl, fenoxo, C_1-C_4 alkylcyclohexyl, C_1-C_4 alkylcyclohexyloxy, C_5-C_{12} cycloalkyl of C_5-C_{12} cycloalkoxy is gesubstitueerd;

R_{10} H, C_1-C_{17} alkyl, C_1-C_{12} alkoxy, fenoxo, fenyl, C_7-C_{11} fenylalkyl, C_7-C_{14} alkylfenoxo, C_7-C_{11} fenylalkoxy, C_6-C_{12} cycloalkyl, C_1-C_4 alkylcyclo-

hexyloxy, C_6-C_{12} cycloalkoxy, C_7-C_{11} cyclohexylalkyl, C_7-C_{11} cyclohexylalkoxy of fenyl-NH- voorstelt;

R_{16} waterstof is of een van de betekenissen van R_6 heeft; en

R_{18} C_3-C_{10} alkyleen is,

- 5 waarbij die verbindingen worden uitgesloten, waarbij Z een groep met de formule III is en R_1 en R_5 beide alkyl betekenende, alsmede die, waarbij R_3 of R_{13} fenyl is en R_7 of R_{17} een groep met de formule VI voorstelt of R_{16} waterstof is.

10 De bovenstaande component (A) omvat geen foto-gevoelige materialen die zilverhalogenide-emulsielagen bevatten.

Met de genoemde prepolymeren bedoelt men die monomeren of oligomeren, die onder invloed van warmte of straling, bijvoorbeeld UV-, elektronen- of röntgenstraling, en/of onder invloed van chemische componenten, zoals verknopingsmiddelen, koppelaars of katalysatoren, 15 in de vorm met een hoog molecuulgewicht (polymeer) kunnen worden omgezet.

Onderwerp van de uitvinding is ook de toepassing van verbindingen met de formule I als stabilisatoren voor synthetische organische polymeren of prepolymeren tegen beschadiging door licht, zuurstof of hitte. De verbindingen met de formule I zijn in het bijzonder geschikt als licht-stabilisatoren (UV-absorptiemiddelen). Van bijzonder belang is de toepassing in synthetische organische polymeren of prepolymeren, zoals deze in kunststoffen, rubber, lijm of in het bijzonder verf aanwezig zijn. Voorbeelden van polymeren die op deze wijze gestabiliseerd kunnen worden zijn de volgende:

1. Polymeren van mono- en dialkenen, bijvoorbeeld polypropreen, polyisobuteen, polybuteen-1, poly-4-methylpenteen-1, polyisopreen of polybutadieen, alsook polymeren van cycloalkenen, zoals bijvoorbeeld van cyclopenteen of norborneen; verder polyetheen (dat eventueel kan 30 zijn verknoopt), bijvoorbeeld polyetheen met hoge dichtheid (HDPE), polyetheen met hoge dichtheid en een hoog molecuulgewicht (HDPE-HMW), polyetheen met hoge dichtheid en een ultrahoog molecuulgewicht (HDPE-UHMW), polyetheen met gemiddelde dichtheid (MDPE), polyetheen met lage dichtheid (LDPE), lineair polyetheen met lage dichtheid (LLDPE), vertakt polyetheen met lage dichtheid (BLDPE). 35

Polyalkenen, d.w.z. de polymeren van monoalkenen die zijn weergegeven in de voorgaande alinea, in het bijzonder polyetheen en polypropreen, kunnen worden bereid volgens verschillende, en in het bijzon-

der de volgende, werkwijzen:

- a) radikaal-polymerisatie (gewoonlijk onder hoge druk en bij verhoogde temperatuur).
- b) door middel van een katalysator, waarbij de katalysator gewoonlijk een of meer metalen uit de groepen IVb, Vb, VIb of VIII van het Periodiek Systeem bevat. Deze metalen hebben gewoonlijk een of meer liganden, zoals oxiden, halogeniden, alcoholaten, esters, ethers, aminen, alkylgroepen, alkenylgroepen en/of arylgroepen, die ofwel een π - of een σ -coördinatie kunnen hebben. Deze metaalcomplexen kunnen in de vrije vorm zijn of ze kunnen zijn geëxtraheerd op dragers, zoals bijvoorbeeld op geactiveerd magnesiumchloride, titaan(III)chloride, aluminiumoxide of siliciumoxide. Deze katalysatoren kunnen oplosbaar of onoplosbaar zijn in het polymerisatie-medium. De katalysatoren kunnen als zodanig bij de polymerisatie actief zijn of er kunnen verdere activeermiddelen worden gebruikt, zoals bijvoorbeeld metaalalkylen, metaalhydriden, metaalalkylhalogeniden, metaalalkyloxiden of metaalalkyloxanen, waarbij deze metalen elementen zijn van de groepen Ia, IIa en/of IIIa van het Periodiek Systeem. De activeermiddelen kunnen bijvoorbeeld met verdere ester-, ether-, amine- of silyl-ether-groepen zijn gemodificeerd. Deze katalysator-systemen worden gewoonlijk als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ (DuPont), metallocen of Single-Site-katalysatoren (SSC) aangeduid.

2. Mengsels van de polymeren die onder 1) zijn genoemd, bijvoorbeeld mengsels van polypropreen met polyisobuteen, polypropreen met polyetheen (bijvoorbeeld PP/HDPE, PP/LDPE) en mengsels van verschillende soorten polyetheen (bijvoorbeeld LDPE/HDPE).

3. Copolymeren van mono- en dialkenen met elkaar of met andere vinylmonomeren, zoals bijvoorbeeld etheen/propeen-copolymeren, lineair polyetheen met lage dichtheid (LLDPE) en mengsels daarvan met polyetheen met lage dichtheid (LDPE), propreen/buteen-1-copolymeren, propreen/isobuteen-copolymeren, etheen/buteen-1-copolymeren, etheen/hexeen-copolymeren, etheen/methylpenteen-copolymeren, etheen/hepteen-copolymeren, etheen/octeen-copolymeren, propreen/butadieen-copolymeren, isobuteen/isopreen-copolymeren, etheen/alkylacrylaat-copolymeren, etheen/alkylmethacrylaat-copolymeren, etheen/vinylacetaat-copolymeren en de copolymeren daarvan met koolmonoxide of etheen/acrylzuur-copoly-

meren en de zouten (ionomeren) daarvan, alsook terpolymeren van etheen met propeen en een dieen, zoals hexadieen, dicyclopentadieen of ethylideennorborneen; verder mengsels van dergelijke copolymeren met elkaar en met polymeren die onder 1) zijn genoemd, bijvoorbeeld polypropreen/
 5 etheen-propreen-copolymeren, LDPE/etheen-vinylacetaat-copolymeren, LDPE/etheen-acrylzuur-copolymeren, LLDPE/etheen-vinylacetaat-copolymeren, LLDPE/etheen-acrylzuur-copolymeren en alternerende of statistisch opgebouwde polyalkeen/koolmonoxide-copolymeren en mengsels daarvan met andere polymeren, zoals bijvoorbeeld polyamiden.

10 4. Koolwaterstof-harsen (bijvoorbeeld C_5-C_9), inclusief gehydrogeneerde modificaties daarvan (b.v. tackifiers) en mengsels van polyalkenen en zetmeel.

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

15 6. Copolymeren van styreen of α -methylstyreen met diënen of acryl-derivaten, zoals bijvoorbeeld styreen/butadieen, styreen/acrylonitril, styreen/alkylmethacrylaat, styreen/butadieen/alkylacrylaat en -methacrylaat, styreen/maleïnezuuranhydride, styreen/acrylonitril/methylacrylaat; mengsels met een hoge slagvastheid van styreen-copolymeren en een ander polymeer, zoals bijvoorbeeld een polyacrylaat, een
 20 dieen-polymeer of een etheen/propeen/dieën-terpolymeer; en blokcopolymeren van styreen, zoals bijvoorbeeld styreen/butadieen/styreen, styreen/isopreen/styreen, styreen/etheen/buteen/styreen of styreen/etheen/propeen/styreen.

25 7. Entcopolymeren van styreen of α -methylstyreen, zoals bijvoorbeeld styreen aan polybutadieen, styreen aan polybutadieen-styreen- of polybutadieen-acrylonitril-copolymeren; styreen en acrylonitril (of methacrylonitril) aan polybutadieen; styreen, acrylonitril en methylmethacrylaat aan polybutadieen; styreen en maleïnezuuranhydride aan polybutadieen; styreen, acrylonitril en maleïnezuuranhydride of maleïmide aan polybutadieen; styreen en maleïmide aan polybutadieen; styreen en alkylacrylaten resp. alkylmethacrylaten aan polybutadieen; styreen en acrylonitril aan etheen/propeen/dieën-terpolymeren; styreen en acrylonitril aan polyalkylacrylaten of polyalkylmethacrylaten, styreen en acrylonitril aan acrylaat/butadieen-copolymeren, alsook
 35 mengsels daarvan met de copolymeren die onder 6) zijn genoemd, die bijvoorbeeld bekend staan als ABS-, MBS-, ASA- of AES-polymeren.

8. Halogeen bevattende polymeren, zoals bijvoorbeeld polychloropreen, gechlloreerde rubbers, het gechlloreerde en gebromeerde copoly-

meer van isobuteen-isopreen (halogeenbutylrubber), gechloreerd of gesulfochloreerd polyetheen, copolymeren van etheen en gechloreerd etheen, epichloorhydrine-homo- en -copolymeren, in het bijzonder polymeren van halogeen bevattende vinylverbindingen, zoals bijvoorbeeld
 5 polyvinylchloride, polyvinylideenchloride, polyvinylfluoride, polyvinylideenfluoride, alsook copolymeren daarvan, zoals vinylchloride/vinylideenchloride, vinylchloride/vinylacetaat of vinylideenchloride/vinylacetaat.

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

10. Copolymeren van de monomeren die onder 9) zijn genoemd met elkaar of met andere onverzadigde monomeren, zoals bijvoorbeeld
 15 acrylonitril/butadien-copolymeren, acrylonitril/alkylacrylaat-copolymeren, acrylonitril/alkoxyalkylacrylaat-copolymeren, acrylonitril/vinylhalogenide-copolymeren of acrylonitril/alkylmethacrylaat/butadien-terpolymeren.

11. Polymeren die zijn afgeleid van onverzadigde alcoholen en aminen of de acyl-derivaten of acetalen daarvan, zoals polyvinylalcohol, polyvinylacetaat, -stearaat, -benzooat, -maleaat, polyvinylbutyral, polyallylfitalaat of polyallylmelamine; alsook de copolymeren daarvan met de alkenen die onder 1) zijn genoemd.

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

13. Polyacetalen, zoals polyoxymethyleen en die polyoxymethylenen, die comonomeren, zoals bijvoorbeeld ethyleenoxide, bevatten; polyacetalen die zijn gemodificeerd met thermoplastische polyurethanen, acrylaten of MBS.

14. Polyfenyleenoxiden en -sulfiden en mengsels daarvan met styreen-polymeren of polyamiden.

15. Polyurethanen die zijn afgeleid van polyethers, polyesters en polybutadienen met hydroxyl-eindgroepen enerzijds en alifatische of
 35 aromatische polyisocyanaten anderzijds, alsook de precursors daarvan.

16. Polyamiden en copolyamiden die zijn afgeleid van diaminen en dicarbonszuren en/of van aminocarbonszuren of de overeenkomende lactamen, 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 tereftaalzuur en eventueel een elastomeer als modificeermiddel, bijvoorbeeld poly-
 5 2,4,4-trimethylhexamethyleentereftaalamide of poly-m-fenyleenisoftaalamide. Blokcopolymeren van de hiervoor 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
 10 ABS gemodificeerde polyamiden of copolyamiden; alsmede tijdens de verwerking gecondenseerde polyamiden ("RIM-polyamide-systemen").

17. Polyurea, polyimiden, polyamide-imiden, polyetherimiden, polyesterimiden, polyhydantoïnen en polybenzimidazolen.

18. Polyesters die zijn afgeleid van dicarbonsuren en diolen
 15 en/of van hydroxycarbonsuren of de overeenkomende lactonen, zoals polyethyleentereftalaat, polybutyleentereftalaat, poly-1,4-dimethylolcyclohexaantereftalaat, polyhydroxybenzoaten, alsook blok-polyetheresters die zijn afgeleid van polyethers met hydroxyl-eindgroepen; verder polyesters die zijn gemodificeerd met polycarbonaten of MBS.

20 19. Polycarbonaten en polyestercarbonaten.

20. Polysulfonen, polyethersulfonen en polyetherketonen.

21. Verknootte polymeren die zijn afgeleid van aldehyden enerzijds en fenolen, ureum of melamine anderzijds, zoals fenol/formaldehyd-, ureum/formaldehyd- en melamine/formaldehydharsen.

25 22. Drogende en niet drogende alkydharsen.

23. Onverzadigde polyesterharsen die zijn afgeleid van copolyesters van verzadigde en onverzadigde dicarbonsuren met meerwaardige alcoholen, alsook vinylverbindingen als verknopingsmiddelen, alsook de halogeen bevattende modificaties daarvan met een lage brandbaarheid.

30 24. Verknopbare acrylharsen die zijn afgeleid van gesubstitueerde acrylzuuresters, zoals bijvoorbeeld van epoxyacrylaten, urethaanacrylaten of polyesteracrylaten.

25. Alkydharsen, polyesterharsen en acrylaatharsen die zijn verknoot met melamineharsen, ureumharsen, isocyanaten, isocyanuraten,
 35 polyisocyanaten of epoxyharsen.

26. Verknootte epoxyharsen die zijn afgeleid van alifatische, cycloalifatische, heterocyclische of aromatische glycidylverbindingen, bijvoorbeeld producten van diglycidylethers van bisfenol-A en bis-

fenol-F, die zijn verknoopt met gebruikelijke hardingsmiddelen, zoals bijvoorbeeld anhydriden of aminen, met of zonder versnellers.

27. Natuurlijke polymeren, zoals cellulose, natuurrubber, gelatine en chemisch gemodificeerde homologe derivaten daarvan, zoals cellulose-acetaten, -propionaten en -butyraten, resp. de cellulose-ethers, zoals methylcellulose; alsook natuurharsen en de derivaten daarvan.

28. Mengsels (polyblends) van de hiervoor genoemde polymeren, zoals bijvoorbeeld PP/EPDM, polyamide/EPDM of ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTB/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, PBT/PC/ABS of PBT/PET/PC.

De uitvinding heeft ook betrekking op een werkwijze voor het stabiliseren van synthetische organische polymeren of prepolymeren tegen beschadiging door licht, zuurstof en/of hitte, welke wordt gekenmerkt doordat men hieraan als stabilisator een verbinding met de formule I toevoegt.

De hoeveelheid van de te gebruiken stabilisator richt zich naar het te stabiliseren organische materiaal en de beoogde toepassing van het gestabiliseerde materiaal. In het algemeen bevat de samenstelling volgens de uitvinding per 100 gewichtsdelen component A 0,01 tot 15, in het bijzonder 0,05 tot 10 en vooral 0,1 tot 5 gewichtsdelen stabilisator (component B).

De samenstellingen volgens de uitvinding kunnen naast de stabilisator met de formule I nog andere stabilisatoren of overige toevoegsels bevatten, zoals b.v. antioxidantia, verdere beschermingsmiddelen tegen licht, metaal-desactivatoren, fosfieten of fosfonieten. Voorbeelden hiervan zijn de volgende stabilisatoren:

1. Antioxidantia

1.1 Gealkyleerde monofenolen, bijvoorbeeld 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, lineaire of in de zijketen vertakte nonylfenolen, zoals b.v. 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 meng-

sels daarvan.

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

5 1.3 Hydrochinonen en gealkyleerde hydrochinonen, bijvoorbeeld 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyfenol, 2,5-di-tert-butylhydrochinon, 2,5-di-tert-amylhydrochinon, 2,6-difenyl-4-octadecyloxyfenol, 2,6-di-tert-butylhydrochinon, 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylstearaat, bis-
10 (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)adipaat.

1.4 Tocoferolen, bijvoorbeeld α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol en mengsels daarvan (vitamine E).

1.5 Gehydroxyleerde thiodifenylethers, bijvoorbeeld 2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-thiobis(4-octylfenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methylfenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-2-methylfenol), 4,4'-thiobis(3,6-di-sec-amylfenol), 4,4'-bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyfenyl)disulfide.

1.6 Alkylideen-bisfenolen, bijvoorbeeld 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-ethylfenol),
20 2,2'-methyleenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)fenol], 2,2'-methyleenbis(4-methyl-6-cyclohexylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-nonyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleenbis(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-ethylideenbis(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-ethylideenbis(6-tert-butyl-4-isobutylfenol), 2,2'-methyleenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonyl-
25 fenol], 2,2'-methyleenbis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol], 4,4'-methyleenbis(2,6-di-tert-butylfenol), 4,4'-methyleenbis(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, ethyleen-
30 glycol-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.

1.7 O-, N- en S-benzylverbindingen, bijvoorbeeld 3,5,3',5'-

tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetaat, tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetaat, tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiotereftalaat, bis-
 5 (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfide, isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetaat.

1.8 Gehydroxybenzyleerde malonaten, bijvoorbeeld 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-
 10 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.

1.9 Aromatische hydroxybenzyl-verbindingen, bijvoorbeeld 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,
 15 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)fenol.

1.10 Triazine-verbindingen, bijvoorbeeld 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,
 20 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-
 25 tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat.

1.11 Benzylfosfonaten, bijvoorbeeld 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, het Ca-
 30 zout van de monoethylester van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonzuur.

1.12 Acylaminofenolen, b.v. 4-hydroxylaurinezuuranilide, 4-hydroxystearinezuuranilide, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)carbaminezuur-octylester.

1.13 Esters van β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur
 35 met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleengly-

col, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropaan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

- 5 1.14 Esters van β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropaan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

- 15 1.15 Esters van β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropaan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

- 25 1.16 Esters van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylazijnzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropaan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

- 30 1.17 Amiden van 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.

- 35 1.18 Ascorbinezuur (vitamine C).

1.19 Amine-antioxidantia, zoals b.v. N,N'-diisopropyl-p-fenyleendiamine, N,N'-di-sec-butyl-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-

fenyleendiamine, N,N'-bis(1-methylheptyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-dicyclohexyl-p-fenyleendiamine, N,N'-difenyl-p-fenyleendiamine, N,N'-di(naftyyl-2)-p-fenyleendiamine, N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-(1-methylheptyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-cyclohexyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, 4-(p-tolueensulfonamido)difenylamine, N,N'-dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-fenyleendiamine, difenylamine, N-allyldifenylamine, 4-isopropoxydifenylamine, N-fenyl-1-naftyylamine, N-(4-tert-octylfenyl)-1-naftyylamine, N-fenyl-2-naftyylamine, geoctyleerd difenylamine, b.v. p,p'-di-tert-octyldifenylamine, 4-n-butylaminofenol, 4-butyrylamino-
 10 fenol, 4-nonanoylamino-fenol, 4-dodecanoylamino-fenol, 4-octadecanoylamino-fenol, di(4-methoxyfenyl)amine, 2,6-di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylfenol, 2,4'-diaminodifenylmethaan, 4,4'-diaminodifenylmethaan, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 1,2-di[(2-methylfenyl)amino]ethaan, 1,2-di(fenylamino)propaan, (o-tolyl)biguanide, di[4-(1',3'-dimethylbutyl)fenyl]amine, tert-geoctyleerd N-fenyl-1-naftyylamine, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde nonyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde dodecyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde isopropyl/isohexyldifenyleen-
 20 aminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyldifenylaminen, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, fenothiazine, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octylfenothiazinen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-octylfenothiazinen, N-allyl-
 25 fenothiazine, N,N,N',N'-tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-een, N,N-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)hexamethyleendiamine, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ol.

2. UV-absorptiemiddelen en beschermingsmiddelen tegen licht

30 2.1 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazolen, zoals bijvoorbeeld 2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-4'-octoxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxy-

fenyl)benzotriazool, mengsel van 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)fenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-fenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool en 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2,2'-methyleenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazool-2-yl-fenol]; het omesteringsproduct van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxy-carbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]benzotriazool met polyethyleenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ met $R = 3'$ -tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazool-2-ylfenyl.

2.2 2-hydroxybenzofenonen, zoals bijvoorbeeld het 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-octyloxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4-trihydroxy-, 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy-derivaat.

2.3 Esters van eventueel gesubstitueerde benzoëzuren, zoals bijvoorbeeld 4-tert-butylfenylsalicylaat, fenylsalicylaat, octylfenylsalicylaat, 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 bijvoorbeeld α -cyaan- β,β -difenylacrylzuur-ethylester resp. -isooctylester, α -carbomethoxykaneelzuur-methylester, α -cyaan- β -methyl-p-methoxykaneelzuur-methylester resp. -butylester, α -carbomethoxy-p-methoxykaneelzuur-methylester, N-(β -carbomethoxy- β -cyaanvinyl)-2-methylindoline.

2.5 Nikkelverbindingen, zoals bijvoorbeeld nikkelcomplexen van 2,2'-thiobis[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, nikkeldibutylthiocarbamaat, nikkelzouten van de monoalkyl-esters, b.v. de methyl- of ethylester, van 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylfosfonzuur, nikkelcomplexen van ketoxims, zoals van 2-hydroxy-4-methylfenylundecylketoxim, nikkelcomplexen van 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazool,

eventueel met extra liganden.

2.6 Sterisch gehinderde aminen, zoals bijvoorbeeld bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)succinaat, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)sebacaat, 5 bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat, n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonzuur-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)ester, het condensatieproduct van 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine en barnsteenzuur, het condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-tert-octylamino-2,6-dichloor-1,3,5-s-triazine, tris-10 (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetaat, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butaantetraoaat, 1,1'-(1,2-ethaan-diyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis-15 (1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonaat, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacaat, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinaat, het condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-morfolino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine, 20 het condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, het condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-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, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion, mengsel van 4-hexadecyloxy- en 4-stearyl-25 oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, het condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-cyclohexylamino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine, het condensatieproduct van 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan en 2,4,6-trichloor-1,3,5-triazine, alsmede 4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (CAS Reg. nr. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, 2-35 undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decaan, het omzettingsproduct van 7,7,9,9-tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decaan en epichloorhydrine.

2.7 Oxaalzuurdiamiden, zoals bijvoorbeeld 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyl-oxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxaalamide, 2-ethoxy-5-tert-
 5 butyl-2'-ethyloxanilide en het mengsel daarvan met 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyloxanilide, mengsels van o- en p-methoxy- alsmede van o- en p-ethoxy-di-gesubstitueerde oxaniliden.

2.8 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen, zoals bijvoorbeeld 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyl-
 10 oxyfenyl)-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-propyloxyfenyl)-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-hy-
 15 droxy-4-tridecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodecyl-
 20 oxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)fenyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-methoxyfenyl)-4,6-difenyl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)fenyl]-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxyfenyl)-4-
 25 (4-methoxyfenyl)-6-fenyl-1,3,5-triazine.

3. Metaal-desactivatoren, zoals bijvoorbeeld N,N'-difenyloxaalzuurdiamide, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazool, bis(benzylideen)oxaal-
 30 zuurdihydrazide, oxanilide, isoftaalzuurdihydrazide, sebacinezuurbisfenylhydrazide, N,N'-diacetyl adipinezuurdihydrazide, N,N'-bis-salicyloyloxaalzuurdihydrazide, N,N'-bis-salicyloylthiopropionzuurdihydrazide.

4. Fosfieten en fosfonieten, zoals bijvoorbeeld trifenylofosfiet, 35 difenyloalkylfosfieten, fenyldialkylfosfieten, tris(nonylfenyl)fosfiet, trilaurylofosfiet, trioctadecylfosfiet, distearylpentaerythritoldifosfiet, tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, diisodecylpentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis-

(2,6-di-tert-butyl-4-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis-iso-decyloxypentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4,6-tri-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, tristearylsorbitoltrifosfiet, tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet, 6-iso-octyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, 6-fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)methylfosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)ethylfosfiet.

10 5. Hydroxylaminen, zoals bijvoorbeeld N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diethylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditetradecylhydroxylamine, N,N-dihexadecylhydroxylamine, N,N-di-octadecylhydroxylamine, N-hexadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N-heptadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine
15 uit gehydrogeneerde talgvetaminen.

6. Nitronen, zoals bijvoorbeeld N-benzyl-alfa-fenylnitron, N-ethyl-alfa-methylnitron, N-octyl-alfa-heptylnitron, N-lauryl-alfa-undecylnitron, N-tetradecyl-alfa-tridecylnitron, N-hexadecyl-alfa-pentadecylnitron, N-octadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-hexadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-octadecyl-alfa-pentadecylnitron, N-heptadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-octadecyl-alfa-hexadecylnitron, nitronen die
20 zijn afgeleid van N,N-dialkylhydroxylaminen die zijn bereid uit gehydrogeneerde talgvetaminen.

7. Thio-synergisten, zoals bijvoorbeeld thiodipropionzuur-di-
25 laurylester of thiodipropionzuur-distearylester.

8. Peroxide vernietigende verbindingen, zoals bijvoorbeeld esters van β -thiodipropionzuur, bijvoorbeeld de lauryl-, stearyl-, myristyl- of tridecylesters, mercaptobenzimidazool, het zink-zout van 2-mercaptobenzimidazool, zink-dibutyldithiocarbamaat, dioctadecyldisulfide,
30 pentaerythritol-tetrakis(β -dodecylmercapto)propionaat.

9. Stabilisatoren voor polyamide, zoals bijvoorbeeld koperzouten in combinatie met jodiden en/of fosforverbindingen en zouten van tweewaardig mangaan.

10. Basische co-stabilisatoren, zoals bijvoorbeeld melamine,
35 polyvinylpyrrolidon, dicyaandiamide, triallylcyanuraat, ureum-derivaten, hydrazine-derivaten, aminen, polyamiden, polyurethanen, alkali-metaal- en aardalkalimetaalzouten van hogere vetzuren, bijvoorbeeld Ca-stearaat, Zn-stearaat, Mg-behenaat, Mg-stearaat, Na-ricinoleaat, K-

palmitaat, antimoonpyrocatecholaat of tinpyrocatecholaat.

11. Kiemvormende middelen, zoals bijvoorbeeld anorganische stoffen, zoals b.v. talk, metaaloxiden zoals titaandioxide of magnesiumoxide, fosfaten, carbonaten of sulfaten van bij voorkeur aardalkalimetalen; organische verbindingen zoals mono- of polycarbonzuren, alsmede de zouten daarvan, zoals b.v. 4-tert-butylbenzoëzuur, adipinezuur, difenylazijnzuur, natriumsuccinaat of natriumbenzoaat; polymeren, zoals b.v. ionogene copolymeren ("ionomeren").

12. Vulstoffen en versterkingsmiddelen, zoals bijvoorbeeld calciumcarbonaat, silikaten, glasvezels, glazen kogels, asbest, talk, kaolien, mica, bariumsulfaat, metaaloxiden en -hydroxiden, roet, grafiet, houtmeel en meelsoorten of vezels van andere natuurproducten, synthetische vezels.

13. Overige toevoegsels, zoals bijvoorbeeld weekmakers, glijmiddelen, emulgatoren, pigmenten, rheologie-toevoegsels, katalysatoren, verloop-hulpmiddelen, optische bleekmiddelen, vlamwerende middelen, antistatische middelen en opblaasmiddelen.

14. Benzofuranonen resp. indolinonen, zoals bijvoorbeeld degene die zijn beschreven in US-A-4325863, US-A-4338244, US-A-5175312, US-A-5216052, US-A-5252643, DE-A-4316611, DE-A-4316622, DE-A-4316876, EP-A-0589839 of EP-A-0591102, of 3-[4-(2-acetoxyethoxy)fenyl]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 5,7-di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)fenyl]benzofuran-2-on, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]fenyl)benzofuran-2-on], 5,7-di-tert-butyl-3-(4-ethoxyfenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-acetoxy-3,5-dimethylfenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-dimethyl-4-pivaloyloxyfenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on.

De soort en de hoeveelheid van de toegevoegde verdere stabilisatoren wordt van de soort van het te stabiliseren substraat en het toepassingsdoel daarvan bepaald; vaak wordt 0,1 tot 5 gew.%, betrokken op het te stabiliseren polymeer, gebruikt.

De verbindingen met de formule I kunnen bijzonder voordelig in samenstellingen, die als component A een thermoplastisch polymeer of een bindmiddel voor bekledingen, zoals bijvoorbeeld lakken, bevatten, worden toegepast.

Als thermoplastische polymeren komen bijvoorbeeld polyalkenen alsmede polymeren in aanmerking, die heteroatomen in de hoofdketen bevatten, zoals b.v. thermoplastische polymeren, die stikstof, zuur-

stof en/of zwavel, in het bijzonder stikstof of zuurstof, in de hoofdketen bevatten.

Het verwerken in de synthetische organische polymeren of prepolymeren kan door toevoeging van de verbindingen volgens de uitvinding en eventueel verdere toevoegsels volgens de in de techniek gebruikelijke werkwijzen plaatsvinden. Het erin verwerken kan doelmatig vóór of tijdens de vormgeving, bijvoorbeeld door mengen van de poedervormige componenten of door toevoeging van de stabilisator aan de smelt of oplossing van het polymeer, of door opbrengen van de opgeloste of gedispergeerde verbindingen op het polymeer, eventueel onder naderhand verdampen van het oplosmiddel plaatsvinden. In het geval van elastomeren kunnen deze ook als latices worden gestabiliseerd. Een verdere mogelijkheid van het verwerken van de verbindingen volgens de uitvinding in polymeren bestaat uit het toevoegen daarvan vóór of tijdens de polymerisatie van de desbetreffende monomeren resp. vóór het verkno-
pen.

De verbindingen volgens de uitvinding of mengsels daarvan kunnen ook in de vorm van een stamsamenstelling, die deze verbindingen bijvoorbeeld in een concentratie van 2,5 tot 25 gew.% bevat, aan de te stabiliseren kunststoffen worden toegevoegd.

Doelmatig kan het erin verwerken van de verbindingen volgens de uitvinding aan de hand van de volgende werkwijzen gebeuren:

- als emulsie of dispersie (b.v. bij latices of emulsie-polymeren)
- als droog mengsel tijdens het mengen van toevoeg-componenten of polymeermengsels
- door direct toevoegen in de verwerkingsapparatuur (b.v. extruderinrichting, inwendige menger enz.)
- als oplossing of smelt.

De aldus verkregen, gestabiliseerde polymeersamenstellingen kunnen aan de hand van gebruikelijke werkwijzen, zoals b.v. door heet persen, spinnen, extruderen of spuitgieten, in gevormde voorwerpen worden omgezet, zoals b.v. in vezels, foelies, bandjes, platen, vlonderplaten, vaten, buizen en overige profielen.

De uitvinding heeft derhalve verder betrekking op de toepassing van de polymeersamenstelling volgens de uitvinding bij de vervaardiging van een gevormd voorwerp.

Van belang is ook de toepassing in uit meer lagen bestaande systemen. Hierbij wordt een polymeersamenstelling volgens de uitvinding

met een betrekkelijk hoog gehalte aan stabilisator met de formule I, bijvoorbeeld 1-15 gew.%, in een dunne laag (10-100 μm) op een gevormd voorwerp van een polymeer, dat weinig of geen stabilisator met de formule I bevat, opgebracht. Het opbrengen kan gelijktijdig met de vormgeving van het basislichaam plaatsvinden, b.v. door zogenaamde co-extrusie. Het opbrengen kan echter ook op het gereed gevormde basislichaam gebeuren, b.v. door laminatie met een film of door bekleden met een oplossing. De buitenste laag resp. de buitenste lagen van het gereede voorwerp hebben de functie van een UV-filter, waardoor het inwendige van het voorwerp tegen UV-licht wordt beschermd. De buitenste laag bevat bij voorkeur 1-15 gew.%, in het bijzonder 5-10 gew.% van ten minste een stabilisator met de formule I.

De toepassing van de polymeersamenstelling volgens de uitvinding voor de bereiding van uit meer lagen bestaande systemen, waarbij de buitenste laag/lagen in een dikte van 10-100 μm uit een polymeersamenstelling volgens de uitvinding bestaat, terwijl de binnenste laag weinig of geen stabilisator met de formule I bevat, is derhalve een verder onderwerp van de uitvinding.

De aldus gestabiliseerde polymeren munten uit door een grote weersbestendigheid, vooral door een grote bestendigheid tegen UV-licht. Ze behouden derhalve ook bij gebruik buitenshuis gedurende lange tijd hun mechanische eigenschappen alsmede hun kleur en hun glans.

Van bijzonder belang is de toepassing van de verbindingen volgens de uitvinding met de formule I als stabilisatoren voor bekledingen, bijvoorbeeld voor lakken. Onderwerp van de uitvinding zijn derhalve ook die samenstellingen, waarvan de component A een filmvormend bindmiddel is.

De bekleding volgens de uitvinding bevat bij voorkeur per 100 gewichtsdelen vast bindmiddel A 0,01-10 gewichtsdelen B, in het bijzonder 0,05-10 gewichtsdelen B, vooral 0,1-5 gewichtsdelen B.

Ook hier zijn uit meer lagen bestaande systemen mogelijk, waarbij de concentratie van de verbinding met de formule I (component B) in de deklaag hoger kan zijn, bijvoorbeeld 1 tot 15 gewichtsdelen B, vooral 3-10 gewichtsdelen B per 100 gewichtsdelen vast bindmiddel A.

De toepassing van de verbinding I als stabilisator in bekledingen heeft bovendien het voordeel, dat de delaminatie, d.w.z. het afbladderen van de bekleding van het substraat, wordt voorkomen. Dit voordeel

komt in het bijzonder bij metallieke substraten, ook bij uit meer lagen bestaande systemen op metallieke substraten, tot uiting.

Als bindmiddel (component A) komen in principe alle in de techniek gebruikelijke bindmiddelen in aanmerking, bijvoorbeeld die, welke
 5 zijn beschreven in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vijfde druk, deel A18, blz. 368-426, VCH, Weinheim, 1991. In het algemeen gaat het om een filmvormend bindmiddel op basis van een thermoplastische of thermohardende hars, in hoofdzaak een thermohardende hars. Voorbeelden hiervan zijn alkyd-, acryl-, polyester-, fenol-,
 10 melamine-, epoxy-, polyurethaanharsen en de mengsels daarvan.

Component A kan een koud hardend of een heet hardend bindmiddel zijn, waarbij het toevoegen van een hardingskatalysator van voordeel kan zijn. Geschikte katalysatoren, die het harden van het bindmiddel versnellen, zijn bijvoorbeeld beschreven in Ullmann's Encyclopedia of
 15 Industrial Chemistry, deel A18, blz. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

Bekledingen, waarin de component A een bindmiddel van een functionele acrylaathars en een verknopingsmiddel is, hebben de voorkeur.

Voorbeelden van bekledingen met speciale bindmiddelen zijn:

20 1. Lakken op basis van koud of heet verknoopbare alkyd-, acrylaat-, polyester-, epoxy- of melamineharsen of mengsels van dergelijke harsen, eventueel onder toevoeging van een hardingskatalysator;

2. Twee-component-polyurethaanlakken op basis van hydroxylgroepen bevattende acrylaat-, polyester- of polyetherharsen en alifatische of
 25 aromatische isocyanaten, isocyanuraten of polyisocyanaten;

3. Een-component-polyurethaanlakken op basis van geblokkeerde isocyanaten, isocyanuraten of polyisocyanaten, waarbij de blokkering tijdens het inbranden wordt verwijderd;

4. Twee-component-lakken op basis van (poly)ketimin en alifatische of aromatische isocyanaten, isocyanuraten of polyisocyanaten;
 30

5. Twee-component-lakken op basis van (poly)ketimin en een onverzadigde acrylaathars of een polyacetoacetaathars of een methacrylamidoglycolaatmethylester;

6. Twee-component-lakken op basis van carboxyl- of aminogroepen
 35 bevattende polyacrylaten en polyepoxiden;

7. Twee-component-lakken op basis van anhydride-groepen bevattende acrylaatharsen en een polyhydroxy- of polyamino-component;

8. Twee-component-lakken op basis van acrylaat-houdende anhydri-

den en polyepoxiden;

9. Twee-component-lakken op basis van (poly)oxazolinen en anhydride-groepen bevattende acrylaatharsen of onverzadigde acrylaatharsen of alifatische of aromatische isocyanaten, isocyanuraten of poly-
5 isocyanaten;

10. Twee-component-lakken op basis van onverzadigde polyacrylaten en polymalonaten;

11. Thermoplastische polyacrylaatlakken op basis van thermoplastische acrylaatharsen of vreemd-verknoopte acrylaatharsen in combinatie met veretherde melamineharsen;
10

12. Laksystemen op basis van met siloxaan gemodificeerde of met fluor gemodificeerde acrylaatharsen.

Bij de bekledingen volgens de uitvinding kan het ook om onder invloed van straling hardende bekledingen gaan. In dit geval bestaat
15 het bindmiddel in hoofdzaak uit monomere of oligomere verbindingen met ethenisch onverzadigde bindingen (prepolymeren), die na het aanbrengen door UV- of elektronenstraling worden gehard, d.w.z. in een verknoopte vorm met een hoog molecuulgewicht worden omgezet. Desbetreffende systemen worden in de bovengenoemde publicatie, Ullmann's Encyclopedia of
20 Industrial Chemistry, vijfde druk, deel A18, bladzijden 451-453, beschreven. In onder invloed van straling hardende bekledingen kunnen de verbindingen met de formule I ook zonder toevoeging van sterisch gehinderde aminen worden toegepast.

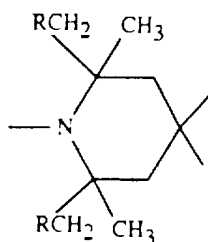
De bekleding volgens de uitvinding bevat bij voorkeur naast de
25 componenten A en B als component C een beschermingsmiddel tegen licht van het type van de sterisch gehinderde aminen, de 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen en/of de 2-hydroxyfenyl-2H-benzotriazolen, welke bijvoorbeeld in de bovenstaande lijst bij de punten 2.1, 2.6 en 2.8 zijn vermeld. Van bijzonder technisch belang is daarbij de toevoeging van
30 2-mono-resorcinylnyl-4,6-diaryl-1,3,5-triazinen en/of 2-hydroxyfenyl-2H-benzotriazolen.

Voor het verkrijgen van een maximale lichtbestendigheid is vooral de toevoeging van sterisch gehinderde aminen, die in de genoemde lijst bij 2.6 worden vermeld, van belang. De uitvinding heeft derhalve ook
35 betrekking op een bekleding, die naast de componenten A en B als component C een beschermingsmiddel tegen licht van het type van de sterisch gehinderde aminen bevat.

Bij voorkeur gaat het daarbij om een 2,2,6,6-tetraalkylpiperidi-

ne-derivaat, dat ten minste een groep met de formule

5



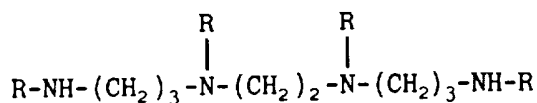
10 bevat, waarbij R waterstof of methyl, in het bijzonder waterstof, is.

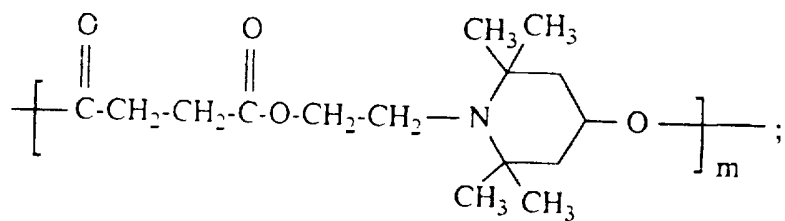
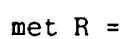
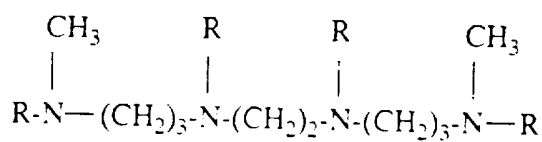
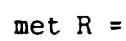
De component C wordt bij voorkeur in een hoeveelheid van 0,05-5 gewichtsdelen per 100 gewichtsdelen vast bindmiddel toegepast.

Voorbeelden van als component C toepasbare tetraalkylpiperidine-derivaten kunnen aan EP-A-356677, bladzijden 3-17, paragrafen a) tot
15 en met f) worden ontleend. De genoemde paragrafen van deze EP-A-356677 worden als een onderdeel van de onderhavige beschrijving beschouwd. Bijzonder doelmatig past men de volgende tetraalkylpiperidine-deriva-ten toe:

- bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)succinaat,
- 20 bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat,
- bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)sebacaat,
- butyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonzuurdi(1,2,2,6,6-penta-methylpiperidine-4-yl)ester,
- bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat,
- 25 tetra(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butaan-1,2,3,4-tetracar-boxylaat,
- tetra(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)butaan-1,2,3,4-tetracar-boxylaat,
- 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxodispiro[5.1.11.2]heneico-
- 30 san,
- 8-acetyl-3-dodecyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4,5]decaan-2,4-dion
- of een verbinding met de formules

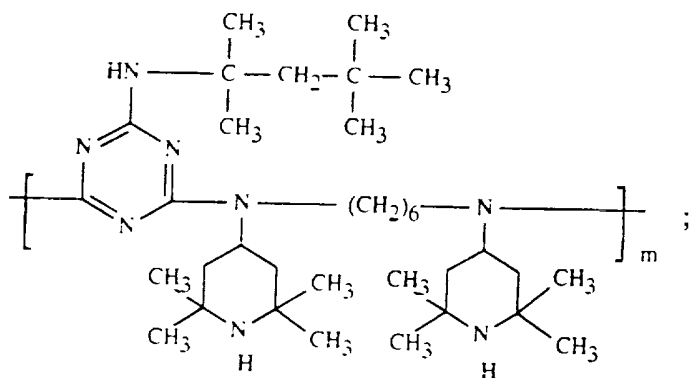
35





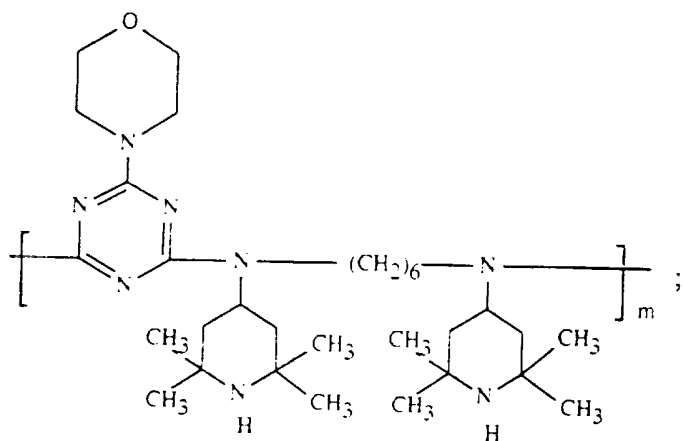
5

10



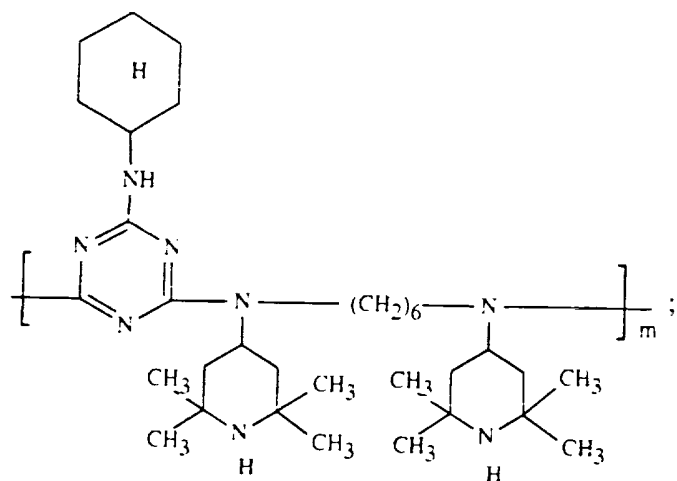
15

20



25

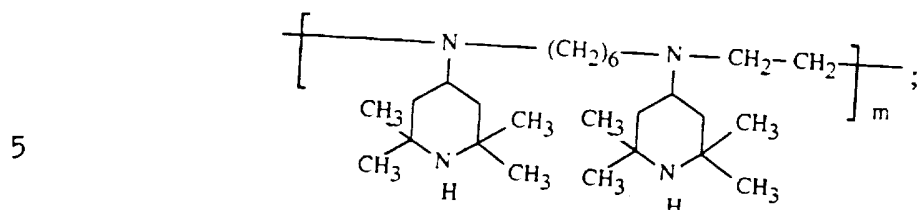
30



35

1005651

of



waarbij m 5-50 is.

10 De bekleding kan naast de componenten A, B en eventueel C verdere componenten bevatten, b.v. oplosmiddelen, pigmenten, kleurstoffen, weekmakers, stabilisatoren, thixotropie-middelen, katalysatoren voor het drogen of/en verloophulpmiddelen. Mogelijke componenten zijn bijvoorbeeld die, die in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,
15 vijfde druk, deel A18, blz. 429-471, VCH, Weinheim 1991, zijn beschreven.

Mogelijke katalysatoren voor het drogen respectievelijk hardingskatalysatoren zijn bijvoorbeeld organische metaalverbindingen, aminen, aminogroepen bevattende harsen of/en fosfienen. Organische metaalverbindingen zijn b.v. metaalcarboxylaten, in het bijzonder die van de metalen Pb, Mn, Co, Zn, Zr of Cu, of metaalchelaten, in het bijzonder dei van de metalen Al, Ti of Zr, of organometaalverbindingen, zoals b.v. organotinverbindingen.

Voorbeelden van metaalcarboxylaten zijn de stearaten van Pb, Mn
25 of Zn, de octoaten van Co, Zn of Cu, de naftenaten van Mn en Co of de overeenkomstige linoleaten, resinaten of tallaten.

Voorbeelden van metaalchelaten zijn de aluminium-, titaan- of zirkoniumchelaten van acetylaceton, ethylacetylacetaat, salicylaldehyd, salicylaldoxim, o-hydroxyacetofenon of ethyltrifluoracetylacetaat en de alkoxiden van deze metalen.
30

Voorbeelden van organotinverbindingen zijn dibutyltinoxide, dibutyltindilauraat of dibutyltindioctoaat.

Voorbeelden van aminen zijn vooral tertiaire aminen, zoals b.v. tributylamine, triethanolamine, N-methyldiethanolamine, N-dimethylethanolamine, N-ethylmorpholine, N-methylmorpholine of diazabicyclooctaan (triethyleendiamine) alsmede de zouten daarvan.
35

Verdere voorbeelden zijn quaternaire ammoniumzouten, zoals b.v. trimethylbenzylammoniumchloride.

Aminogroepen bevattende harsen zijn tegelijkertijd bindmiddel en hardingskatalysator. Voorbeelden hiervan zijn aminogroepen bevattende acrylaat-copolymeren.

Als hardingskatalysator kunnen ook fosfienen, zoals b.v. tri-
5 fenylfosfien, worden toegepast.

Bij de bekledingen volgens de uitvinding kan het ook om onder invloed van straling hardbare bekledingen gaan. In dit geval bestaat het bindmiddel in hoofdzaak uit monomere of oligomere verbindingen met ethenisch onverzadigde bindingen, die na het aanbrengen door actini-
10 sche straling worden gehard, d.w.z. in een verknoopte vorm met een hoog molecuulgewicht worden omgezet. Gaat het om een onder invloed van UV hardend systeem, dan bevat dit in de regel bovendien een foto-ini-
tiator. Desbetreffende systemen worden in de bovengenoemde publicatie, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vijfde druk, deel A18,
15 bladzijden 451-453, beschreven. In onder invloed van straling hardende bekledingen kunnen de stabilisatormengsels volgens de uitvinding ook zonder toevoeging van sterisch gehinderde aminen worden toegepast.

De bekledingen volgens de uitvinding kunnen op willekeurige substraten, bijvoorbeeld op metaal, hout, kunststof of keramische mate-
20 rialen, worden aangebracht. Bij voorkeur worden ze bij het lakken van auto's als deklak gebruikt. Bestaat de deklak uit twee lagen, waarvan de onderste laag een pigment bevat en de bovenste laag geen pigment bevat, dan kan de bekleding volgens de uitvinding voor de bovenste of de onderste laag of voor beide lagen, bij voorkeur echter voor de
25 bovenste laag, worden gebruikt.

De bekledingen volgens de uitvinding kunnen aan de hand van gebruikelijke werkwijzen, bijvoorbeeld door verven, sproeien, gieten, onderdompelen of elektroforese, zie ook Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vijfde druk, deel A18, blz. 491-500, op de sub-
30 straten worden aangebracht.

Het harden van de bekledingen kan - afhankelijk van het bindmiddelsysteem - bij kamertemperatuur of door verwarmen gebeuren. Bij voorkeur hard men de bekledingen bij 50-150°C, poederlakken ook bij hogere temperaturen.

35 De volgens de uitvinding verkregen bekledingen zijn uitstekend bestand tegen de schadelijke invloeden van licht, zuurstof en warmte; in het bijzonder moet op de goede licht- en weersbestendigheid van de aldus verkregen bekledingen, bijvoorbeeld lakken, worden gewezen.

Onderwerp van de uitvinding is derhalve ook een bekleding, in het bijzonder een lak, die door de toevoeging van een verbinding met de formule I tegen de schadelijke invloeden van licht, zuurstof en warmte is gestabiliseerd. De lak is bij voorkeur een deklak voor auto's. De
 5 uitvinding omvat verder een werkwijze voor het stabiliseren van een bekleding op basis van organische polymeren tegen beschadiging door licht, zuurstof en/of warmte, welke wordt gekenmerkt doordat men een verbinding met de formule I met de bekleding mengt, alsmede de toepassing van verbindingen met de formule I in bekledingen als stabilisato-
 10 ren tegen beschadiging door licht, zuurstof en/of warmte.

De bekledingen kunnen een organisch oplosmiddel of mengsel van oplosmiddelen bevatten, waarin het bindmiddel oplosbaar is. De bekleding kan echter ook een waterige oplossing of dispersie zijn. Het vehicel kan ook een mengsel van een organisch oplosmiddel en water
 15 zijn. De bekleding kan ook een lak zijn die rijk is aan vaste stof (high solids lak) of kan oplosmiddel-vrij zijn (b.v. poederlak).

De pigmenten kunnen anorganische, organische of metallieke pigmenten zijn. Bij voorkeur bevatten de bekledingen volgens de uitvinding geen pigmenten en worden ze als blanke lak gebruikt.

20 Eveneens heeft de toepassing van de bekleding als deklak voor toepassingen in de automobiel-industrie, in het bijzonder als gepigmenteerde of niet gepigmenteerde deklaag van de lak, de voorkeur. De toepassing voor daaronder liggende lagen is echter ook mogelijk.

De stabilisator (component B) kan ook een mengsel zijn van twee
 25 of meer verbindingen met de formule I.

Komen meerdere gelijknamige groepen in dezelfde verbinding met de formule I voor, dan kunnen deze hetzelfde of ook, in het kader van de weergegeven mogelijke betekenissen, verschillend zijn.

Een substituent halogeen betekent -F, -Cl, -Br of -I; -F, -Cl of
 30 -Br, vooral -Cl, heeft de voorkeur.

Alkylfenyl betekent met alkyl gesubstitueerd fenyl; C₇-C₁₄ alkylfenyl omvat bijvoorbeeld methylfenyl (tolyl), dimethylfenyl (xylyl), trimethylfenyl (mesityl), ethylfenyl, propylfenyl, butylfenyl, di-
 butylfenyl, pentylfenyl, hexylfenyl, heptylfenyl, octylfenyl.

35 Fenylalkyl betekent met fenyl gesubstitueerd alkyl; C₇-C₁₁ fenylalkyl omvat bijvoorbeeld benzyl, α-methylbenzyl, α-ethylbenzyl, α,α-dimethylbenzyl, fenylethyl, fenylpropyl, fenylbutyl, fenylpentyl.

Glycidyl betekent 2,3-epoxypropyl.

n-alkyl of alkyl-n duidt een onvertakte alkylgroep aan.

Door 0 onderbroken alkyl kan in het algemeen een of meer hetero-
atomen bevatten, waarbij de zuurstofatomen niet naast elkaar zitten.
Bij voorkeur bindt een koolstofatoom van de alkylketen aan hooguit 1
5 zuurstofatoom.

De groepen $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}$
en R_{16} als alkyl zijn, in het kader van de weergegeven definities,
vertakt of onvertakt alkyl, zoals methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-
butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylbutyl, n-pentyl, iso-
10 pentyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, n-hexyl, 1-methylhexyl, n-
heptyl, isoheptyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, 1-methylheptyl, 3-methyl-
heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, 1,1,3-trimethylhexyl, 1,1,3,3-tetra-
methylpentyl, nonyl, decyl, undecyl, 1-methylundecyl, dodecyl,
1,1,3,3,5,5-hexamethylhexyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexa-
15 decyl, heptadecyl, octadecyl. Bij voorkeur hebben $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5,$
 $R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}$ en R_{15} als alkyl een korte keten, b.v. C_1 - C_8 alkyl,
vooral C_1 - C_4 alkyl zoals methyl of butyl. $R_1, R_{11}, R_3, R_{13}, R_5$ en R_{15}
zijn vooral bij voorkeur methyl, ethyl of isopropyl.

$R_1, R_{11}, R_3, R_{13}, R_5, R_{15}, R_2, R_{12}, R_4$ en R_{14} zijn bij voorkeur H,
20 C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy; in het bijzonder H, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 al-
koxy; vooral H, methyl of methoxy. Van bijzondere betekenis zijn ver-
bindingen met de formule I, waarbij R_2, R_{12}, R_4 en/of R_{14} fenyl voor-
stellen.

C_1 - C_4 alkyl betekent vooral methyl, ethyl, isopropyl, n-butyl, 2-
25 butyl, 2-methylpropyl of tert-butyl.

$R_1, R_{11}, R_3, R_{13}, R_5, R_{15}, R_2, R_{12}, R_4, R_{14}$ en R_8 als alkenyl omvat-
ten in het kader van de weergegeven betekenissen onder andere allyl,
isopropenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, isobutenyl, n-penta-2,4-dienyl, 3-
methylbut-2-enyl; R_8 omvat verder onder andere n-oct-2-enyl, n-dodec-2-
30 enyl, isododecenyl, n-octadec-2-enyl, n-octadec-4-enyl. Bij $R_2, R_{12},$
 R_3, R_{13}, R_4 en R_{14} is bijvoorbeeld ook de betekenis vinyl mogelijk.

R_9 is bij voorkeur C_2 - C_{14} alkyl, fenyl of $-CH_2-O-R_{19}$, in het bij-
zonder C_2 - C_{14} alkyl of $-CH_2-O-R_{19}$; R_{19} is daarbij fenyl, C_7 - C_{11} fenyl-
alkyl, C_1 - C_4 alkylcyclohexyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, C_2 - C_{13} alkyl of door -O-
35 onderbroken C_2 - C_{13} alkyl. R_9 als alkyl is met bijzondere voorkeur C_3 - C_{13}
alkyl, vooral C_4 - C_{13} alkyl.

R_{10} is bij voorkeur C_1 - C_{17} alkyl, cyclohexyl of fenyl.

R_{18} vormt samen met de daaraan gebonden koolstofatomen een cyclo-

alkylring; cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclooctyl en cyclo-dodecyl, vooral cyclopentyl en cyclohexyl, hebben de voorkeur.

De samenstellingen volgens de uitvinding hebben de voorkeur, waarbij in de verbinding met de formule I

- 5 R_1 , R_5 , R_{11} en R_{15} onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_4 alkyl, C_3 -alkenyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_3 - C_6 alkenoxy, -F of -Cl betekenen;
 R_2 , R_3 , R_4 , R_{12} , R_{13} en R_{14} onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_4 alkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_3 - C_6 alkenoxy, fenyl, -F, -Cl of -CN betekenen;
 R_6 C_1 - C_{16} alkyl of fenyl betekent;
- 10 R_8 H, C_1 - C_{18} alkyl, C_3 - C_8 alkenyl, cyclohexyl, C_1 - C_4 alkylcyclohexyl, fenyl, norborn-2-yl, norborn-5-en-2-yl, norborn-2-methyl, norborn-5-en-2-methyl of C_7 - C_{11} fenylalkyl betekent, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C_2 - C_{18} alkyl omvat;
- 15 R_9 C_2 - C_{14} alkyl of door O onderbroken C_3 - C_{14} alkyl of fenyl is;
 R_{10} H, C_1 - C_{17} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, fenoxo, fenyl, C_7 - C_{11} fenylalkyl, cyclohexyl, C_7 - C_{11} cyclohexylalkyl, norbornyl, norbornenyl, 1-adamantyl of fenyl-NH- voorstelt;
- R_{16} waterstof is of een van de betekenissen van R_6 heeft; en
- 20 R_{18} C_3 - C_{10} alkyleen is.

Bijzondere voorkeur hebben samenstellingen volgens de uitvinding, waarbij in de verbinding met de formule I

- R_6 C_1 - C_{16} alkyl betekent;
- R_8 C_1 - C_{18} alkyl, C_3 -alkenyl, cyclohexyl, methylcyclohexyl, fenyl of
- 25 benzyl betekent, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C_3 - C_{13} alkyl omvat;
- R_9 C_2 - C_{14} alkyl of door O onderbroken C_3 - C_{14} alkyl of fenyl is;
- R_{10} C_1 - C_{17} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, fenyl, C_7 - C_{11} fenylalkyl, cyclohexyl of fenyl-NH- voorstelt;
- 30 R_{16} waterstof is of een van de betekenissen van R_6 heeft; en
- R_{18} C_3 - C_{10} alkyleen is.

Van bijzondere betekenis zijn samenstellingen volgens de uitvinding, waarbij in de verbinding met de formule I

- R_1 , R_5 , R_{11} en R_{15} onafhankelijk van elkaar H of C_1 - C_4 alkyl betekenen;
- 35 R_2 , R_3 , R_4 , R_{12} , R_{13} en R_{14} onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_4 alkyl, methoxy, fenyl, -F, -Cl, benzyl of -CN betekenen;
- m een getal uit het traject van 1 tot 8 is;
- R_6 C_1 - C_{16} alkyl betekent;

R_8 C_1-C_{15} alkyl, C_3 -alkenyl, cyclohexyl, fenyl betekent, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C_3-C_{13} alkyl omvat;

R_9 C_2-C_8 alkyl of door O onderbroken C_3-C_{12} alkyl is;

- 5 R_{10} C_1-C_{17} alkyl, C_1-C_{12} alkoxy of cyclohexyl voorstelt;
 R_{16} waterstof is of een van de betekenissen van R_6 heeft; en
 R_{18} C_3-C_6 alkyleen is.

Vooraf hebben samenstellingen volgens de uitvinding de voorkeur, waarbij in de verbinding met de formule I

- 10 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} en R_{15} onafhankelijk van elkaar H of methyl betekenen;

R_7 en R_{17} onafhankelijk van elkaar een groep met een van de formules IV, V of VI voorstellen, waarbij m 1 is;

R_6 C_1-C_8 alkyl betekent;

- 15 R_8 C_1-C_{10} alkyl is, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C_3-C_8 alkyl omvat;

R_9 $-CH_2-O-R_{19}$ is;

R_{10} C_1-C_{17} alkyl of C_2-C_8 alkoxy voorstelt;

R_{16} waterstof of C_1-C_8 alkyl is;

- 20 R_{18} C_3-C_6 alkyleen is en

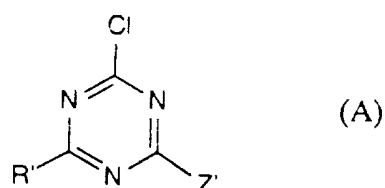
R_{19} C_2-C_{13} alkyl is.

De bereiding van de verbindingen met de formule I kan analoog aan een van de in EP-A-434608 of in de publicatie van H. Brunetti en C.E. Lüthi, Helv. Chim. Acta 55, 1566 (1972), weergegeven werkwijzen door

- 25 Friedel-Crafts-additie van halogeentriazinen aan desbetreffende fenolen plaatsvinden. Daarop kan een verdere omzetting volgens bekende werkwijzen tot verbindingen met de formule I, waarbij R_7 geen waterstof is, volgen; dergelijke omzettingen en werkwijzen worden bijvoorbeeld in EP-A-434608, bladzijde 15, regel 11, tot bladzijde 17, regel 1,
 30 beschreven.

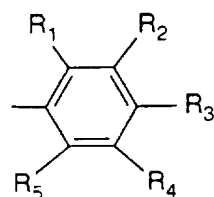
Doelmatig gaat men bij de bereiding van de verbindingen met de formule I uit van een equivalent van een verbinding met de formule (A),

5



10

waarbij R' een groep met de formule



voorstelt, R₁,

15

R₂, R₃, R₄ en R₅ elk de hierboven bij de formule I weergegeven betekenissen hebben en Z' dezelfde betekenis heeft als R' of chloor voorstelt, en laat deze met een equivalent (als Z' = R') resp. twee equivalenten (als Z' = Cl) resorcinol reageren.

20

De omzetting vindt op als zodanig bekende wijze plaats, doordat men de educten in een inert oplosmiddel bij aanwezigheid van water-vrij AlCl₃ laat reageren. Aluminiumtrichloride en resorcinol worden daarbij doelmatig in een overmaat toegepast, bijvoorbeeld kan aluminiumtrichloride in een 5-15% molaire overmaat en fenol in een 1-30%,

25

in het bijzonder in een 5-20% molaire overmaat worden toegepast.

Als oplosmiddel komen bijvoorbeeld koolwaterstoffen, gechlloreerde koolwaterstoffen, SO- of SO₂-groepen bevattende koolwaterstoffen of genitreeerde aromatische koolwaterstoffen in aanmerking; koolwaterstoffen met een hoog kookpunt, zoals ligroïne, petroleumether, toluen of

30

xyleen, of sulfolan hebben de voorkeur.

De temperatuur is in het algemeen niet kritiek; meestal wordt bij temperaturen gewerkt, die tussen 20°C en het kookpunt van het oplosmiddel liggen, bijvoorbeeld tussen 50°C en 150°C. Het opwerken kan aan de hand van gebruikelijke werkwijzen gebeuren, b.v. door extractie- en

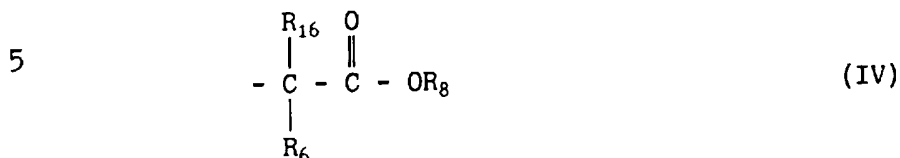
35

scheidingsstappen, filtratie en drogen; naar behoefte kunnen verdere zuiveringsstappen worden uitgevoerd, zoals b.v. herkristallisatie.

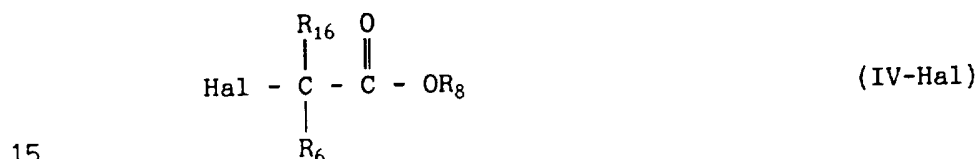
Vrije fenolische hydroxylgroepen van het omzettingsproduct op de p-plaats van de triazine-ring kunnen vervolgens op bekende wijze wor-

den veretherd.

Aldus kunnen verbindingen met de formule I, waarbij R_7 en eventueel R_{17} een groep met de formule IV voorstellen

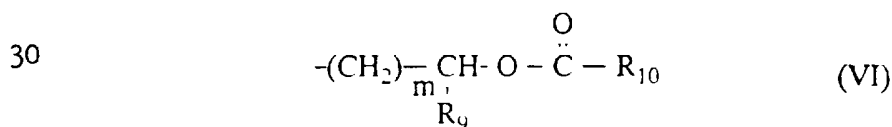
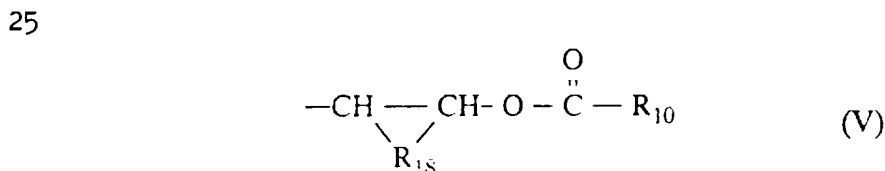


met voordeel door de omzetting van het genoemde fenolische tussenproduct met een α -gehalogeneerde ester met de formule IV-Hal



worden weergegeven. Hal betekent een halogeenatoom, b.v. Cl of Br, waarbij Br de voorkeur heeft; de andere symbolen hebben de hierboven weergegeven betekenissen. De reactie wordt doelmatig bij aanwezigheid van een zuur-bindend middel en een geschikt oplosmiddel uitgevoerd. De toepassing van aprotische oplosmiddelen, zoals bijvoorbeeld diglyme, is voordelig. Als zuur-bindende middelen bleken onder andere carbonaten en bicarbonaten, zoals bijvoorbeeld K_2CO_3 , te voldoen.

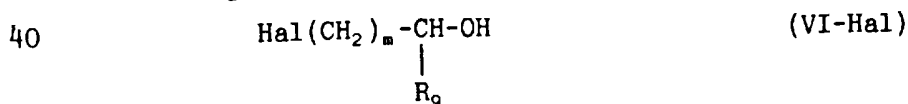
Verbindingen met de formule I, waarbij R_7 en eventueel R_{17} een groep met de formule V of VI voorstellen,



worden doelmatig via een alcohol als verder tussenproduct en erop volgende verestering weergegeven.

Voor de eerste reactiestap, de bereiding van de alcohol, komen onder andere de volgende werkwijzen in aanmerking:

i) Omzetting van het genoemde fenolische tussenproduct met een gehalogeneerde alcohol met de formule VI-hal



waarbij m in de formule VI-Hal een getal uit het traject van 1-12 is. Hal is een halogeenatoom, b.v. Cl of Br, waarbij Br de voorkeur heeft; de andere symbolen hebben de hierboven weergegeven betekenissen. De reactie wordt doelmatig bij aanwezigheid van een

5

10

- ii) Omzetting van het genoemde fenolische tussenproduct met een epoxide met een van de formules V-Ep of VI-Ep

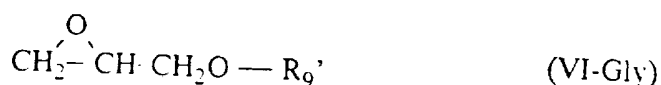
15



20

De reactie wordt doelmatig bij aanwezigheid van een geschikte katalysator uitgevoerd, bijvoorbeeld een quaternair ammonium- of fosfoniumzout, bijvoorbeeld alkyltrifenylfosfoniumhalogeniden, tetraalkylammoniumhalogeniden, dialkylfenylammoniumhydrohalogeniden. Epoxide VI-Ep kan bijvoorbeeld een glycidylverbinding met de

25

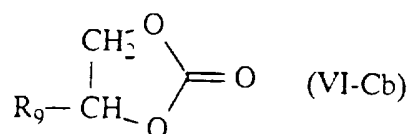


30

waarbij R_9' $\text{C}_1\text{-C}_{11}$ alkyl is.

- iii) Omzetting van het genoemde fenolische tussenproduct met een carbonaat met de formule VI-Cb

35

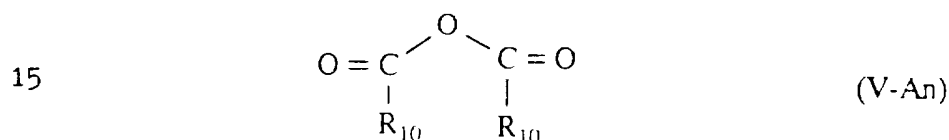
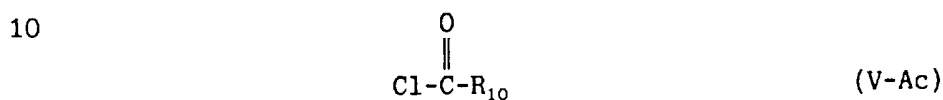


onder verwarmen en afsplitsing van CO_2 . Ook deze reactie wordt

doelmatig bij aanwezigheid van geschikte katalysatoren, bijvoorbeeld quaternaire ammoniumzouten, uitgevoerd.

Bij de genoemde reacties gebeurt het verhitten vaak op een temperatuurtraject van 80-200°C, doelmatig bij aanwezigheid van een geschikt oplosmiddel, b.v. een aprotisch oplosmiddel. Bijvoorbeeld kan reactie ii) bij 150°C met trifenylethylfosfoniumbromide in mesityleen worden uitgevoerd.

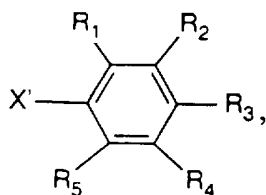
De verestering van de alifatische OH-groep kan b.v. door omzetting zuurchloriden of anhydriden met de formules V-Ac of V-An



plaatsvinden, waarbij doelmatig een basische katalysator en een geschikt oplosmiddel worden toegepast. Meestal wordt bij temperaturen hoger dan 20-25°C, bijvoorbeeld in het traject van 50-150°C, gewerkt. Als katalysatoren zijn onder andere tertiaire aminen, zoals bijvoorbeeld triethylamine of pyridine, geschikt, waarbij bij voorkeur slechts katalytische hoeveelheden amine worden toegepast. Als oplosmiddel wordt doelmatig een apolaire aprotische verbinding toegepast, b.v. een koolwaterstof met een geschikt kooktraject, zoals toluen of xyleen.

Uitgangsverbindingen met de formule (A) kunnen bijvoorbeeld door de omzetting van cyanuurchloride met een desbetreffend gesubstitueerd fenylmagnesiumhalogenide worden bereid (Grignard-reactie). De reactie kan eveneens op bekende wijze worden uitgevoerd, bijvoorbeeld analoog aan de werkwijze die wordt beschreven in EP-A-577559. Daarvoor wordt eerst door de omzetting van een verbinding met de formule

35



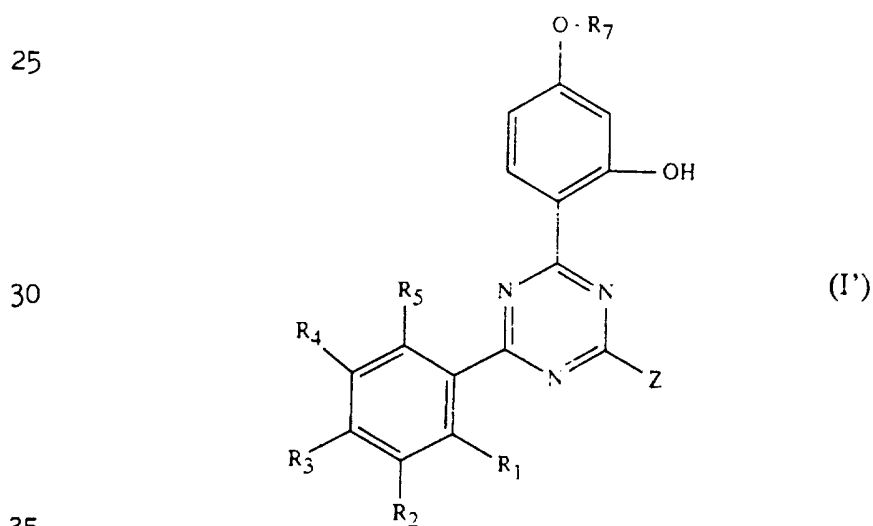
waarin X' Cl of Br betekent, met metalliek magnesium in een ether, bijvoorbeeld in diethylether of in tetrahydrofuran (THF), het fenylmagnesiumhalogenide bereid. Dit reagens wordt vervolgens met cyaanurchloride in de verbinding met de formule (A) omgezet, hetgeen bij
 5 voorkeur onder uitsluiting van zuurstof en vocht, bijvoorbeeld onder stikstof, gebeurt. De erop volgende opwerking kan opnieuw op bekende wijze gebeuren, b.v. door verdunnen met een organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld toluene, hydrolyse van het resterende fenylmagnesiumhalogenide met waterig HCl, alsmede afscheiden, drogen en indampen van de
 10 organische fase.

De uitgangsverbindingen met de formule (A) kunnen ook door een Friedel-Crafts-reactie van een verbinding met de formule



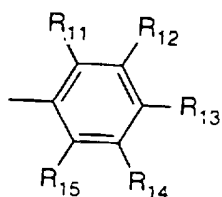
met AlCl_3 en cyaanurchloride, bijvoorbeeld analoog aan de in GB-A-884802 beschreven werkwijze, worden bereid.

20 Bij de verbindingen met de formule I gaat het meestal om nieuwe verbindingen. Onderwerp van de uitvinding is derhalve ook een verbinding met de formule I'



waarin Z een groep met de formule II'

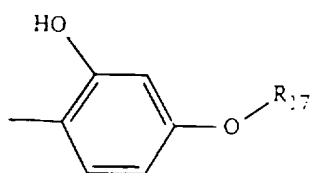
5



(II')

of een groep met de formule III'

10



(III')

15

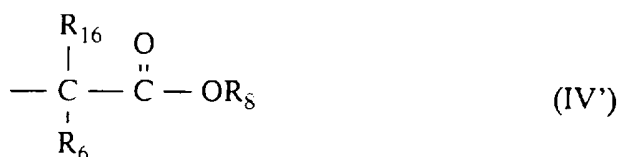
voorstelt;

R_1 , R_5 , R_{11} en R_{15} onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_1 - C_{12} alkoxy, C_3 - C_6 alkenoxy, halogeen of -CN betekenen;

20 R_2 , R_3 , R_4 , R_{12} , R_{13} en R_{14} onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{12} alkyl, C_2 - C_6 alkenyl, C_1 - C_{12} alkoxy, C_3 - C_6 alkenoxy, fenyl, halogeen, trifluormethyl; C_7 - C_{11} fenylalkyl; fenyloxy; of -CN betekenen;

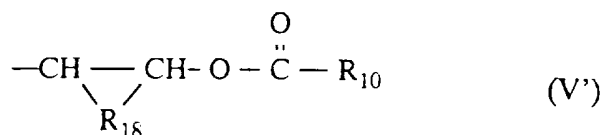
R_7 en R_{17} onafhankelijk van elkaar een groep met een van de formules IV', V' of VI'

25



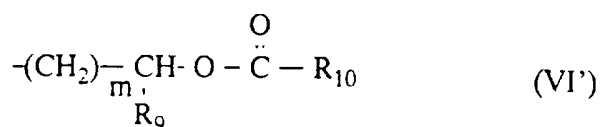
(IV')

30



(V')

35



(VI')

- zijn, waarbij m een getal uit het traject van 1 tot 12 is;
 R_6 C_1 - C_{16} alkyl, $-COOR_8$ of fenyl betekent;
 R_8 H, C_1 - C_{18} alkyl, C_3 - C_{18} alkenyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, C_1 - C_4 alkylcyclohexyl, fenyl, C_7 - C_{14} alkylfenyl, C_6 - C_{15} bicycloalkyl, C_6 - C_{15} bicycloalkenyl, C_6 - C_{15} tricycloalkyl, C_6 - C_{15} bicycloalkylalkyl of C_7 - C_{11} fenylalkyl betekent en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door 0 onderbroken C_2 - C_{50} alkyl omvat;
 R_9 C_2 - C_{14} alkyl of fenyl is; of C_1 - C_{14} alkyl is, dat met fenyl, fenoxo, C_1 - C_4 alkylcyclohexyl, C_1 - C_4 alkylcyclohexyloxy, C_5 - C_{12} cycloalkyl C_5 - C_{12} cycloalkoxy is gesubstitueerd;
 R_{10} H, C_1 - C_{17} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, fenoxo, fenyl, C_7 - C_{11} fenylalkyl, C_7 - C_{14} alkylfenoxo, C_7 - C_{11} fenylalkoxy, C_6 - C_{12} cycloalkyl, C_1 - C_4 alkylcyclohexyloxy, C_6 - C_{12} cycloalkoxy, C_7 - C_{11} cyclohexylalkyl, C_7 - C_{11} cyclohexylalkoxy, C_6 - C_{15} bicycloalkyl, C_6 - C_{15} bicycloalkenyl, C_6 - C_{15} tricycloalkyl, C_6 - C_{15} bicycloalkoxy, C_6 - C_{15} bicycloalkenoxo, C_6 - C_{15} tricycloalkoxy of fenyl-NH- voorstelt;
 R_{16} een van de betekenissen van R_6 heeft, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien waterstof omvat; en
 R_{18} C_3 - C_{10} alkyleen is,
 20 waarbij die verbindingen worden uitgesloten, waarbij Z een groep met de formule III is en R_1 en R_5 beide alkyl betekenen, alsmede die, waarbij R_3 of R_{13} fenyl is en R_7 of R_{17} een groep met de formule VI voorstelt of R_{16} waterstof is.

Voorkeursverbindingen volgens de uitvinding zijn in het kader van
 25 de voor de formule I' gegeven betekenissen dezelfde zoals verder hierboven voor de formule I zijn weergegeven; van desbetreffend belang zijn verder verbindingen met de formule I' volgens de uitvinding, waarbij

- R_1 , R_5 , R_{11} en R_{15} onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_4 alkyl, C_3 -alkenyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_3 - C_6 alkenoxo, -F of -Cl betekenen;
 30 R_2 , R_3 , R_4 , R_{12} , R_{13} en R_{14} onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_4 alkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_3 - C_6 alkenoxo, fenyl, -F, -Cl of -CN betekenen;
 R_6 C_1 - C_{16} alkyl of fenyl betekent;
 R_8 H, C_1 - C_{18} alkyl, C_3 - C_8 alkenyl, cyclohexyl, C_1 - C_4 alkylcyclohexyl, fenyl of C_7 - C_{11} fenylalkyl betekent, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door 0 onderbroken C_2 - C_{18} alkyl omvat;
 35 R_9 C_2 - C_{12} alkyl is;
 R_{10} H, C_1 - C_{17} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, fenoxo, fenyl, C_7 - C_{11} fenylalkyl,

cyclohexyl, C₇-C₁₁ cyclohexylalkyl of fenyl-NH- voorstelt;

R₁₆ een van de betekenissen van R₆ heeft, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien waterstof omvat; en

R₁₈ C₃-C₁₀ alkyleen is.

- 5 Bijzondere voorkeur hebben verbindingen met de formule I' volgens de uitvinding, waarbij

R₆ C₁-C₁₆ alkyl betekent;

R₈ C₁-C₁₈ alkyl, C₃-alkenyl, cyclohexyl, fenyl of benzyl betekent, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onder-

- 10 broken C₃-C₁₃ alkyl omvat;

R₁₀ C₁-C₁₇ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, fenyl, C₇-C₁₁ fenylalkyl, cyclohexyl of fenyl-NH- voorstelt; en

R₁₈ C₃-C₆ alkyleen is.

- 15 Van bijzondere betekenis zijn verbindingen met de formule I' volgens de uitvinding, waarbij

R₁, R₅, R₁₁ en R₁₅ onafhankelijk van elkaar H of C₁-C₄ alkyl betekenen;

R₂, R₃, R₄, R₁₂, R₁₃ en R₁₄ onafhankelijk van elkaar H, C₁-C₄ alkyl, methoxy, fenyl, -F, -Cl, benzyl of -CN betekenen;

m een getal uit het traject van 1 tot 8 is;

- 20 R₆ C₁-C₁₆ alkyl betekent;

R₈ C₁-C₁₅ alkyl, C₃-alkenyl, cyclohexyl, fenyl betekent, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C₃-C₁₃ alkyl omvat;

R₉ C₂-C₈ alkyl is;

- 25 R₁₀ C₁-C₁₇ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy of cyclohexyl voorstelt en

R₁₈ C₃-C₆ alkyleen is;

vooral die, waarbij

R₁, R₃, R₁₁ en R₁₃ onafhankelijk van elkaar H of methyl zijn; en

R₂, R₄, R₅, R₁₂, R₁₄ en R₁₅ H betekenen;

- 30 R₇ en R₁₇ onafhankelijk van elkaar een groep met een van de formules IV, V of VI voorstellen, waarbij m 1 is;

R₆ C₁-C₈ alkyl betekent;

R₈ C₁-C₁₀ alkyl is, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C₃-C₈ alkyl omvat;

- 35 R₉ C₂-C₈ alkyl is;

R₁₀ C₁-C₁₇ alkyl of C₂-C₈ alkoxy voorstelt en

R₁₈ C₃-C₆ alkyleen is.

De uitvinding heeft verder betrekking op samenstellingen, bevat-

tende

A) een voor de inwerking van licht, zuurstof en/of hitte gevoelig organisch materiaal en

B) als stabilisator een verbinding met de formule I',

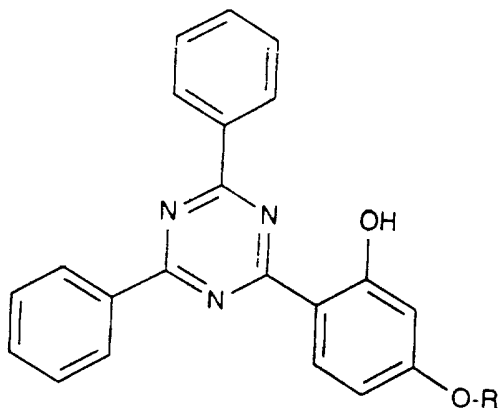
5 alsmede een werkwijze voor de stabilisatie van organisch materiaal tegen de inwerking van licht, zuurstof en/of hitte, welke wordt gekenmerkt doordat men hiermee als stabilisator een verbinding met de formule I' mengt, alsmede de toepassing van een verbinding met de formule I' als stabilisator tegen de inwerking van licht, zuurstof en/of hitte.

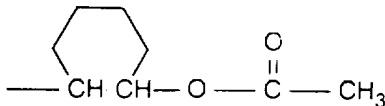
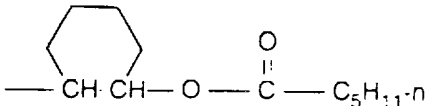
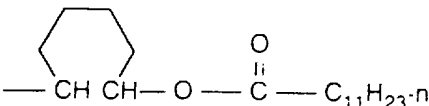
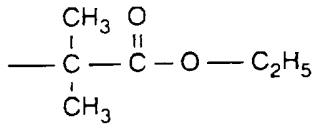
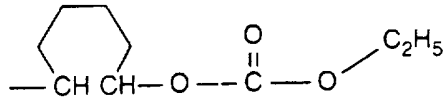
Dergelijke, door de toevoeging van een verbinding met de formule I' volgens de uitvinding te stabiliseren materialen kunnen b.v. oliën, vetten, wassen, fotografisch materiaal, cosmetica of biociden zijn. Van bijzonder belang is de toepassing in polymeermaterialen, zoals
15 deze in kunststoffen, rubbers, verf of lijm aanwezig zijn. Gaat het bij het te stabiliseren materiaal om fotografisch materiaal, dan is de opbouw daarvan bij voorkeur zodanig, zoals dit in het Amerikaanse octrooischrift 5538840 vanaf kolom 25, regel 60 tot en met kolom 106, regel 35 wordt beschreven, en de toepassing van de verbinding met de
20 formule I' volgens de uitvinding vindt analoog aan de toepassing van de in US 5538840 beschreven verbinding met de formule (I) resp. daaruit bereide polymeren plaats; de genoemde delen van US 5538840 worden als onderdeel van de onderhavige beschrijving beschouwd.

De volgende verbindingen zijn voorbeelden van verbindingen met de
25 formule I; het achtervoegsel -n duidt telkens een rechte groep, het achtervoegsel -i een mengsel van verschillende isomere groepen aan:

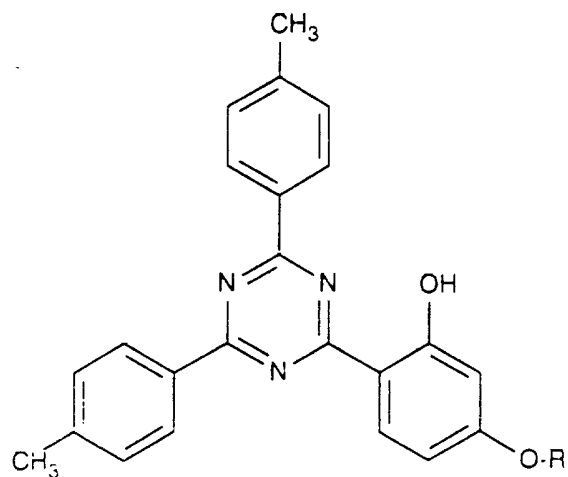
30

35

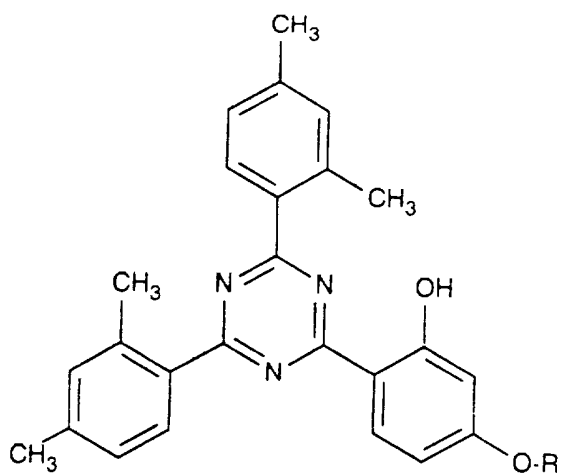


- 5
- (1) $R = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-O-CH}_3$
 (2) $R = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$
 (3) $R = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$
 (4) $R = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CO-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$
 (5) $R = \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$
 (6) $R = \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$
 10
 (7) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$
 (8) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
 (9) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}\text{-i}$
 (10) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
 (11) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$
 15
 (12) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-CH}_3$
 (13) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-C}(\text{CH}_3)_3$
 (14) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-C}_{11}\text{H}_{23}\text{-n}$
 20
 (141)R = 
 (142)R = 
 25
 (143)R = 
 30
 (144)R = 
 35
 (145)R = 
 (146)R = $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-O-C}_2\text{H}_5$
 (147)R = $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$

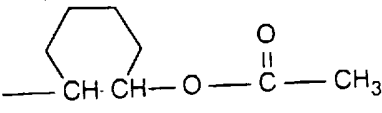
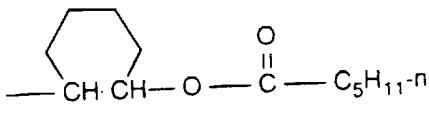
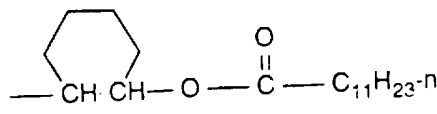
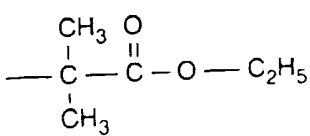
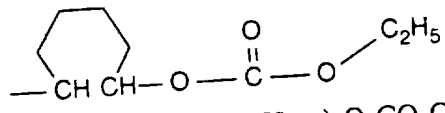
43



- (15) $R = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$
 (16) $R = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$
 (17) $R = \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7\text{-}n)\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$
 (18) $R = \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}n)\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$
 (19) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-}n)\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$
 (20) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-}n)\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}\text{-}i$
 (21) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-}n)\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
 (22) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-}n)\text{-CO-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$
 (23) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-}n)\text{-O-CO-CH}_3$
 (24) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-}n)\text{-O-CO-C}(\text{CH}_3)_3$
 (25) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-}n)\text{-O-CO-C}_{11}\text{H}_{23}\text{-}n$

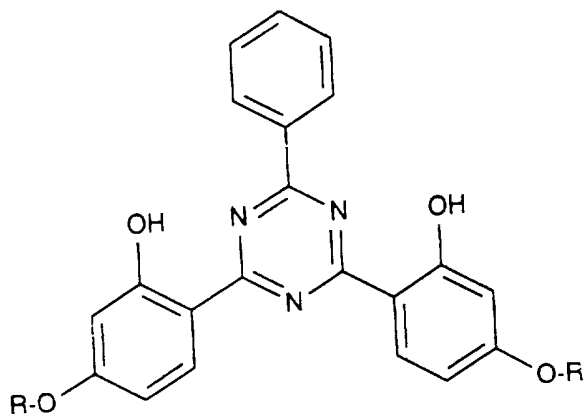


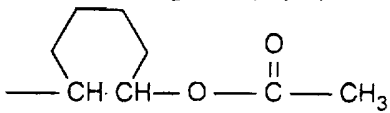
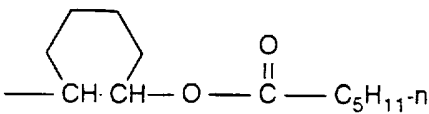
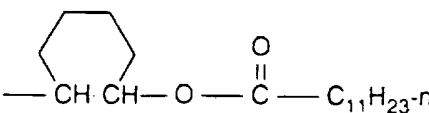
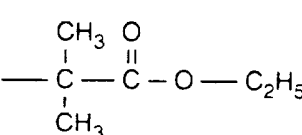
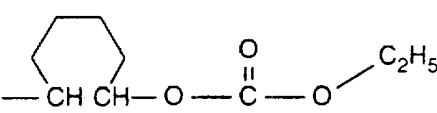
1005651

- 5
- (26) $R = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$
 (27) $R = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$
 (28) $R = \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$
 (29) $R = \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$
 (30) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$
 (31) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
 (32) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17\text{-i}}$
 (33) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
 (34) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$
 10 (36) $R = \text{CH}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-n})\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$
 (37) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-CH}_3$
 (38) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-C}(\text{CH}_3)_3$
 (39) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-C}_{11}\text{H}_{23\text{-n}}$
- 15
- (151) $R =$ 
- (152) $R =$ 
- 20 (153) $R =$ 
- (154) $R =$ 
- 25 (155) $R =$ 
- (156) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-O-C}_2\text{H}_5$
 (157) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$

30

35



- (40) $R = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$
 (45) $R = \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$
 (46) $R = \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-CO-O-CH}(\text{CH}_3)_2$
 (47) $R = \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-CO-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$
 (48) $R = \text{CH}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-n})\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$
 (52) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-CH}_3$
 (53) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-C}(\text{CH}_3)_3$
 (54) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-C}_{11}\text{H}_{23}\text{-n}$
- (161)R = 
- (162)R = 
- (163)R = 
- (164)R = 
- (165)R = 
- (166)R = $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-O-C}_2\text{H}_5$
 (167)R = $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-O-CO-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$

25

De uitvinding wordt zonder beperking verder beschreven in de volgende voorbeelden. Daarin betekenen delen gewichtsdelen en % gew.%; wordt in een voorbeeld kamertemperatuur vermeld, dan bedoelt men daarmee een temperatuur in het traject van 20-25°C. Bij mengsels van oplosmiddelen, b.v. voor de chromatografie, worden volumedelen weergegeven. Deze gegevens gelden zolang niets anders wordt vermeld.

De volgende afkortingen worden gebruikt:

THF	tetrahydrofuran
abs.	watervrij
Smp.	smeltpunt resp. smelttraject
NMR	kernspinresonantie
Torr =	mm Hg (1 Torr komt overeen met ongeveer 133 Pa)

1005651

A) Bereidingsvoorbeelden

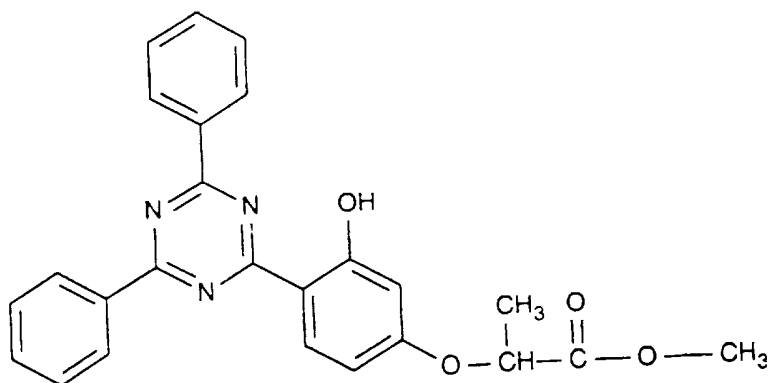
Voorbeeld A-I: 2,4-difenyl-6-(2-hydroxy-4-[(1-methoxycarbonyl)-ethoxy]fenyl)-1,3,5-triazine

5

Een suspensie van 20,0 g (0,0596 mol) 2,4-difenyl-6-(2,4-di-
hydroxyfenyl)-1,3,5-triazine, 8,1 g (0,0586 mol) watervrij K_2CO_3
(Merck, 99%), 0,3 g (1,8 mmol) kaliumjodide (Merck, 99,5%) in 100 ml
diethyleenglycoldimethylether (diglyme, Fluka, 99,5%) wordt onder
10 stikstof op 60°C verwarmd. Men voegt 10,3 g (61,9 mmol) 2-broom-
propionzuur (Fluka, 99%) toe. Onder roeren wordt 16 uur op 110°C ver-
hit. Na filtreren en indampen van het filtraat met behulp van een
rotatieverdamer verkrijgt men 27,3 g ruw product, dat na herkristal-
liseren uit 80 ml ethylcellosolve (2-ethoxyethanol) en 14 uur drogen
15 bij 100°C/60 Torr 18,5 g titelproduct (verbinding 1) met de formule

20

25



geeft; smp. 140-142°C.

Aan de hand van dezelfde werkwijze krijgt men de verbindingen 2-
30 11, 15-22, 26-36 en 40-48 uit de volgende tabel A, waarbij de des-
betreffende fenolverbinding telkens met het weergegeven halogenide
wordt omgezet. Bij toepassing van het bisresorcinylneduct voor de
verbindingen 40-51 wordt de dubbele hoeveelheid van de weergegeven
halogeenverbinding gebruikt. Het ruwe product wordt ofwel zoals hier-
35 boven beschreven door herkristallisatie uit ethylcellosolve (zuive-
ringswerkwijze U) ofwel door kolomchromatografie (kiezelgel 60, 230-
400 mesh, geëluëerd met tolueen/ethylacetaat in de volumeverhouding
9:1) (zuiveringswerkwijze C) gezuiverd. De als karakterisering weer-

gegeven smelttrajecten zijn weergegeven in °C; andere grootheden voor de karakterisering worden weergegeven in de kolom. De analyse-gegevens geven de gevonden hoeveelheden in gew.% weer.

5 Tabel A: Bereiding van de verbindingen 2-11, 15-22, 26-36 en 40-51

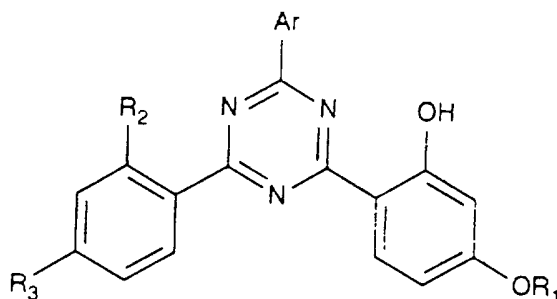
Nr.	Educt	Zuive- ring	Smp. of karak.	Analyse (gev).		
				%C	%H	%N
10	(2) $\text{BrCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$		137-140°C	70,55	5,29	9,58
	(3) $\text{BrCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOC}_8\text{H}_{17}$			73,76	7,10	7,19
	(4) $\text{BrCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$		98-104°C	69,99	5,99	8,43
	(5) $\text{BrCH}(\text{C}_3\text{H}_7\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$			74,02	6,91	7,38
	(6) $\text{BrCH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$			74,24	7,36	6,97
15	(7) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$		120-122°C	72,99	6,37	7,87
	(8) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		87-93°C	73,64	7,09	7,87
	(9) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}\text{-i}$			74,75	7,71	6,91
	(10) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		79-82°C	74,19	7,25	7,41
	(11) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$		104-109°C	71,6	6,82	7,41
20	(15) $\text{BrCH}(\text{CH}_3)\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$					
	(16) $\text{BrCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$			74,24	7,47	6,88
	(17) $\text{BrCH}(\text{C}_3\text{H}_7\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$			74,36	7,43	7,09
	(18) $\text{BrCH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$			74,60	7,72	6,53
	(19) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$		138-140°C	73,30	7,00	7,72
25	(20) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}\text{-i}$			75,27	8,15	6,28
	(21) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		92-94°C	74,37	7,66	6,79
	(22) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$		118-121°C	71,78	7,30	7,06
	(26) $\text{BrCH}(\text{CH}_3)\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$		120-122°C	72,43	6,54	8,38
	(27) $\text{BrCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$			74,99	7,78	6,74
30	(28) $\text{BrCH}(\text{C}_3\text{H}_7\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$			75,25	7,83	6,42
	(29) $\text{BrCH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}$			75,11	7,96	6,39
	(30) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$		94-95°C	74,32	7,50	7,51
	(31) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$			74,60	7,82	6,77
	(32) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{-CO-O-C}_8\text{H}_{17}\text{-i}$			75,28	8,25	6,20
35	(33) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$			75,15	7,95	6,76
	(34) $\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$		87-90°C	72,58	7,48	6,66
	(36) $\text{BrCH}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-n})\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$			74,18	7,76	6,78
	(40) $\text{BrCH}(\text{CH}_3)\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$		131-145°C	64,63	5,47	7,07
	(45) $\text{BrCH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$			67,03	6,83	6,05

(46)	$\text{BrCH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-CO-O-CH}(\text{CH}_3)_2$	68,55	6,97	6,04
(47)	$\text{BrCH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-CO-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$	69,03	7,16	5,60
(48)	$\text{BrCH}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-n})\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$	70,55	8,29	4,90

5 Educt voor de verbindingen 37-39 (EP-A-434608, voorbeeld 1)

23,8 g (0,06 mol) 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine (bereid volgens US-A-3244708, voorbeeld 16) werd gedispergeerd in 300 ml xyleen. Er worden 12,1 g (0,09 mol) 97% butylglycidylether en 0,75 g (0,006 mol) dimethylbenzylamine toegevoegd en het mengsel wordt onder terugvloeiakoeling verhit. Na 5 uur wordt de bruine oplossing afgekoeld en door 100 g silicagel gefiltreerd. De gele oplossing wordt geconcentreerd en het residu wordt geherkristalliseerd uit hexaan/tolueen. Men krijgt 27,3 g 2-[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine (= 86%) met een smeltpunt van 80-83°C.

Op analoge wijze krijgt men de educten voor de verbindingen 12-14, 23-25 en 52-54 met de formule:



Educt voor

verb. nr.	Ar	R ₂	R ₃	R ₁
12-14	fenyl	H	H	$-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$
23-25	p-tolyl	H	CH_3	$-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$
37-39	m-xylyl	CH_3	CH_3	$-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$
52-54	fenyl	OH	$=\text{OR}_1$	$-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$

Voorbeeld A-II: Verbindingen 12, 23, 37 en 52

Een mengsel van 20,0 g (31,6 mmol) 2-fenyl-4,6-bis[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropyloxy)fenyl]-1,3,5-triazine, 7,4 g (94,8 mmol) acetylchloride (Fluka, 99%) en 0,8 g (10 mmol) pyridine in 250 ml toluene (Fluka, 99,5%) wordt onder stikstof geroerd en 14 uur op 60°C gehouden.

Na afkoelen wordt het oplosmiddel met behulp van een rotatieverdamper verwijderd en wordt het ruwe product door middel van kolomchromatografie gezuiverd (kieselgel 60, 230-400 mesh; geëluëerd met petroleumether/ethylacetaat [2:1]). Men krijgt 2-fenyl-4,6-bis[2-hydroxy-4-(3-n-butoxy-2-acetyloxypropoxy)fenyl]-1,3,5-triazine (verbinding 52) als hoofdfractie, welke 2 uur bij 80°C/0,01 Torr wordt gedroogd.

Aan de hand van dezelfde werkwijze krijgt men de verbindingen 12, 23 en 37 uit de volgende tabel B, waarbij de desbetreffende fenolverbinding telkens met het weergegeven halogenide gedurende een lange reactietijd van 70 wordt omgezet. Bij de toepassing van de monoresorcinylneducten wordt de halve hoeveelheid van de weergegeven halogeenvverbinding gebruikt. De als karakterisering weergegeven smelttrajecten worden weergegeven in °C; andere grootheden voor de karakterisering worden weergegeven in de kolom. De analysegegevens geven de gevonden hoeveelheden in gew.% weer.

Tabel B: Karakterisering van de verbindingen 12, 23, 37 en 52

Nr.	Smp. of karakt.	Analyse (gev.)		
		%C	%H	%N
30	(12) 108-110°C	70,09	6,21	8,12
	(23) 104-108°C	70,70	6,57	7,72
	(37)	71,55	7,15	6,99
	(52)	65,13	6,65	5,71

Voorbeeld A-III: Verbindingen 13, 24, 38 en 53

Een mengsel van 20,0 g (31,6 mmol) 2-fenyl-4,6-bis[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropyloxy)fenyl]-1,3,5-triazine, 16,3 g (135,3

mmol) pivaloylchloride (Fluka, 98%) en 0,8 g (10 mmol) pyridine in 250 ml toluen (Fluka, 99,5%) wordt onder stikstof geroerd en 14 uur op 100°C gehouden.

Na afkoelen worden het oplosmiddel en de overmaat educt met behulp van een rotatieverdamer verwijderd en wordt het ruwe product door middel van kolomchromatografie gezuiverd (kieselgel 60, 230-400 mesh; kolom h = 4 cm, d = 6 cm; geëluëerd met ethylacetaat). Men krijgt 2-fenyl-4,6-bis[2-hydroxy-4-(3-n-butoxy-2-pivaloyloxypropoxy)fenyl]-1,3,5-triazine (verbinding 53) als hoofdfractie, welke 3 uur bij 100°C/0,01 Torr wordt gedroogd.

Aan de hand van dezelfde werkwijze krijgt men de verbindingen 13, 24 en 38 uit de volgende tabel C, waarbij de desbetreffende fenolverbinding telkens met het weergegeven halogenide wordt omgezet.

Bij de toepassing van de monoresorcinylneducten wordt de halve hoeveelheid van de weergegeven halogeenverbinding gebruikt. De als karakterisering weergegeven smelttrajecten worden weergegeven in °C; andere grootheden voor de karakterisering worden weergegeven in de kolom. De analysegegevens geven de gevonden hoeveelheden in gew.% weer.

Tabel C: Karakterisering van de verbindingen 13, 24, 38 en 53

Nr.	Smp. of karakt.	Analyse (gev.)		
		%C	%H	%N
25	(13)	70,89	6,84	7,13
	(24) 104-107°C	72,12	7,10	7,23
	(38)	72,68	7,52	6,46
	(53)	67,36	7,65	5,15

Voorbeeld A-IV: Verbindingen 14, 25, 39, 166, 167 en 54 alsmede 162, 163 en 165

Een mengsel van 14,0 g (22,0 mmol) 2-fenyl-4,6-bis[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropyloxy)fenyl]-1,3,5-triazine, 10,6 g (48,5 mmol) dodecanoylchloride (laurinezuurchloride, Fluka, 98%) en 0,8 g (10 mmol) pyridine in 150 ml toluen (Fluka, 99,5%) wordt onder stikstof geroerd en 5 uur op 90-100°C gehouden.

Na afkoelen wordt het oplosmiddel met behulp van een rotatie-verdamper verwijderd en wordt het ruwe product door middel van kolom-chromatografie gezuiverd (kieselgel 60, 230-400 mesh; kolom h = 4 cm, d = 6 cm; geëlueerd met ethylacetaat). Men krijgt 2-fenyl-4,6-bis[2-
5 hydroxy-4-(3-n-butoxy-2-dodecanoyloxypropoxy)fenyl]-1,3,5-triazine (verbinding 54) als hoofdfractie, welke 3 uur bij 100°C/0,01 Torr wordt gedroogd.

Aan de hand van dezelfde werkwijze krijgt men de verbindingen 14, 25, 39, 54, 166 en 167 uit de volgende tabel D, waarbij de desbetref-
10 fende fenolverbinding telkens met het geschikte halogenide wordt omgezet. Voor de bereiding van de verbindingen 162, 163 en 165 wordt het hierna in voorbeeld A-Vc beschreven educt met het geschikte halogenide omgezet.

Bij de toepassing van de monoresorcinyln-educten wordt de halve
15 hoeveelheid van de weergegeven halogeenvverbinding gebruikt. De als karakterisering weergegeven smelttrajecten worden weergegeven in °C; andere grootheden voor de karakterisering worden weergegeven in de kolom. De analyse-gegevens geven de gevonden hoeveelheden in gew.% weer.

20

Tabel D: Karakterisering van de verbindingen 14, 25, 39, 162, 163, 165, 166, 167 en 54

Nr.	Smp. of karakt.	Analyse (gev.)		
		%C	%H	%N
25	(14)	74,17	8,42	5,52
	(25)	73,97	8,11	6,01
	(39)	74,45	8,40	5,50
30	(54)	71,28	8,76	4,00
	(162) Tg = 10,7°C	70,67	7,38	5,18
	(163) Tg = -8,5°C	73,33	8,69	4,22
	(165) Smp. = 57,1°C (DSC)	66,67	6,37	6,00
	(166) Tg = 0,6°C	63,37	6,64	5,22
35	(167) Tg = -7,8°C	65,28	7,10	5,02

Voorbeeld A-V

a) Educt voor de verbindingen 141, 142, 143, 145: 2,4-difenyl-6-(2'-hydroxy-4'-(2"-hydroxycyclohexyloxy)fenyl)-1,3,5-triazine

5

Een mengsel van 13,0 g (29,6 mmol) 2,4-difenyl-6-(2',4'-dihydroxyfenyl)-1,3,5-triazine, 7,50 g (76,4 mmol) cyclohexeenoxide (Fluka, 99%) en 2,2 g (5,9 mmol) ethyltrifenylfosfoniumbromide (Fluka, 97%) in 65 ml toluen (Merck, 99,5%) wordt onder stikstof en onder roeren 42 uur op 100°C gehouden. De oplossing met een oranje kleur wordt bij 80°C gefiltreerd. Na twee uur afkoelen op 0°C wordt de vaste stof afgefiltreerd en 14 uur bij 80°C/50 Torr gedroogd. Men krijgt 10,1 g (77,8%) titelproduct met een smeltpunt van 169-171°C.

15 b) Educt voor de verbindingen 151, 152, 153, 155: 2,4-bis(2',4'-dimethylfenyl)-6-(2'-hydroxy-4'-(2"-hydroxycyclohexyloxy)fenyl)-1,3,5-triazine

Men gaat te werk als bij a), onder toepassing van de equivalente hoeveelheid 2,4-bis(2',4'-dimethylfenyl)-6-(2',4'-dihydroxyfenyl)-1,3,5-triazine in plaats van 2,4-difenyl-6-(2',4'-dihydroxyfenyl)-1,3,5-triazine, waarbij het titelproduct met een smeltpunt van 160-161°C na herkristallisatie uit toluen wordt verkregen.

25 c) Educt voor de verbindingen 161, 162, 163, 165: 2-fenyl-4,6-bis(2'-hydroxy-4'-(2"-hydroxycyclohexyloxy)fenyl)-1,3,5-triazine

Men gaat te werk als bij a), waarbij men 1 equivalent 2-fenyl-4,6-bis(2',4'-dihydroxyfenyl)-1,3,5-triazine 24 uur bij 130°C in mesityleen met 3 equivalenten cyclohexeenoxide bij aanwezigheid van 0,1 equivalent ethyltrifenylfosfoniumbromide laat reageren, waarbij het titelproduct met een smeltpunt van 137-143°C wordt verkregen.

Voorbeeld A-VI: 2,4-difenyl-6-(2'-hydroxy-4'-(2"-acetoxycyclohexyloxy)fenyl)-1,3,5-triazine (verbinding 141)

35

Een mengsel van 13,0 g (29,6 mmol) 2,4-difenyl-6-(2'-hydroxy-4'-(2"-hydroxycyclohexyloxy)fenyl)-1,3,5-triazine, 7,0 g (89,2 mmol)

acetylchloride (Fluka, 99%) en 0,6 g (7,6 mmol) pyridine in 140 ml toluen (Merck, 99,5%) wordt onder stikstof geroerd en 6 uur op 50°C gehouden.

Na afkoelen wordt 5,0 g bleekarde (Tonsil ACR®) toegevoegd, 15
5 minuten geroerd en afgefiltreerd. Het oplosmiddel wordt met behulp van een rotatieverdamer verwijderd en het product wordt 8 uur bij 130°C/0,1 Torr gedroogd. Men krijgt 13,3 g (93,6%) van het titelproduct; T_g = 60,4°C (DSC).

Aan de hand van dezelfde werkwijze en onder toepassing van de
10 desbetreffende educten (zie voorbeeld A-Vb en c) krijgt men de verbindingen 151 en 161 uit de volgende tabel F. De als karakterisering weergegeven smelttrajecten worden weergegeven in °C; de andere grootheden voor de karakterisering worden weergegeven in de kolom. De analyse-gegevens geven de gevonden hoeveelheden in gew.% weer.

15

Tabel F: Karakterisering van de verbindingen 151 en 161

Nr.	Smp. of karakt.	Analyse (gev.)		
		%C	%H	%N
20				
(151)	T _g = 38,9°C (DSC)	73,89	6,55	7,74
(161)	T _g = 58,1°C	68,08	6,28	6,25

Voorbeeld A-VII: 2,4-difenyl-6-(2'-hydroxy-4'-(2"-dodecanoyloxycyclo-
25 hexyloxy)fenyl)-1,3,5-triazine (verbinding 143)

Een mengsel van 5,0 g (11,3 mmol) 2,4-difenyl-6-(2'-hydroxy-4'-(2"-hydroxycyclohexyloxy)fenyl)-1,3,5-triazine, 5,7 g (26 mmol) dodecanoylchloride (Fluka, 98%) en 0,1 g (1,3 mmol) pyridine in 60 ml
30 toluen wordt onder stikstof geroerd en 20 uur op 50°C gehouden.

Na afkoelen wordt 5,0 g bleekarde (Prolith Rapid®) toegevoegd, 3
minuten geroerd en afgefiltreerd. Het filtraat wordt ingedampt en gedroogd. Men herkristalliseert 10,6 g ruw product uit 100 ml hexaan. Na 14 uur drogen bij 60°C/50 Torr krijgt men 5,6 g titelproduct; smp.
35 82-95°C.

Aan de hand van dezelfde werkwijze en onder toepassing van de desbetreffende halogeniden krijgt men de verbindingen 142, 145, 146 en 147 uit de volgende tabel G. Onder toepassing van het educt van voor-

beeld A-Vb krijgt men de weergegeven verbindingen 152, 153, 155, 156 en 157. Als zuivering wordt voor een gedeelte herkristallisatie uit hexaan en voor een gedeelte kolomchromatografie toegepast. De als karakterisering weergegeven smelttrajecten worden weergegeven in °C; 5 andere grootheden voor de karakterisering zijn weergegeven in de kolom. De analyse-gegevens geven de gevonden hoeveelheden in gew.% weer.

Tabel G: Karakterisering van de verbindingen 142, 145, 146, 147, 152, 153, 155, 156 en 157

10

Nr.	Smp. of karakt.	Analyse (gev.)			
		%C	%H	%N	
15	(142)	Tg = 38,9°C (DSC)	73,64	6,46	7,77
	(145)	Smp. 140-142°C (DSC)	70,59	5,80	8,41
	(146)	Tg = 56,0°C (DSC)	68,54	6,25	7,61
	(147)	Tg = 55,3°C (DSC)	69,52	6,57	7,27
	(152)	UV(CHCl ₃):ε(339 nm)=24330	74,73	7,54	7,10
20	(153)	Tg = -2,8°C	76,21	8,29	6,36
	(155)	Tg = 52°C	72,10	6,75	7,35
	(156)	Tg = 5,5°C (DSC)	70,12	6,81	7,02
	(157)	Tg = 42,2°C	70,90	7,04	6,68

Voorbeeld A-VIII: 2,4-difenyl-6-(2'-hydroxy-4'-(2"-ethoxycarbonylprop- 25 2"-yloxy)fenyl)-1,3,5-triazine (verbinding 144)

Een mengsel van 12,7 g (37,2 mmol) 2,4-difenyl-6-(2',4'-di- hydroxyfenyl)-1,3,5-triazine, 12,0 g (61,5 mmol) α-broomisobutaanzuur- ethylester (Fluka, 97%), 10,3 g (74,5 mmol) watervrij kaliumcarbonaat 30 (Merck, 99%) en 0,3 g (2 mmol) kaliumjodide in 60 ml tolueen en 80 ml diethyleenglycol-dimethylether (diglyme, Fluka 99,5%) wordt onder stikstof geroerd en 30 uur op 100-110°C gehouden. Bij 80°C wordt af- gefiltreerd. Indampen van het filtraat geeft 14,0 g ruw product. De hoofdfractie wordt na kolomchromatografie (250 g kiezelgel 60/230-400 35 mesh; eluens: tolueen/hexaan 1:1) 24 uur bij 50°C/50 Torr gedroogd. Men krijgt 9,8 g titelproduct; smp. 131-132°C.

Aan de hand van dezelfde werkwijze en onder toepassing van de desbetreffende educten uit voorbeeld A-V in de geschikte hoeveelheden

krijgt men de in tabel H weergegeven verbindingen 154 en 164. De als karakterisering weergegeven smelttrajecten worden weergegeven in °C; andere grootheden voor de karakterisering zijn weergegeven in de kolom. De analyse-gegevens geven de gevonden hoeveelheden in gew.% weer.

5

Tabel H: Karakterisering van de verbindingen 154 en 164

Nr.	Smp. of karakt.	Analyse (gev.)			
		%C	%H	%N	
10	(154)	Tg = 22,3°C	72.56	6.51	8.13
	(164)	Tg = 28,1°C	65.95	5.67	7.05

B) Toepassingsvoorbeelden

15

Voorbeeld B-I: Stabilisatie van een uit twee lagen bestaande metallic-lak

De testen verbinding wordt in 5-10 g xyleen verwerkt en in een
20 blanke lak met de volgende samenstelling getest (gewichtsdelen):

	Uracron® 2263B ¹⁾	59,2
	Cymel® 327 ²⁾	11,6
	Xyleen	19,4
25	Butylglycolacetaat	5,5
	Butanol	3,3
	Verloophulpmiddel Baysilon® A ⁶⁾	1,0
	Aluminiumtrisacetylacetaat (hardingskatalysator)	1,6

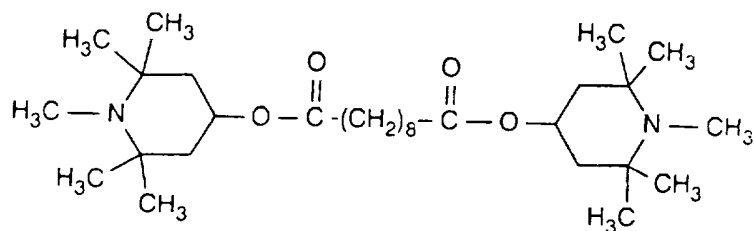
30 101,6

1) Acrylaathars, DSM Resins NV

2) Melaminehars, American Cyanamide Corp.

6) Producent: firma Bayer AG; 1%'s oplossing in xyleen

35 Aan de blanke lak wordt 1,5 gew.% van de te testen verbinding
alsmede 0,7% van de verbinding



5

(verbinding A) toegevoegd, telkens betrokken op het gehalte vaste stof
 10 van de lak. Als vergelijking dient een blanke lak die geen bescher-
 mingsmiddel tegen licht bevat.

De blanke lak wordt met Solvesso® 100 verdund totdat deze kan
 worden gespoten en op een voorbereide aluminiumplaat (coil coat,
 Füller, zilvermetallic basislak) gespoten en 30 minuten bij 130°C
 15 ingebrand. Men krijgt een droge filmdikte van 40-50 µm blanke lak.

Vervolgens laat men de monsters in een UVCON®-verweringsapparaat
 van de firma Atlas Corp. (UVB-313 lampen) bij een cyclus van 8 UV-
 bestraling bij 70°C en 4 uur condensatie bij 50°C verweren.

De monsters worden met regelmatige tussenpozen op glans (20°-
 20 glans volgens DIN 67530) en het vrij zijn van scheuren onderzocht. De
 resultaten worden weergegeven in de volgende tabel I.

Tabel I: 20°-glans en scheurvorming na de weergegeven duur van de
 UVCON-verwerking

25

		20°-glans					
Stabilisator		Scheur na	0 uur	1200 uur	7200 uur	8400 uur	10000 uur
geen		2000 uur	87	48			
30	Vb.nr. 5	10000 uur	87	85	68	70	67
	Vb.nr. 28	10000 uur	87	85	67	62	53
	Vb.nr. 3	10000 uur	87	83	73	69	68
	Vb.nr. 16	10000 uur	87	84	71	69	67
	Vb.nr. 27	10000 uur	87	84	67	61	53
35	Vb.nr. 7	10000 uur	87	81	72	72	70
	Vb.nr. 19	10000 uur	87	79	74	72	71
	Vb.nr. 30	10000 uur	87	76	68	62	56

De volgens de uitvinding gestabiliseerde monsters vertonen een betere stabiliteit bij verweren (behoudt van glans, scheursterkte) dan het niet gestabiliseerde vergelijkingsmonster.

5 Voorbeeld B-II: Stabilisatie van een poederlak

De te testen verbinding wordt in een blanke lak op basis van een met glycidylmethacrylaat gefunctionaliseerd polyacrylaat getest. Daartoe worden de volgende componenten in een menger gemengd en twee keer met behulp van een Buss PLK46L Cokneader bij 40°C en 80°C in zones 1 en 2 en 125 omwentelingen/min. geëxtrudeerd:

	Synthacryl® VSC 1436 ¹⁾	756 g
	Additol® VXL 1381 ¹⁾	236 g
15	Benzoïne	3 g
	Additol® XL 490 ³⁾	5 g
	Stabilisator B ³⁾	10 g
		1010 g

- 20 1) Firma Hoechst AG;
 2) Vianova AG;
 3) Di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-n-butylmalonaat

25 Het mengsel bevat per weergegeven hoeveelheid bovendien 20 g van de in tabel J vermelde stabilisator volgens de uitvinding. Een verdere formulering wordt zoals weergegeven, echter zonder stabilisator volgens de uitvinding, bereid.

30 Het extrudaat wordt afgekoeld, verkleind, in een Retsch ZM-1 ultracentrifugaalmolen op stand 1 en met een zeef van 1,0 mm gemalen en vervolgens door een draaizeef van 90 µm gevoerd. Het verkregen poeder heeft een gemiddelde deeltjesgrootte van 31 µm.

35 Testplaten van coil-coated aluminium worden voorbereid door opbrengen van een laag (35-40 µm) van een grondlak op waterbasis, gevolgd door een laag van een zilvermetallisch grondlak. De oppervlakken van de testplaten worden 30 min. bij 130°C gehard. Vervolgens wordt de blanke lak met behulp van een apparaat van het type ESB-Wagner® Corona Gun opgebracht en 30 min. bij 145°C gehard. Men krijgt een filmdikte

van ongeveer 60 µm blanke lak.

Daarna laat men de monsters in een UVCON®-verweringsapparaat van de firma Atlas Corp. (UVB-313 nm-lampen) bij een cyclus van 8 uur UV-bestraling bij 70°C en 4 uur condensatie bij 50°C verweren. Elke 400
5 uur worden de monsters op scheurvorming onderzocht; scheuren worden volgens de TNO-schaal type 353 beoordeeld.

De resultaten worden weergegeven in tabel J.

Tabel J: Duur van het verweren van de poederlak tot scheurvorming en
10 beoordeling volgens TNO

	Stabilisatie	Duur	TNO-beoordeling
	Zonder	2800 uur	E4b
15	Verbinding (21)	>10000 uur	geen scheur

De volgens de uitvinding gestabiliseerde monsters vertonen een
betere stabiliteit bij verweren dan het niet gestabiliseerde vergelij-
20 kingsmonster.

Voorbeeld B-III: Stabilisatie van een uit twee lagen bestaande metal-
lic-lak

25 De testen verbinding wordt in 5-10 g xyleen verwerkt en in een
blanke lak met de volgende samenstelling getest (gewichtsdelen):

	Synthacryl® SC 303 ¹⁾	31,84
	Synthacryl® SC 370 ²⁾	23,34
30	Maprenal® MF 650 ³⁾	27,29
	Isobutanol	4,87
	Solvesso® 150 ⁴⁾	2,72
	Kristalolie K-30 ⁵⁾	8,74
	Verloophulpmiddel Baysilon® MA ⁶⁾	1,20
35		100,00

1) Acrylaathars, Fa. Hoechst AG; 65%'s oplossing in xyleen/butanol
26:9

- 2) Acrylaathars, Fa. Hoechts AG; 75%'s oplossing in Solvesso® 100⁴⁾
- 3) Melaminehars, Fa. Hoechst AG; 55%'s oplossing in isobutanol
- 4) Mengsel van aromatische koolwaterstoffen, kooktraject 182-203°C (Solvesso® 150) resp. 161-178°C (Solvesso® 100); producent: Fa. ESSO
- 5) Mengsel van alifatische koolwaterstoffen, kooktraject 145-200°C; producent: Fa. Shell
- 6) 1% in Solvesso® 150⁴⁾, producent: Fa. Bayer AG

10 Aan de blanke lak wordt 1,5 gew.% van de te testen verbinding alsmede 0,7% van de verbinding A toegevoegd, betrokken op het gehalte vaste stof van de lak. Als vergelijking dient een blanke lak die geen beschermingsmiddel tegen licht bevat.

15 De blanke lak wordt met Solvesso® 100 verdund totdat deze kan worden gespoten en op een voorbereide aluminiumplaat (coil coat, Füller, zilvermetallic basislak) gespoten en 30 minuten bij 130°C ingebrand. Men krijgt een droge filmdikte van 40-50 µm blanke lak.

Het verweren en de beoordeling van de monsters gebeurt zoals in voorbeeld B-I wordt beschreven. De resultaten worden weergegeven in de
20 volgende tabel K.

Tabel K: 20°-glans en scheurvorming na de weergegeven duur van de UVCON-verwering

		20°-glans				
Stabilisator	Scheur na	0 uur	1200 uur	2000 uur	2400 uur	2800 uur
geen	1200 uur	90	5			
Vb.nr. 29	2800 uur	90	88	89	73	47
30 Vb.nr. 11	2800 uur	90	86	85	68	30
Vb.nr. 34	2800 uur	90	80			
Vb.nr. 33	2800 uur	90				

35 Voorbeeld B-IV: Een blanke lak wordt bereid, aangebracht en verweerd zoals in voorbeeld B-III wordt beschreven. De resultaten worden weergegeven in de volgende tabel L.

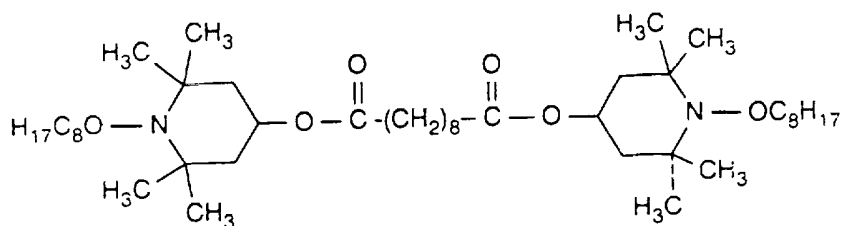
Tabel L: 20°-glans en scheurvorming na de weergegeven duur van de UVCON-verwerking

		20°-glans			
5	Stabilisator	Scheur na	0 uur	1200 uur	2400 uur 2800 uur
	geen	1200 uur	89	11	
	Vb.nr. 53	3200 uur	89	89	88 82
	Vb.nr. 54	3200 uur	88	89	88 68
10	Vb.nr. 23	3200 uur	89	91	90 77
	Vb.nr. 37	3200 uur	89	91	87 69
	Vb.nr. 38	3200 uur	89	88	89 60
	Vb.nr. 24	3200 uur	90	91	89
	Vb.nr. 25	3200 uur	90	91	89
15	Vb.nr. 12	3200 uur	90	91	88
	Vb.nr. 13	3200 uur	89	91	90
	Vb.nr. 14	3200 uur	90	90	87
	Vb.nr. 39	3200 uur	90	91	

20

Voorbeeld B-V: Men gaat te werk als in voorbeeld B-III, waarbij de blanke lak in plaats van 0,7% verbinding A 1,0 gew.% van een verbinding met de formule

25



30

(verbinding B) bevat en de lak op een lichtgroene metallic basislak wordt aangebracht. De resultaten worden weergegeven in de volgende

35 tabel M.

1005651

Tabel M: 20°-glans en scheurvorming na de weergegeven duur van de UVCON-verwerking

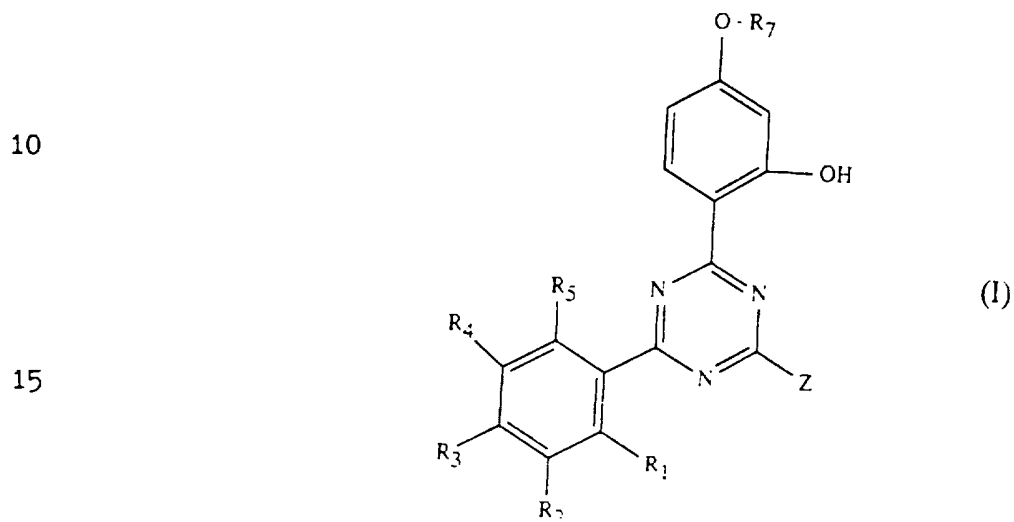
		20°-glans				
5	Stabilisator	Scheur na	0 uur	0800 uur	4800 uur	5600 uur
	geen	1200 uur	83	27		
	Vb.nr. 9	5200 uur	82	84	74	
	Vb.nr. 20	6000 uur	79	87	74	56
10	Vb.nr. 32	5200 uur	82	85	74	

1005651

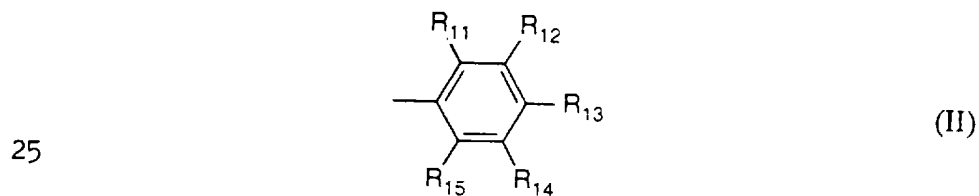
Conclusies

1. Samenstelling, bevattende

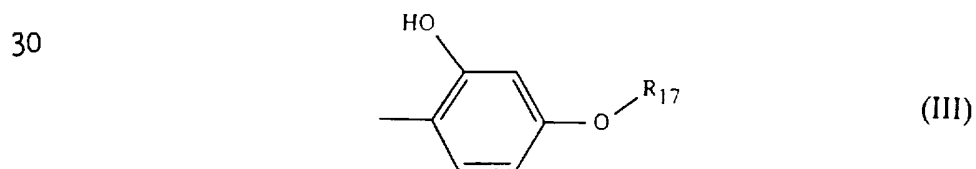
- A) een synthetisch organisch polymeer of prepolymeër en
 5 B) als stabilisator tegen de schadelijke inwerking van licht, zuurstof
 en/of hitte een verbinding met de formule I



20 waarin Z een groep met de formule II



of een groep met de formule III



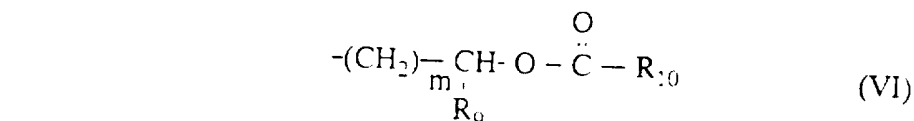
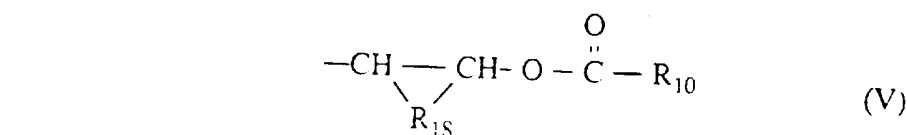
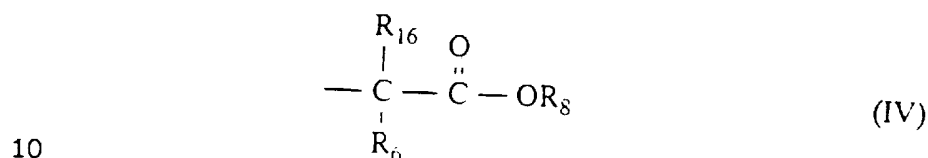
35

voorstelt;

R_1 , R_5 , R_{11} en R_{15} onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_1 - C_{12} alkoxy, C_3 - C_6 alkenoxy, halogeen of -CN betekenen;

$R_2, R_3, R_4, R_{12}, R_{13}$ en R_{14} onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{12} alkyl, C_2 - C_6 alkenyl, C_1 - C_{12} alkoxy, C_3 - C_6 alkenoxy, fenyl, halogeen, trifluor-methyl; C_7 - C_{11} fenylalkyl; fenyloxy; of -CN betekenend;

R_7 en R_{17} onafhankelijk van elkaar een groep met een van de formules
5 IV, V of VI



zijn, waarbij m een getal uit het traject van 1 tot 12 is;

R_6 C_1 - C_{16} alkyl, -COOR₈ of fenyl betekent;

25 R_8 H, C_1 - C_{18} alkyl, C_3 - C_{18} alkenyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, C_1 - C_4 alkylcyclohexyl, fenyl, C_7 - C_{14} alkylfenyl, C_6 - C_{15} bicycloalkyl, C_6 - C_{15} bicycloalkenyl, C_6 - C_{15} tricycloalkyl, C_6 - C_{15} bicycloalkylalkyl of C_7 - C_{11} fenylalkyl betekent en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C_2 - C_{50} alkyl omvat;

30 R_9 C_2 - C_{14} alkyl, fenyl of door O onderbroken C_2 - C_{50} alkyl is; of C_1 - C_{14} alkyl is, dat met fenyl, fenoxo, C_1 - C_4 alkylcyclohexyl, C_1 - C_4 alkylcyclohexyloxy, C_5 - C_{12} cycloalkyl is gesubstitueerd;

35 R_{10} H, C_1 - C_{17} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, fenoxo, fenyl, C_7 - C_{11} fenylalkyl, C_7 - C_{14} alkylfenoxo, C_7 - C_{11} fenylalkoxy, C_6 - C_{12} cycloalkyl, C_1 - C_4 alkylcyclohexyloxy, C_6 - C_{12} cycloalkoxy, C_7 - C_{11} cyclohexylalkyl, C_7 - C_{11} cyclohexylalkoxy, C_6 - C_{15} bicycloalkyl, C_6 - C_{15} bicycloalkenyl, C_6 - C_{15} tricycloalkyl, C_6 - C_{15} bicycloalkoxy, C_6 - C_{15} bicycloalkenoxo, C_6 - C_{15} tricycloalkoxy of fenyl-NH- voorstelt;

R_{16} waterstof is of een van de betekenissen van R_6 heeft; of R_6 en R_{16}

gezamenlijk C₄-C₁₁ alkyleen zijn; en
 R₁₈ C₃-C₁₀ alkyleen is,
 waarbij die verbindingen worden uitgesloten, waarbij Z een groep met
 de formule III is en R₁ en R₅ beide alkyl betekenen, alsmede die, waar-
 5 bij R₃ of R₁₃ fenyl is en R₇ of R₁₇ een groep met de formule VI voor-
 stelt of R₁₆ waterstof is.

2. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij component A een
 thermoplastisch polymeer of een bindmiddel voor bekledingen is.
 10

3. Samenstelling volgens conclusie 1, die per 100 gewichtsdelen
 component A 0,01 tot 15 gewichtsdelen component B bevat.

4. Samenstelling volgens conclusie 1, die naast de stabilisator
 15 met de formule I nog andere stabilisatoren of overige toevoegsels
 bevat.

5. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij component A een
 bindmiddel voor bekledingen is.
 20

6. Samenstelling volgens conclusie 5, die naast de componenten A
 en B als component C een beschermingsmiddel tegen licht van het type
 van de sterisch gehinderde aminen, de 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazi-
 nen en/of de 2-hydroxyfenyl-2H-benzotriazolen bevat.

7. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij in de formule I van
 de component B

R₁, R₅, R₁₁ en R₁₅ onafhankelijk van elkaar H, C₁-C₄ alkyl, C₃-alkenyl,
 C₁-C₄ alkoxy, C₃-C₆ alkenoxy, -F of -Cl betekenen;
 30 R₂, R₃, R₄, R₁₂, R₁₃ en R₁₄ onafhankelijk van elkaar H, C₁-C₄ alkyl, C₃-C₆
 alkenyl, C₁-C₄ alkoxy, C₃-C₆ alkenoxy, fenyl, -F, -Cl of -CN betekenen;
 R₆ C₁-C₁₆ alkyl of fenyl betekent;
 R₈ H, C₁-C₁₈ alkyl, C₃-C₈ alkenyl, cyclohexyl, C₁-C₄ alkylcyclohexyl,
 fenyl, norborn-2-yl, norborn-5-en-2-yl, norborn-2-methyl, norborn-5-
 35 en-2-methyl of C₇-C₁₁ fenylalkyl betekent, en in het geval dat Z een
 groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C₂-C₁₈ alkyl
 omvat;

R₉ C₂-C₁₄ alkyl of door O onderbroken C₃-C₁₄ alkyl of fenyl is;

- R_{10} H, C_1-C_{17} alkyl, C_1-C_{12} alkoxy, fenoxo, fenyl, C_7-C_{11} fenylalkyl, cyclohexyl, C_7-C_{11} cyclohexylalkyl, norbornyl, norbornenyl, 1-adamantyl of fenyl-NH- voorstelt;
- R_{16} waterstof is of een van de betekenissen van R_6 heeft; en
- 5 R_{18} C_3-C_{10} alkyleen is.

8. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij in de formule I van de component B
- R_6 C_1-C_{16} alkyl betekent;
- 10 R_8 C_1-C_{18} alkyl, C_3 -alkenyl, cyclohexyl, methylcyclohexyl, fenyl of benzyl betekent, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C_3-C_{13} alkyl omvat;
- R_9 C_2-C_{14} alkyl of door O onderbroken C_3-C_{14} alkyl of fenyl is;
- R_{10} C_1-C_{17} alkyl, C_1-C_{12} alkoxy, fenyl, C_7-C_{11} fenylalkyl, cyclohexyl of
- 15 fenyl-NH- voorstelt;
- R_{16} waterstof is of een van de betekenissen van R_6 heeft; en
- R_{18} C_3-C_{10} alkyleen is.

9. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij in de formule I van
- 20 de component B
- R_1 , R_5 , R_{11} en R_{15} onafhankelijk van elkaar H of C_1-C_4 alkyl betekenen;
- R_2 , R_3 , R_4 , R_{12} , R_{13} en R_{14} onafhankelijk van elkaar H, C_1-C_4 alkyl, methoxy, fenyl, -F, -Cl, benzyl of -CN betekenen;
- m een getal uit het traject van 1 tot 8 is;
- 25 R_6 C_1-C_{16} alkyl betekent;
- R_8 C_1-C_{15} alkyl, C_3 -alkenyl, cyclohexyl, fenyl betekent, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C_3-C_{13} alkyl omvat;
- R_9 C_2-C_8 alkyl of door O onderbroken C_3-C_{12} alkyl is;
- 30 R_{10} C_1-C_{17} alkyl, C_1-C_{12} alkoxy of cyclohexyl voorstelt;
- R_{16} waterstof is of een van de betekenissen van R_6 heeft; en
- R_{18} C_3-C_6 alkyleen is.

10. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij in de formule I
- 35 van de component B
- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} en R_{15} onafhankelijk van elkaar H of methyl betekenen;
- R_7 en R_{17} onafhankelijk van elkaar een groep met een van de formules

IV, V of VI voorstellen, waarbij m 1 is;

R₆ C₁-C₈ alkyl betekent;

R₈ C₁-C₁₀ alkyl is, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C₃-C₈ alkyl omvat;

5 R₉ -CH₂-O-R₁₉ is;

R₁₀ C₁-C₁₇ alkyl of C₂-C₈ alkoxy voorstelt;

R₁₆ waterstof of C₁-C₈ alkyl is;

R₁₈ C₃-C₆ alkyleen is en

R₁₉ C₂-C₁₃ alkyl is.

10

11. Werkwijze voor het stabiliseren van synthetische organische polymeren of prepolymeren tegen beschadiging door licht, zuurstof en/of hitte, met het kenmerk, dat men hieraan als stabilisator een verbinding met de formule I volgens conclusie 1 toevoegt.

15

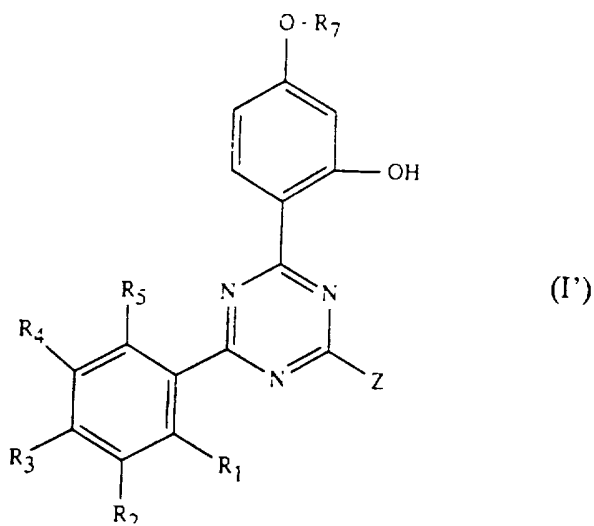
12. Toepassing van verbindingen met de formule I volgens conclusie 1 voor het stabiliseren van synthetische organische polymeren of prepolymeren tegen beschadiging door licht, zuurstof en/of hitte.

20

13. Verbinding met de formule I'

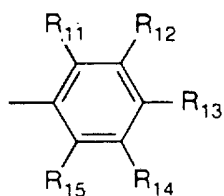
25

30



35 waarin Z een groep met de formule II'

5

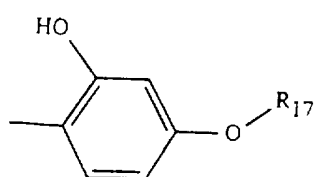


(II')

10

of een groep met de formule III'

15



(III')

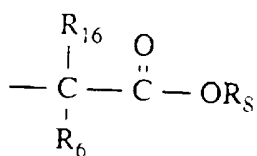
voorstelt;

R_1 , R_5 , R_{11} en R_{15} onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_1 - C_{12} alkoxy, C_3 - C_6 alkenoxy, halogeen of -CN betekenen;

20 R_2 , R_3 , R_4 , R_{12} , R_{13} en R_{14} onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{12} alkyl, C_2 - C_6 alkenyl, C_1 - C_{12} alkoxy, C_3 - C_6 alkenoxy, fenyyl, halogeen, trifluormethyl; C_7 - C_{11} fenylalkyl; fenyloxy; of -CN betekenen;

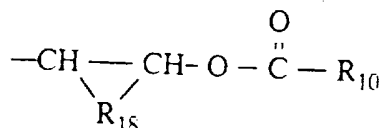
R_7 en R_{17} onafhankelijk van elkaar een groep met een van de formules IV', V' of VI'

25



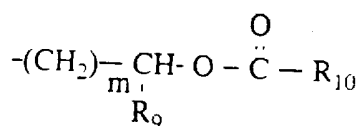
(IV')

30



(V')

35



(VI')

- zijn, waarbij m een getal uit het traject van 1 tot 12 is;
- R_6 C_1-C_{16} alkyl, $-COOR_8$ of fenyl betekent;
- R_8 H, C_1-C_{18} alkyl, C_3-C_{18} alkenyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, C_1-C_4 alkylcyclohexyl, fenyl, C_7-C_{14} alkylfenyl, C_6-C_{15} bicycloalkyl, C_6-C_{15} bicycloalkenyl, C_6-C_{15} tricycloalkyl, C_6-C_{15} bicycloalkylalkyl of C_7-C_{11} fenylalkyl betekent en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C_2-C_{50} alkyl omvat;
- R_9 C_2-C_{14} alkyl of fenyl is; of C_1-C_{14} alkyl is, dat met fenyl, fenoxo, C_1-C_4 alkylcyclohexyl, C_1-C_4 alkylcyclohexyloxy, C_5-C_{12} cycloalkyl C_5-C_{12} cycloalkoxy is gesubstitueerd;
- R_{10} H, C_1-C_{17} alkyl, C_1-C_{12} alkoxy, fenoxo, fenyl, C_7-C_{11} fenylalkyl, C_7-C_{14} alkylfenoxo, C_7-C_{11} fenylalkoxy, C_6-C_{12} cycloalkyl, C_1-C_4 alkylcyclohexyloxy, C_6-C_{12} cycloalkoxy, C_7-C_{11} cyclohexylalkyl, C_7-C_{11} cyclohexylalkoxy, C_6-C_{15} bicycloalkyl, C_6-C_{15} bicycloalkenyl, C_6-C_{15} tricycloalkyl, C_6-C_{15} bicycloalkoxy, C_6-C_{15} bicycloalkenoxo, C_6-C_{15} tricycloalkoxy of fenyl-NH- voorstelt;
- R_{16} een van de betekenissen van R_6 heeft, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien waterstof omvat; en
- R_{18} C_3-C_{10} alkyleen is.
- waarbij die verbindingen worden uitgesloten, waarbij Z een groep met de formule III is en R_1 en R_5 beide alkyl betekenen, alsmede die, waarbij R_3 of R_{13} fenyl is en R_7 of R_{17} een groep met de formule VI voorstelt of R_{16} waterstof is.
14. Verbinding met de formule I' volgens conclusie 11, waarbij R_1 , R_5 , R_{11} en R_{15} onafhankelijk van elkaar H, C_1-C_4 alkyl, C_3 -alkenyl, C_1-C_4 alkoxy, C_3-C_6 alkenoxo, $-F$ of $-Cl$ betekenen;
- R_2 , R_3 , R_4 , R_{12} , R_{13} en R_{14} onafhankelijk van elkaar H, C_1-C_4 alkyl, C_3-C_6 alkenyl, C_1-C_4 alkoxy, C_3-C_6 alkenoxo, fenyl, $-F$, $-Cl$ of $-CN$ betekenen;
- R_6 C_1-C_{16} alkyl of fenyl betekent;
- R_8 H, C_1-C_{18} alkyl, C_3-C_8 alkenyl, cyclohexyl, C_1-C_4 alkylcyclohexyl, fenyl of C_7-C_{11} fenylalkyl betekent, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien door O onderbroken C_2-C_{18} alkyl omvat;
- R_9 C_2-C_{12} alkyl is;
- R_{10} H, C_1-C_{17} alkyl, C_1-C_{12} alkoxy, fenoxo, fenyl, C_7-C_{11} fenylalkyl, cyclohexyl, C_7-C_{11} cyclohexylalkyl of fenyl-NH- voorstelt;
- R_{16} een van de betekenissen van R_6 heeft, en in het geval dat Z een groep met de formule II is bovendien waterstof omvat; en

R_{18} C_3 - C_{10} alkyleen is.

15. Samenstelling, bevattende

- A) een voor de beschadiging door licht, zuurstof en/of hitte gevoelig
 5 organisch materiaal en
 B) als stabilisator ten minste een verbinding met de formule I' volgens conclusie 13.

16. Een van de verbindingen

- 10 2,4-difenyl-6-(2'-hydroxy-4'-(2"-hydroxycyclohexyloxy)fenyl)-1,3,5-
 triazine,
 2,4-bis(2',4'-dimethylfenyl)-6-(2'-hydroxy-4'-(2"-hydroxycyclohexyl-
 oxy)fenyl)-1,3,5-triazine,
 2-fenyl-4,6-bis(2'-hydroxy-4'-(2"-hydroxycyclohexyloxy)fenyl)-1,3,5-
 15 triazine.



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octroolaanvraag Nr.:

NO 133880
NL 1005651

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.	Internationale classificatie
X,D	US 5 364 749 A (LEPPARD DAVID G ET AL) 15 November 1994 (1994-11-15) * kolom 13 - kolom 14; conclusie 1 *	1,13,15	C07D251/24 C08K5/3492
X	DE 43 40 725 A (CIBA GEIGY) 9 Juni 1994 (1994-06-09) * bladzijde 4 - bladzijde 5; conclusie 1 *	1,13,15	
D	& GB 2 273 498 A		
X	EP 0 654 469 A (CIBA GEIGY AG) 24 Mei 1995 (1995-05-24) * conclusie 1 *	1,13,15	
X	EP 0 434 619 A (CIBA GEIGY AG) 26 Juni 1991 (1991-06-26) * conclusie 1 *	1,13,15	
X,D	EP 0 530 135 A (CIBA GEIGY AG) 3 Maart 1993 (1993-03-03) * conclusie 1 *	1,13,15	
X,D	EP 0 434 608 A (CIBA GEIGY AG) 26 Juni 1991 (1991-06-26) * conclusie 1; voorbeelden *	1,13,15	Onderzochte gebieden van de techniek
P,X	WO 96 28431 A (CIBA GEIGY AG ; FLETCHER IAN JOHN (CH); KASCHIG JUERGEN (DE); METZG) 19 September 1996 (1996-09-19) * bladzijde 60 *	1,13,15	C07D C08K
E	GB 2 312 210 A (CIBA GEIGY AG) 22 Oktober 1997 (1997-10-22) * het gehele document *	1-16	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :			
Plaats van onderzoek		Datum waarop het onderzoek werd voltooid	Vooronderzoeker (EOB)
'S-GRAVENHAGE		18 Januari 2000	De Jong, B
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR		T niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principes ten grondslag liggend aan de uitvinding E andere octrooi-publicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D in de aanvraag genoemd L om andere redenen vermelde literatuur & lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document	
X op zichzelf van bijzonder belang Y van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A achtergrond van de stand van de techniek O verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum			

1

EOB FORM 02 83 (P0413)

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 133880
NL 1005651

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd :
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

18-01-2000

In het rapport genoemd octrooigeschrift		Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 5364749	A	15-11-1994	DE 59208921 D	30-10-1997
			EP 0520938 A	30-12-1992
			JP 5307232 A	19-11-1993
			US 5488108 A	30-01-1996
DE 4340725	A	09-06-1994	BE 1006797 A	13-12-1994
			FR 2698870 A	10-06-1994
			GB 2273498 A,B	22-06-1994
			IT 1265249 B	31-10-1996
			JP 6211813 A	02-08-1994
			NL 9302097 A	01-07-1994
			US 5489503 A	06-02-1996
EP 0654469	A	24-05-1995	AU 681196 B	21-08-1997
			AU 7896794 A	01-06-1995
			BR 9404689 A	18-07-1995
			CA 2136272 A	24-05-1995
			CZ 9402864 A	14-06-1995
			HU 68707 A	28-07-1995
			JP 7233154 A	05-09-1995
			PL 305938 A	29-05-1995
			SK 140294 A	07-06-1995
			US 5591850 A	07-01-1997
			US 5760111 A	02-06-1998
			ZA 9409247 A	23-05-1995
EP 0434619	A	26-06-1991	CA 2032669 A	22-06-1991
			DE 59009628 D	12-10-1995
			ES 2077052 T	16-11-1995
			JP 4117410 A	17-04-1992
			US 5189084 A	23-02-1993
EP 0530135	A	03-03-1993	JP 5197074 A	06-08-1993
EP 0434608	A	26-06-1991	AT 151097 T	15-04-1997
			CA 2031400 A	06-06-1991
			DE 69030362 D	07-05-1997
			DE 69030362 T	23-10-1997
			ES 2100878 T	01-07-1997
			HK 1004562 A	27-11-1998
			JP 2779981 B	23-07-1998
			JP 4154772 A	27-05-1992
			MX 23578 A	01-11-1993
			SG 49847 A	20-07-1999
			SK 600390 A	04-11-1998
			US 5736597 A	07-04-1998

LPO FORM P0466

Algemene informatie over dit aanhangsel is gepubliceerd in de 'Official Journal' van het Europees Octrooibureau nr 12/82 blz 448 ev

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 133880
NL 1005651

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd :
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

18-01-2000

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO 9628431 A	19-09-1996	AU 700194 B	24-12-1998
		AU 4945596 A	02-10-1996
		BR 9607477 A	23-12-1997
		CA 2211749 A	19-09-1996
		EP 0815089 A	07-01-1998
		JP 11503112 T	23-03-1999
		NO 974224 A	06-11-1997
GB 2312210 A	22-10-1997	AU 1644197 A	02-10-1997
		BR 9701462 A	25-08-1998
		CA 2200807 A	26-09-1997
		CN 1171422 A	28-01-1998
		DE 19712277 A	30-10-1997
		ES 2130985 A	01-07-1999
		FR 2747122 A	10-10-1997
		IT MI970689 A	25-09-1998
		JP 10045729 A	17-02-1998
		NL 1005651 A	30-09-1997
		SE 9701012 A	04-11-1997
		US 5959008 A	28-09-1999