

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1001605

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1001605

51 Int.Cl.⁶
C07D401/14, C09K15/30

22 Ingediend: 08.11.95

30 Voorrang:
09.11.94 IT MI94A002260

41 Ingeschreven:
09.05.96 I.E. 96/07

47 Dagtekening:
03.04.97

45 Uitgegeven:
02.06.97 I.E. 97/06

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

72 Uitvinder(s):
Valerio Borzatta te Bologna (IT)
Roberto Scrima te Bologna (IT)

74 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Nieuwe 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-derivaten voor toepassing als stabiliseermiddelen voor organische materialen tegen licht, hitte en oxidatie.

57 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe piperidine-triazineverbindingen en de toepassing daarvan als stabiliseermiddelen voor organische materialen, in het bijzonder synthetische polymeren, tegen licht, hitte en oxidatie. Verder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op organische materialen die aldus zijn gestabiliseerd. Tenslotte heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een werkwijze voor het stabiliseren van een organisch materiaal tegen afbraak die wordt geïnduceerd door licht, hitte of oxidatie, welke het in het organische materiaal opnemen van een nieuwe piperidine-triazine-verbinding volgens de uitvinding omvat.

NL C 1001605

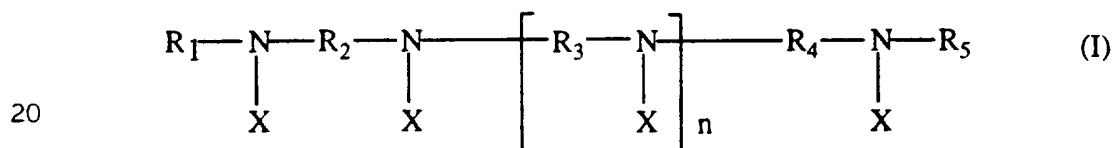
De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Nieuwe 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-derivaten voor toepassing als stabiliseermiddelen voor organische materialen tegen licht, hitte en oxidatie

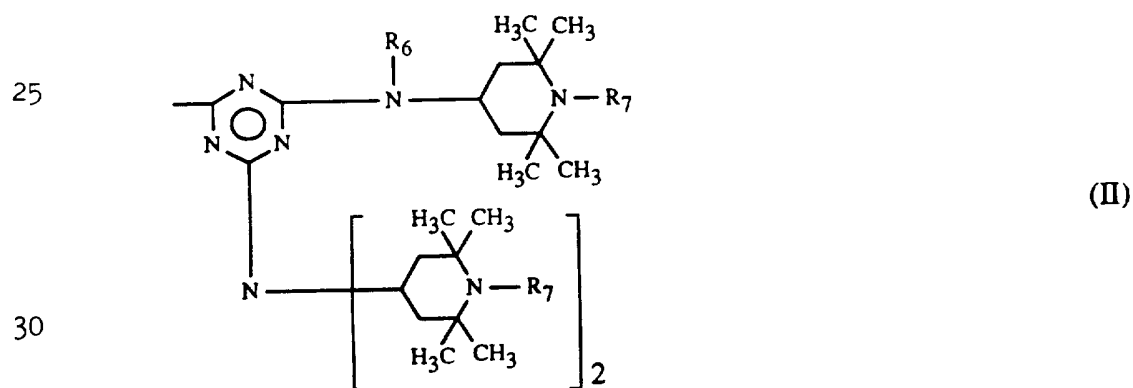
5 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe piperidine-triazine-verbindingen en de toepassing daarvan als stabiliseermiddelen voor organische materialen, in het bijzonder synthetische polymeren, tegen licht, hitte en oxidatie en op organische materialen die aldus zijn gestabiliseerd.

10 De stabilisatie van synthetische polymeren met behulp van triazine-verbindingen die 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-groepen bevatten is in talrijke octrooischriften beschreven, in het bijzonder in het Amerikaanse octrooischrift 4.108.829 en het Japanse octrooischrift Sho 57-38.589, alsook het Amerikaanse octrooischrift 4.816.507 en het
15 Amerikaanse octrooischrift 4.997.938.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe verbindingen met de formule (I)



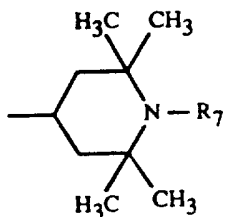
waarin n nul of 1 is en X een groep is met de formule (II),



R_1 en R_5 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, waterstof, C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, al dan niet met 1, 2 of 3 C_1 - C_4 alkylgroepen
35 gesubstitueerd; C_7 - C_9 fenylalkyl, al dan niet aan de fenylgroep met 1, 2 of 3 C_1 - C_4 alkylgroepen gesubstitueerd zijn; of

R_1 en R_5 zijn een groep met de formule (III)

10 01 605.



(III)

5

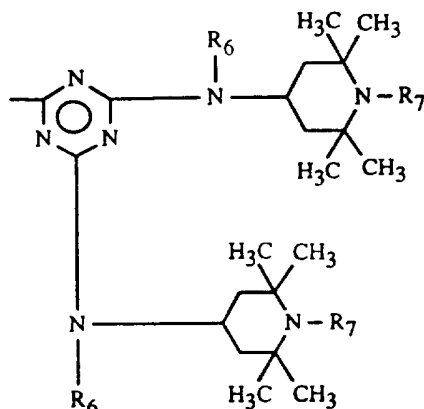
R_2 , R_3 en R_4 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, zijn C_2 - C_{12} alkyleen;

R_6 is waterstof, C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, al dan niet gesubstitueerd met 1, 2 of 3 C_1 - C_4 alkylgroepen; C_3 - C_6 alkenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, al dan niet aan de fenylgroep met 1, 2 of 3 C_1 - C_4 alkylgroepen gesubstitueerd;

R_7 is waterstof, C_1 - C_8 alkyl, O, OH, CH_2CN , C_1 - C_{18} alkoxy, C_5 - C_{12} cycloalkoxy, C_3 - C_6 alkenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, al dan niet aan de fenylgroep met 1, 2 of 3 C_1 - C_4 alkylgroepen gesubstitueerd; of R_7 is een alifatische C_1 - C_8 acylgroep;

15

als n 1 is en R_1 en R_5 een groep met de formule (III) zijn, kan X tevens een groep zijn met de formule (IV)



(IV)

20

25

waarin R_6 en R_7 zijn zoals hiervoor is gedefinieerd.

De volgende voorbeelden van een alkylgroep die maximaal 18 koolstofatomen bevat kunnen worden gegeven: methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, 2-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, 2-pentyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, tert-octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, tetradecyl, hexadecyl en octadecyl.

De volgende voorbeelden van een C_5 - C_{12} cycloalkylgroep, al dan niet gesubstitueerd met 1, 2 of 3 C_1 - C_4 alkylgroepen, kunnen worden gegeven: cyclopentyl, methylcyclopentyl, dimethylcyclopentyl, cyclohexyl, methylcyclohexyl, dimethylcyclohexyl, trimethylcyclohexyl, tert-butylcyclohexyl, cyclooctyl, cyclodecyl en cyclododecyl. Al dan

35

1001605.

niet gesubstitueerd cyclohexyl heeft de voorkeur.

De volgende voorbeelden van C_7-C_9 fenylalkyl, al dan niet aan de fenylgroep gesubstitueerd met 1, 2 of C_1-C_4 alkylgroepen, kunnen worden gegeven: benzyl, methylbenzyl, dimethylbenzyl, trimethylbenzyl, tert-butylbenzyl en 2-fenylethyl. Benzyl heeft de voorkeur.

De volgende voorbeelden van een alkyleengroep die maximaal 12 koolstofatomen bevat kunnen worden gegeven: ethyleen, propyleen, trimethyleen, 2-methyltrimethyleen, 2,2-dimethyltrimethyleen, tetramethyleen, pentamethyleen, hexamethyleen, trimethylhexamethyleen, octamethyleen, decamethyleen en dodecamethyleen.

Voorbeelden van C_3-C_6 alkenyl zijn allyl, 2-methylallyl, butenyl en hexenyl. Alkenylgroepen waarvan het koolstofatoom op positie 1 is verzadigd hebben de voorkeur; allyl heeft bijzondere voorkeur.

De volgende voorbeelden van een alkoxy-groep die maximaal 18 koolstofatomen bevat kunnen worden gegeven: methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, isopentoxy, hexoxy, heptoxy, octoxy, decyloxy, dodecyloxy, tetradecyloxy, hexadecyloxy en octadecyloxy. Voorbeelden die de voorkeur hebben zijn C_6-C_{12} alkoxy, in het bijzonder heptoxy en octoxy.

Voorbeelden van C_5-C_{12} cycloalkoxy zijn cyclopentoxy, cyclohexoxy, cycloheptoxy, cyclooctoxy, cyclodecyloxy en cyclododecyloxy. Cyclopentoxy en cyclohexoxy hebben de voorkeur.

De volgende voorbeelden van een alifatische acylgroep met maximaal 8 koolstofatomen kunnen worden gegeven: acetyl, propionyl, butyryl, isobutyryl, pentanoyl, hexanoyl, heptanoyl, acryloyl en crotonyl. C_1-C_8 alkanoyl en C_3-C_8 alkenoyl hebben de voorkeur.

Definities van R_7 die de voorkeur hebben zijn waterstof, C_1-C_4 alkyl, OH, C_6-C_{12} alkoxy, C_5-C_8 cycloalkoxy, allyl, benzyl of acetyl, in het bijzonder waterstof of methyl.

X is bij voorkeur een groep met de formule (II).

Voorkeursverbindingen met de formule (I) zijn die waarin X een groep is met de formule (II), R_1 en R_5 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, waterstof, C_1-C_{12} alkyl, C_5-C_7 cycloalkyl of C_7-C_9 fenylalkyl zijn; R_2 , R_3 en R_4 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, C_2-C_6 alkyleen zijn en R_6 waterstof, C_1-C_{12} alkyl, C_5-C_7 cycloalkyl, C_3-C_6 alkenyl of C_7-C_9 fenylalkyl is.

Verbindingen met de formule (I) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waarin X een groep is met de formule (II), R_1 en R_5 , die ge-

10016051

lijk of verschillend kunnen zijn, waterstof, C₁-C₆ alkyl, cyclohexyl of benzyl zijn; R₂, R₃ en R₄, die gelijk of verschillend kunnen zijn, C₂-C₆ alkyleen zijn en R₆ waterstof, C₁-C₆ alkyl, cyclohexyl, allyl of benzyl is.

- 5 Verbindingen met de formule (I) die van speciaal interesse zijn, zijn die waarin X een groep is met de formule (II), R₁ en R₅, die gelijk of verschillend kunnen zijn, waterstof of C₁-C₄ alkyl zijn; R₂, R₃ en R₄, die gelijk of verschillend kunnen zijn, C₂-C₃ alkyleen zijn; R₆ C₁-C₄ alkyl is en R₇ waterstof of methyl is.

- 10 Voorkeursverbindingen met de formule (I) zijn tevens die waarin n 1 is, R₁ en R₅ een groep met de formule (III) zijn en X een groep met de formule (IV) is.

- Verdere verbindingen met de formule (I) die de voorkeur hebben zijn die waarin n 1 is, R₁ en R₅ een groep met de formule (III) zijn; X
15 een groep met de formule (IV) is; R₂, R₃ en R₄, die gelijk of verschillend kunnen zijn, C₂-C₆ alkyleen zijn en R₆ waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, C₅-C₇ cycloalkyl, C₃-C₆ alkenyl of C₇-C₉ fenylalkyl is.

- Verbindingen met de formule (I) die van speciaal belang zijn, zijn die waarin n 1 is, R₁ en R₅ een groep met de formule (III) zijn; X
20 een groep met de formule (IV) is; R₂, R₃ en R₄, die gelijk of verschillend kunnen zijn, C₂-C₆ alkyleen zijn en R₆ waterstof, C₁-C₆ alkyl, cyclohexyl, allyl of benzyl is.

- Verdere verbindingen met de formule (I) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waarin n 1 is, R₁ en R₅ een groep met de formule (III) zijn; X een groep met de formule (IV) is; R₂, R₃ en R₄, die gelijk of
25 verschillend kunnen zijn, C₂-C₃ alkyleen zijn; R₆ C₁-C₄ alkyl is en R₇ waterstof of methyl is.

Voorbeelden van verbindingen met de formule (I) zijn:

- N¹, N¹¹, N¹¹¹-tris[2-(N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino)-4-
30 (bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]diethyleentriamine;

N¹, N¹¹, N¹¹¹-tris[2-(N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)butylamino)-4-(bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]diethyleentriamine;

- 35 N¹, N¹¹, N¹¹¹-tris[2-(N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino)-4-(bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]dihexamethyleentriamine;

N¹, N¹¹, N¹¹¹-tris[2-(N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)butylamino)-

10 0 1 6 0 5 .i

- 4-(bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]di-hexamethyleentriamine;
- N^I, N^{II}, N^{III} -tris[2-(N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)ethylamino)-4-(bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]di-
- 5 ethyleentriamine;
- N^I, N^{II}, N^{III} -tris[2-(N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)ethylamino)-4-(bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]di-
- ethyleentriamine;
- N^I, N^{II}, N^{III} -tris[2-(N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)ethylamino)-4-
- 10 (bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]dihexamethyleentriamine;
- N^I, N^{II}, N^{III} -tris[2-(N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)ethylamino)-4-(bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]di-
- hexamethyleentriamine;
- 15 N^I, N^{II}, N^{III} -tris[2-(N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)dodecylamino)-4-(bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]di-
- ethyleentriamine;
- N^I, N^{II}, N^{III} -tris[2-(N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)dodecyl-
- amino)-4-(bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-
- 20 yl]diethyleentriamine;
- N^I, N^{II}, N^{III} -tris[2-(N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)dodecylamino)-4-(bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]dihexa-
- methyleentriamine;
- N^I, N^{II}, N^{III} -tris[2-(N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)dodecyl-
- 25 amino)-4-(bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]dihexamethyleentriamine;
- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2-(N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butyl-
- amino)-4-(bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]-
- 1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- 30 $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2-(N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)-butylamino)-4-(bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]amino)tri-
- azine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2-(N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)ethyl-
- amino)-4-(bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]-
- 35 1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2-(N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)-ethylamino)-4-(bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]amino)tri-
- azine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;

1001605.

- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2-(N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)dodecylamino)-4-(bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2-(N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)dodecylamino)-4-(bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- N^I, N^{IV} -bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2,4-bis[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- 10 N^I, N^{IV} -bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)butylamino]triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- N^I, N^{IV} -bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2,4-bis[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)ethylamino]triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- 15 N^I, N^{IV} -bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)ethylamino]triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- N^I, N^{IV} -bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2,4-bis[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)dodecylamino]triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- 20 N^I, N^{IV} -bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)dodecylamino]triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- N^I, N^{IV} -bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2,4-bis[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)dodecylamino]triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- 25 N^I, N^{IV} -bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)butylamino]triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- N^I, N^{IV} -bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)ethylamino]triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;
- 30 N^I, N^{IV} -bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)dodecylamino]triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;

Verbindingen met de formule (I) die van bijzonder belang zijn,
35 zijn:

N^I, N^{II}, N^{III} -tris[2-(N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino)-4-(bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]diethyleentriamine;

1001605.

N^I, N^{II}, N^{III} -tris[2-(N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)butylamino)-4-(bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]diethyleentriamine;

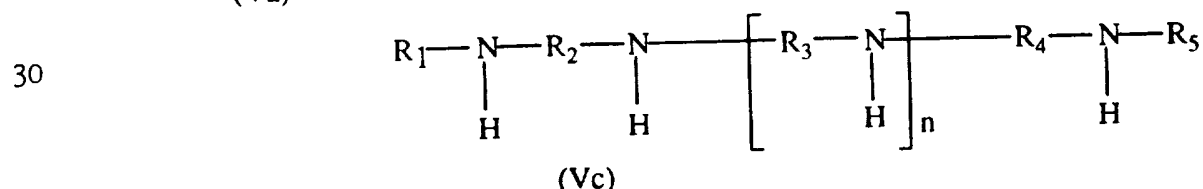
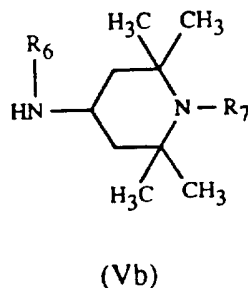
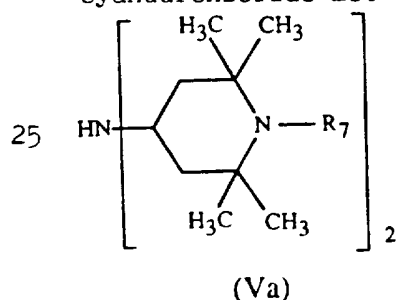
$N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2-(N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino)-4-(bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;

$N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2-(N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)butylamino)-4-(bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;

N^I, N^{IV} -bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2,4-bis[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan;

N^I, N^{IV} -bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)butylamino]triazine-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan.

De verbindingen van de onderhavige uitvinding kunnen bijvoorbeeld volgens bekende werkwijzen worden bereid (bijvoorbeeld zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.108.829 en het Japanse octrooischrift Sho 57-38.589, alsook in het Amerikaanse octrooischrift 4.816.507 en het Amerikaanse octrooischrift 4.997.938), waarbij de reactie, in elke volgorde en met geschikte molaire verhoudingen, van cyanuurchloride met verbindingen met de formules (Va)-(Vc)



waarin $\text{R}_7 = \text{H}$, wordt geïnduceerd.

De reacties worden bij voorkeur uitgevoerd in een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld toluen, xyleen, trimethylbenzeen, tert-amylalcohol, 1,2-dichloorethaan of mengsels in elke verhouding van tert-amylalcohol met de oplosmiddelen, bij aanwezigheid van een bij voorkeur anorganische base, zoals bijvoorbeeld natrium- of kalium-

10 01 605 j

hydroxide of -carbonaat, bij een temperatuur tussen -20°C en 200°C , bij voorkeur tussen -10°C en 180°C .

Op deze wijze kunnen verbindingen met de formule (I) met $R_7 = \text{H}$ worden verkregen, waaruit het vervolgens mogelijk is volgens bekende werkwijzen overeenkomstige verbindingen met $R_7 \neq \text{H}$ te verkrijgen. Verbindingen met de formule (Va) en (Vb) kunnen door middel van bekende werkwijzen worden bereid; verbindingen met de formule (Vc) zijn in de handel verkrijgbaar of kunnen door middel van bekende werkwijzen worden bereid.

10 Zoals in de inleiding is aangegeven zijn de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding uitermate werkzaam in het versterken van de weerstand van organische materialen, in het bijzonder synthetische polymeren en copolymeren, tegen licht hitte en oxidatie.

Voorbeelden van dergelijke organische materialen die kunnen worden gestabiliseerd zijn:

1. Polymeren van monoalkenen en dialkenen, bijvoorbeeld polypropeen, polyisobuteen, polybut-1-een, poly-4-methylpent-1-een, polyisopreen of polybutadieen, alsook polymeren van cycloalkenen, bijvoorbeeld cyclopenteen of norborneen, polyetheen (dat eventueel kan 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), 25 vertakt polyetheen met lage dichtheid (BLDPE).

Polyalkenen, d.w.z. de polymeren van monoalkenen die zijn weergegeven in de voorgaande alinea, bij voorkeur polyetheen en polypropeen, kunnen worden bereid volgens verschillende, en in het bijzonder de volgende, werkwijzen:

- 30 a) radikaal-polymerisatie (gewoonlijk onder hoge druk en bij verhoogde temperatuur).
- b) katalytische polymerisatie met gebruik van een katalysator die gewoonlijk één of meer dan één metaal uit de groepen IVb, Vb, VIb of VIII van het Periodiek Systeem bevat. Deze metalen hebben 35 gewoonlijk meer dan één ligand, kenmerkend oxiden, halogeniden, alcoholaten, esters, ethers, aminen, alkyl-groepen, alkenyl-groepen en/of aryl-groepen, die ofwel een π - of een σ -coördinatie kunnen hebben. Deze metaalcomplexen kunnen in de vrije vorm zijn

1001605.

of ze kunnen zijn gefixeerd op een substraat, gewoonlijk op geactiveerd magnesiumchloride, titaan(III)chloride, aluminiumoxide of siliciumoxide. Deze katalysatoren kunnen oplosbaar of onoplosbaar zijn in het polymerisatie-medium. De katalysatoren kunnen op

5 zichzelf bij de polymerisatie worden gebruikt, of verdere activeermiddelen kunnen worden gebruikt, gewoonlijk metaalalkylen, metaalhydriden, metaalalkylhalogeniden, metaalalkyloxiden of metaalalkyloxanen, waarbij deze metalen elementen zijn van de

10 groepen Ia, IIa en/of IIIa van het Periodiek Systeem. De activeermiddelen kunnen eenvoudig zijn gemodificeerd met verdere ester-, ether-, amine- of silylether-groepen. Deze katalysatorsystemen worden gewoonlijk Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ (DuPont), metallocen of single-site-catalysts (SSC) genoemd.

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

3. Copolymeren van monoalkenen en dialkenen met elkaar en met

20 andere vinyl-monomeren, bijvoorbeeld etheen/propeen-copolymeren, lineair polyetheen met lage dichtheid (LLDPE) en mengsels daarvan met polyetheen met lage dichtheid (LDPE), propaan/but-1-een-copolymeren, propaan/isobuteen-copolymeren, etheen/but-1-een-copolymeren, etheen/hexeen-copolymeren, etheen/methylpenteen-copolymeren,

25 etheen/hepteen-copolymeren, etheen/octeen-copolymeren, propaan/buta-dieen-copolymeren, isobuteen/isopreen-copolymeren, etheen/alkylacrylaat-copolymeren, etheen/alkylmethacrylaat-copolymeren, etheen/vinylacetaat-copolymeren en de copolymeren daarvan met koolmonoxide of etheen/acrylzuur-copolymeren en de zouten (ionomeren) daarvan, alsook

30 terpolymeren van etheen met propaan en een dieen zoals hexadieen, dicyclopentadieen of ethylideen-norborneen; en mengsels van dergelijke copolymeren met elkaar en met polymeren die onder 1) zijn genoemd, bijvoorbeeld polypropeen/etheen-propaan-copolymeren, LDPE/etheen-vinylacetaat-copolymeren (EVA), LDPE/etheen-acrylzuur-copolymeren (EAA),

35 LLDPE/EVA, LLDPE/EAA en alternerende of willekeurige polyalkeen/koolmonoxide-copolymeren en mengsels daarvan met andere polymeren, bijvoorbeeld polyamiden.

4. Koolwaterstof-harsen (bijvoorbeeld C_5 - C_9), inclusief gehydro-

1001605.

geneerde modificaties daarvan (b.v. tackifiers) en mengsels van polyalkenen en zetmeel.

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

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

7. Ent-copolymeren van styreen of α -methylstyreen, 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 of -methacrylaten 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 mengsels daarvan met de copolymeren die onder 6) zijn genoemd, bijvoorbeeld de copolymeermengsels die bekend zijn als ABS-, MBS-, ASA- of AES-polymeren.

8. Halogeen bevattende polymeren zoals polychloropreen, gechloteerde rubbers, het gechloteerde en gebromeerde copolymeer van isobuteen-isopreen (halogeenbutyl-rubber), gechloteerd of gesulfochloteerd polyetheen, copolymeren van etheen en gechloteerd etheen, epichloorhydrine-homo- en copolymeren, in het bijzonder polymeren van halogeen bevattende vinyl-verbindingen, bijvoorbeeld polyvinylchloride, polyvinylideenchloride, polyvinylfluoride, polyvinylideenfluoride, alsook copolymeren daarvan zoals vinylchloride/vinylideenchloride-, vinylchloride/vinylacetaat- of vinylideenchloride/vinylacetaat-copolymeren.

9. Polymeren die zijn afgeleid van α,β -onverzadigde zuren en derivaten daarvan zoals polyacrylaten en polymethacrylaten; poly-

10016051

methylmethacrylaten, polyacrylamiden en polyacrylonitrillen, slagvast gemodificeerd met butylacrylaat.

10. Copolymeren van de monomeren die onder 9) zijn genoemd met elkaar of met andere onverzadigde monomeren, bijvoorbeeld acrylonitril/butadien-copolymeren, acrylonitril/alkylacrylaat-copolymeren, acrylonitril/alkoxyalkylacrylaat- of 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, bijvoorbeeld polyvinylalcohol, polyvinylacetaat, polyvinylstearaat, polyvinylbenzoaat, polyvinylmaleaat, polyvinylbutyral, polyallylftalaat of polyallylmelamine; alsook de copolymeren daarvan met de alkenen die onder 1) zijn genoemd.

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

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

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

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

16. Polyamiden en copolyamiden die zijn afgeleid van diaminen en dicarbonsuren en/of van aminocarbonsuren of de overeenkomende lactamen, bijvoorbeeld 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-xyleendiamine en adipinezuur; polyamiden die zijn bereid uit hexamethyleendiamine en isoftaal- of/ten tereftaalzuur en met of zonder een elastomeer als modificeermiddel, bijvoorbeeld poly-2,4,4-trimethylhexamethyleentereftaalamide of poly-m-fenyleenisoftaalamide; en tevens blok-copolymeren van de hiervoor genoemde polyamiden met polyalkenen, alkeen-copolymeren, ionomeren of chemisch gebonden of geënte elastomeren; of met polyethers, b.v. met polyethyleenglycol, polypropyleenglycol of polytetramethyleenglycol; alsook polyamiden of copolyamiden die zijn gemodificeerd met EPDM of ABS; en polyamiden die zijn gecondenseerd tijdens het verwerken (RIM-

1001605.

polyamide-systemen).

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

18. Polyesters die zijn afgeleid van dicarbonsuren en diolen
5 en/of van hydroxycarbonsuren of de overeenkomende lactonen, bijvoorbeeld polyethyleentereftalaat, polybutyleentereftalaat, poly-1,4-dimethylolcyclohexaantereftalaat en polyhydroxybenzoaten, alsook blok-copolyetheresters die zijn afgeleid van polyethers met hydroxyl-eindgroepen; en tevens polyesters die zijn gemodificeerd met polycarbona-
10 ten of MBS.

19. Polycarbonaten en polyestercarbonaten.

20. Polysulfonen, polyethersulfonen en polyetherketonen.

21. Verknoopte polymeren die zijn afgeleid van aldehyden enerzijds en fenolen, urea en melaminen anderzijds, zoals fenol/formaldehyd-harsen, urea/formaldehyd-harsen en melamine/formaldehyd-harsen.
15

22. Drogende en niet drogende alkyd-harsen.

23. Onverzadigde polyesterharsen die zijn afgeleid van copolyesters van verzadigde en onverzadigde dicarbonsuren met meerwaardige alcoholen en vinylverbindingen als verknopingsmiddelen en tevens haloge-
20 geen bevattende modificaties daarvan met een lage brandbaarheid.

24. Acryl-harsen die kunnen worden verknoot en die zijn afgeleid van gesubstitueerde acrylaten, bijvoorbeeld epoxyacrylaten, urethaanacrylaten of polyesteracrylaten.

25. Alkyd-harsen, polyester-harsen en acrylaat-harsen die zijn verknoot met melamine-harsen, ureum-harsen, isocyanaten, isocyanuraten, polyisocyanaten of epoxy-harsen.

26. Verknoopte epoxy-harsen die zijn afgeleid van alifatische, cycloalifatische, heterocyclische of aromatische glycidyl-verbindingen, bijvoorbeeld produkten van diglycidylethers van bisfenol-A en
30 bisfenol-F, die zijn verknoot met gebruikelijke hardingsmiddelen zoals anhydriden of aminen, met of zonder versnellers.

27. Natuurlijke polymeren zoals cellulose, rubber, gelatine en chemische gemodificeerde homologe derivaten daarvan, bijvoorbeeld cellulose-acetaten, cellulosepropionaten en cellulosebutyraten, of de
35 cellulose-ethers zoals methylcellulose; alsook natuurharsen en de derivaten daarvan.

28. Mengsels van de hiervoor genoemde polymeren (polyblends), bijvoorbeeld PP/EPDM, polyamide/EPDM of ABS, PVC/EVA, PVC/ABS,

1001605.

PVC/MBS, PC/ABS, PBTB/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylaten, POM/thermoplastische PUR, PC/thermoplastische 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.

5 29. Natuurlijk voorkomende en synthetische organische materialen die zuivere monomere verbindingen of mengsels van dergelijke verbindingen zijn, bijvoorbeeld aardolie, dierlijke en plantaardige vetten, oliën en wassen, of oliën, vetten en wassen die zijn gebaseerd op synthetische esters (b.v. ftalaten, adipaten, fosfaten of trimellitaten) en tevens mengsels van synthetische esters met aardolie in
10 elke gewichtsverhouding, gewoonlijk degene die worden gebruikt als spin-samenstellingen, alsook waterige emulsies van dergelijke materialen.

30. Waterige emulsies van natuurlijke of synthetische rubber,
15 b.v. natuurlijke latex of latices van gecarboxyleerde styreen/buta-dieen-copolymeren.

De verbindingen met formule (I) zijn bijzonder geschikt voor het verbeteren van de weerstand tegen licht, hitte en oxidatie van polyalkenen, in het bijzonder polyetheen en polypropeen.

20 De verbindingen met de formule (I) kunnen in verschillende hoeveelheden, afhankelijk van de aard van het te stabiliseren materiaal, de uiteindelijke toepassing daarvan en de aanwezigheid van andere toevoegsels, in een mengsel met organische materialen worden toegepast.

25 In het algemeen is het geschikt bijvoorbeeld 0,01 tot 5 gew.%, bij voorkeur 0,05 tot 1%, van een verbinding met de formule (I), gebaseerd op het gewicht van het te stabiliseren materiaal, te gebruiken.

In het algemeen kunnen de verbindingen met de formule (I) vóór,
30 tijdens of na de polymerisatie of verknoping van de polymeermaterialen daarin worden opgenomen.

Verbindingen met de formule (I) kunnen in het algemeen in zuivere vorm of ingekapseld in wassen, oliën of polymeren in de polymeermaterialen worden opgenomen.

35 De verbindingen met de formule (I) kunnen aan de hand van verschillende werkwijzen, zoals droog mengen in poedervorm of nat mengen in een oplossing of suspensie of in de vorm van een masterbatch, in de polymeermaterialen worden opgenomen; bij dergelijke werkwijzen kan het

1001605.

polymeer in de vorm van een poeder, granulaat, oplossing, suspensie of als en latex worden toegepast.

De materialen die zijn gestabiliseerd met de verbindingen met de formule (I) kunnen worden gebruikt voor de bereiding van gevormde voorwerpen, foelies, banden, als een enkel filament, als een vezel, lak of in overeenkomstige vorm.

Andere gebruikelijke toevoegsels voor synthetische polymeren, zoals anti-oxidantia, UV-absorptiemiddelen, nikkel-stabiliseermiddelen, pigmenten, vulmiddelen, weekmakers, corrosie-remmers en metaal-desactivatoren, kunnen, indien geschikt, worden toegevoegd aan mengsels van de verbindingen met de formule (I) met organische materialen.

Specifieke voorbeelden van de toevoegsels die kunnen worden gebruikt in een mengsel met de verbindingen met formule (I) zijn hieronder gedetailleerd weergegeven:

15 1. Antioxidantia

1.1 Gealkyleerde monofenolen, bijvoorbeeld 2,6-di-tert-butyl-4-methylfenol, 2-tert-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, bijvoorbeeld 2,6-dinonyl-4-methylfenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)fenol en mengsels daarvan.

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.

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-(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'-thio-bis(6-tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-thiobis(4-octylfenol), 4,4'-

10 01 605.

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.

5 1.6 Alkylideen-bisfenolen, bijvoorbeeld 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-ethylfenol), 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-nonylfenol], 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-
10 tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butaan, 1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-3-n-dodecylmercaptobutaan, ethyleenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyfenyl)butyraat], bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyclopentadien, bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylfenyl]tereftalaat, 1,1-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyfenyl)butaan, 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propaan, 2,2-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-4-n-dodecylmercaptobutaan, 1,1,5,5-tetra(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)pentaan.

25 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(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfide, isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetaat.
30

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-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonaat, bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonaat.
35

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,

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, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat, 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanuraat, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat.

1.11 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 calciumzout van de monoethylester van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonzuur.

1.12 Acylaminofenolen, bijvoorbeeld 4-hydroxylauranilide, 4-hydroxystearanilide, octyl-N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)carba-

maat.

1.13 Esters van β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, 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)oxamide, 3-thiundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

1.14 Esters van β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, 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)oxamide, 3-thiundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

1.15 Esters van β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, b.v. met methanol, ethanol, octa-

1001605.

nol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol,
 5 trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-
 2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

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

1.17 Amiden van β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur,
 b.v. N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexamethyleen-
 diamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)tri-
 methyleendiamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropio-
 nyl)hydrazine.

1.18 Ascorbinezuur (vitamine C).

1.19 Amine-antioxidantia, bijvoorbeeld 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'-
 25 dicyclohexyl-p-fenyleendiamine, N,N'-difenyl-p-fenyleendiamine, N,N'-
 bis(2-naftyl)-p-fenyleendiamine, N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendi-
 amine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-(1-methyl-
 heptyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-cyclohexyl-N'-fenyl-p-fenyleen-
 diamine, 4-(p-tolueensulfamoyl)difenylamine, N,N'-dimethyl-N,N'-di-
 30 sec-butyl-p-fenyleendiamine, difenylamine, N-allyldifenylamine, 4-
 isopropoxydifenylamine, N-fenyl-1-naftylamine, N-(4-tert-octylfenyl)-
 1-naftylamine, N-fenyl-2-naftylamine, geoctyleerd difenylamine, bij-
 voorbeeld p,p'-di-tert-octyldifenylamine, 4-n-butylaminofenol, 4-buty-
 rylaminofenol, 4-nonanoylaminofenol, 4-dodecanoylaminofenol, 4-octa-
 35 decanoylaminofenol, bis(4-methoxyfenyl)amine, 2,6-di-tert-butyl-4-
 dimethylaminomethylfenol, 2,4'-diaminodifenylmethaan, 4,4'-diamino-
 difenylmethaan, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 1,2-
 bis[(2-methylfenyl)amino]ethaan, 1,2-bis(fenylamino)propan, (o-to-

1001605.

lyl)biguanide, bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)fenyl]amine, tert-geoctyleerd N-fenyl-1-naftylamine, een mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octyldifenylaminen, een mengsel van mono- en di-gealkyleerde nonyldifenylaminen, een mengsel van mono- en di-gealkyleerde dodecyldifenylaminen, een mengsel van mono- en di-gealkyleerde isopropyl/isohexyldifenyleenaminen, een mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyldifenylaminen, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, fenothiazine, een mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octylfenothiazinen, een mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-octylfenothiazinen, N-allylfenothiazine, N,N,N',N'-tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-een, N,N-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl)hexamethyleendiamine, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl)sebacaat, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ol.

15 2. UV-absorptiemiddelen en licht-stabiliseermiddelen

2.1 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazolen, bijvoorbeeld 2-(2'-hydroxy-5'-methyلفenyl)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'-methyلفenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)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'-methyلفenyl)benzotriazool en 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2,2'-methyleen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazool-2-yl-fenol]; het omesteringsprodukt van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]-2H-benzotriazool met polyethyleenglycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂- met R = 3'-tert-butyl-4'-

1001605.

hydroxy-5'-2H-benzotriazool-2-ylfenyl.

2.2 2-hydroxybenzofenonen, bijvoorbeeld de 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-octyloxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4-trihydroxy- en 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy-derivaten.

5 2.3 Esters van gesubstitueerde en niet gesubstitueerde benzoë-zuren, zoals bijvoorbeeld 4-tert-butylfenylsalicylaaat, fenylsalicylaaat, octylfenylsalicylaaat, dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, benzoylresorcinol, 2,4-di-tert-butylfenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoaat, hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-
10 hydroxybenzoaat, octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoaat, 2-methyl-4,6-di-tert-butylfenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoaat.

2.4 Acrylaten, bijvoorbeeld ethyl- α -cyaan- β,β -difenylacrylaaat, isooctyl- α -cyaan- β,β -difenylacrylaaat, methyl- α -carbomethoxycinnamaat, methyl- α -cyaan- β -methyl-p-methoxycinnamaat, butyl- α -cyaan- β -methyl-p-
15 methoxycinnamaat, methyl- α -carbomethoxy-p-methoxycinnamaat en N-(β -carbomethoxy- β -cyaanvinyl)-2-methylindoline.

2.5 Nikkelverbindingen, bijvoorbeeld nikkelcomplexen van 2,2'-thio-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenol], zoals het 1:1- of het 1:2-complex, eventueel met extra liganden, zoals n-butylamine, tri-
20 ethanolamine of N-cyclohexyldiethanolamine, nikkeldibutyldithiocarbamaat, nikkelzouten van de monoalkyl-esters, b.v. de methyl- of ethylester, van 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylfosfonzuur, nikkelcomplexen van ketoxims, b.v. van 2-hydroxy-4-methylfenylundecylketoxim, nikkelcomplexen van 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazool, met
25 of zonder extra liganden.

2.6 Sterisch gehinderde aminen, bijvoorbeeld bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacaat, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinaat, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacaat, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacaat, bis(1,2,2,6,6-penta-
30 methyl-4-piperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonaat, het condensatieproduct van 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine en barnsteen-
zuur, 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(2,2,6,6-tetramethyl-4-
35 piperidyl)nitriilotriacetaat, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butaantetracarboxy-
laaat, 1,1'-(1,2-ethaandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-

10 01 605.

piperidyl)-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 condensatieprodukt van
 5 N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-morfolino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine, het condensatieprodukt van 2-chloor-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, het condensatieprodukt van
 10 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, een mengsel van 4-hexadecyloxy- en 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperi-
 15 dine, het condensatieprodukt van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-cyclohexylamino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine, het condensatieprodukt 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-
 20 4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, 2-undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decaan, het omzettingsprodukt van 7,7,9,9-tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decaan en epichloorhydrine.

25 2.7 Oxamiden, bijvoorbeeld 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2,2'-didecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyloxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilide en het mengsel daarvan met 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-
 30 tert-butoxanilide en mengsels van o- en p-methoxy-di-gesubstitueerde oxaniliden en mengsels van o- en p-ethoxy-di-gesubstitueerde oxaniliden.

2.8 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen, bijvoorbeeld 2,4,6-tris-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxy-
 35 fenyl)-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-

1001605.

dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)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-dimethyl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodecyl-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-(4-methoxyfenyl)-6-fenyl-1,3,5-triazine.

3. Metaal-desactivatoren, bijvoorbeeld N,N'-difenylloxamide, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazine, 3-salicyloyl-amino-1,2,4-triazool, bis(benzylideen)oxalyldihydrazide, oxanilide, isoftaloyldihydrazide, sebacoylbisfenylhydrazide, N,N'-diacetyladi-poyldihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)oxalyldihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)thiopropionyl-dihydrazide.

4. Fosfieten en fosfonieten, bijvoorbeeld trifenylfosfiet, difenylalkylfosfieten, fenyldialkylfosfieten, tris(nonylfenyl)fosfiet, trilaurylfosfiet, trioctadecylfosfiet, distearyl-pentaerythritoldifosfiet, tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, diisodecyl-pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, diisodecyl-oxypentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)-pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4,6-tris(tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, tristearylsorbitoltrifosfiet, tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet, 6-isooctyloxy-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.

5. Hydroxylaminen, bijvoorbeeld N,N-dibenzylhydroxylamine; N,N-diethylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditetradecylhydroxylamine, N,N-dihexadecylhydroxylamine, N,N-dioctadecylhydroxylamine, N-hexadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N-heptadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine uit

1001605.

gehydrogeneerd talgvetamine.

6. Nitronen, bijvoorbeeld N-benzyl-alfa-fenylnitron, N-ethyl-
 alfa-methylnitron, N-octyl-alfa-heptylnitron, N-lauryl-alfa-undecyl-
 nitron, N-tetradecyl-alfa-tridecylnitron, N-hexadecyl-alfa-pentadecyl-
 5 nitron, N-octadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-hexadecyl-alfa-hepta-
 decylnitron, N-octadecyl-alfa-pentadecylnitron, N-heptadecyl-alfa-
 heptadecylnitron, N-octadecyl-alfa-hexadecylnitron, nitronen die zijn
 afgeleid van N,N-dialkylhydroxylaminen die zijn bereid uit gehydroge-
 neerd talgvetamine.

10 7. Thio-synergisten, bijvoorbeeld dilaurylthiodipropionaat of
 distearylthiodipropionaat.

8. Peroxide-afvangers, bijvoorbeeld esters van β -thiodipropion-
 zuur, bijvoorbeeld de lauryl-, stearyl-, myristyl- of tridecyl-esters,
 mercaptobenzimidazool of het zink-zout van 2-mercaptobenzimidazool,
 15 zink-dibutyldithiocarbamaat, dioctadecyldisulfide, pentaerythritol-
 tetrakis(β -dodecylmercapto)propionaat.

9. Stabiliseermiddelen voor polyamide, bijvoorbeeld koperzouten
 in combinatie met jodiden en/of fosforverbindingen en zouten van twee-
 waardig mangaan.

20 10. Basische co-stabiliseermiddelen, bijvoorbeeld melamine, poly-
 vinylpyrrolidon, dicyaandiamide, triallylcyanuraat, ureum-derivaten,
 hydrazine-derivaten, aminen, polyamiden, polyurethanen, alkalimetaal-
 en aardalkalimetaalzouten van hogere vetzuren, bijvoorbeeld calcium-
 stearaat, zinkstearaat, magnesiumbehenaat, magnesiumstearaat, natrium-
 25 ricinoleaat en kaliumpalmitaat, antimoonypyrocatecholaat of tinpyro-
 catecholaat.

11. Kiemvormende middelen, bijvoorbeeld anorganische stoffen,
 zoals talk, metaaloxiden zoals titaandioxide of magnesiumoxide, fos-
 faten, carbonaten of sulfaten van bij voorkeur aardalkalimetalen;
 30 organische verbindingen zoals mono- of polycarbonzuren en zouten daar-
 van, b.v. 4-tert-butylbenzoëzuur, adipinezuur, difenylazijnzuur,
 natriumsuccinaat of natriumbenzoaat; polymeren, zoals ionogene copoly-
 meren ("ionomeren").

12. Vulstoffen en versterkingsmiddelen, bijvoorbeeld calcium-
 35 carbonaat, silikaten, glasvezels, glazen kogels, asbest, talk, kao-
 lien, mica, bariumsulfaat, metaaloxiden en -hydroxiden, roet, grafiet,
 houtmeel en meelsoorten of vezels van andere natuurprodukten, synthe-
 tische vezels.

1001605.

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

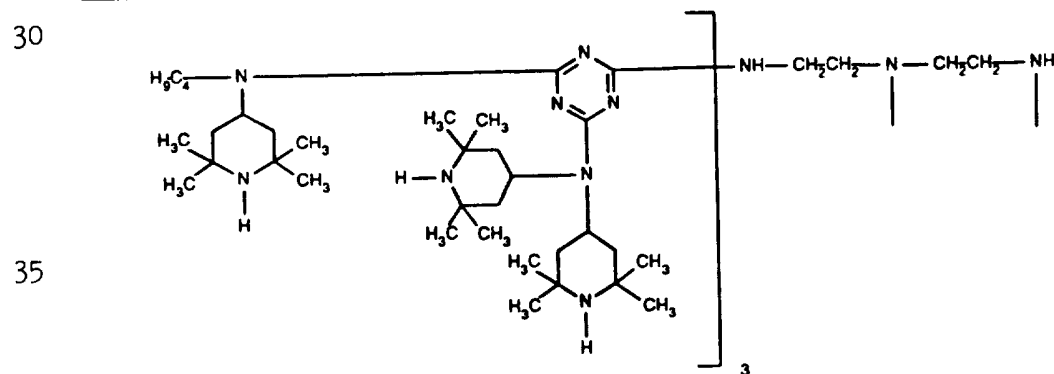
5 14. Benzofuranonen resp. indolinonen, bijvoorbeeld degene die
zijn beschreven in US-A-4.325.863, US-A-4.338.244, US-A-5.175.312, US-
A-5.216.052, US-A-5.252.643, DE-A-4.316.611, DE-A-4.316.622, DE-A-
4.316.876, EP-A-0.589.839 of EP-A-0.591.102, of 3-[4-(2-acetoxy-
ethoxy)fenyl]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 5,7-di-tert-butyl-3-
10 [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.

15 De verbindingen met de formule (I) kunnen ook worden gebruikt als
stabiliseermiddelen, in het bijzonder als licht-stabiliseermiddelen,
voor vrijwel alle materialen die bekend zijn op het gebied van de
fotografische reproductie en andere reproductie-technieken, zoals
bijvoorbeeld beschreven in Research Disclosure 1990, 31.429 (bladzijde
20 474 tot en met 480).

Voor een meer gedetailleerde illustratie van de onderhavige uitvinding worden verscheidene voorbeelden van de bereiding en de toepassing van de verbindingen met de formule (I) gegeven; deze voorbeelden worden alleen ter illustratie gegeven en vormen geen beperking.

25 De verbindingen met de formule (I) zijn in het bijzonder bruikbaar bij het stabiliseren van polypropreen-vezels. De verbindingen van de volgende voorbeelden I, III, IV en V zijn van bijzonder belang.

Voorbeeld I: Bereiding van de verbinding met de formule



Een oplossing die bestaat uit 286,4 g (1 mol) N-(2,2,6,6-tetra-

1001605:

methyl-4-piperidyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine in 550 ml 1,2-dichloorethaan wordt bij 0°C langzaam aan een mengsel van 184,5 g (1 mol) cyanuurchloride in 1000 ml 1,2-dichloorethaan toegevoegd. Als het toevoegen is voltooid wordt het mengsel 2 uur bij kamertemperatuur geroerd en vervolgens afgekoeld op 10°C, waarna een oplossing die 40 g (1 mol) natriumhydroxide in 120 ml water bevat wordt toegevoegd.

Het mengsel wordt 2 uur bij kamertemperatuur geroerd, gefiltreerd en het vaste residu wordt twee keer met 300 ml water gewassen. Vervolgens worden bij kamertemperatuur 1500 ml 1,2-dichloorethaan, 34,4 g (0,33 mol) diethyleentriamine en 4 g (1 mol) natriumhydroxide dat is opgelost in 120 ml water toegevoegd.

Het aldus verkregen mengsel wordt 2 uur op 80°C verwarmd, de waterfase wordt afgescheiden en de organische laag wordt gewassen met water.

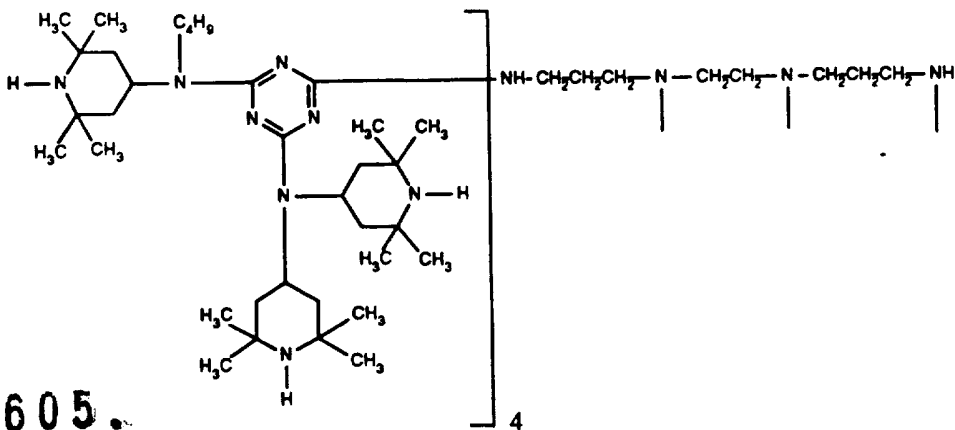
Na verdampen van het oplosmiddel worden 212,4 g (1 mol) N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine, 80 g (2 mol) natriumhydroxide en 2000 ml trimethylbenzeen toegevoegd; vervolgens wordt het mengsel 12 uur onder terugvloeiokoeling verhit, waarbij het reactiewater door middel van azeotrope destillatie wordt verwijderd. Het mengsel wordt gefiltreerd, de organische oplossing wordt gewassen met water, het oplosmiddel wordt verdampt en het residu wordt gekristalliseerd uit acetonitril. Men verkrijgt een produkt met een smeltpunt van 166-173°C.

Analyse voor $C_{106}H_{199}N_{27}$

25 Berekend: C = 68,75%; H = 10,83%; N = 20,42%

Gevonden: C = 68,47%; H = 10,81%; N = 20,06%

Voorbeeld II: Door te werk te gaan zoals is beschreven in voorbeeld I, maar onder toepassing van 1,5,8,12-tetraazadodecaan in plaats van diethyleentriamine, wordt de verbinding met de volgende formule



1001605.

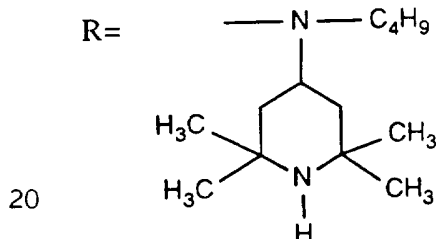
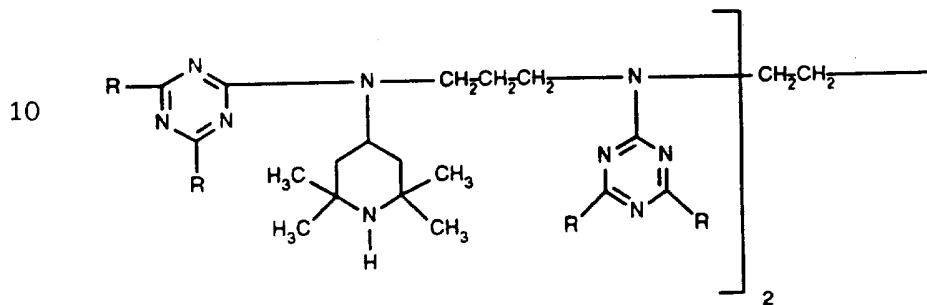
met een smeltpunt van 178-183°C, verkregen.

Analyse voor $C_{144}H_{270}N_{36}$

Berekend: C = 69,02%; H = 10,86%; N = 20,12%

5 Gevonden: C = 67,87%; H = 10,66%; N = 19,82%

Voorbeeld III: Bereiding van de verbinding met de formule



100 g (0,47 mol) N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine wordt in 1 uur toegevoegd aan 87 g (0,47 mol) cyanuurchloride in 600 ml trimethylbenzeen. Na beëindiging van het toevoegen wordt het mengsel 1 uur bij kamertemperatuur geroerd. Na afkoelen op 5°C wordt 100 ml van een waterige oplossing, die 20 g (0,5 mol) natriumhydroxide bevat, toegevoegd; het aldus verkregen mengsel wordt 1 uur op kamertemperatuur gehouden, de fasen worden gescheiden en de organische laag wordt gewassen met water.

30 Vervolgens worden 53,1 g (0,12 mol) 1,12-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,5,8,12-tetraazadodecaan, opgelost in 200 ml trimethylbenzeen, en 68 g (0,5 mol) kaliumcarbonaat toegevoegd en het mengsel wordt 6 uur op 80°C verwarmd.

35 Na het toevoegen van 40 g (1 mol) natriumhydroxide en 100 g (0,47 mol) N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine wordt het mengsel 16 uur onder terugvloeiakoeling verhit. Na beëindiging van de reactie wordt het mengsel verscheidene keren met water gewassen en wordt het oplosmiddel verdampt, hetgeen een produkt met een smeltpunt van 167-

1001600.

171°C geeft.

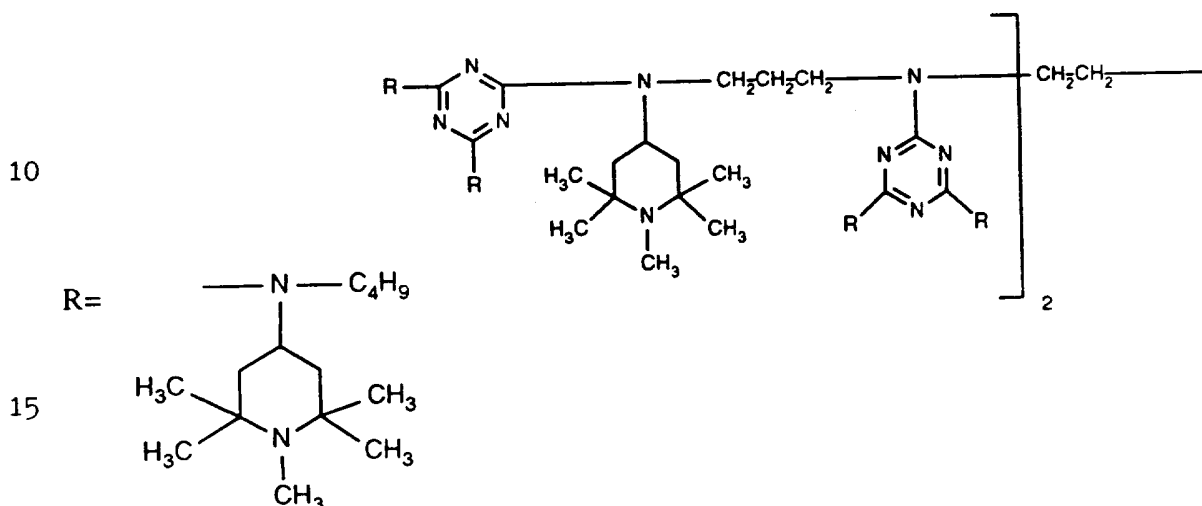
Analyse voor $C_{142}H_{268}N_{34}$

Berekend: C = 69,56%; H = 11,02%; N = 19,42%

Gevonden: C = 69,26%; H = 10,83%; N = 19,30%

5

Voorbeeld IV: Bereiding van de verbinding met de formule



20 Een oplossing die 4,3 g (0,144 mol) formaldehyd (dat geen methanol bevat) en 6,6 g (0,144 mol) mierzuur in 50 ml water bevat wordt in 2 uur toegevoegd aan een onder terugvloeiokoeling verhitte oplossing van 29,4 g (0,012 mol) van het produkt van voorbeeld III in 150 ml xyleen, waarbij tegelijkertijd het toegevoegde water en het reactiewater door middel van azeotrope destillatie worden verwijderd.

25 Na afkoelen op kamertemperatuur wordt een oplossing van 5,8 g NaOH in 50 ml water toegevoegd, wordt het mengsel 15 minuten geroerd en wordt de waterfase afgescheiden. De organische fase wordt gewassen met water en het oplosmiddel wordt afgedampt, hetgeen een produkt met een smeltpunt van 177-180°C geeft.

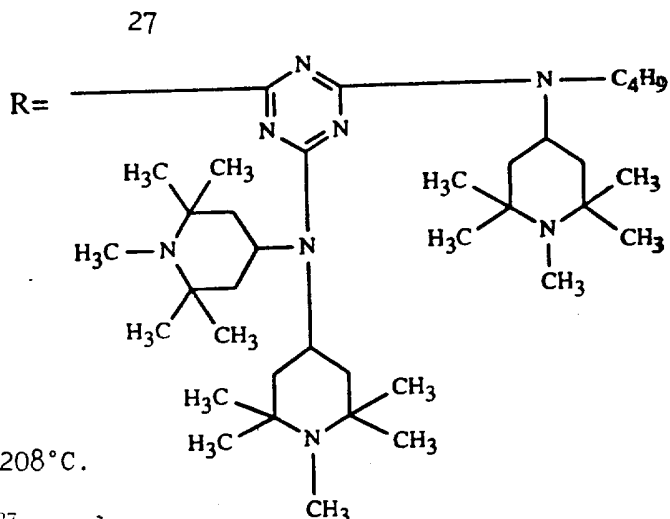
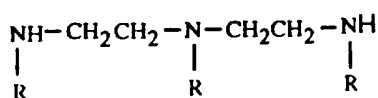
Analyse voor $C_{172}H_{288}N_{34}$

30 Berekend: C = 70,43%; H = 11,20%; N = 18,37%

Gevonden: C = 69,58%; H = 10,98%; N = 18,28%

35 Voorbeeld V: Te werk gaande zoals is beschreven in voorbeeld IV, maar onder toepassing van het produkt van voorbeeld I in plaats van het produkt van voorbeeld III en het instellen van de juiste molaire verhoudingen, geeft een produkt met de formule

1001605.



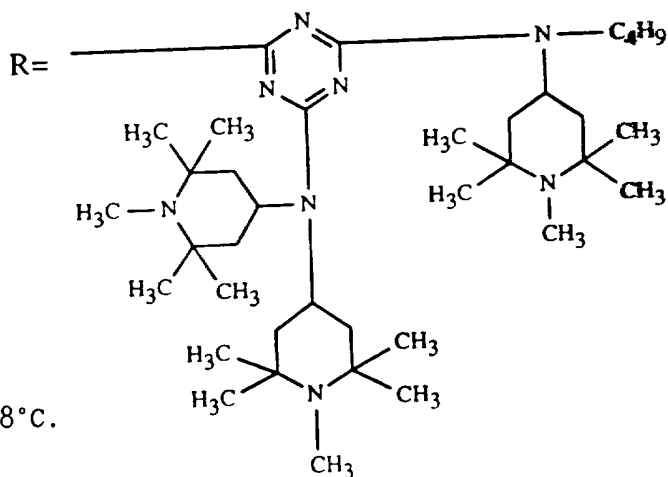
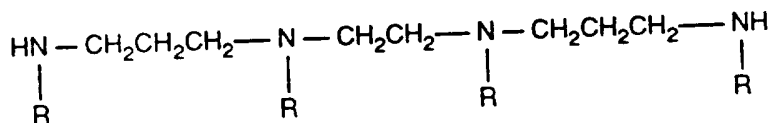
met een smeltpunt van 203-208°C.

Analyse voor $\text{C}_{115}\text{H}_{217}\text{N}_{27}$

Berekend: C = 69,83%; H = 11,06%; N = 19,12%

Gevonden: C = 69,76%; H = 10,94%; N = 19,02%

Voorbeeld VI: Te werk gaande zoals is beschreven in voorbeeld IV, maar onder toepassing van het produkt van voorbeeld II in plaats van het produkt van voorbeeld III en het instellen van de juiste molaire verhoudingen, geeft een produkt met de formule



met een smeltpunt van 212-218°C.

Analyse voor $\text{C}_{156}\text{H}_{294}\text{N}_{36}$

Berekend: C = 70,06%; H = 11,08%; N = 18,85%

Gevonden: C = 69,50%; H = 10,92%; N = 18,85%

Voorbeeld VII: Stabiliserende werking tegen licht in polypropreen-vezels.

2,5 g van het produkt van voorbeeld III, 1 g tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, 0,5 g monoethyl-calcium-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, 1 g calciumstearaat en 2,5 g titaandioxide

1001605.

worden in een menginrichting met lage snelheid met 1000 g polypropreen in poedervorm, met een smeltindex = 12 g/10 min. (gemeten bij 230°C en 2,16 kg), gemengd.

De mengsels worden bij 200-230°C geëxtrudeerd, waarbij polymeer-
5 granules worden verkregen die vervolgens, onder toepassing van een semi-industriële inrichting (Leonard-Sumirago (VA) Italië), die onder de volgende omstandigheden wordt bedreven:

extrudeer-temperatuur: 200-230°C

temperatuur van de kop: 255-260°C

10 strekverhouding: 1:3,5

lineaire dichtheid van het filament: 11 dtex,

worden omgezet in vezels.

De aldus bereide vezels worden, na aanbrengen op wit karton, blootgesteld in een Weather-O-Meter, model 65WR (ASTM D2565-85), met
15 een temperatuur van het zwarte paneel van 63°C. De resterende taatheid wordt, met behulp van een dynamometer met constante snelheid, gemeten aan monsters die zijn genomen na verschillende perioden van blootstelling aan licht en de tijd in uur die vereist is om de aanvankelijke taatheid met 50% (T_{50}) te verminderen wordt berekend uit de verkregen
20 waarden. Ter vergelijking worden vezels, die zijn bereid onder de omstandigheden die hiervoor zijn beschreven maar waaraan geen stabiliseermiddelen volgens de onderhavige uitvinding zijn toegevoegd, blootgesteld. De resultaten worden getoond in tabel A.

25 Tabel A:

<u>Stabiliseermiddel</u>	<u>T_{50} (uur)</u>
Zonder stabiliseermiddel	240
Verbinding van voorbeeld III	1900

30 Voorbeeld VIII: Stabiliserende werking tegen licht in polypropreen-vezels na een thermische behandeling.

Vezels die zijn bereid zoals in voorbeeld VII worden 20 minuten in een oven aan een temperatuur van 120°C blootgesteld en worden vervolgens, na aanbrengen op wit karton, blootgesteld in een Weather-O-
35 Meter, model 65WR (ASTM D 2565-85), met een temperatuur van het zwarte paneel van 63°C.

De resterende uiteindelijke taatheid wordt, onder toepassing van een dynamometer met een constante snelheid, gemeten aan monsters die

1001605.

zijn genomen na verschillende perioden van blootstelling aan licht en de tijd in uur die vereist is om de aanvankelijke taatheid met 50% (T_{50}) te verminderen wordt berekend uit de verkregen waarden. Ter vergelijking worden tevens vezels, die zijn bereid onder de omstandigheden die hiervoor zijn beschreven maar waaraan geen stabiliseermiddelen volgens de onderhavige uitvinding zijn toegevoegd, blootgesteld.

De resultaten worden getoond in tabel B.

Tabel B:

10	<u>Stabiliseermiddel</u>	<u>T_{50} (uur)</u>
	Zonder stabiliseermiddel	150
	Verbinding van voorbeeld III	1802

Voorbeeld IX: Stabiliserende werking tegen licht in polypropreen-vezels.

2,5 g van het produkt dat is weergegeven in tabel C, 1 g tris-(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, 0,5 g monoethyl-calcium-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, 1 g calciumstearaat en 2,5 g titaandioxide worden in een menginrichting met lage snelheid met 1000 g polypropreen in poedervorm, met een smeltindex = 12 g/10 min. (gemeten bij 230°C en 2,16 kg), gemengd. De mengsels worden bij 200-230°C geëxtrudeerd, waarbij polymeer-granules worden verkregen die vervolgens, onder toepassing van een semi-industriële inrichting (Leonard-Sumirago (VA) Italië), die onder de volgende omstandigheden wordt bedreven:

25 extrudeer-temperatuur: 200-230°C
 temperatuur van de kop: 255-260°C
 strekverhouding: 1:3,5
 lineaire dichtheid van het filament: 11 dtex,
 worden omgezet in vezels.

30 De aldus bereide vezels worden, na aanbrengen op wit karton, blootgesteld in een Weather-O-Meter, model 35WR (ASTM D2565-85), met een temperatuur van het zwarte paneel van 63°C.

De resterende taatheid wordt, met behulp van een dynamometer met constante snelheid, gemeten aan monsters die zijn genomen na verschillende perioden van blootstelling aan licht en de tijd in uur die vereist is om de aanvankelijke taatheid met 50% (T_{50}) te verminderen wordt berekend uit de verkregen waarden. Ter vergelijking werden tevens vezels, die zijn bereid onder de omstandigheden die hiervoor zijn

10 01 6053

beschreven maar waaraan geen stabiliseermiddelen volgens de onderhavige uitvinding zijn toegevoegd, blootgesteld. De resultaten worden getoond in tabel C.

5 Tabel C:

	<u>Stabiliseermiddel</u>	<u>T₅₀ (uur)</u>
	Zonder stabiliseermiddel	250
	Verbinding van voorbeeld IV	2100
	Verbinding van voorbeeld V	2510
10	Verbinding van voorbeeld VI	2240

Voorbeeld X: Stabiliserende werking tegen licht in polypropreen-vezels na een thermische behandeling.

15 Vezels die zijn bereid zoals in voorbeeld IX worden 20 minuten in een oven aan een temperatuur van 120°C blootgesteld en worden vervolgens, na aanbrengen op wit karton, blootgesteld in een Weather-O-Meter, model 35WR (ASTM D 2565-85), met een temperatuur van het zwarte paneel van 63°C.

20 De resterende taatheid wordt, onder toepassing van een dynamometer met een constante snelheid, gemeten aan monsters die zijn genomen na verschillende perioden van blootstelling aan licht en de tijd in uur die vereist is om de aanvankelijke taatheid met 50% (T₅₀) te verminderen wordt berekend uit de verkregen waarden. Ter vergelijking worden tevens vezels, die zijn bereid onder de omstandigheden die
25 hiervoor zijn beschreven maar waaraan geen stabiliseermiddelen volgens de onderhavige uitvinding zijn toegevoegd, blootgesteld. De resultaten worden getoond in tabel D.

Tabel D:

	<u>Stabiliseermiddel</u>	<u>T₅₀ (uur)</u>
30	Zonder stabiliseermiddel	150
	Verbinding van voorbeeld IV	2130
	Verbinding van voorbeeld V	2220
	Verbinding van voorbeeld VI	2060

35

Voorbeeld XI: Stabiliserende werking tegen licht in polypropreen-banden.

1 g van de verbinding uit tabel E, 1.0 g tris(2,4-di-tert-butyl-

1001605.7

fenyl)fosfiet, 0,5 g pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionaat] en 1 g calciumstearaat worden in een meng-inrichting met lage snelheid met 1000 g polypropeen in poedervorm, met een smeltindex = 12 g/10 min. (gemeten bij 230°C en 2,16 kg), gemengd.

- 5 De mengsels worden bij 200-220°C geëxtrudeerd, waarbij polymeergranules worden verkregen die vervolgens, onder toepassing van een semi-industriële inrichting (Leonard-Sumirago (VA) Italië), die onder de volgende omstandigheden wordt bedreven:

extrudeer-temperatuur: 210-230°C

- 10 temperatuur van de kop: 240-260°C

strekverhouding: 1:6

worden omgezet in gestrekte banden met een dikte van 50 µm en een breedte van 2,5 mm.

- Het aldus bereide band-materiaal wordt, na aanbrengen op wit
15 karton, blootgesteld in een Weather-O-Meter, model 65WR (ASTM D2565-85), met een temperatuur van het zwarte paneel van 63°C. De resterende taatheid wordt, met behulp van een dynamometer met constante snelheid, gemeten aan monsters die zijn genomen na verschillende perioden van
20 blootstelling aan licht en de tijd in uur die vereist is om de aanvankelijke taatheid met 50% (T_{50}) te verminderen wordt berekend uit deze waarden. Ter vergelijking worden tevens banden, die zijn bereid onder de omstandigheden die hiervoor zijn beschreven maar waaraan geen stabiliseermiddelen volgens de onderhavige uitvinding zijn toegevoegd, blootgesteld. De resultaten worden getoond in tabel E.

25

Tabel E:

<u>Stabiliseermiddel</u>	<u>T_{50} (uur)</u>
Zonder stabiliseermiddel	320
Verbinding van voorbeeld III	1800

30

Voorbeeld XII: Stabiliserende werking tegen licht in polypropeen-banden.

- Te werk gaande zoals is beschreven in voorbeeld XI, maar onder toepassing van een 35WR Weather-O-Meter (ASTM D 2565-85) geeft de
35 resultaten die worden getoond in tabel F.

1001605.

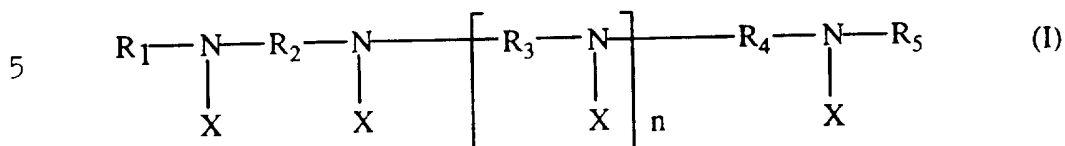
Tabel F:

<u>Stabiliseermiddel</u>	<u>T₅₀ (uur)</u>
Zonder stabiliseermiddel	340
Verbinding van voorbeeld I	2100
5 Verbinding van voorbeeld V	2000

1001605.

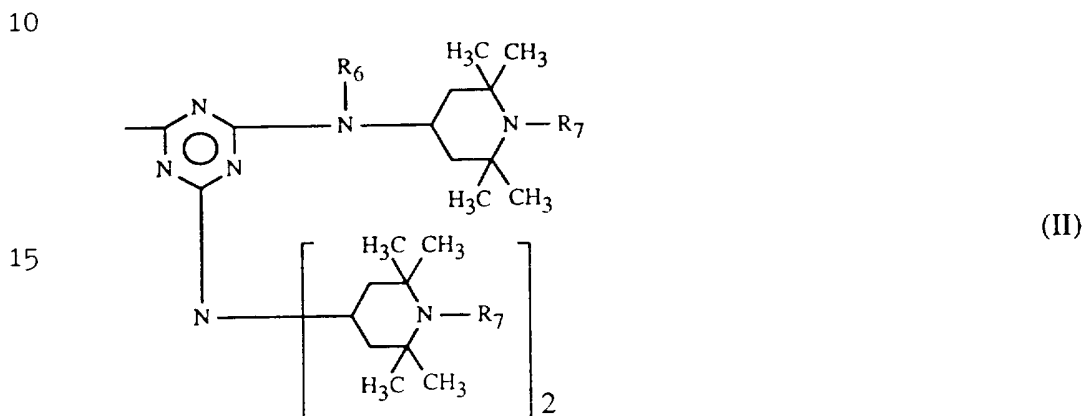
Conclusies

1. Verbinding met de formule (I)



waarin n nul of 1 is;

X een groep is met de formule (II),



20 R_1 en R_5 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, waterstof, C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, al dan niet met 1, 2 of 3 C_1 - C_4 alkylgroepen gesubstitueerd; C_7 - C_9 fenylalkyl, al dan niet aan de fenylgroep met 1, 2 of 3 C_1 - C_4 alkylgroepen gesubstitueerd; of een groep met de formule



zijn;

30 R_2 , R_3 en R_4 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, zijn C_2 - C_{12} alkyleen;

R_6 waterstof, C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, al dan niet gesubstitueerd met 1, 2 of 3 C_1 - C_4 alkylgroepen; C_3 - C_6 alkenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, al dan niet aan de fenylgroep met 1, 2 of 3 C_1 - C_4 alkylgroepen gesubstitueerd is;

35 R_7 waterstof, C_1 - C_8 alkyl, O, OH, CH_2CN , C_1 - C_{18} alkoxy, C_5 - C_{12} cycloalkoxy, C_3 - C_6 alkenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, al dan niet aan de fenylgroep met 1, 2 of 3 C_1 - C_4 alkylgroepen gesubstitueerd is; of R_7 een alifati-

1001605.

7. Verbinding met de formule (I) volgens een der conclusie 1 tot en met 6, waarin X een groep is met de formule (II), R_1 en R_5 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, waterstof of C_1-C_4 alkyl zijn; R_2 , R_3 en R_4 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, C_2-C_3 alkyleen zijn;
 5 R_6 C_1-C_4 alkyl is en R_7 waterstof of methyl is.

8. Verbinding met de formule (I) volgens een der conclusie 1 tot en met 7, waarbij de verbinding
 N^I, N^{II}, N^{III} -tris[2-(N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino)-4-
 10 (bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]di-
 ethyleentriamine;
 N^I, N^{II}, N^{III} -tris[2-(N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)butylamino)-
 4-(bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]di-
 ethyleentriamine;
 15 $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2-(N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butyl-
 amino)-4-(bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-6-yl]-
 1,5,8,12-tetraazadodecaan; of
 $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetrakis[2-(N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)-
 butylamino)-4-(bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]amino)triazine-
 20 ne-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan is.

9. Verbinding met de formule (I) volgens een der conclusie 1 tot en met 7, waarin n 1 is, R_1 en R_5 een groep met de formule (III) zijn en X een groep met de formule (IV) is.
 25

10. Verbinding met de formule (I) volgens een der conclusie 1 tot en met 7 en 9, waarin n 1 is, R_1 en R_5 een groep met de formule (III) zijn; X een groep met de formule (IV) is; R_2 , R_3 en R_4 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, C_2-C_6 alkyleen zijn en R_6 waterstof, C_1-C_{12}
 30 alkyl, C_5-C_7 cycloalkyl, C_3-C_6 alkenyl of C_7-C_9 fenylalkyl is.

11. Verbinding met de formule (I) volgens een der conclusie 1 tot en met 7 en 9 en 10, waarin n 1 is, R_1 en R_5 een groep met de formule (III) zijn; X een groep met de formule (IV) is; R_2 , R_3 en R_4 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, C_2-C_6 alkyleen zijn en R_6 waterstof, C_1-C_6 alkyl, cyclohexyl, allyl of benzyl is.
 35

12. Verbinding met de formule (I) volgens een der conclusie 1 tot

1001605

en met 7 en 9 tot en met 11, waarin n 1 is, R_1 en R_5 een groep met de formule (III) zijn; X een groep met de formule (IV) is; R_2 , R_3 en R_4 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, C_2-C_3 alkyleen zijn; R_6 C_1-C_4 alkyl is en R_7 waterstof of methyl is.

5

13. Verbinding met de formule (I) volgens een der conclusie 1 tot en met 7 en 9 tot en met 12, waarbij de verbinding

N^I, N^{IV} -bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetra-
 10 kis[2,4-bis[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]triazine-
 6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan of

N^I, N^{IV} -bis[1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl]- $N^I, N^{II}, N^{III}, N^{IV}$ -tetra-
 kis[2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)butylamino]triazine-
 6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecaan is.

15

14. Samenstelling, omvattende een organisch materiaal dat onderhevig is aan ontleding die wordt geïnduceerd door licht, hitte oxidatie en ten minste een verbinding met de formule (I) volgens een der voorgaande conclusies.

20

15. Samenstelling volgens conclusie 14, waarin het organische materiaal een synthetisch polymeer is.

16. Samenstelling volgens conclusie 15, omvattende, naast de verbinding met de formule (I), andere toevoegsels die gewoonlijk aanwezig zijn in synthetische polymeren.

25

17. Samenstelling volgens conclusie 14 of 15, waarin het organische polymeer polyetheen of polypropreen is.

30

18. Werkwijze voor het stabiliseren van een organisch materiaal tegen afbraak die wordt geïnduceerd door licht, hitte of oxidatie, welke het in het organische materiaal opnemen van ten minste een verbinding met de formule (I) volgens een der conclusies 1 tot en met 13 omvat.

1001605.



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octroolaanvraag Nr.:

NO 133109
NL 1001605

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 (toegekend door de Octrooi Raad)
D,X	GB 2 194 237 A (CIBA-GEIGY AG)	1-7, 14-18	C07D401/14 C08K5/34
Y	* het gehele dokument *	1,14-18	

D,Y	EP 0 292 437 A (CIBA-GEIGY AG)	1,14-18	
	* het gehele dokument *		

Y	EP 0 029 522 A (HOECHST AG)	1,14-18	
	* het gehele dokument *		

A	BE 904 401 A (APITAL PRODUZIONI INDUSTRIALE S.P.A.)	1,14-18	
	* voorbeelden 24-28 *		

A	EP 0 345 220 A (CIBA-GEIGY AG)	1,14-18	
	* conclusies *		

A	US 5 216 156 A (CIBA-GEIGY CORPORATION)	1,14-18	
	* conclusies *		

			Onderzochte gebieden van de techniek C07D C08D C08K
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :.....			
Plaats van onderzoek		Datum waarop het onderzoek werd voltooid	
'S-GRAVENHAGE		20 December 1996	
Vooronderzoeker (EOB)			
Van Bijlen, H			
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR 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 stand van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe 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			

EOB FORM 62.13 (P014)

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

NO 133109
NL 1001605

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenamde leden van dezelfde octroofamilie), 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.

20-12-1996

In het rapport genoemd octrooieschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
GB-A-2194237	02-03-88	BE-A- 1002211	16-10-90
		CA-A- 1304368	30-06-92
		DE-A- 3727977	03-03-88
		FR-A- 2603037	26-02-88
		JP-B- 2522959	07-08-96
		JP-A- 63079886	09-04-88
		US-A- 4816507	28-03-89
		US-A- 4906678	06-03-90
EP-A-292437	23-11-88	CA-A- 1301158	19-05-92
		DE-A- 3875159	12-11-92
		JP-A- 63303979	12-12-88
		KR-B- 9607529	05-06-96
		US-A- 4997938	05-03-91
		US-A- 5116893	26-05-92
EP-A-29522	03-06-81	DE-A- 2944729	14-05-81
		AT-T- 8048	15-07-84
		AU-B- 535183	08-03-84
		AU-A- 6410780	20-08-81
		CA-A- 1140926	08-02-83
		JP-B- 1009995	21-02-89
		JP-A- 56075488	22-06-81
		US-A- 4433145	21-02-84
BE-A-904401	30-06-86	GEEN	
EP-A-345220	06-12-89	CA-A- 1337814	26-12-95
		DE-D- 68927023	02-10-96
		JP-A- 2025471	26-01-90
		US-A- 4933451	12-06-90
US-A-5216156	01-06-93	BE-A- 1007753	17-10-95
		BR-A- 9301745	09-11-93
		CA-A- 2095415	06-11-93
		DE-A- 4314721	11-11-93
		ES-A- 2060548	16-11-94
		FR-A- 2690920	12-11-93
		GB-A,B 2266717	10-11-93
		JP-A- 6009582	18-01-94

EPO FORM P0464

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

NO 133109
NL 1001605

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.

20-12-1996

20-12-1996

In het rapport genoemd octrooigecrschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) gegschrift(en)	Datum van publicatie
US-A-5216156		NL-A- 9300751	01-12-93
		SE-A- 9301539	06-11-93
		US-A- 5300544	05-04-94

EPO FORM 0066

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