

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11

1004035

12

C OCTROOI²⁰

21

Aanvraag om octrooi: **1004035**

22

Ingediend: **13.09.96**

51

Int.Cl.⁶

C08L23/02, C08K5/00, C08L45/00,
C08L9/00

30

Vorrang:
15.09.95 CH 261695

41

Ingeschreven:
20.03.97 I.E. 97/05

47

Dagtekening:
17.03.98

45

Uitgegeven:
06.05.98 I.E. 98/05

73

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

72

Uitvinder(s):
**Thomas Schmutz te Riehen (CH)
Erich Kramer te Bazel (CH)
Hans Zweifel te Bazel (CH)
Bruno Rotzinger te Birsfelden (CH)**

74

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

54

Stabilisatie van polyalkenen in continu contact met extraherende media.

57

Voorwerpen van polyalkeen, die een uitstekende stabiliteit bezitten bij continu contact met extraherende media, bevatten als stabilisatoren een uitgekozen mengsel, dat een organisch fosfiet of fosfoniet en een speciaal uitgekozen groep van sterisch gehinderde fenolen of een bepaalde groep van sterisch gehinderde aminen bevat. Verder wordt beschreven dat een uitgekozen mengsel van drie componenten, dat een fosfiet of fosfoniet, een fenolisch antioxidans en een bepaalde groep van sterisch gehinderde aminen bevat, bijzonder goed geschikt is als stabilisatoren voor voorwerpen van polyalkeen, die in continu contact staan met extraherende media.

NL C 1004035

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

Stabilisatie van polyalkenen in continu contact met extraherende media

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op samenstellingen die een polyalkeen, dat in continu contact staat met extraherende media, en stabilisatormengsels bevatten, de toepassing daarvan voor het stabiliseren van uit dikke lagen bestaande voorwerpen van polyalkeen en een werkwijze voor het stabiliseren van uit dikke lagen bestaande voorwerpen van polyalkeen.

Uit R. Gächter en H. Müller, "Plastics Additives Handbook, 3rd Edition", bladzijden 1 tot en met 100 (1990) is bijvoorbeeld bekend, dat polyalkenen door geschikte stabilisatormengsels tegen oxidatieve beschadiging tijdens de bereiding, de verwerking en het gebruik kunnen worden beschermd. In veel gevallen staan de gestabiliseerde voorwerpen van polyalkeen tijdens de toepassing daarvan in contact met vloeibare of gasvormige media. Derhalve is het noodzakelijk, dat de aan het voorwerp van polyalkeen toegevoegde stabilisatormengsels een voldoende chemische bestendigheid tegen de desbetreffende contactmedia bezitten. Voorwerpen van polyalkeen die in het bijzonder worden bedreigd zijn bijvoorbeeld buizen, zeekabels, tanks of geomembranen, die in continu contact met extraherende media staan.

In EP-A-0.324.106 wordt een vormmassa van polyalkeen beschreven, die een bijzonder goede stabiliteit bij continu contact met extraherende media bezit. Als stabilisatormengsel wordt een symmetrisch triarylfosfiet en een ester van 3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyfenyl)butaan zuur gebruikt.

Thans werd gevonden dat een uitgekozen mengsel, dat een organisch fosfiet of fosfoniet en een speciaal uitgekozen groep van sterisch gehinderde fenolen of een bepaalde groep van sterisch gehinderde aminen bevat, bijzonder goed geschikt is als stabilisator voor voorwerpen van polyalkeen, welke in continu contact staan met extraherende media. Eveneens werd gevonden dat een mengsel van drie componenten, dat een fosfiet of fosfoniet, een fenolisch antioxidans en een bepaalde groep van sterisch gehinderde aminen bevat, bijzonder goed geschikt is als stabilisator voor voorwerpen van polyalkeen, welke in continu contact staan met extraherende media.

De onderhavige uitvinding heeft derhalve betrekking op samenstellingen, bevattende

a) een polyalkeen, dat in continu contact staat met extraherende

media,

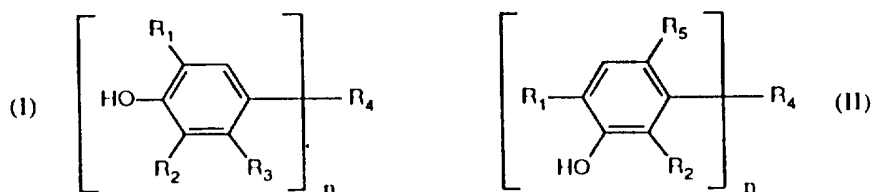
- b) ten minste een verbinding uit de groep der organische fosfieten of fosfonieten, met dien verstande, dat tris[2-tert.-butyl-4-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylfenylthio)-5-methyl]fenylfosiet

5

uitgesloten is,

- c) (1) ten minste een verbinding met de formule I of II

10



waarin

n het getal 1 of 3 betekent,

R_1 C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, fenyl of C_7 - C_9 fenylalkyl voorstelt,

15

R_2 waterstof, C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, fenyl of C_7 - C_9 fenylalkyl betekent,

R_3 waterstof of methyl voorstelt,

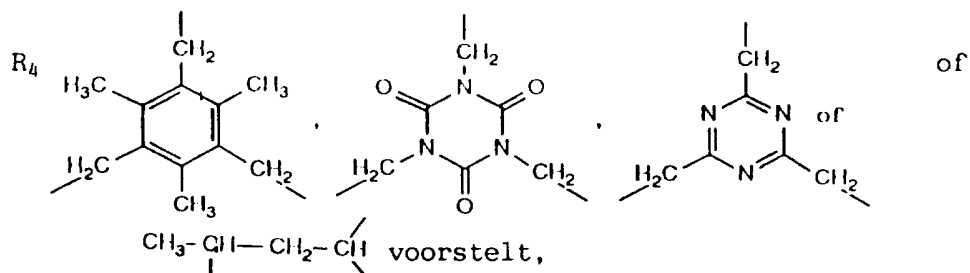
als n 1 betekent

R_4 waterstof, C_1 - C_4 alkyl of $-\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}_6)(\text{OR}_7)$ voorstelt,

20

als n 3 betekent,

25



R_5 waterstof of methyl betekent,

30

R_6 waterstof, C_1 - C_{20} alkyl, niet gesubstitueerd of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl of naftyl; of M^{r+} betekent,

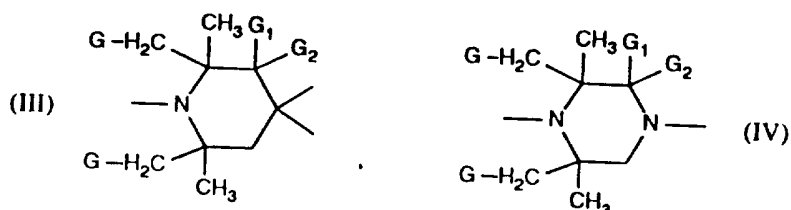
R_7 C_1 - C_{20} alkyl, niet gesubstitueerd of met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl of naftyl voorstelt,

35

M^{r+} een r-waardig metaal-kation is en

r 1, 2 of 3 betekent; of

(ii) ten minste een verbinding uit de groep der sterisch gehinderde aminen met een molecuulgewicht dat groter is dan 500 en ten minste een groep met de formule III of IV



bevat, waarin

G waterstof of methyl is,

G₁ en G₂ waterstof, methyl of gezamenlijk =O betekenen; of

- (iii) (x) ten minste een verbinding uit de groep der fenolische
antioxidantia en (y) ten minste een verbinding uit de groep der
sterisch gehinderde aminen met een molecuulgewicht dat groter is
dan 500 en ten minste een groep met de formule III of IV bevat,
met dien verstande, dat wanneer component (a) poly-1-buteen en
component (c) (i) 1,3,5-tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-
2,4,6-trimethylbenzeen is, component (b) niet tris(2,4-di-tert.-
butylfenyl)fosfiet voorstelt.

Alkyl met maximaal 20 koolstofatomen betekent een vertakte of
onvertakte groep, zoals bijvoorbeeld methyl, ethyl, propyl, isopropyl,
n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylbutyl, n-pentyl,
isopentyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, n-hexyl, 1-methylhexyl,
n-heptyl, isoheptyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, 1-methylheptyl, 3-
methylheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, 1,1,3-trimethylhexyl, 1,1,3,3-
tetramethylpentyl, nonyl, decyl, undecyl, 1-methylundecyl, dodecyl,
1,1,3,3,5,5-hexamethylhexyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexa-
decyl, heptadecyl, octadecyl, eicosyl of docosyl. Een voorkeursbeteke-
nis van R₁ en R₂ is C₁-C₁₂ alkyl, in het bijzonder C₁-C₈ alkyl, b.v.
tert-butyl. Een betekenis van R₇ die bijzondere voorkeur heeft is C₁-
C₁₂ alkyl, in het bijzonder C₁-C₁₀ alkyl, b.v. C₁-C₈ alkyl.

C₅-C₁₂ cycloalkyl, in het bijzonder C₅-C₈ cycloalkyl, betekent
bijvoorbeeld cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl of cyclo-octyl.
Cyclohexyl heeft de voorkeur.

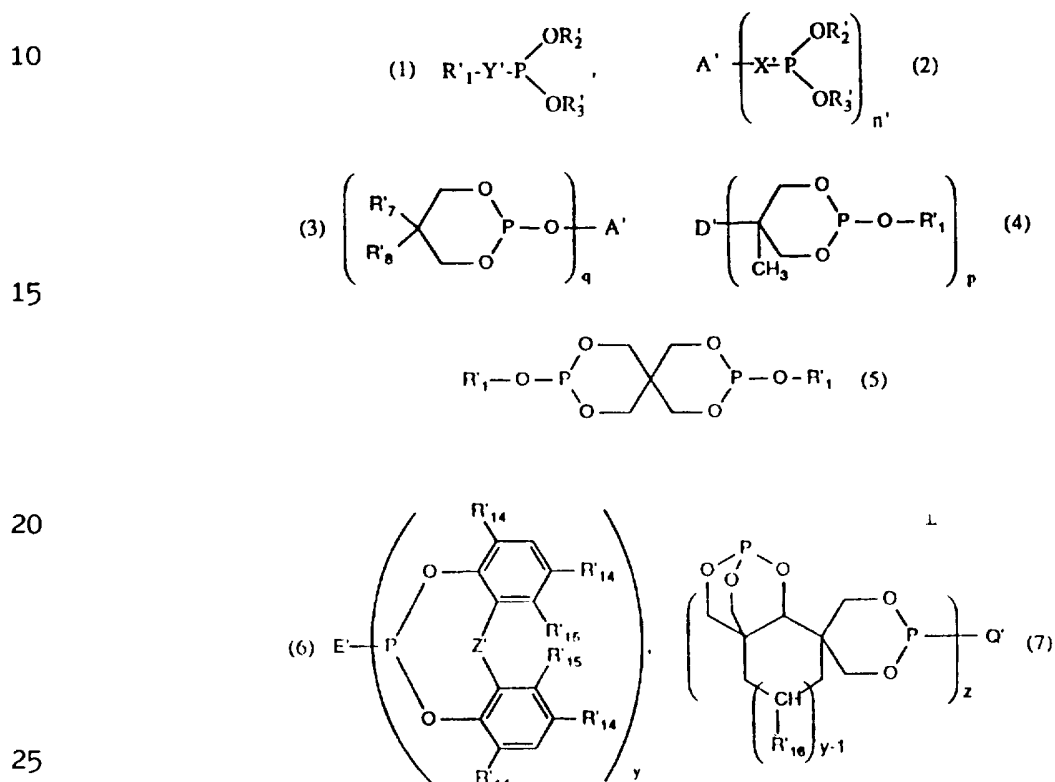
C₇-C₉ fenylalkyl betekent bijvoorbeeld benzyl, α-methylbenzyl,
α,α-dimethylbenzyl of 2-fenylethyl.

Met C₁-C₄ alkyl gesubstitueerd fenyl of naftyl, dat bij voorkeur
1 tot 3, in het bijzonder 1 of 2 alkylgroepen bevat, betekent bijvoor-
beeld o-, m- of p-methylfenyl, 2,3-dimethylfenyl, 2,4-dimethylfenyl,
2,5-dimethylfenyl, 2,6-dimethylfenyl, 3,4-dimethylfenyl, 3,5-dimethyl-
fenyl, 2-methyl-6-ethylfenyl, 4-tert-butylfenyl, 2-ethylfenyl, 2,6-

diethylfenyl, 1-methylnafty, 2-methylnafty, 4-methylnafty, 1,6-dimethylnafty of 4-tert-butylnafty.

Een één-, twee- of driewaardig metaal-kation is bij voorkeur een alkalimetaal-, aardalkalimetaal-, zwaar metaal- of aluminium-kation, zoals bijvoorbeeld Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺, Zn⁺⁺ of Al⁺⁺⁺. Ca⁺⁺ heeft bijzondere voorkeur.

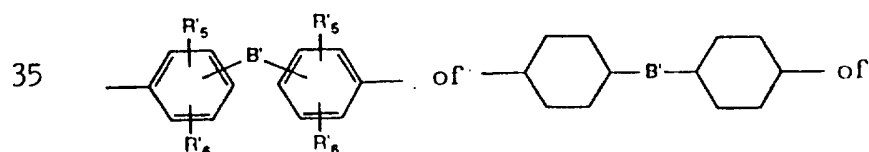
Van belang zijn samenstellingen, die als component (b) organische fosfieten of fosfonieten met de formules (1) tot en met (7) bevatten



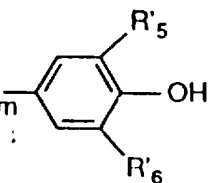
waarin de indices gehele getallen zijn en

n' 2, 3 of 4; p 1 of 2; q 2 of 3; r 4 tot 12; y 1, 2 of 3; en z 1 tot 6 is;

A', als n' 2 is, alkyleen met 2 tot 18 koolstofatomen; door -S-, -O- of -NR'₄- onderbroken alkyleen met 2 tot 12 koolstofatomen; een groep met een van de formules



- fenyleen is;
- A', als n' 3 is, een groep met de formule $-C_rH_{2r-1}-$ is;
- A', als n' 4 is, de groep met de formule $C(CH_2)_4$ betekent;
- A" de betekenis van A', als n' 2 is, heeft;
- 5 B' een groep met de formule $-CH_2-$; $-CHR'_4-$; $-CR'_1R'_4-$; $-S-$ of een direkte binding voorstelt; of C_5-C_7 cycloalkylideen; of met 1 tot 4 C_1-C_4 alkylgroepen op plaats 3, 4 en/of 5 gesubstitueerd cyclohexylideen betekent;
- D', als p 1 is, methyl en, als p 2 is, $-CH_2OCH_2-$ betekent;
- 10 E', als y 1 is, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen, een groep met de formule $-OR'_1$ of halogeen is;
- E', als y 2 is, een groep met de formule $-O-A''-O-$ is;
- E', als y 3 is, een groep met de formule $R'_4C(CH_2O)_3$ is;
- Q' de rest van een ten minste z-waardige alcohol of fenol voorstelt,
- 15 waarbij deze via het (de) alcoholische resp. fenolische O-atoom(atomen) aan het (de) P-atoom(atomen) gebonden is (zijn);
- R'_1 , R'_2 en R'_3 onafhankelijk van elkaar alkyl met 1 tot 30 koolstofatomen; met halogeen, $-COOR'_4$, $-CN$ of $-CONR'_4R'_4$ gesubstitueerd alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen; door $-S-$, $-O-$ of $-NR'_4-$ onderbroken alkyl
- 20 met 2 tot 18 koolstofatomen; fenyl- C_1-C_4 alkyl; cycloalkyl met 5 tot 12 koolstofatomen; fenyl of naftyl; met halogeen, 1 tot 3 alkylgroepen of alkoxygroepen met in totaal 1 tot 18 koolstofatomen of met fenyl- C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl of naftyl; of een groep met

- 25 de formule $-(CH_2)_m$  zijn, waarin m een geheel getal uit het

- 30 gebied van 3 tot 6 betekent;
- R'_4 respectievelijk de groepen R'_4 onafhankelijk van elkaar waterstof; alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen; cycloalkyl met 5 tot 12 koolstofatomen; of fenylalkyl met 1 tot 4 koolstofatomen in het alkyl-deel zijn;
- 35 R'_5 en R'_6 onafhankelijk van elkaar waterstof; alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen of cycloalkyl met 5 of 6 koolstofatomen zijn;
- R'_7 en R'_8 , in het geval dat $q = 2$, onafhankelijk van elkaar C_1-C_4 alkyl of samen een 2,3-dehydropentamethyleengroep voorstellen; en

- R'₇ en R'₈, in het geval dat q = 3, methyl betekenen;
 de substituenten R'₁₄ onafhankelijk van elkaar waterstof; alkyl met 1 tot 9 koolstofatomen of cyclohexyl zijn;
 de substituenten R'₁₅ onafhankelijk van elkaar waterstof of methyl
 5 zijn; en
 R'₁₆ waterstof of C₁-C₄ alkyl voorstelt en in het geval dat meer groepen R'₁₆ aanwezig zijn, die groepen R'₁₆ hetzelfde of verschillend zijn;
 X' en Y' desbetreffend een direkte binding of -O- voorstellen; en
 10 Z' een direkte binding; -CH₂-; -C(R'₁₆)₂- of -S- is.

Van bijzonder belang zijn samenstellingen, die als component (b) een fosfiet of fosfoniet met de formule (1), (2), (5) of (6) bevatten, waarin

- n' het getal 2 is en y het getal 1 of 2 voorstelt;
 15 A' alkyleen met 2 tot 18 koolstofatomen; p-fenyleen of p-bifenyleen is;
 E' in het geval dat y = 1 C₁-C₁₈ alkyl, -OR₁ of fluor; en in het geval dat y = 2 p-bifenyleen is;
 R'₁, R'₂ en R'₃ onafhankelijk van elkaar alkyl met 1 tot 18 koolstof-
 20 atomen; fenyl-C₁-C₄ alkyl; cyclohexyl; fenyl; met 1 tot 3 alkylgroepen met in totaal 1 tot 18 koolstofatomen gesubstitueerd fenyl betekenen;
 de substituenten R'₁₄ onafhankelijk van elkaar waterstof of alkyl met 1 tot 9 koolstofatomen zijn;
 R'₁₅ waterstof of methyl is;
 25 X' een direkte binding is;
 Y' -O-; en
 Z' een direkte binding of -CH(R'₁₆)- is.

- Eveneens van belang zijn samenstellingen, die als component (b) fosfieten of fosfonieten met de formule (1), (2), (5) of (6) bevatten,
 30 waarin
 n' het getal 2 en y het getal 1 is;
 A' p-bifenyleen is;
 E' C₁-C₁₈ alkoxy of fluor is;
 R'₁, R'₂ en R'₃ onafhankelijk van elkaar alkyl met 1 tot 18 koolstof-
 35 atomen; met 2 of 3 alkylgroepen met in totaal 2 tot 12 koolstofatomen gesubstitueerd fenyl betekent;
 de substituenten R'₁₄ onafhankelijk van elkaar methyl of tert-butyl zijn;

R'₁₅ waterstof is;

X' een direkte binding;

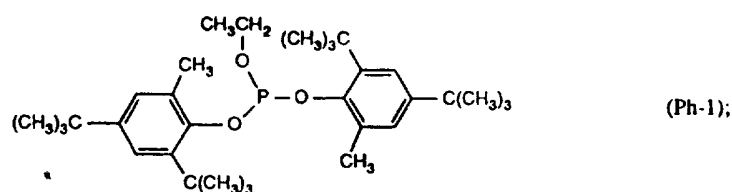
Y' -O-; en

Z' een direkte binding, -CH₂- of -CH(CH₃)- is.

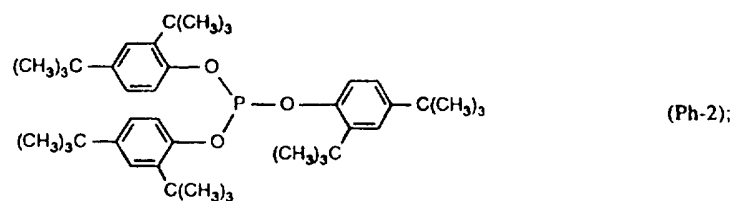
- 5 Bijzondere voorkeur hebben samenstellingen, die als component (b) fosfieten, in het bijzonder die met de formules (1) en (5), bevatten.

De volgende verbindingen zijn voorbeelden van fosfieten en fosfoniëten, die bijzonder geschikt zijn als component (b) in de samenstelling volgens de uitvinding.

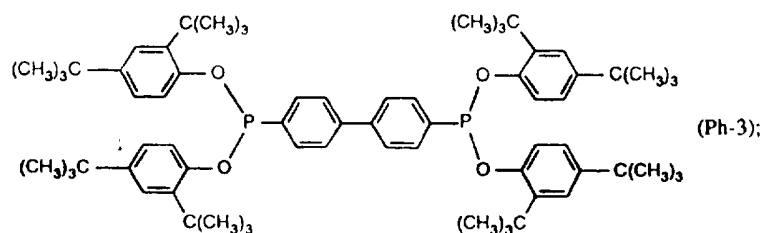
10



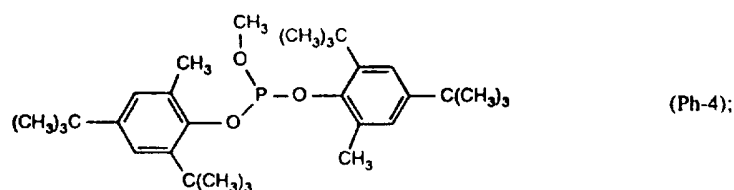
15



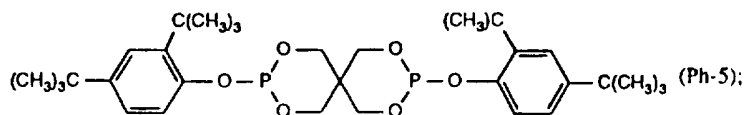
20



25

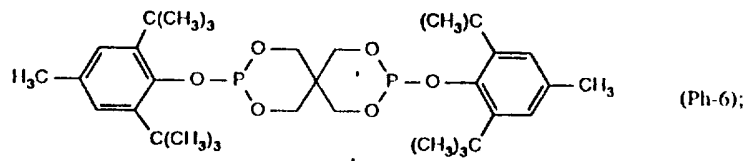


30

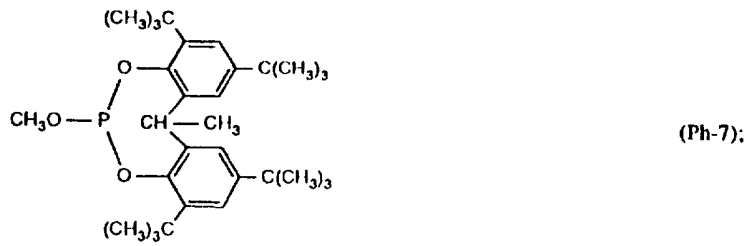


35

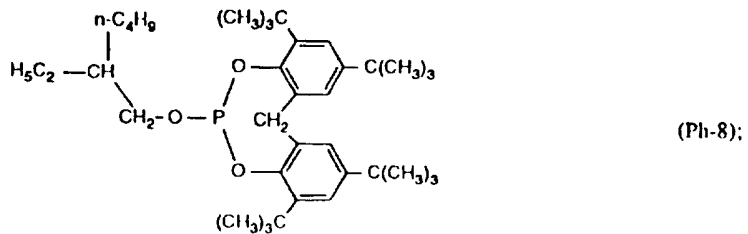
5



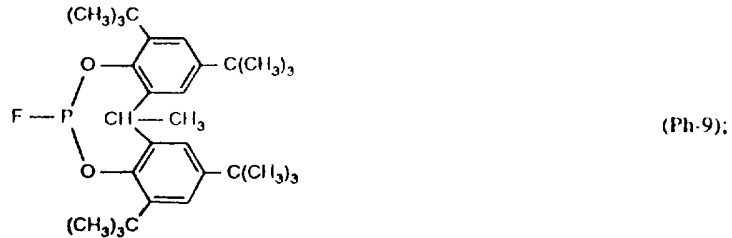
10



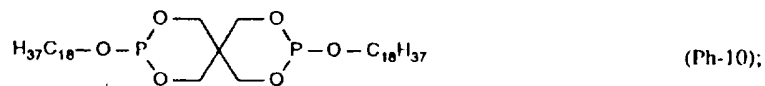
15



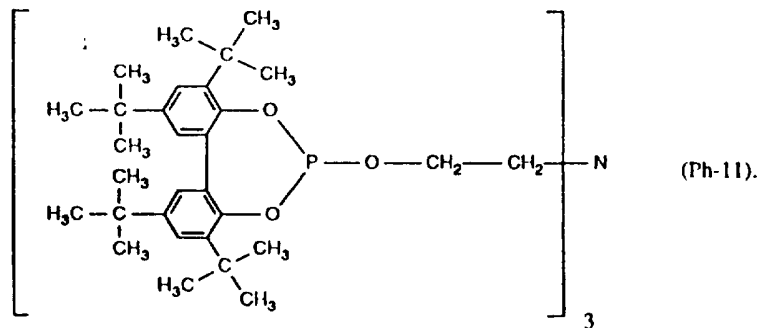
20



25



30



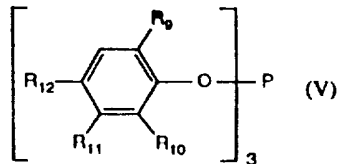
35

De genoemde fosfieten en fosfonieten zijn bekende verbindingen;

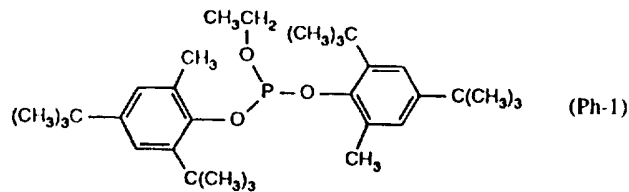
ze zijn voor een deel in de handel verkrijgbaar.

Bijzondere voorkeur hebben verbindingen, die als component (b) een verbinding met de formules V, Ph-1, Ph-3 of Ph-11 bevatten

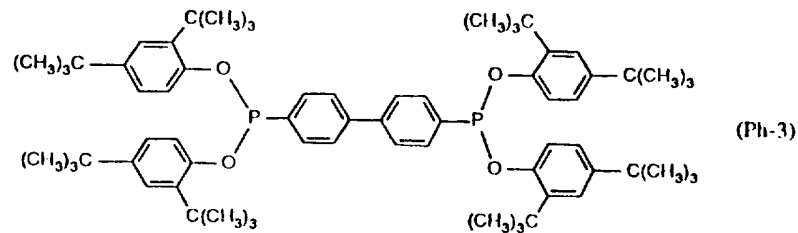
5



10

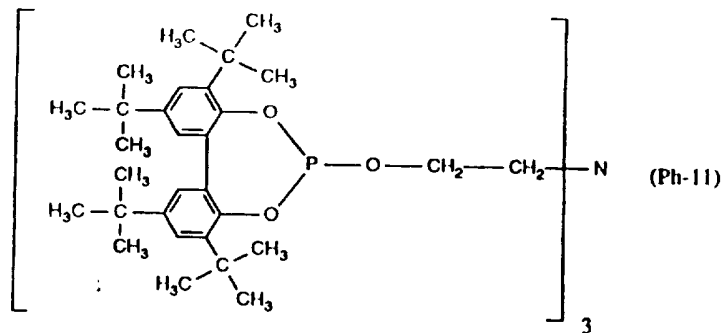


15



20

25



waarin

30 R_9 en R_{12} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_8 alkyl, cyclohexyl of fenyl betekenen en

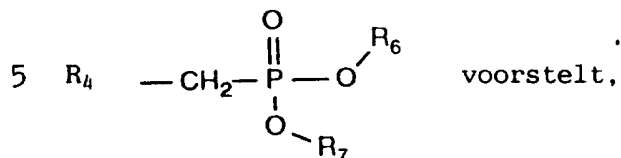
R_{10} en R_{11} onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1 - C_4 alkyl voorstellen.

Van belang zijn samenstellingen, die als component (c)(i) een
35 verbinding met de formule I of II bevatten, waarin
 n het getal 1 of 3 betekent,

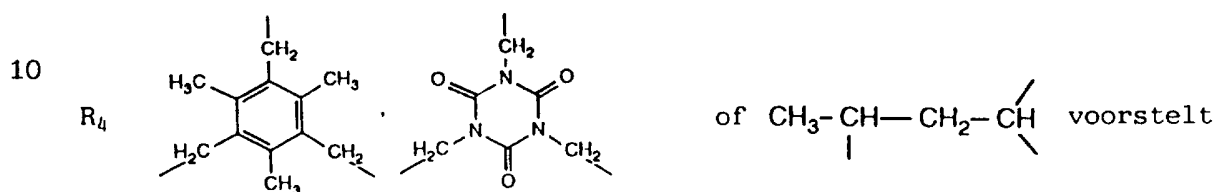
R_1 C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, fenyl of benzyl voorstelt,

R_2 waterstof, C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, fenyl of benzyl betekent.

R_3 waterstof of methyl voorstelt,
als n 1 is,



als n 3 is,



R_5 waterstof of methyl betekent,

15

R_6 waterstof, $C_1\text{—}C_{12}$ alkyl of $\frac{M^{r+}}{r}$ betekent,

R_7 $C_1\text{—}C_{12}$ alkyl voorstelt,

20 M^{r+} een r-waardig metaal-kation is en
r 1, 2 of 3 betekent.

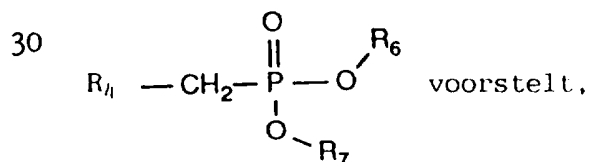
De voorkeur hebben samenstellingen, die als component (c)(i) een
verbinding met de formule I bevatten, waarin
n het getal 1 of 3 is,

25 R_1 tert-butyl, cyclohexyl of fenyl voorstelt,

R_2 waterstof, tert-butyl, cyclohexyl of fenyl betekent,

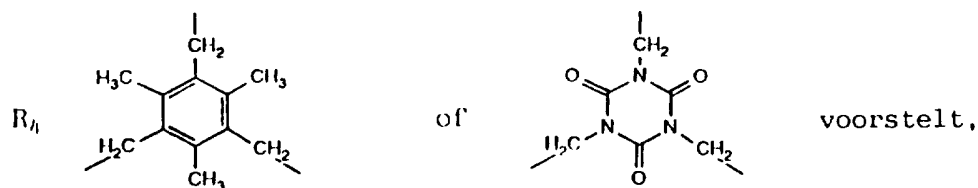
R_3 waterstof voorstelt,

als n 1 is ;



als n 3 is

35



R_6 C_1-C_4 alkyl of $\frac{M^{r+}}{r}$ betekent,

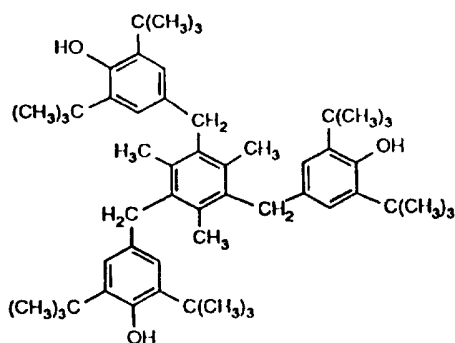
R_7 C_1-C_{12} alkyl voorstelt,

5 M^{r+} calcium is en

r 2 is.

Heel bijzondere voorkeur hebben samenstellingen, die als component (c)(i) verbindingen met de formule

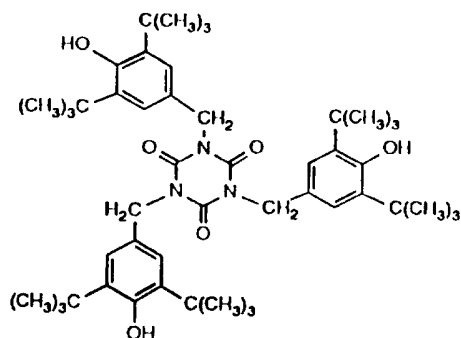
10



Irganox® 1330 (Ciba-Geigy)

15

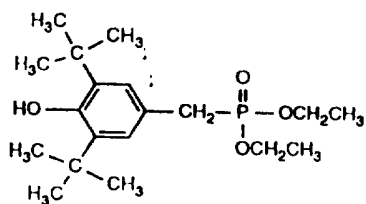
20



Irganox® 3114 (Ciba-Geigy)

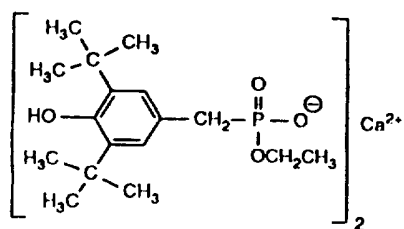
25

30



Irganox® 1222 (Ciba-Geigy)

35

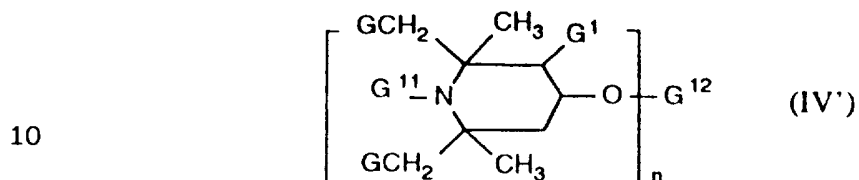


Irganox® 1425 (Ciba-Geigy)

bevatten.

Van bijzonder belang zijn samenstellingen, die als component (c)(ii) of als component (c)(iii)(y) sterisch gehinderde aminen uit de onder (a') tot en met (g') beschreven klasse van verbindingen bevatten, die ten minste een groep met de formule III of IV bevatten.

(a') Verbindingen met de formule IV'



waarin n een getal van 1 tot 4 betekent, G en G¹ onafhankelijk van elkaar waterstof of methyl betekenen,

15 G¹¹ waterstof, oxyl, hydroxyl, C₁-C₁₈ alkyl, C₃-C₈ alkenyl, C₃-C₈ alki-
nyl, C₇-C₁₂ aralkyl, C₁-C₁₈ alkoxy, C₅-C₈ cycloalkoxy, C₇-C₉ fenylalkoxy,
C₁-C₈ alkanoyl, C₃-C₅ alkenoyl, C₁-C₁₈ alkanoyloxy, benzyloxy, glycidyl
of een groep -CH₂CH(OH)-Z, waarin Z waterstof, methyl of fenyl is,
betekent, waarbij G¹¹ bij voorkeur H, C₁-C₄ alkyl, allyl, benzyl, ace-
20 tyl of acryloyl is en

G¹², als n 1 is, waterstof, eventueel door een of meer zuurstofatomen
onderbroken C₁-C₁₈ alkyl, cyaanethyl, benzyl, glycidyl, een eenwaardige
groep van een alifatisch, cycloalifatisch, aralifatisch, onverzadigd
of aromatisch carbonzuur, carbaminezuur of fosfor bevattend zuur of
25 een eenwaardige silylgroep, bij voorkeur een groep van een alifatisch
carbonzuur met 2 tot 18 C-atomen, een cycloalifatisch carbonzuur met 7
tot 15 C-atomen, een α,β-onverzadigd carbonzuur met 3 tot 5 C-atomen
of een aromatisch carbonzuur met 7 tot 15 C-atomen, betekent, waarbij
het carbonzuur desbetreffend in het alifatische, cycloalifatische of
30 aromatische deel met 1 tot 3 groepen -COOZ¹² kan zijn gesubstitueerd,
waarin Z¹² H, C₁-C₂₀ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₅-C₇ cycloalkyl, fenyl of
benzyl is,

als n 2 is, C₂-C₁₂ alkyleen, C₄-C₁₂ alkenyleen, xylyleen, een tweewaar-
dige groep van een alifatisch, cycloalifatisch, aralifatisch of aroma-
35 tisch dicarbonzuur, dicarbaminezuur of fosfor bevattend zuur of een
tweewaardige silylgroep, bij voorkeur een groep van een alifatisch
dicarbonzuur met 2 tot 36 C-atomen, een cycloalifatisch of aromatisch
dicarbonzuur met 8-14 C-atomen of een alifatisch, cycloalifatisch of

aromatisch dicarbaminezuur met 8-14 C-atomen, betekent, waarbij het dicarbonzuur desbetreffend in het alifatische, cycloalifatische of aromatische deel met 1 of 2 groepen $-\text{COOZ}^{12}$ kan zijn gesubstitueerd, als n 3 is, een driewaardige groep van een alifatisch, cycloalifatisch
 5 of aromatisch tricarbonzuur, dat in het alifatische, cycloalifatische of aromatische deel met $-\text{COOZ}^{12}$ kan zijn gesubstitueerd, een aromatisch tricarbaminezuur of een fosfor bevattend zuur of een driewaardige silylgroep betekent
 en als n 4 is, een vierwaardige groep van een alifatisch, cycloalifa-
 10 tisch of aromatisch tetracarbonzuur betekent.

Met de weergegeven carbonzuurgroepen bedoelt men daarbij telkens groepen met de formule $(-\text{CO})_n\text{R}$, waarbij de betekenis van n hierboven is weergegeven en de betekenis van R uit de weergegeven definitie volgt.

Betekenen eventuele substituenten $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, dan zijn deze b.v.
 15 methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-hexyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, n-decyl, n-undecyl of n-dodecyl.

In de betekenis van $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alkyl kan G^{11} of G^{12} b.v. de hierboven weergegeven groepen en daartoe nog bijvoorbeeld n-tridecyl, n-tetradecyl, n-hexadecyl of n-octadecyl voorstellen.

20 Als G^{11} $\text{C}_3\text{-C}_8$ alkenyl betekent, dan kan het b.v. om 1-propenyl, allyl, methallyl, 2-butenyl, 2-pentenyl, 2-hexenyl, 2-octenyl, 4-tert-butyl-2-butenyl gaan.

G^{11} is als $\text{C}_3\text{-C}_8$ alkynyl bij voorkeur propargyl.

Als $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ aralkyl is G^{11} in het bijzonder fenethyl en vooral
 25 benzyl.

G^{11} is als $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkanoyl bijvoorbeeld formyl, propionyl, butyryl, octanoyl, maar bij voorkeur acetyl en als $\text{C}_3\text{-C}_5$ alkenoyl in het bijzonder acryloyl.

Betekent G^{12} een eenwaardige groep van een carbonzuur, dan is
 30 deze bijvoorbeeld een azijnzuur-, capronzuur-, stearinezuur-, acrylzuur-, methacrylzuur-, benzoë- of β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuurgroep.

Betekent G^{12} een eenwaardige silylgroep, dan is deze bijvoorbeeld een groep met de formule $-(\text{C}_j\text{H}_{2j})-\text{Si}(\text{Z}')_2\text{Z}''$, waarin j een geheel getal
 35 uit het gebied van 2 tot 5 en Z' en Z'' onafhankelijk van elkaar $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl of $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxy betekenen.

Betekent G^{12} een tweewaardige groep van een dicarbonzuur, dan is deze bijvoorbeeld een malonzuur-, barnsteen- , glutaarzuur-, adi-

pinezuur-, kurkzuur-, sebazinezuur-, maleïnezuur-, itaconzuur-, ftaalzuur-, dibutylmalonzuur-, dibenzylmalonzuur-, butyl-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonzuur- of bicyclohepteendicarbonzurgroep.

Is G^{12} een driewaardige groep van een tricarbonzuur, dan is deze
5 b.v. een trimellietzuur-, citroenzuur- of nitrilotriazijnzurgroep.

Is G^{12} een vierwaardige groep van een tetracarbonzuur, dan is deze b.v. de vierwaardige groep van butaan-1,2,3,4-tetracarbonzuur of van pyromellietzuur.

Is G^{12} een tweewaardige groep van een dicarbaminezuur, dan is
10 deze bijvoorbeeld een hexamethyleendicarbaminezuur- of een 2,4-toluyleendicarbaminezurgroep.

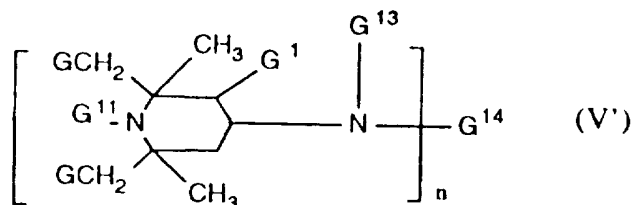
De voorkeur hebben verbindingen met de formule IV', waarin G waterstof is, G^{11} waterstof of methyl is, n 2 is en G^{12} de diacylgroep van een alifatisch dicarbonzuur met 4-12 C-atomen is.

15 Voorbeelden van polyalkylpiperidine-verbindingen uit deze klasse zijn de volgende verbindingen:

- 1) 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
- 2) 1-allyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
- 3) 1-benzyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
- 20 4) 1-(4-tert-butyl-2-butenyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
- 5) 4-stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
- 6) 1-ethyl-4-salicyloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
- 7) 4-methacryloyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine
- 8) 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl- β -(3,5-di-tert-butyl-4-
25 hydroxyfenyl)propionaat
- 9) di(1-benzyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)maleïnaat
- 10) di(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)succinaat
- 11) di(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)glutaraat
- 12) di(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)adipaat
- 30 13) di(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat
- 14) di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)sebacaat
- 15) di(1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diethylpiperidine-4-yl)sebacaat
- 16) di(1-allyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)ftalaat
- 17) 1-hydroxy-4- β -cyaanethyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
- 35 18) 1-acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ylacetaat
- 19) trimellietzuur-tri(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)ester
- 20) 1-acryloyl-4-benzyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
- 21) diethylmalonzuur-di(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)ester

- 22) dibutylmalonzuur-di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)ester
 23) butyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonzuur-di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)ester
 24) di(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat
 5 25) di(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat
 26) hexaan-1',6'-bis(4-carbamoyloxy-1-n-butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine)
 27) toluen-2',4'-bis(4-carbamoyloxy-1-n-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine)
 10 28) dimethylbis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-oxy)silaan
 29) fenyltris(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-oxy)silaan
 30) tris(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)fosfiet
 31) tris(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)fosfaat
 32) fenyl[bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)]fosfonaat
 15 33) 4-hydroxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine
 34) 4-hydroxy-N-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
 35) 4-hydroxy-N-(2-hydroxypropyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
 36) 1-glycidyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
 (b') Verbindingen met de formule V'

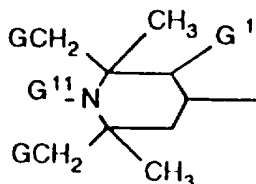
20



- 25 waarin n het getal 1 of 2 is, G, G¹ en G¹¹ die bij (a') weergegeven betekenis hebben,

G¹³ waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, C₂-C₅ hydroxyalkyl, C₅-C₇ cycloalkyl, C₇-C₈ aralkyl, C₂-C₁₈ alkanoyl, C₃-C₅ alkenoyl, benzoyl of een groep met de formule

30



is en

- 35 G¹⁴, als n 1 is, waterstof, C₁-C₁₈ alkyl, C₃-C₈ alkenyl, C₅-C₇ cycloalkyl, met een hydroxyl-, cyaan-, alkoxy-carbonyl- of carbamidegroep gesubstitueerd C₁-C₄ alkyl, glycidyl, een groep met de formule -CH₂-CH(OH)-Z of de formule -CONH-Z is, waarin Z waterstof, methyl of

fenyl betekent;

als $n \geq 2$ is, C_2-C_{12} alkyleen, C_6-C_{12} aryleen, xyleen, een $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ groep of een groep $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-$ betekent, waarin D C_2-C_{10} alkyleen, C_6-C_{15} aryleen, C_6-C_{12} cycloalkyleen is, of
 5 onder de voorwaarde dat G^{13} geen alkanoyl, alkenoyl of benzoyl is, G^{14} ook 1-oxo- C_2-C_{12} alkyleen, een tweewaardige groep van een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur of ook de groep $-CO-$ kan betekenen, of,
 als $n = 1$ is, G^{13} en G^{14} samen de tweewaardige groep van een alifatisch,
 10 cycloalifatisch of aromatisch 1,2- of 1,3-dicarbonzuur kunnen betekenen.

Zijn eventuele substituenten C_1-C_{12} of C_1-C_{18} alkyl, dan hebben deze de reeds bij (a') weergegeven betekenis.

Zijn eventuele substituenten C_5-C_7 cycloalkyl, dan zijn deze in
 15 het bijzonder cyclohexyl.

Als C_7-C_8 aralkyl is G^{13} in het bijzonder fenylethyl of vooral benzyl. Als C_2-C_5 hydroxyalkyl is G^{13} in het bijzonder 2-hydroxyethyl of 2-hydroxypropyl.

G^{13} is als C_2-C_{18} alkanoyl bijvoorbeeld propionyl, butyryl, octanoyl, dodecanoyl, hexadecanoyl, octadecanoyl, maar bij voorkeur acetyl, en als C_3-C_5 alkenoyl in het bijzonder acryloyl.
 20

Betekent G^{14} C_2-C_8 alkenyl, dan gaat het b.v. om allyl, methallyl, 2-butenyl, 2-pentenyl, 2-hexenyl of 2-octenyl.

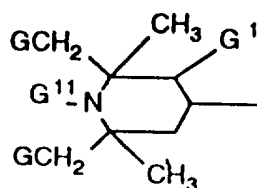
G^{14} als met een hydroxyl-, cyaan-, alkoxycarbonyl- of carbamide-
 25 groep gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl kan b.v. 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, 2-cyaanethyl, methoxycarbonylmethyl, 2-ethoxycarbonylethyl, 2-aminocarbonylpropyl of 2-(dimethylaminocarbonyl)ethyl zijn.

Zijn eventuele substituenten C_2-C_{12} alkyleen, dan gaat het b.v. om ethyleen, propyleen, 2,2-dimethylpropyleen, tetramethyleen, hexamethyleen, octamethyleen, decamethyleen of dodecamethyleen.
 30

Zijn eventuele substituenten C_6-C_{15} aryleen, dan zijn deze b.v. o-, m- of p-fenyleen, 1,4-naftyleen of 4,4'-difenyleen.

Als C_6-C_{12} cycloalkyleen moet in het bijzonder cyclohexyleen worden genoemd.

35 De voorkeur hebben verbindingen met de formule V', waarin $n = 1$ of 2 is, G waterstof is, G^{11} waterstof of methyl is, G^{13} waterstof, C_1-C_{12} alkyl of een groep met de formule



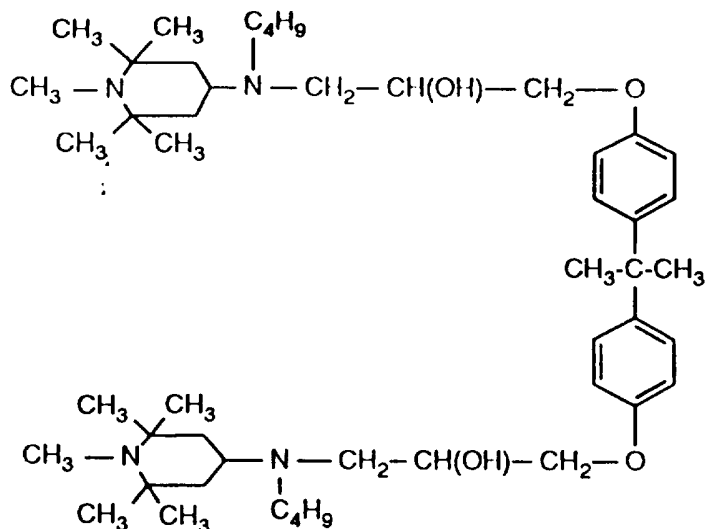
5

is en G^{14} in het geval van $n = 1$ waterstof of C_1 - C_{12} alkyl is en in het geval van $n = 2$ C_2 - C_8 alkyleen of 1-oxo- C_2 - C_8 alkyleen is.

Voorbeelden van polyalkylpiperidine-verbindingen uit deze klasse zijn de volgende verbindingen:

- 10 37) N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)hexamethyleen-1,6-diamine
 38) N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)hexamethyleen-1,6-diaacetamide
 39) bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)amine
 15 40) 4-benzoylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
 41) N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-N,N'-dibutyladipamide
 42) N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-N,N'-dicyclohexyl-2-hydroxypropyleen-1,3-diamine
 43) N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-p-xylyleendiamine
 20 44) N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)succindiamide
 45) N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)- β -aminodipropionzuur-di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)ester
 46) de verbinding met de formule

25



30

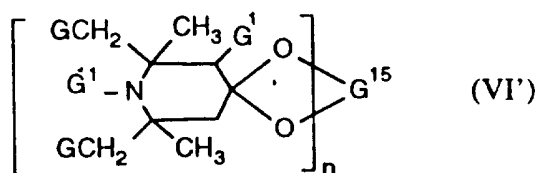
35

- 47) 4-(bis-2-hydroxyethylamino)-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine
 48) 4-(3-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylbenzoëzuoramido)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

49) 4-methacrylamido-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine

(c') Verbindingen met de formule VI'

5



waarin n het getal 1 of 2 is, G , G^1 en G^{11} die bij (a) weergegeven betekenis hebben en G^{15} , als n 1 is, C_2 - C_8 alkyleen of -hydroxyalkyleen of C_4 - C_{22} acyloxyalkyleen, als n 2 is, de groep $(-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2-)_2$ betekent.

Betekent G^{15} C_2 - C_8 alkyleen of -hydroxyalkyleen, dan is dit bijvoorbeeld ethyleen, 1-methylethyleen, propyleen, 2-ethylpropyleen of 2-ethyl-2-hydroxymethylpropyleen.

15 Als C_4 - C_{22} acyloxyalkyleen betekent G^{15} b.v. 2-ethyl-2-acetoxymethylpropyleen.

Voorbeelden van polyalkylpiperidine-verbindingen uit deze klasse zijn de volgende Verbindingen:

50) 9-aza-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecaan

20 51) 9-aza-8,8,10,10-tetramethyl-3-ethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecaan

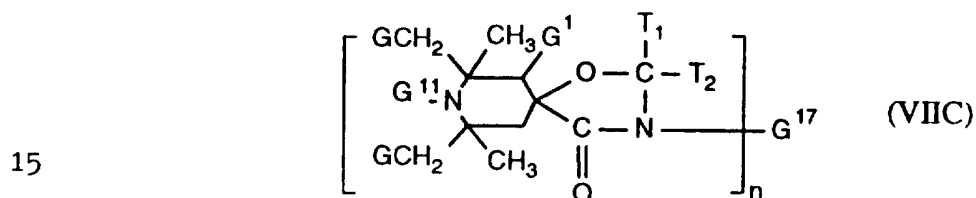
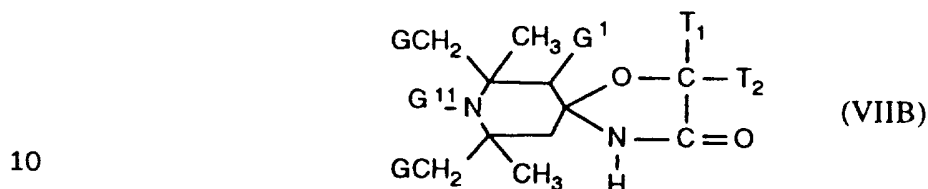
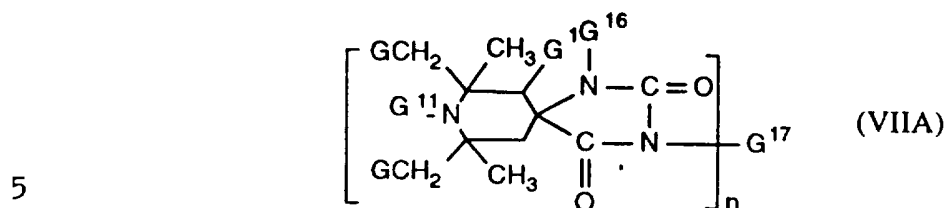
52) 8-aza-2,7,7,8,9,9-hexamethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decaan

53) 9-aza-3-hydroxymethyl-3-ethyl-8,8,9,10,10-pentamethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecaan

25 54) 9-aza-3-ethyl-3-acetoxymethyl-9-acetyl-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecaan

55) 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-spiro-2'-(1',3'-dioxaan)-5'-spiro-5''-(1'',3''-dioxaan)-2''-spiro-4'''-(2''',2''',6''',6'''-tetramethylpiperidine);

30 (d') Verbindingen met de formules VIIA, VIIB en VIIC, waarbij Verbindingen met de formule VIIC de voorkeur hebben.



waarin n het getal 1 of 2 is, G, G' en G¹¹ de bij (a') weergegeven betekenis hebben,

20 G¹⁶ waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, allyl, benzyl, glycidyl of C₂-C₆ alkoxy-alkyl is en

G¹⁷, als n 1 is, waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₅ alkenyl, C₇-C₉ aralkyl, C₅-C₇ cycloalkyl, C₂-C₄ hydroxyalkyl, C₂-C₆ alkoxyalkyl, C₆-C₁₀ aryl, glycidyl of een groep met de formule -(CH₂)_p-COO-Q of de formule -(CH₂)_p-O-CO-Q is, waarin p 1 of 2 en Q C₁-C₄ alkyl of fenyl zijn, als
25 n 2 is, C₂-C₁₂ alkyleen, C₄-C₁₂ alkenyleen, C₆-C₁₂ aryleen, een groep -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-, waarin D C₂-C₁₀ alkyleen, C₆-C₁₅ aryleen, C₆-C₁₂ cycloalkyleen is, of een groep -CH₂CH(OZ')CH₂-(OCH₂-CH(OZ')CH₂)₂- betekent, waarin Z' waterstof, C₁-C₁₈ alkyl, allyl, benzyl, C₂-C₁₂ alkanoyl of benzoyl is,

30 T₁ en T₂ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₁₈ alkyl of eventueel met halogeen of C₁-C₄ alkyl gesubstitueerd C₆-C₁₀ aryl of C₇-C₉ aralkyl betekenen of

T₁ en T₂ samen met het C-atoom waaraan ze gebonden zijn een C₅-C₁₄ cycloalkaanring vormen.

35 Betekenen eventuele substituenten C₁-C₁₂ alkyl, dan zijn deze b.v. methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-hexyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, n-decyl, n-undecyl of n-dodecyl.

Eventuele substituenten in de betekenis van C₁-C₁₈ alkyl kunnen

b.v. de hierboven weergegeven groepen en verder bijvoorbeeld nog n-tridecyl, n-tetradecyl, n-hexadecyl of n-octadecyl zijn.

Betekenen eventuele substituenten C_2-C_6 alkoxyalkyl, dan zijn deze b.v. methoxymethyl, ethoxymethyl, propoxymethyl, tert-butoxy-
5 methyl, ethoxyethyl, ethoxypropyl, n-butoxyethyl, tert-butoxyethyl, isopropoxyethyl of propoxypropyl.

Is $C^{17} C_3-C_5$ alkenyl, dan is dit b.v. 1-propenyl, allyl, methallyl, 2-butenyl of 2-pentenyl.

Als C_7-C_9 aralkyl zijn G^{17} , T_1 en T_2 in het bijzonder fenethyl of
10 vooral benzyl. Vormen T_1 en T_2 samen met het C-atoom een cycloalkaanring, dan kan dit b.v. een cyclopentaan-, cyclohexaan-, cyclo-octaan- of cyclododecaanring zijn.

Betekent $G^{17} C_2-C_4$ hydroxyalkyl, dan is dit b.v. 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, 2-hydroxybutyl of 4-hydroxybutyl.

15 Als C_6-C_{10} aryl betekenen G^{17} , T_1 en T_2 in het bijzonder fenyl, α - of β -naftyl, welke eventueel met halogeen of C_1-C_4 alkyl zijn gesubstitueerd.

Is $G^{17} C_2-C_{12}$ alkyleen, dan gaat het b.v. om ethyleen, propyleen, 2,2-dimethylpropyleen, tetramethyleen, hexamethyleen, octamethyleen,
20 decamethyleen of dodecamethyleen.

Als C_4-C_{12} alkenyleen betekent G^{17} in het bijzonder 2-butenyleen, 2-pentenyleen of 3-hexenyleen.

Betekent $G^{17} C_6-C_{12}$ aryleen, dan is dit b.v. o-, m- of p-fenyleen, 1,4-naftyleen of 4,4'-difenyleen.

25 Betekent $Z' C_2-C_{12}$ alkanoyl, dan is dit bijvoorbeeld propionyl, butyryl, octanoyl, dodecanoyl, maar bij voorkeur acetyl.

D heeft als C_2-C_{10} alkyleen, C_6-C_{15} aryleen of C_6-C_{12} cycloalkyleen de bij (b') weergegeven betekenis.

Voorbeelden van polyalkylpiperidine-verbindingen uit deze klasse
30 zijn de volgende verbindingen:

56) 3-benzyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decaan-2,4-dion

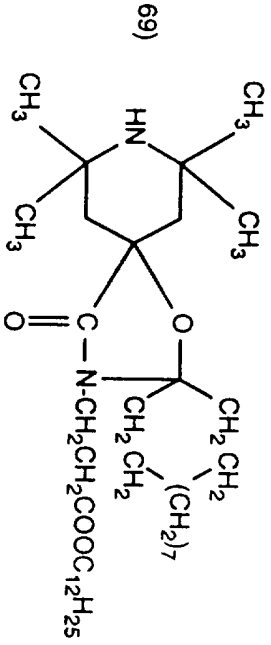
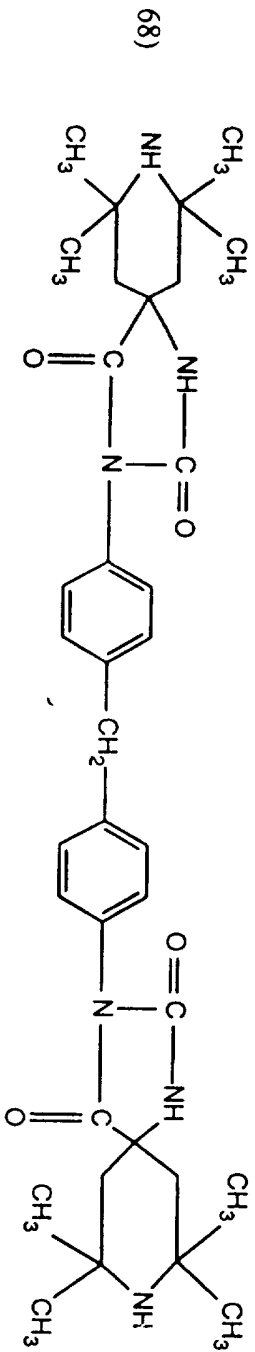
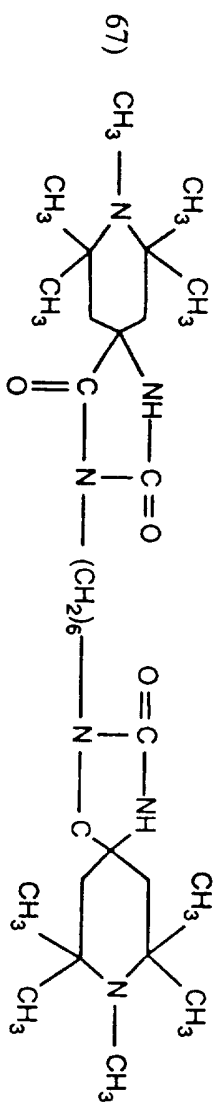
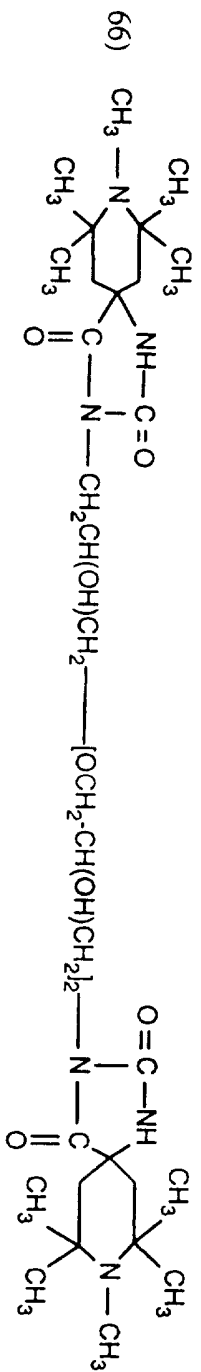
57) 3-n-octyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decaan-2,4-dion

58) 3-allyl-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentamethylspiro[4.5]decaan-2,4-
35 dion

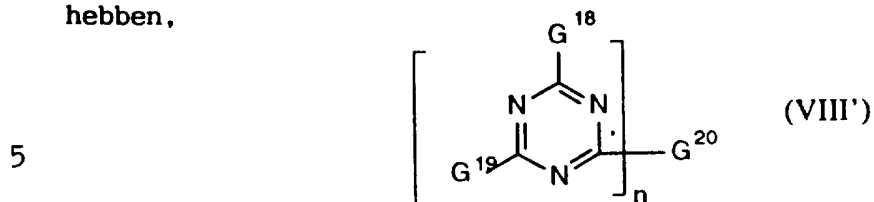
59) 3-glycidyl-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentamethylspiro[4.5]decaan-2,4-dion

60) 1,3,7,7,8,9,9-heptamethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion

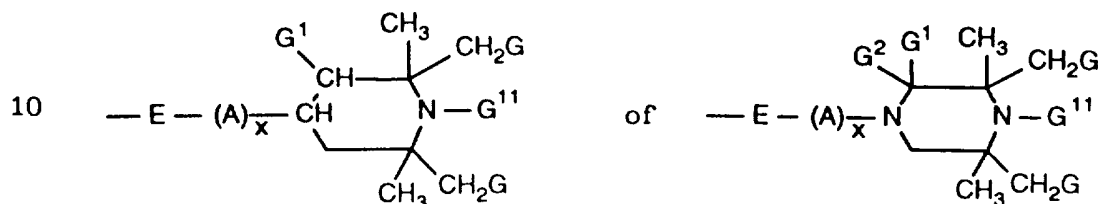
- 61) 2-isopropyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]-
decaan
- 62) 2,2-dibutyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]-
decaan
- 5 63) 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxodispiro[5.1.11.2]henei-
cosan
- 64) 2-butyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-4,8-diaza-3-oxospiro[4.5]decaan
en bij voorkeur:
- 65) 8-acetyl-3-dodecyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]-
10 decaan-2,4-dion
- of de verbindingen met de volgende formules:



(e') Verbindingen met de formule VIII', die van hun kant de voorkeur hebben,



waarin n het getal 1 of 2 is en G^{18} een groep met een van de formules



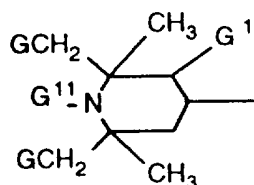
betekent, waarin G en G^{11} de bij (a') weergegeven betekenis hebben en G^1 en G^2 waterstof, methyl of gezamenlijk een substituent =O betekenen,
15 E -O- of $-\text{NG}^{13}-$ is, A C_2-C_6 alkyleen of $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$ betekent en x een van de getallen 0 of 1 is,

G^{13} waterstof, C_1-C_{12} alkyl, C_2-C_5 hydroxyalkyl of C_5-C_7 cycloalkyl voorstelt,

G^{19} hetzelfde als G^{18} of een van de groepen $-\text{NG}^{21}\text{G}^{22}$, $-\text{OG}^{23}$, $-\text{NHCH}_2\text{OG}^{23}$ of
20 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OG}^{23})_2$ is,

G^{20} , als $n = 1$, hetzelfde is als G^{18} of G^{19} en als $n = 2$ een groep $-\text{E}-\text{B}-\text{E}-$ is, waarin B C_2-C_8 alkyleen of door 1 of 2 groepen $-\text{N}(\text{G}^{21})-$ onderbroken C_2-C_8 alkyleen betekent,

G^{21} C_1-C_{12} alkyl, cyclohexyl, benzyl of C_1-C_4 hydroxyalkyl of een groep
25 met de formule



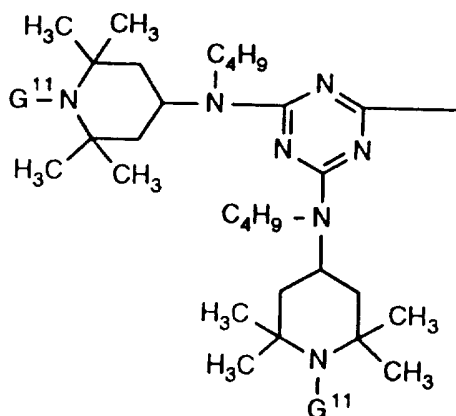
30 is, G^{22} C_1-C_{12} alkyl, cyclohexyl, benzyl, C_1-C_4 hydroxyalkyl en G^{23} waterstof, C_1-C_{12} alkyl of fenyl betekenen of G^{21} en G^{22} samen C_4-C_5

alkyleen of -oxaalkyleen, bijvoorbeeld
35 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \\ / \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$, of een groep met de

formule

$$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N-G}^{11} \text{ zijn, of G}^{21} \text{ een groep met de formule} \\ \diagup \\ \text{-CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$$

5



10

15 betekent.

Betekenen eventuele substituenten C₁-C₁₂ alkyl, dan zijn deze bijvoorbeeld methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-hexyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, n-decyl, n-undecyl of n-dodecyl.

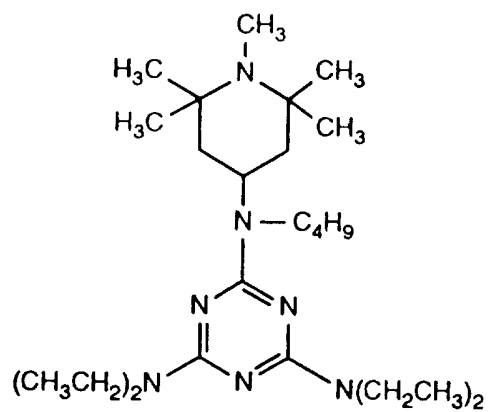
20 Betekenen eventuele substituenten C₁-C₄ hydroxyalkyl, dan zijn deze b.v. 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, 3-hydroxypropyl, 2-hydroxybutyl of 4-hydroxybutyl.

Betekent A C₂-C₆ alkyleen, dan is dit bijvoorbeeld ethyleen, propyleen, 2,2-dimethylpropyleen, tetramethyleen of hexamethyleen.

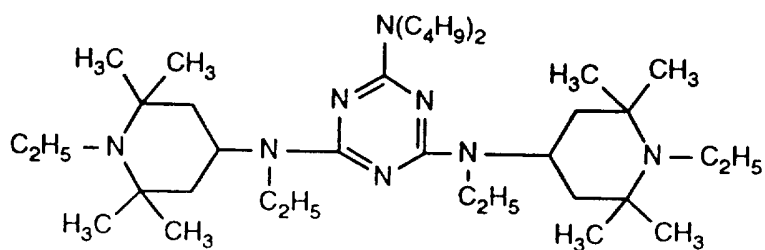
25 Zijn G^{21} en G^{22} samen C_4 - C_5 alkyleen of oxaalkyleen, dan is dit
b.v. tetramethyleen, pentamethyleen of 3-oxapentamethyleen.

Voorbeelden van polyalkylpiperidine-verbindingen uit deze klasse zijn de verbindingen met de volgende formules:

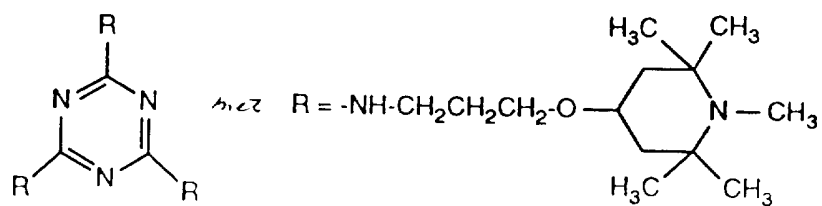
70)



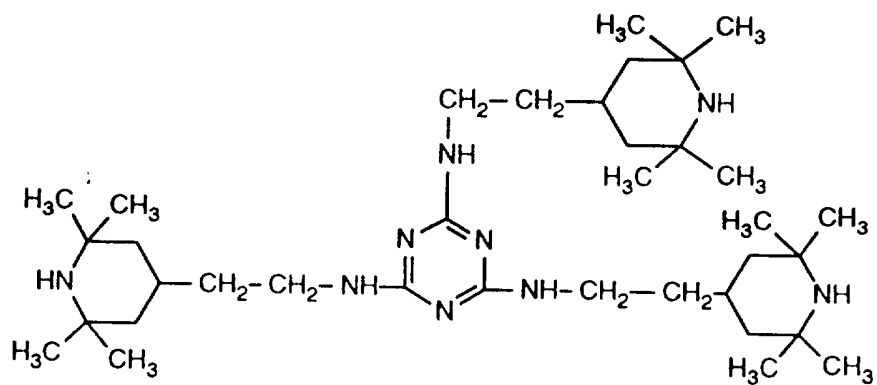
71)

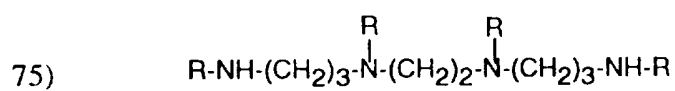
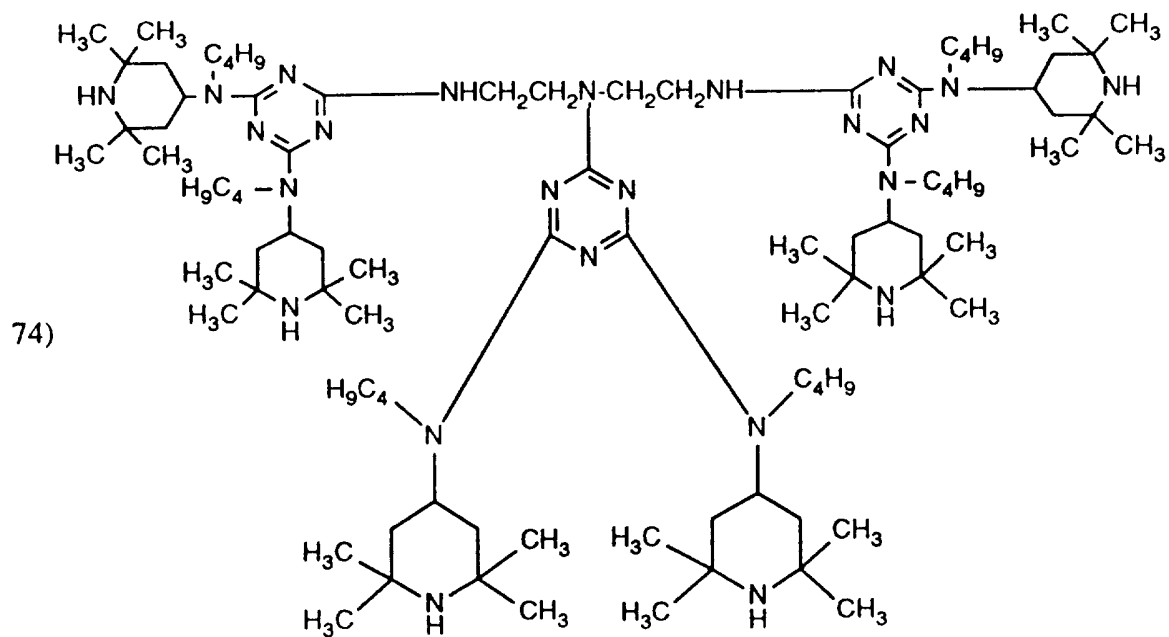


72)

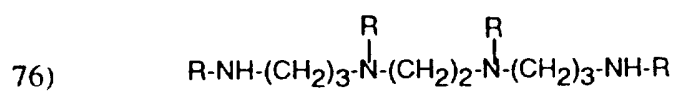
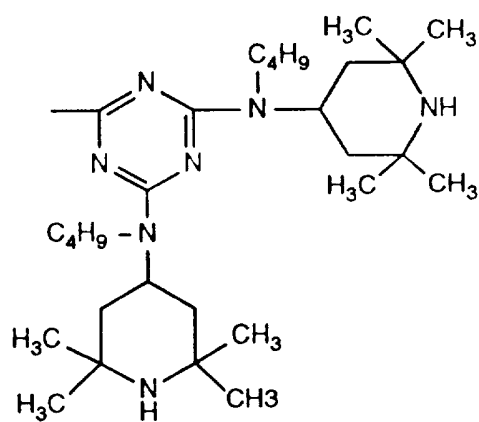


73)

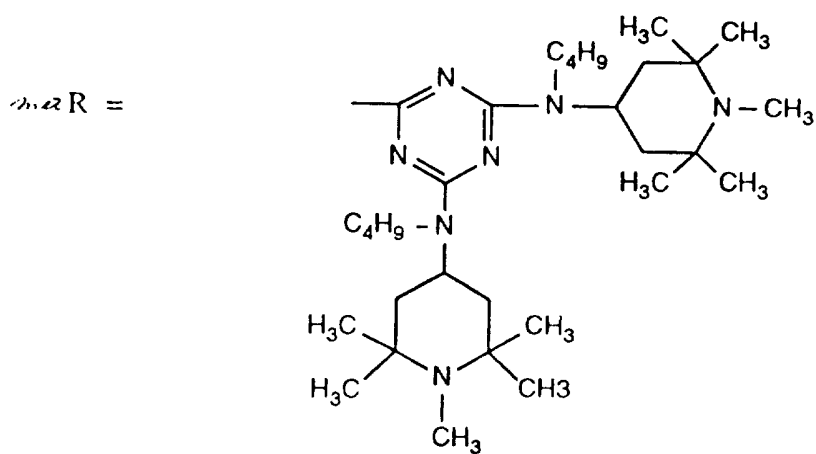
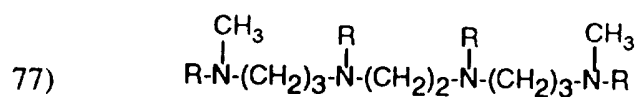
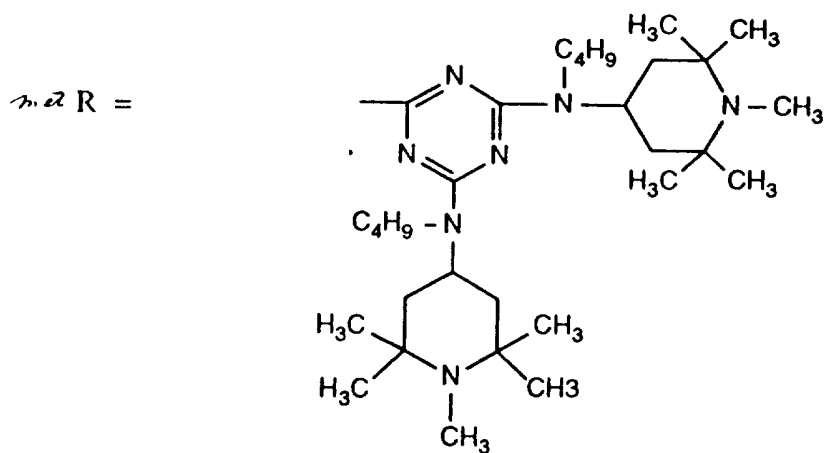




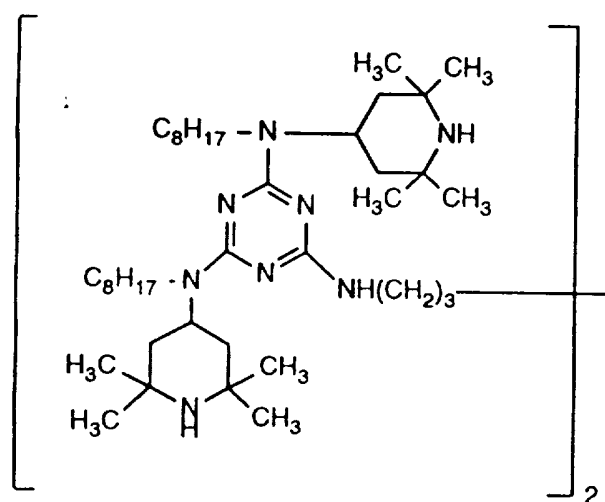
where R =



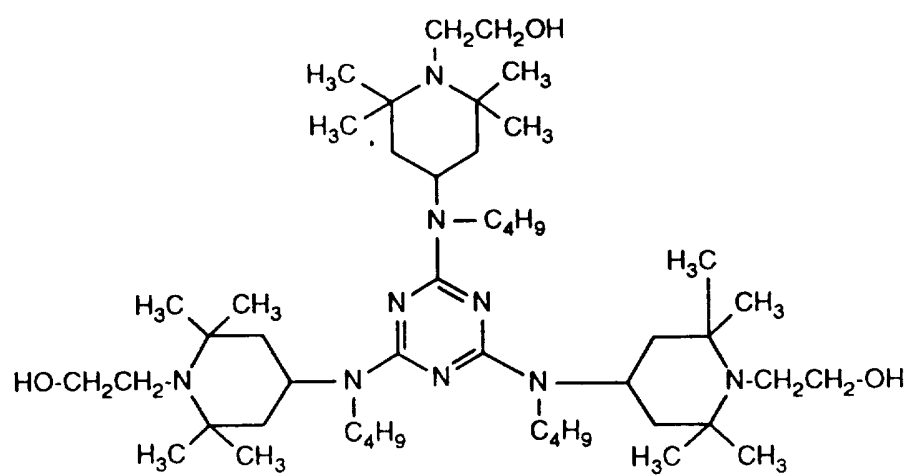
(Amin J)



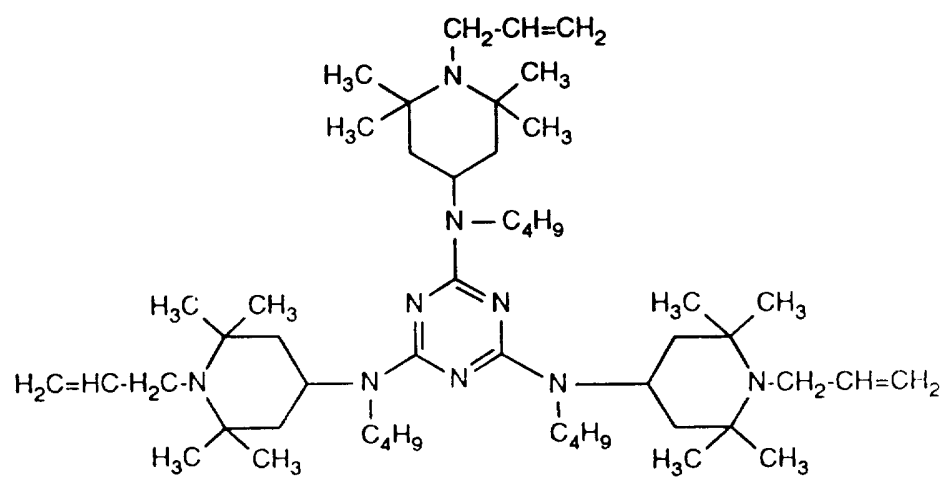
78)



79)

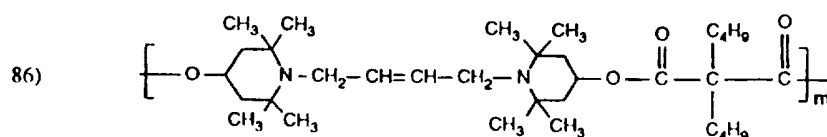
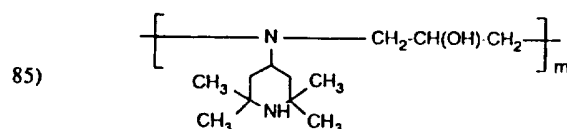
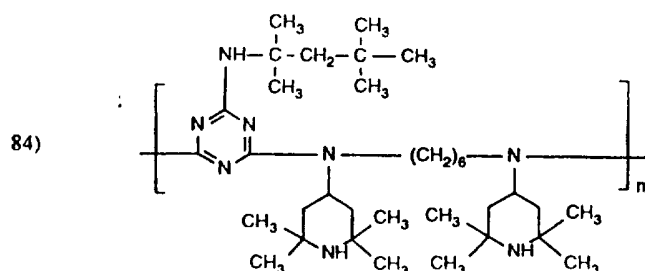
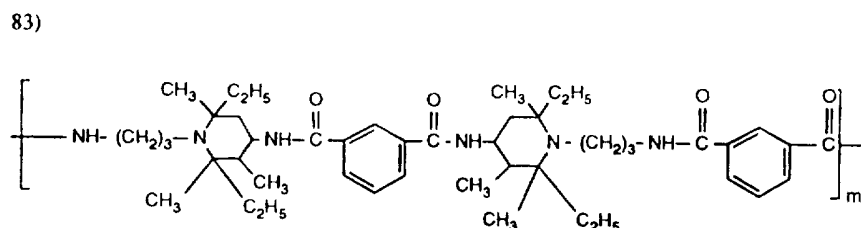
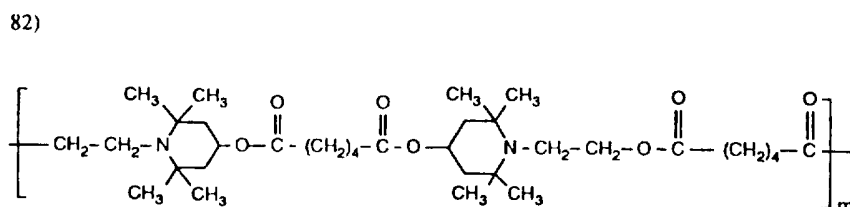
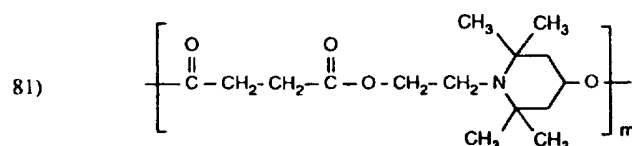


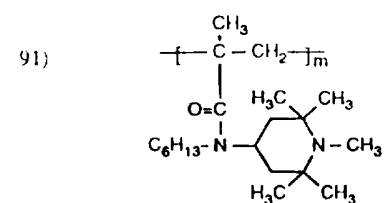
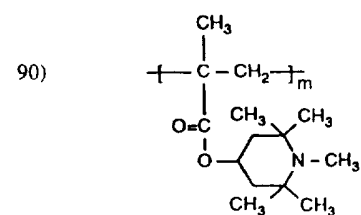
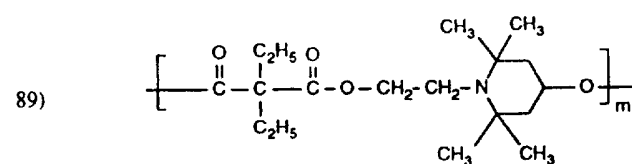
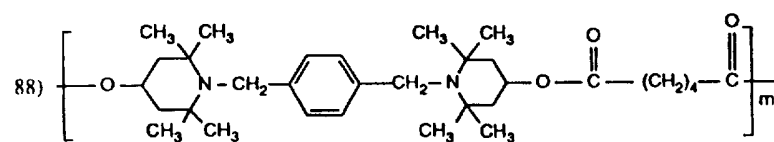
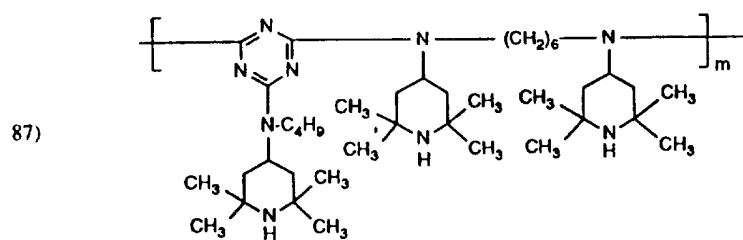
80)

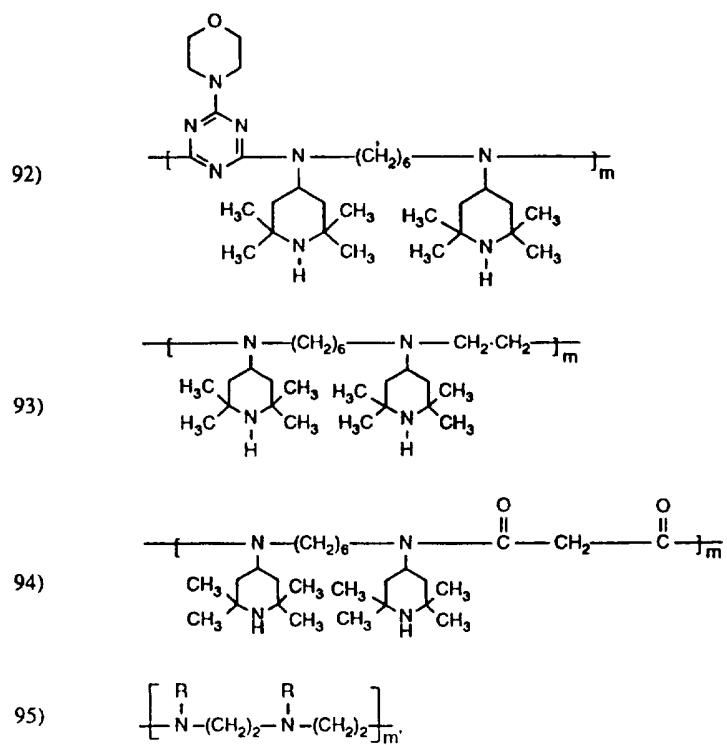


(f') Oligomere of polymere verbindingen, waarvan de zich herhalende structuureenheid een 2,2,6,6-tetra-alkylpiperidine-groep bevat, in het bijzonder polyesters, polyethers, polyamiden, polyaminen, polyurethanen, polyurea, polyaminotriazinen, poly(meth)acrylaten, poly(meth)-acrylamiden en de copolymeren daarvan, die dergelijke groepen bevatten.

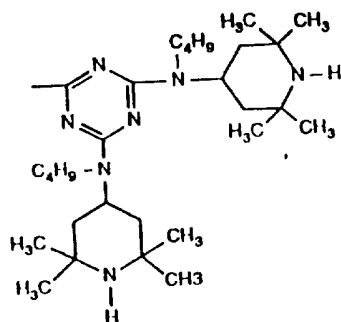
Voorbeelden van 2,2,6,6-polyalkylpiperidine-verbindingen uit deze klasse zijn de verbindingen met de volgende formules, waarbij m een getal van 2 tot ongeveer 200 is.







waarbij R =



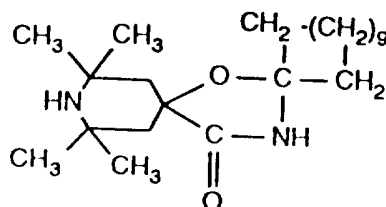
is of een vertakking van

5

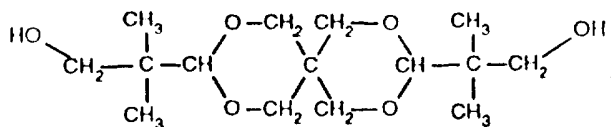
- 10 de keten $-(CH_2)_2-\overset{\overset{R}{|}}{N}-$ voorstelt, m' en m'' ieder een geheel getal uit het gebied 0-200 zijn, onder de voorwaarde $m' + m'' = m$.

Verdere voorbeelden van polymere verbindingen zijn omzettingsproducten van verbindingen met de formule

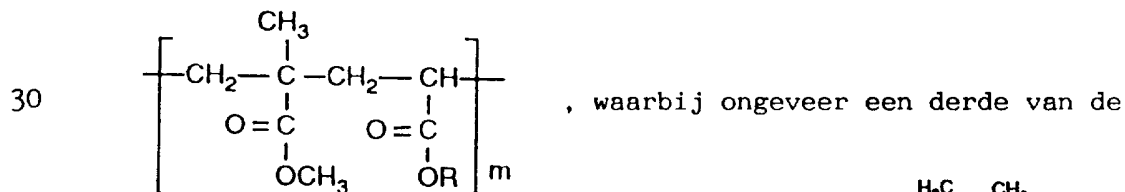
15

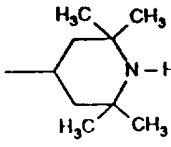


- 20 met epichloorhydrine; polyesters van butaan-1,2,3,4-tetracarbonsuur met een bifunctionele alcohol met de formule



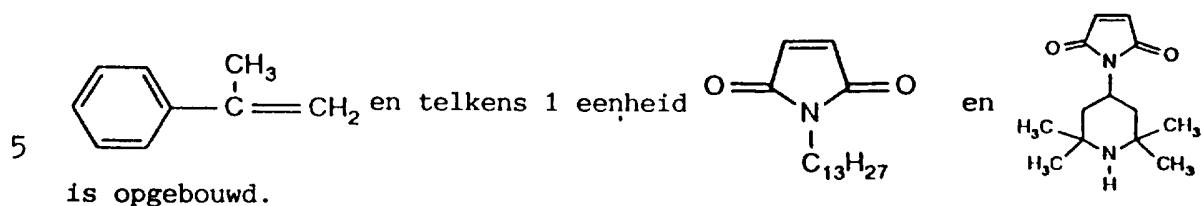
- 25 waarbij de van het tetracarbonsuur afkomstige carboxyl-zijketens met 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine zijn veresterd; verbindingen met de formule :



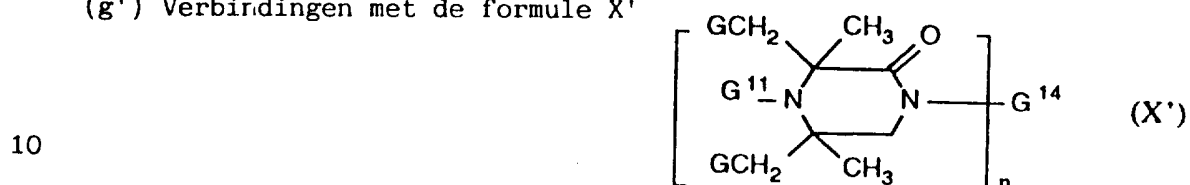
groepen R de betekenis $-C_2H_5$ hebben en de andere  betekenen

35

en m een getal uit het gebied van 2 tot 200 is; of copolymeren, waarvan de zich herhalende eenheid uit 2 eenheden

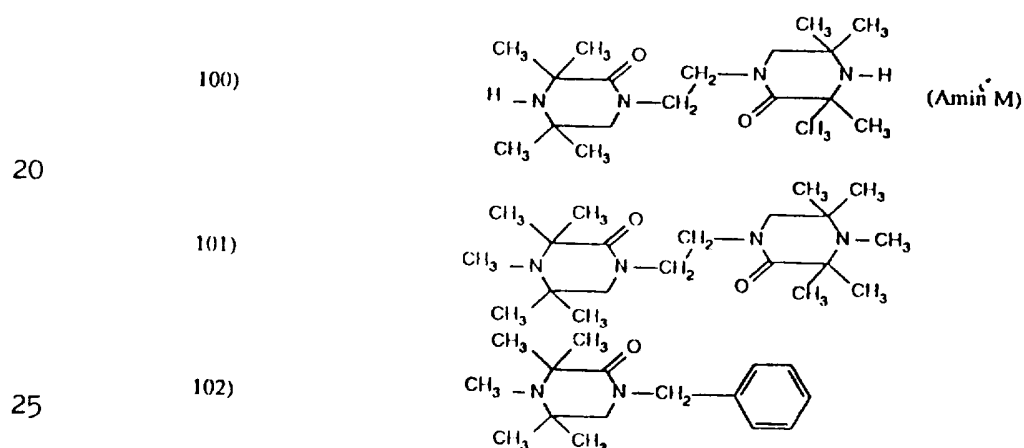


(g') Verbindingen met de formule X'



waarin n het getal 1 of 2 is en waarin G en G¹¹ de bij (a') en G¹⁴ de bij (b') weergegeven betekenis hebben, waarbij voor G¹⁴ de betekenissen -CONH-Z en -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O- zijn uitgesloten.

15 Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn:



Van belang zijn samenstellingen waarin de component (c)(ii) of de component (c)(iii)(y) een verbinding met de formule IV' voorstelt, waarin n een geheel getal uit het gebied van 1 tot 4 is, G en G¹ waterstof zijn en

G¹¹ waterstof of C₁-C₁₈ alkyl is en

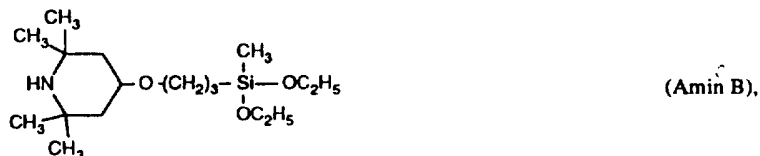
G¹², als n = 1 is, een groep met de formule -(C_jH_{2j})-Si(Z')₂Z'', waarin j een geheel getal uit het gebied van 2 tot 5 is en Z' en Z'' onafhankelijk van elkaar C₁-C₄ alkyl of C₁-C₄ alkoxy betekenissen, voorstelt en

G¹², als n = 2 is, een groep van een alifatisch dicarbonzuur met 2 tot 12 C-atomen, die met -COOZ¹² kan zijn gesubstitueerd, waarbij Z¹² C₁-C₂₀ alkyl is, voorstelt,

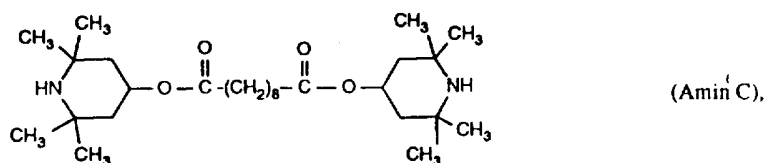
G^{12} , als $n = 3$ is, een groep van een aromatisch tricarbonzuur met 9 tot 15 C-atomen voorstelt,

G^{12} , als $n = 4$ is, een groep van een alifatisch tetracarbonzuur met 8 tot 12 C-atomen voorstelt; aminen van bijzonder technisch belang uit

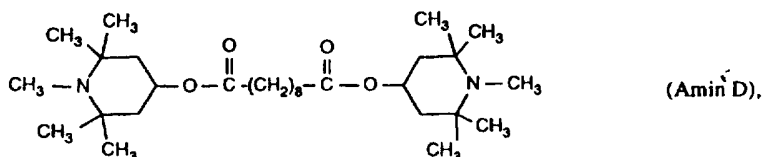
5 deze klasse zijn die met de formules



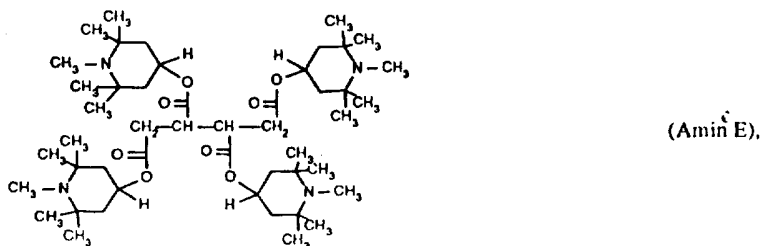
10



15



20



25

alsmede esters van butaan-1,2,3,4-tetracarbonzuur met telkens 2 eenheden 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-hydroxypiperidine en $C_{13}H_{27}-OH$ (amine F);

Eveneens van belang zijn samenstellingen waarin de component (c)(ii) of de component (c)(iii)(y) een verbinding met de formule V'

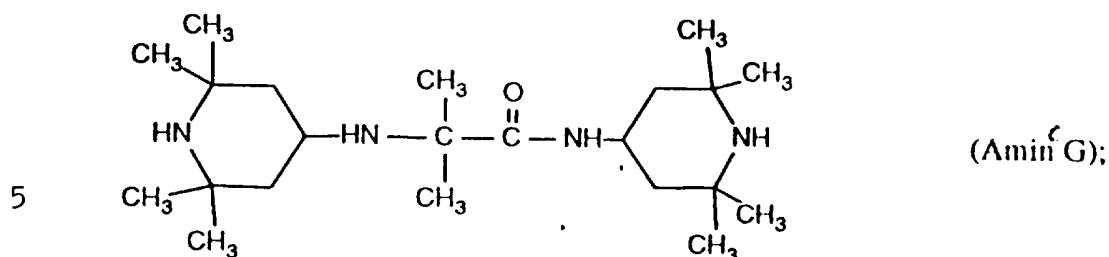
30 voorstelt, waarin $n = 2$ is, G en G^1 waterstof zijn,

G^{11} waterstof of methyl voorstelt,

G^{13} waterstof of C_1-C_8 alkyl betekent en

G^{14} C_2-C_8 alkyleen of 1-oxo- C_2-C_8 alkyleen is; een amine uit deze klasse, dat van bijzonder technisch belang is, is de verbinding met de

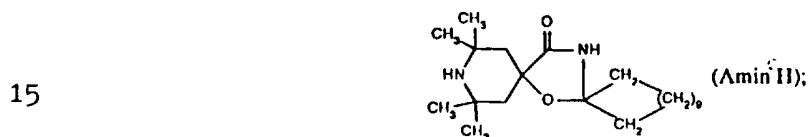
35 formule



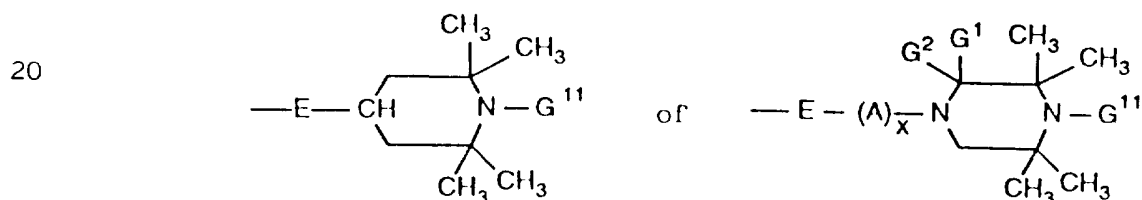
Verbindingen met de formule VIIC, waarin n 1 is, G, G¹ en G¹⁷ waterstof zijn,

G¹¹ waterstof of methyl betekent en

- 10 T₁ en T₂ samen met het C-atoom waaraan ze gebonden zijn een C₅-C₁₄ cycloalkaanting vormen; en amine uit deze klasse, dat van bijzonder technisch belang is, is de verbinding met de formule



Verbindingen met de formule VIII', waarin n 1 of 2 is, G¹⁸ en G¹⁹ een groep met een van de formules



G¹¹ waterstof of methyl is,

- 25 G¹ en G² waterstof of gezamenlijk een substituent =O betekenen,
E -O- of -NG¹³ is, A C₂-C₆ alkyleen betekent en x een van de getallen 0 of 1 is,

G¹³ waterstof, C₁-C₁₂ alkyl of cyclohexyl voorstelt,

G²⁰, als n = 1 is, hetzelfde is als G¹⁸ en als n = 2 is, een groep

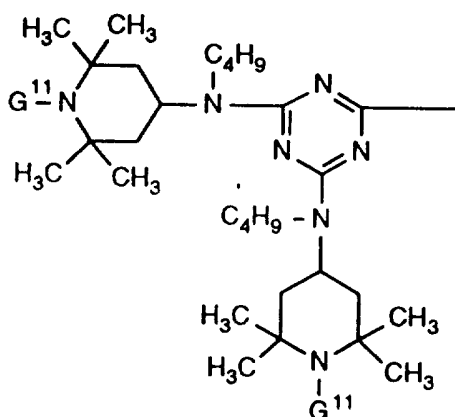
- 30 -E-B-E- is, waarin B C₂-C₈ alkyleen of door 1 of 2 groepen -N(G²¹)- onderbroken C₂-C₈ alkyleen betekent,

G²¹ C₁-C₁₂ alkyl, cyclohexyl, benzyl of C₁-C₄ hydroxyalkyl of een groep met de formule



is, of G²¹ een groep met de formule

5

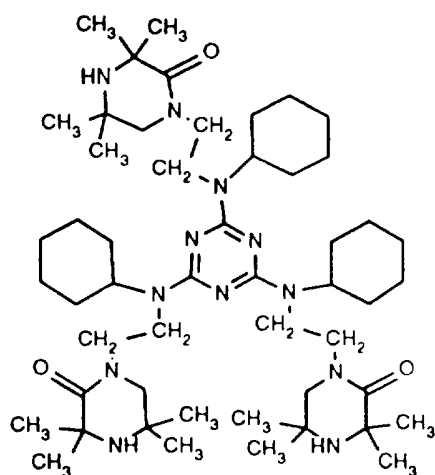


10 betekent;

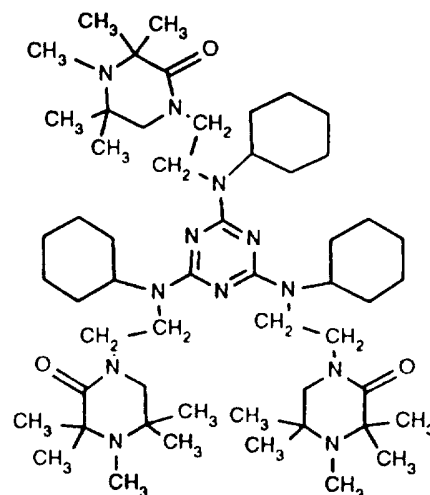
sterisch gehinderde aminen uit deze klasse, die van bijzonder technisch belang zijn, zijn de hierboven beschreven verbinding (76) [= amine J] alsmede de verbindingen met de formules

15

20



en



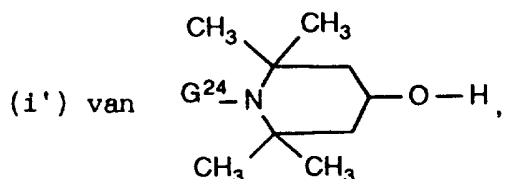
25 (Aminen K en L);

Verbindingen met de formule X', waarin n 2 is, G¹¹ waterstof of methyl en G¹⁴ C₂-C₁₂ alkyleen betekent;

een amine uit deze klasse, dat van bijzonder technisch belang is, is de hierboven beschreven verbinding (100) [= amine M]; alsmede

30 oligomere verbindingen met 2 tot 10 zich herhalende eenheden, zoals deze door een reactie

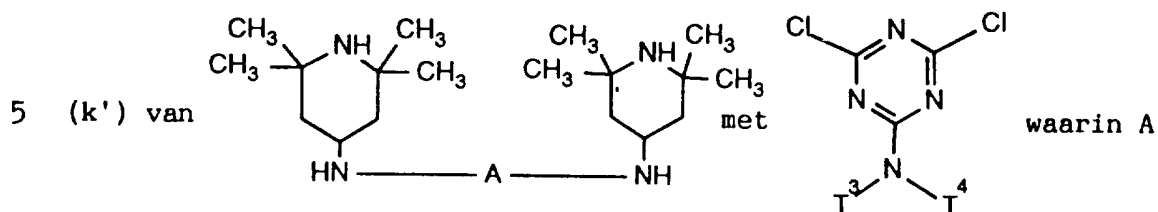
35



waarin G²⁴ C₂-C₅ hydroxyalkyl be-

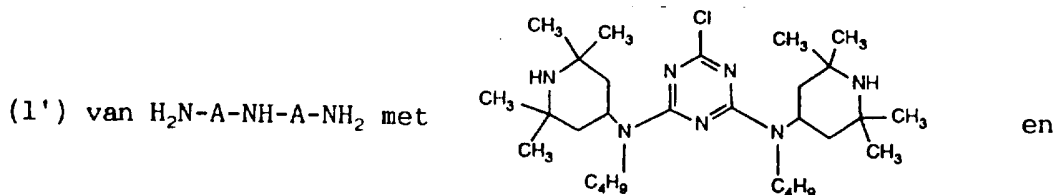
tekent, met een alifatisch C₂-C₁₂ dicarbonzuur of een geschikt reactief derivaat, zoals de diester, het dichloride of het anhydride;

(j') van een lineaire oligomere polyester van een dialcohol en butaan-1,2,3,4-tetracarbonzuur met 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine;

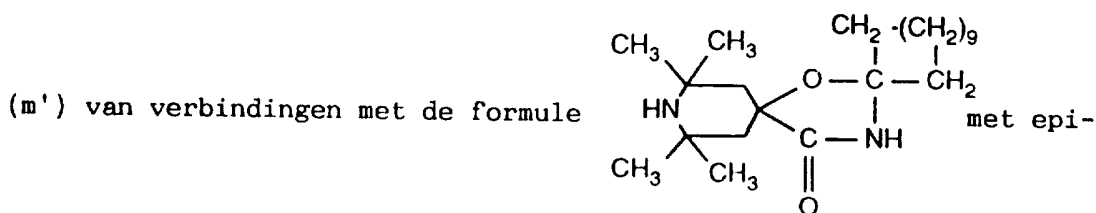


C₂-C₆ alkyleen, T³ C₁-C₁₈ alkyl of cyclohexyl, T⁴ waterstof of C₁-C₁₈ alkyl of T³ en T⁴ samen C₄-C₆ alkyleen of C₃-C₅ oxaalkyleen betekenen;

10

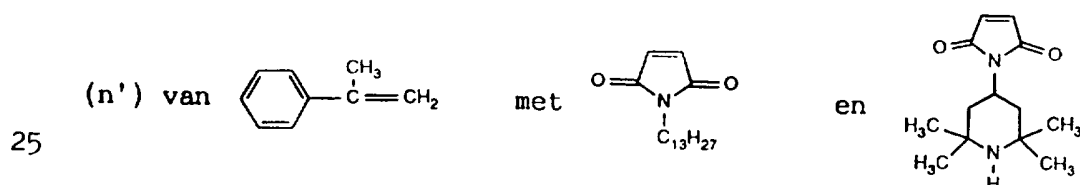


15 Br-A-Br, waarin A C₂-C₆ alkyleen betekent;

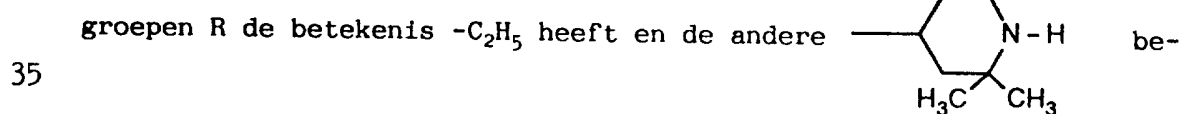
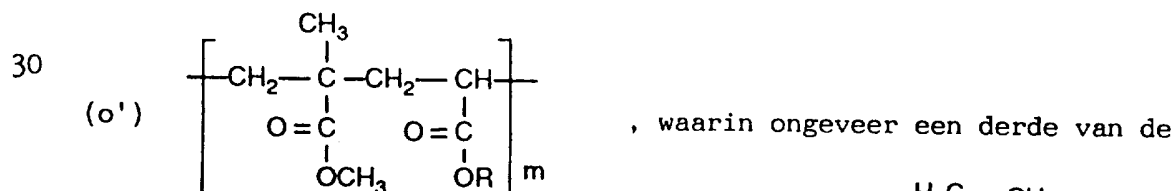


20

chloorhydrine;



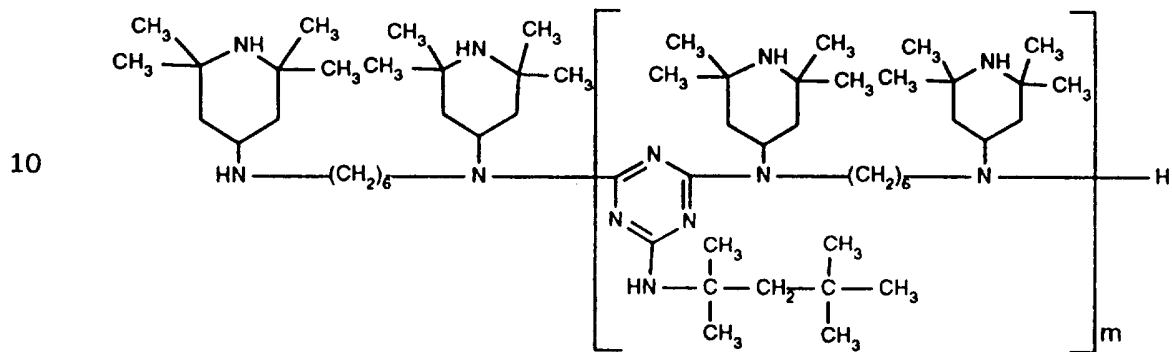
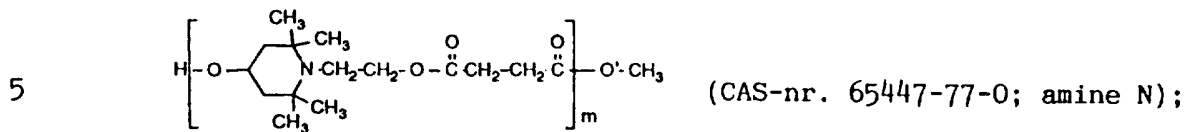
verkrijgbaar zijn, alsmede die met de formule



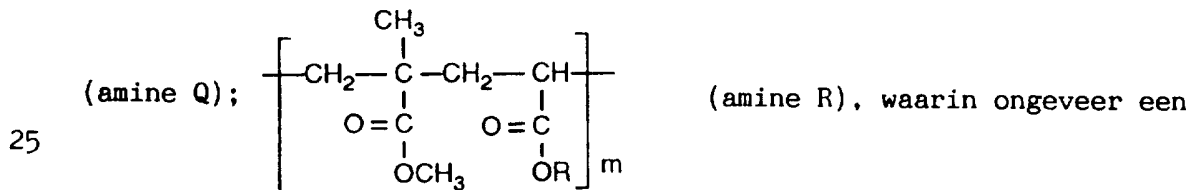
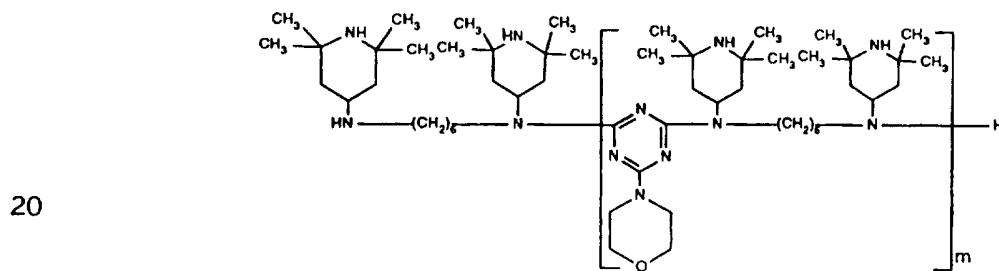
tekenen en m een getal is uit het gebied van 2 tot 10;

oligomere aminen die van bijzonder technisch belang zijn, zijn daarbij

die met de formules (m is opnieuw een getal uit het gebied van 2 tot 10)



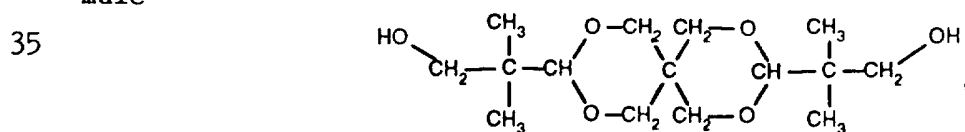
15 (CAS-nr. 70624-18-9; amine P);



derde van de groepen R de betekenis $-C_2H_5$ hebben en de andere

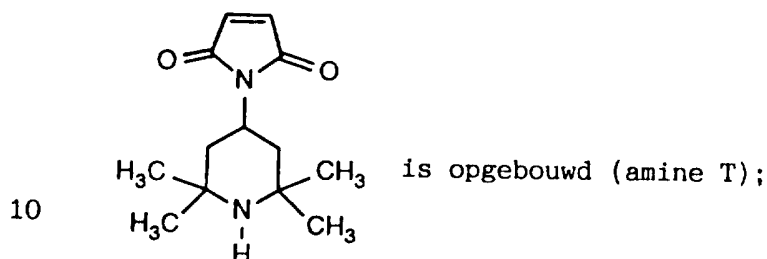
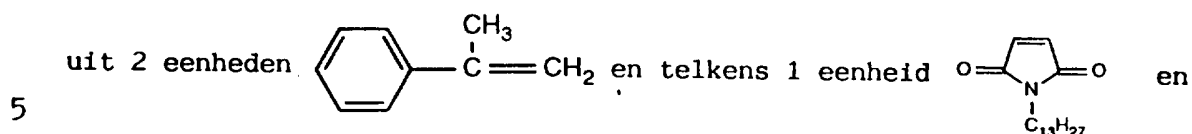


betekenen; een lineaire polyester met 2 tot 10 zich herhalende eenheden van butaan-1,2,3,4-tetracarbonsuur en een dialcohol met de formule

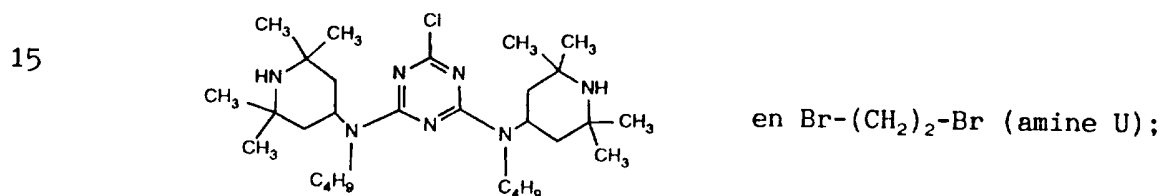


waarin de eindgroepen en zijketens door verestering van de vrije car-

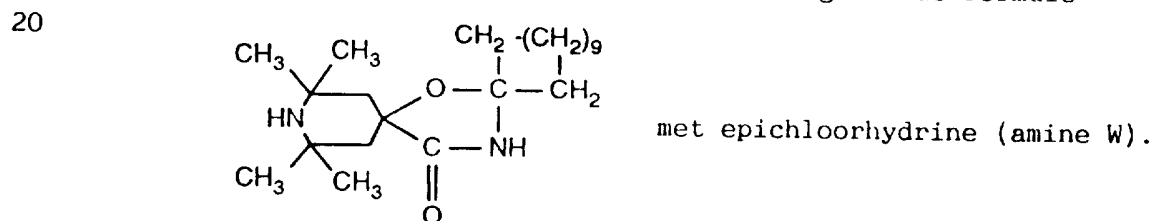
boxylgroepen met 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine worden gevormd (amine S); een copolymeer, waarbij de zich herhalende eenheid



het omzettingsproduct van $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ met



alsmede het omzettingsproduct van de verbinding met de formule



25 Bij de oligomere aminen gaat het vaak om mengsels van verbindingen, die met betrekking tot de ketenlengte van elkaar verschillen.

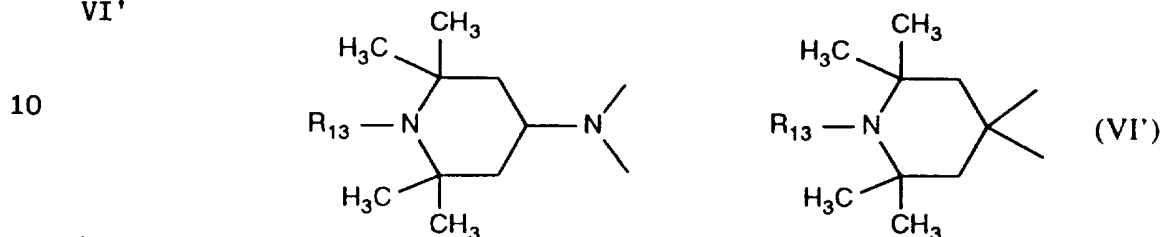
Van nadrukkelijke betekenis is de toepassing van de hierboven gespecificeerde aminen A, B, C, D, E, F, G, H, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V en W.

30 Voor de samenstellingen volgens de uitvinding heeft in het bijzonder de toevoeging van die sterisch gehinderde aminen de voorkeur, waarvan het molecuulgewicht resp. gemiddelde molecuulgewicht $\bar{M}_n$ in het traject van 500 tot 10.000, vooral in het traject van 1000 tot 10.000 ligt. Daarbij moeten in het bijzonder nog eens die sterisch gehinderde
35 aminen worden vermeld, waarvan het molecuulgewicht resp. gemiddelde molecuulgewicht $\bar{M}_n$ in het traject van 1500 tot 10.000, bijvoorbeeld in het traject van 2000 tot 7500 ligt.

In het bijzonder moeten die samenstellingen volgens de uitvinding

worden vermeld, die als component (c)(ii) of als component (c)(iii)(y) twee of meer verbindingen van het type der sterisch gehinderde aminen bevatten.

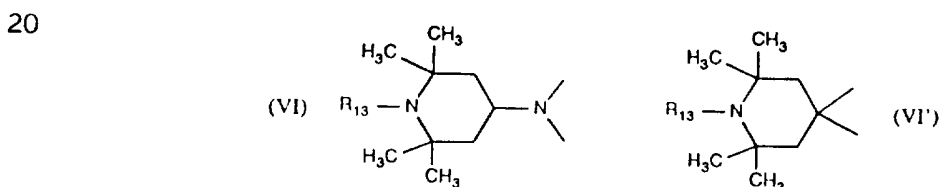
Speciale voorkeur hebben samenstellingen, die als component (c)(ii) of als component (c)(iii)(y) een verbinding uit de groep der sterisch gehinderde aminen bevatten, waarbij het molecuulgewicht hoger is dan 1000 en de verbinding ten minste een groep met de formule VI of VI'



bevat, waarin

R₁₃ waterstof of methyl betekent.

15 Heel bijzondere voorkeur hebben samenstellingen, die als component (c)(ii) of als component (c)(iii)(y) een verbinding uit de groep der sterisch gehinderde aminen bevatten, waarbij het molecuulgewicht hoger is dan 1000 en de verbinding ten minste een groep met de formule VI of VI' en een groep met de formule VII



bevat, waarin

R₁₃ waterstof of methyl betekent.

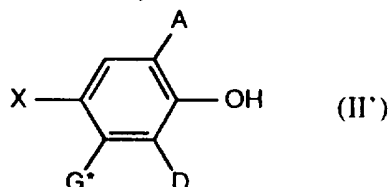
30 Van heel bijzonder belang zijn samenstellingen, die als component (c)(ii) of als component (c)(iii)(y) een lineair of cyclisch condensatieproduct, bereid uit N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-tert-octylamino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine [Chimassorb® 944LD (Ciba-Geigy), amine P in de bovenstaande

35 beschrijving]; of een condensatieproduct, bereid uit 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 [Chimassorb® 119FL/10 (Ciba-Geigy), verbinding nr. 76], bevatten.

De genoemde, sterisch gehinderde aminen zijn bekende verbindingen; veel daarvan zijn in de handel verkrijgbaar.

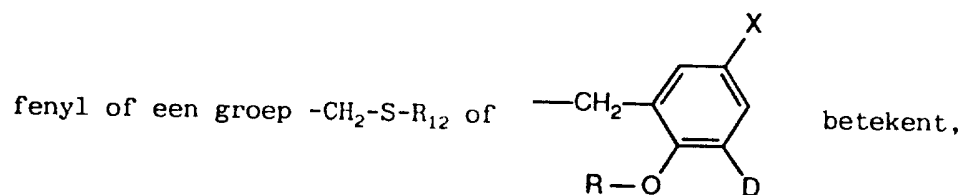
Van belang zijn samenstellingen, die als component (c)(iii)(x) fenolische antioxidantia met de formule II'

5



bevatten, waarin

10 A waterstof, C_1-C_{24} alkyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, fenyl- C_1-C_4 alkyl,

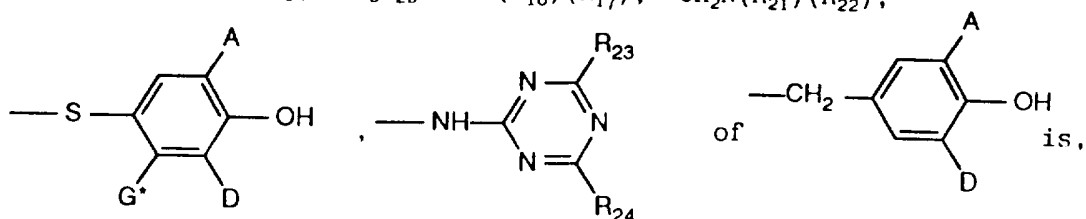


15

D C_1-C_{24} alkyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, fenyl- C_1-C_4 alkyl, fenyl of een groep $-CH_2-S-R_{12}$ betekent,

X waterstof, C_1-C_{18} alkyl of een van de groepen $-C_6H_{2a}-S_q-R_{13}$, $-C_6H_{2b}-CO-OR_{14}$, $-C_6H_{2b}-CO-N(R_{16})(R_{17})$, $-CH_2N(R_{21})(R_{22})$,

20



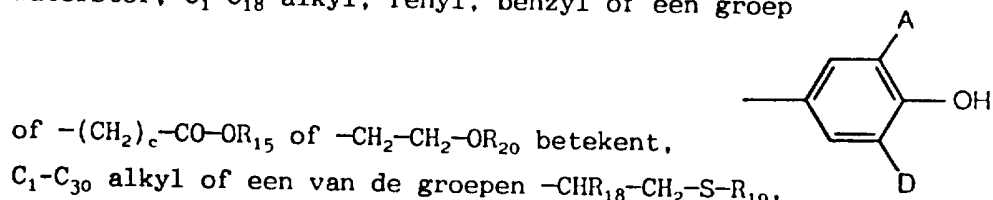
25 R waterstof of een groep met de formule $-CO-CH=CH_2$ is,

G* waterstof of C_1-C_{12} alkyl voorstelt,

R₁₂ C_1-C_{18} alkyl, fenyl of een groep $-(CH_2)_c-CO-OR_{15}$ of $-CH_2CH_2OR_{20}$ betekent,

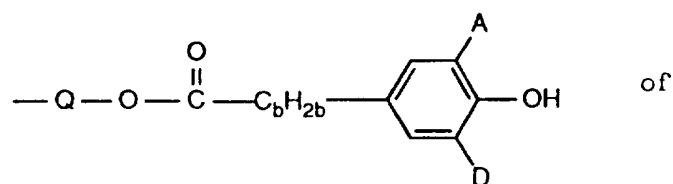
R₁₃ waterstof, C_1-C_{18} alkyl, fenyl, benzyl of een groep

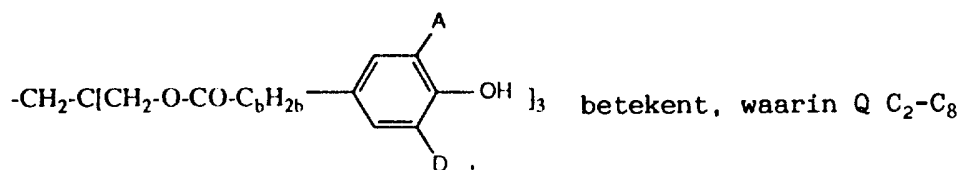
30



R₁₄ C_1-C_{30} alkyl of een van de groepen $-CHR_{18}-CH_2-S-R_{19}$,

35





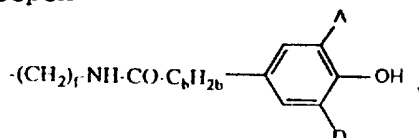
5 alkyleen, C₄-C₆ thiaalkyleen of een groep $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d-$ is,

R₁₅ C₁-C₂₄ alkyl betekent,

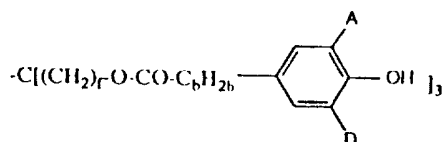
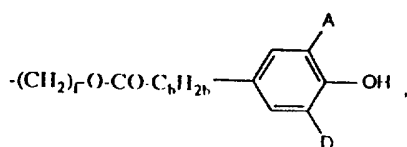
R₁₆ waterstof, C₁-C₁₈ alkyl of cyclohexyl betekent,

R₁₇ C₁-C₁₈ alkyl, cyclohexyl, fenyl, met C₁-C₁₈ alkyl gesubstitueerd fenyl of een van de groepen

10



15

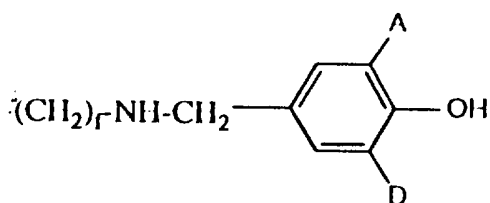


20

betekent, of R₁₆ en R₁₇ samen C₄-C₈ alkyleen, dat door -O- of -NH- onderbroken kan zijn, betekenen, R₁₈ waterstof, C₁-C₄ alkyl of fenyl betekent, R₁₉ C₁-C₁₈ alkyl betekent, R₂₀ waterstof, C₁-C₂₄ alkyl, fenyl, C₂-C₁₈ alkanoyl of benzoyl betekent, R₂₁ C₁-C₁₈ alkyl, cyclohexyl, fenyl, met C₁-C₁₈ alkyl gesubstitueerd fenyl of

25

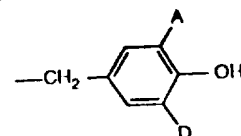
een groep



30

betekent,

R₂₂ waterstof, C₁-C₁₈ alkyl, cyclohexyl of een groep



is, of

35

R₂₁ en R₂₂ samen C₄-C₈ alkyleen, dat door -O- of -NH- onderbroken kan zijn, betekenen

R₂₃ en R₂₄ -S-C₁-C₁₈ alkyl betekenen,

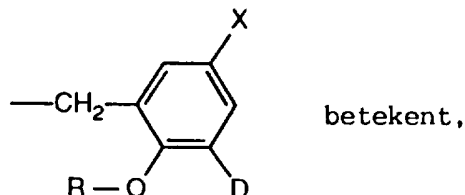
a 0, 1, 2 of 3 is, b 0, 1, 2 of 3 is, c 1 of 2 is, d 1 tot 5 is, f

2 tot 8 is en q 1, 2, 3 of 4 is.

Met bijzondere voorkeur komt de component (c)(iii)(x) overeen met verbindingen met de formule II',

waarin

5 A waterstof, C₁-C₈ alkyl, cyclohexyl, fenyl of een groep -CH₂-R₂₃ of

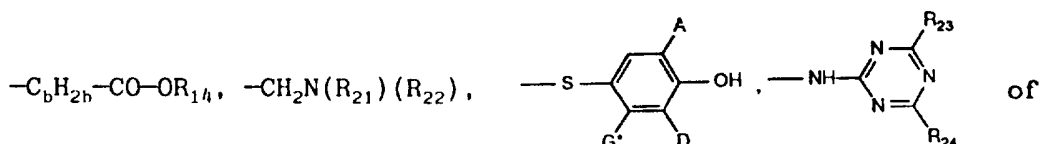


10

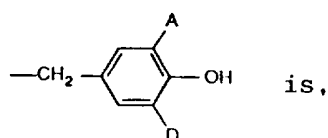
D C₁-C₈ alkyl, cyclohexyl, fenyl of een groep -CH₂-R₂₄ betekent,

X waterstof, C₁-C₈ alkyl of een van de groepen -C₆H_{2a}-S_q-R₁₃,

15



20



R₁₃ C₁-C₁₂ alkyl, fenyl of een groep -(CH₂)_c-CO-OR₁₅ betekent,

25

R₁₄ C₁-C₁₈ alkyl of een groep -Q-O-CO-C_bH_{2b}- betekent,

30

waarin Q C₂-C₈ alkyleen, -CH₂-CH₂-S-CH₂CH₂ of een groep -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_d- is,

R₁₅ C₁-C₁₈ alkyl betekent,

R₂₁ en R₂₂ onafhankelijk van elkaar waterstof of C₁-C₁₂ alkyl zijn of R₂₁ en R₂₂ samen C₄-C₈ alkyleen, dat door -O- of -NH- onderbroken kan zijn, betekenen,

35

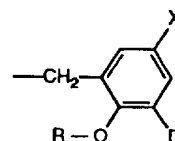
a 1 of 2 is, b 1 of 2 is, c 1 of 2 is en d 1, 2 of 3 is en

R₂₃ en R₂₄ -S-C₁-C₁₈ alkyl betekenen.

Heel bijzondere voorkeur als component (c)(iii)(x) hebben verbindingen met de formule II',

waarin

A waterstof, C_1-C_6 alkyl, $-CH_2-R_{23}$ of een groep



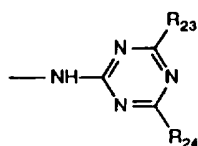
5

betekent,

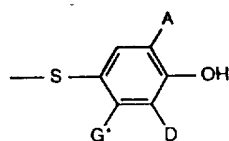
D waterstof of C_1-C_{18} alkyl voorstelt,

X waterstof, C_1-C_4 alkyl, $-CH_2-R_{23}$ of een groep met de formule

10



of



voorstelt en

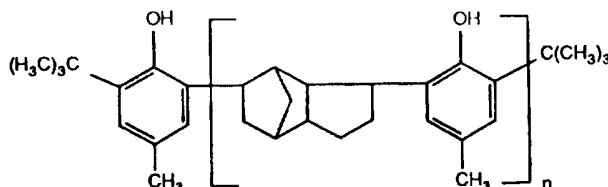
R_{23} en R_{24} $-S-C_1-C_{18}$ alkyl betekenen.

15

Bij component (c)(iii)(x) kan het ook om een tocoferol- resp. vitamine-E-derivaat gaan, zoals bijvoorbeeld α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol en mengsels daarvan. Daarvan heeft vitamine E zelf (α -tocoferol) de voorkeur.

Component (c)(iii)(x) kan ook een oligomeer fenolisch antioxidans van het volgende type

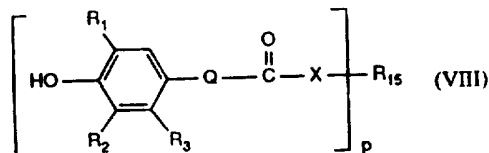
25



zijn, waarbij het gemiddelde molecuulgewicht 600 tot 700 bedraagt.

Bijzondere voorkeur hebben samenstellingen volgens de uitvinding, die als component (c)(iii)(x) een verbinding met de formule VIII

30



35

bevatten, waarin

R_1 C_1-C_{18} alkyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, fenyl of C_7-C_9 fenylalkyl voorstelt,

R_2 waterstof, C_1-C_{18} alkyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, fenyl of C_7-C_9 fenylalkyl betekent,

R_3 waterstof of methyl voorstelt,

$$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ | \\ R_{14} \end{array}$$

$Q C_m H_{2m}$ of R_{14} betekent,

5 R_{14} C_1-C_8 alkyl voorstelt,

X zuurstof of $-NH-$ betekent,

m het getal 0, 1, 2 of 3 is,

p het getal 1, 2 of 4 is en

als p 1 is,

10 R_{15} C_8-C_{20} alkyl of C_5-C_{12} cycloalkyl betekent en

als p 2 is en X zuurstof voorstelt,

R_{15} C_2-C_8 alkyleen of door zuurstof of zwavel onderbroken C_4-C_8 alkyleen betekent; en

als p 2 is en X $-NH-$ voorstelt,

15 R_{15} een direkte binding, C_2-C_8 alkyleen of door zuurstof of zwavel onderbroken C_4-C_8 alkyleen betekent en

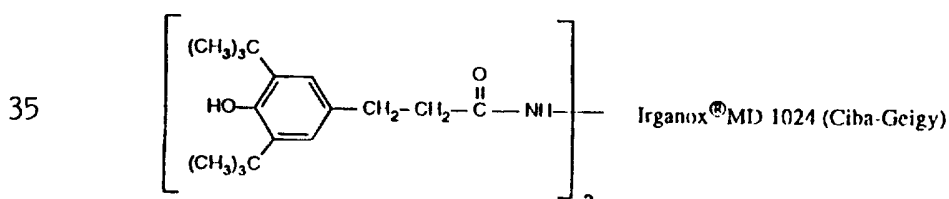
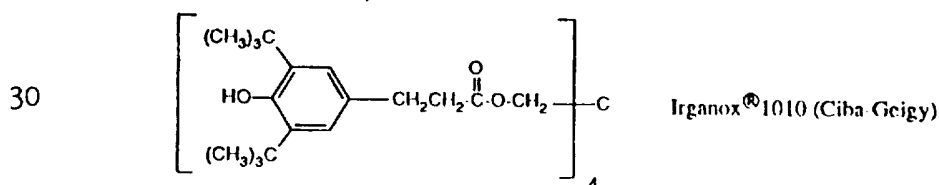
als p 4 is,

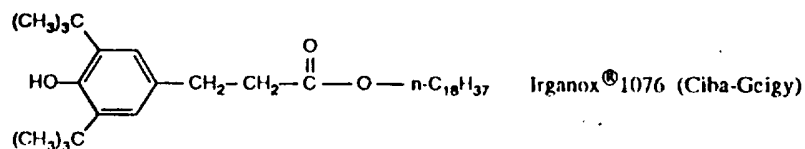
R_{15} C_4-C_{10} alkaantetrayl voorstelt.

De voorkeursverbindingen met de formule I of II als component
20 (c)(iii)(x) in de samenstellingen volgens de uitvinding zijn dezelfde als voor component (c)(i).

Speciale voorkeur hebben samenstellingen, die als component (c)(iii)(x) verbindingen met de formule I, II of VIII bevatten, waarin R_1 en R_2 tert-butyl betekenen en m 2 is.

25 Van zeer speciaal belang zijn samenstellingen, die als component (c)(iii)(x) Irganox® 1010 (Ciba-Geigy), Irganox® MD 1024 (Ciba-Geigy) en Irganox® 1076 (Ciba-Geigy) bevatten.

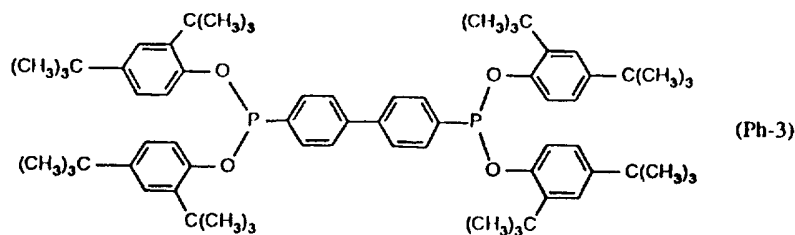




5 Verder hebben samenstellingen de voorkeur, die als component (c) component (i) of component (iii) bevatten.

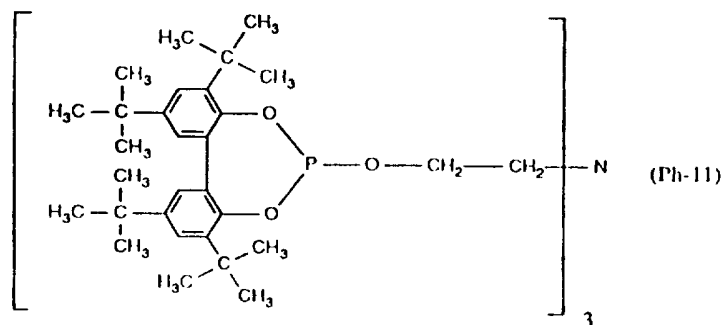
Van zeer speciaal belang zijn samenstellingen, waarin component (b) tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methyl)ethylfosfiet of een verbinding met de formule Ph-3 of Ph-11

10



15

20

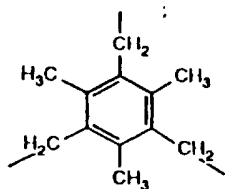


is;

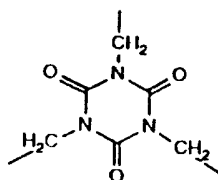
component (c)(i) een verbinding met de formule I is, waarin
25 n 3 is,

R₁ en R₂ tert-butyl betekenen,

R₃ waterstof is en :

30 R₄

of



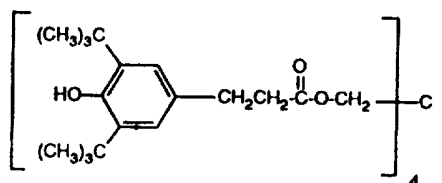
voorstelt;

35

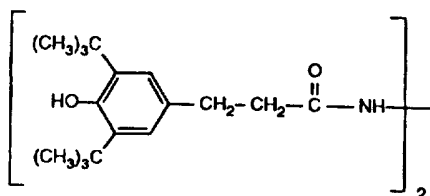
de componenten (c)(ii) en (c)(iii)(y) lineaire of cyclische condensatieproducten, bereid uit N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-tert-octylamino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine; of een condensatieproduct, bereid uit 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, betekenen; en

de component (c)(iii)(x)

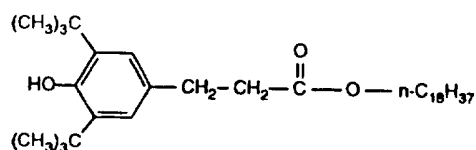
5



10



of



voorstelt.

15

De componenten (b) en (c) zijn geschikt voor het stabiliseren van polyalkenen, die in continu contact staan met extraherende media.

Voorbeelden van polyalkenen zijn:

1. Polymeren van mono- en dialkenen, bijvoorbeeld polypropreen, polyisobuteen, polybuteen-1, poly-4-methylpenteen-1, polyisopreen of polybutadieen, alsook polymeren van cycloalkenen, zoals b.v. van cyclopenteen of norborneen; verder polyetheen (dat eventueel kan zijn verknoopt), b.v. polyetheen met hoge dichtheid (HDPE), polyetheen met 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), (VLDPE) en (ULDPE).

Polyalkenen, d.w.z. polymeren van monoalkenen, zoals deze bijvoorbeeld zijn weergegeven in de voorgaande alinea, in het bijzonder polyetheen en polypropreen, kunnen worden bereid volgens verschillende, en in het bijzonder de volgende, werkwijzen:

- a) radikaal-polymerisatie (gewoonlijk onder hoge druk en bij hoge temperatuur).
- b) door middel van een katalysator, waarbij de katalysator gewoonlijk één of meer metalen uit de groep IVb, Vb, VIb of VIII bevat. Deze metalen hebben gewoonlijk een of meer liganden, zoals 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 vrij of op dragers gefixeerd zijn, 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 de metalen elementen zijn uit de groepen Ia, IIa en/of IIIa. De activeermiddelen kunnen bijvoorbeeld met verdere ester-, ether-, amine- of silylether-groepen zijn gemodificeerd. Deze katalysator-systemen worden gewoonlijk als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ (DuPont), metallocen of single-site-catalysts (SSC) aangeduid.

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

3. Copolymeren van mono- en dialkenen met elkaar of met andere vinyl-monomeren, zoals b.v. 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-copolymeren en de zouten (ionomeren) daarvan, alsook terpolymeren van etheen met propreen en een dieen, zoals hexadieen, dicyclopentadieen of ethylideen-norborneen; verder mengsels van dergelijke copolymeren met elkaar en met onder 1) genoemde polymeren, b.v. polypropreen/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 b.v. polyamiden.

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

5 Polyalkenen die de voorkeur hebben zijn polyetheen en polypropreen en de copolymeren daarvan met mono- en dialkenen.

In het bijzonder moet de werking van het stabilisatormengsel, dat een component (b) en een component (c) bevat, tegen de oxidatieve en thermische afbraak van polyalkenen, zoals deze bij de verwerking van
10 thermoplasten optreedt, worden benadrukt. De aldus gestabiliseerde polyalkenen munten verder uit door een uitstekende chemische bestendigheid tegen daarmee in continu contact staande extraherende media.

Bij voorkeur wordt de component (b) in een hoeveelheid van 0,02 tot 0,6%, in het bijzonder 0,05 tot 0,2%, en de component (c) in een
15 hoeveelheid van 0,02 tot 1,0%, in het bijzonder 0,05 tot 0,3%, betrokken op het gewicht van het te stabiliseren polyalkeen, aan het te stabiliseren polyalkeen toegevoegd.

Wordt als component (c) het componentmengsel (c)(iii) toegepast, dan wordt de component (c)(iii)(x) bij voorkeur in een hoeveelheid van
20 0,02 tot 0,5%, in het bijzonder 0,05 tot 0,2%, en de component (c)(iii)(y) in een hoeveelheid van 0,02 tot 1,0%, in het bijzonder 0,05 tot 0,3%, betrokken op het gewicht van het te stabiliseren polyalkeen, aan het te stabiliseren alkeen toegevoegd.

Naast de componenten (b) en (c) kunnen de samenstellingen volgens
25 de uitvinding verdere co-stabilisatoren (toevoegsels) bevatten, zoals bijvoorbeeld de volgende:

1. Antioxidantia

1.1 Gealkyleerde monofenolen, bijvoorbeeld 2,6-di-tert-butyl-4-
30 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
35 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 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
 5 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.

10 1.4 Tocoferolen, bijvoorbeeld α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol en mengsels daarvan (vitamine E).

1.5 Gehydroxyleerde thiodifenylothers, 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),
 15 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), 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'-
 25 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.
 35

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, iso-octyl-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-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, 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 Ca-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 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.

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.

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.

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.

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, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl]propionyloxy)ethyl]oxamide.

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(naftyl-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-naftylamine, N-(4-tert-octylfenyl)-1-naftylamine, N-fenyl-2-naftylamine, 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,
 15 di[4-(1',3'-dimethylbutyl)fenyl]amine, tert-geoctyleerd N-fenyl-1-naftylamine, 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/isohexyldifenyleendiaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl-
 20 di-fenylaminen, 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-allylfenothiazine, N,N,N',N'-tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-
 25 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

2.1 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazolen, zoals bijvoorbeeld 2-(2'-
 30 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,
 35 2-(2'-hydroxy-4'-octoxyfenyl)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-octyloxycarbonylethyl)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-octyloxycarbonylethyl)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-isooctyloxycarbonylethyl)-fenyl)benzotriazool, 2,2'-methyleen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazool-2-ylfenol]; het omesteringsproduct van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]benzotriazool met polyethyleenglycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂ met R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazool-2-ylfenyl.

15 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.

20 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.

25 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.

30 2.5 Nikkelverbindingen, zoals 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, triethanolamine of N-cyclohexyldiethanolamine, nikkeldibutyldithiocarbamaat, nikkelzouten van de monoalkyl-esters, b.v. de methyl- of
35 ethyl-ester, 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, 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(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-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-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, 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-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-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'-dioctyloxyoxanili-

de, 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-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-octyloxyfenyl)-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-hydroxy-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-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, 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)oxaalzuurdihydrazide, oxanilide, isoftaalzuurdihydrazide, sebacinezuurbisfenylhydrazide, N,N'-diacetyl adipinezuurdihydrazide, N,N'-bis-salicyloyloxaalzuurdihydrazide, N,N'-bis-salicyloylthiopropionzuurdihydrazide.

4. Fosfieten en fosfonieten, zoals 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-tri-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, zoals bijvoorbeeld N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diethylhydroxylamine, N,N-diocetylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditetradecylhydroxylamine, N,N-dihexadecylhydroxylamine, N,N-diocetadecylhydroxylamine, N-hexadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N-heptadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine 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 zijn afgeleid van N,N-dialkylhydroxylaminen die zijn bereid uit gehydrogeneerde talgvetaminen.

7. Thio-synergisten, zoals bijvoorbeeld thiodipropionzuur-dilaurylester of thiodipropionzuur-distearylester.

8. Peroxide vernietigende verbindingen, zoals bijvoorbeeld esters van β -thiodipropionzuur, bijvoorbeeld de lauryl-, stearyl-, myristyl- of tridecyl-esters, mercaptobenzimidazool, het zink-zout van 2-mercaptobenzimidazool, zink-dibutyldithiocarbamaat, dioctadecyldisulfide, 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, 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-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-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 costabilisatoren worden, met uitzondering van de vulstoffen en versterkingsmiddelen (punt 12 van de lijst), bijvoorbeeld in een concentratie van 0,01 tot 10%, betrokken op het totale gewicht van het te stabiliseren polyalkeen, aan het polyalkeen toegevoegd.

De vulstoffen en versterkingsmiddelen (punt 12 van de lijst), zoals bijvoorbeeld talk, calciumcarbonaat, mica of kaolien, worden bijvoorbeeld in concentraties van 0,01 tot 40%, betrokken op het totale gewicht van het te stabiliseren polyalkeen, aan het polyalkeen toegevoegd.

De vulstoffen en versterkingsmiddelen (punt 12 van de lijst), zoals bijvoorbeeld metaalhydroxiden, in het bijzonder aluminium-

hydroxide of magnesiumhydroxide, worden bijvoorbeeld in concentraties van 0,01 tot 60%, betrokken op het totale gewicht van het te stabiliseren polyalkeen, aan het polyalkeen toegevoegd.

Roet als vulstof wordt doelmatig in concentraties van 0,01 tot 5 5%, betrokken op het totale gewicht van het te stabiliseren polyalkeen, aan het polyalkeen toegevoegd.

Glasvezels als versterkingsmiddel wordt doelmatig in concentraties van 0,01 tot 20%, betrokken op het totale gewicht van het te stabiliseren polyalkeen, aan het polyalkeen toegevoegd.

10 Verdere voorkeurssamenstellingen bevatten naast de componenten (a), (b) en (c) nog verdere toevoegsels, in het bijzonder UV-absorptiemiddelen en beschermingsmiddelen tegen licht (punt 2 van de lijst); amiden van β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur (metaal desactiverende middelen, punt 1.17 van de lijst); kiemvormingsmiddelen 15 (punt 11 van de lijst) en/of vulstoffen en versterkingsmiddelen (punt 12 van de lijst).

Van bijzonder belang als extra toevoegsels zijn metaal desactiverende middelen, zoals bijvoorbeeld N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazine [Irganox® MD 1024 (Ciba-Geigy)] of 20 N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl]propionyloxy)-ethyl]oxamide [Naugard® XL-1 (Uniroyal)].

Het verwerken van de componenten (b) en (c), alsmede eventueel verdere toevoegsels, in het polyalkeen gebeurt volgens bekende werkwijzen, bijvoorbeeld vóór of tijdens de vormgeving of ook door opbrengen van het opgeloste of gedispergeerde stabilisatormengsel op het 25 polyalkeen, eventueel onder naderhand verdampen van het oplosmiddel. Het stabilisatormengsel van de componenten (b) en (c) kan ook in de vorm van een stamsamenstelling, die deze in een concentratie van 2,5 tot 25 gew.% bevat, aan de te stabiliseren polyalkenen worden toe- 30 gevoegd.

De stabilisatormengsels van de componenten (b) en (c) kunnen ook vóór of tijdens de polymerisatie of vóór de verknoping worden toegevoegd.

De stabilisatormengsels van de componenten (b) en (c) kunnen in 35 zuivere vorm of ingekapseld in wassen, oliën of polymeren in het te stabiliseren polyalkeen worden verwerkt.

De componenten (b) of (c) of de mengsels daarvan kunnen ook op het te stabiliseren polyalkeen worden gespreid. Ze zijn in staat

andere toevoegsels (b.v. de hierboven weergegeven gebruikelijke toevoegsels) resp. de smelten daarvan te verdunnen, zodat ze ook samen met deze toevoegsels op het te stabiliseren polyalkeen kunnen worden gesproeid. Bijzonder voordelig is het toevoegen door sproeien tijdens
5 de desactivering van de polymerisatie-katalysatoren, waarbij b.v. de voor de desactivering gebruikte stoom voor het sproeien kan worden gebruikt.

Bij kogelvormig gepolymeriseerde polyalkenen kan het b.v. voordelig zijn om de componenten (b) of (c), eventueel samen met andere
10 toevoegsels, door middel van sproeien aan te brengen.

De aldus gestabiliseerde polyalkenen kunnen in zeer verschillende vormen worden toegepast, in het bijzonder als uit dikke lagen bestaande voorwerpen van polyalkeen, welke in continu contact staan met extraherende media, zoals bijvoorbeeld buizen voor vloeistoffen of gas-
15 sen, foelies, geomembranen, bandjes, profielen of tanks.

De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op een werkwijze voor het stabiliseren van uit dikke lagen bestaande voorwerpen van polyalkeen, die in continu contact staan met extraherende media, welke wordt gekenmerkt doordat men hierin ten minste een mengsel, dat een
20 component (b) en een component (c) bevat, opneemt of hierop aanbrengt.

De voorkeur heeft een werkwijze voor het stabiliseren van uit dikke lagen bestaande voorwerpen van polyalkeen, die in continu contact staan met extraherende media, waarbij de uit dikke lagen bestaande voorwerpen van polyalkeen een laagdikte hebben van 1 tot 50 mm, in
25 het bijzonder 1 tot 30 mm, b.v. 2 tot 10 mm.

Van bijzonder belang is ook een werkwijze voor het stabiliseren van uit dikke lagen bestaande voorwerpen van polyalkeen, die in continu contact staan met extraherende media, waarbij de uit dikke lagen bestaande voorwerpen van polyalkeen buizen of geomembranen zijn.

30 Met geomembranen bedoelt men foelies, die bijvoorbeeld in vuilstortplaatsen worden toegepast en een levensduur tot 300 jaar moeten hebben.

Extraherende media zijn bijvoorbeeld vloeibare of gasvormige anorganische of organische materialen.

35 Gasvormige anorganische materialen zijn bijvoorbeeld zuurstof; stikstof; stikstofoxiden, b.v. NO, lachgas of NO₂; zwaveloxiden, b.v. zwaveldioxide; halogenen, b.v. fluor of chloor; Brønstedtzuren, b.v. waterstoffluoride, zoutzuur, waterstofbromide, waterstofjodide of

blauwzuur; of basen, b.v. ammoniak.

Gasvormige organische materialen zijn bijvoorbeeld C_1 - C_4 alkanen, b.v. methaan, ethaan, propaan of butaan; koolmonoxide; kooldioxide; of fosgeen.

- 5 Vloeibare anorganische materialen zijn bijvoorbeeld water, ge-
chloreerd drinkwater of waterige zoutoplossingen, b.v. een keukenzout-
oplossing (zout bronwater) of een natriumsulfaat-oplossing; broom;
zuurhalogeniden, b.v. titaantetrachloride, thionylchloride, nitrosyl-
chloride of trimethylsilylchloride; logen, b.v. waterige natronloog
10 (NaOH), waterige kaliloog (KOH), een waterige ammoniak-oplossing, een
waterige natriumwaterstofcarbonaat-oplossing of een waterige soda-
oplossing.

Vloeibare organische materialen zijn bijvoorbeeld organische oplosmiddelen of vloeibare organische reagentia.

- 15 Organische oplosmiddelen zijn bijvoorbeeld alifatische koolwater-
stoffen, b.v. pentaan, hexaan, heptaan, octaan, benzine, nonaan of
decaan; alcoholen, b.v. methanol, ethanol, isopropanol, butanol, pen-
tanol, amylalcohol, cyclohexanol, pentaerytritol, ethyleenglycol,
ethyleendiglycol, methylcellosolve, polyethyleenglycol of glycerol;
20 ketonen, b.v. aceton, diethylketon, methylethylketon, difenylether of
cyclohexanon; ethers, b.v. diethylether, dibutylether, tetrahydrofuran
of dioxaan; aromatische koolwaterstoffen, b.v. benzeen, tolueen of
xyleen; heterocyclische oplosmiddelen, b.v. furan, pyridine, 2,6-luti-
dine of thiofeen; dipolaire aprotische oplosmiddelen, b.v. dimethyl-
25 formamide, diethylaceetamide of acetonitril; of oppervlakte-actieve
stoffen.

- Extraherende media volgens de onderhavige uitvinding zijn ook
mengsels en oplossingen, in het bijzonder waterige mengsels, emulsies
of oplossingen, van vloeibare of gasvormige anorganische en organische
30 materialen volgens de bovenstaande opsomming.

Van bijzonder belang zijn die extraherende media, die in de che-
mische industrie of in vuilstortplaatsen van betekenis zijn.

- Een voorkeursuitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding is
derhalve de toepassing van een mengsel, dat een component (b) en een
35 component (c) bevat, voor het stabiliseren van uit dikke lagen be-
staande voorwerpen van polyalkeen, die in continu contact staan met
extraherende media.

De uitvinding wordt verder toegelicht in de volgende voorbeelden.

Gegevens in delen of procenten hebben betrekking op het gewicht.

Voorbeeld I: Stabiliteit van met een component (b) en een component (c)(i) gestabiliseerd polyetheen, dat in continu contact staat met water.

Het gebruikte, niet gestabiliseerde polyetheen met gemiddelde dichtheid (PE-MD) heeft de in tabel A samengevatte materiaaleigenschappen.

10 Tabel A: Materiaaleigenschappen van het polyetheen bij 23°C

	Eigenschap	Waarde	Eenheid	Testwerkwijze
15	Dichtheid	0,934	g/cm ³	ISO 1872
	MFI 190/2,16 MFI 190/5,00	0,15 0,55	g/10 min g/10 min	ISO 1133
20	Strekspanning σ_s	18	N/mm ²	ISO 6259
	Rek bij strekken ϵ_s	9	%	ISO 6259
	Rek bij breuk ϵ_r	>600	%	ISO 6259
25	Tangentenmodulus	550	N/mm ²	ISO 6259
	Hardheid	58	Shore D	ISO 868
30	Vicat-temperatuur	118	°C	ISO 306 A-50
	Kristalsmelttemperatuur	123-127	°C	DSC

Aan het direkt uit de reactor verwijderde polyetheen-polymeer worden droog 0,1 gew.% calciumstearaat en de in tabel B vermelde stabilisatoren toegevoegd en gedurende twee minuten in een Pappenmaiermenger (type 20) daarin verwerkt (voorbeelden Ia, Ib en Ic).

Tabel B:

	Voorbeeld	Stabilisator	Hoeveelheid (gew.%)	Molmassa (g/mol)	Smp. (°C)
5	Voorbeeld Ia	Irgafos 168 ^{a)}	0,1	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,1	1178	110-125
10	Voorbeeld Ib	Irgafos 168 ^{a)}	0,1	647	180-185
		Irganox 1330 ^{c)}	0,1	775	241-245
15	Voorbeeld Ic	Irgafos 168 ^{a)}	0,1	647	180-185
		Irganox 3114 ^{d)}	0,1	784	218-223

- a) Irgafos® 168 (Ciba-Geigy) is tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet (formule Ph-2, bladzijde 7).
- 20 b) Irganox® 1010 (Ciba-Geigy) is de pentaerytritol-ester van 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur (formule zie bladzijde 44).
- c) Irganox® 1330 (Ciba-Geigy) is 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzeen (formule zie bladzijde 11).
- 25 d) Irganox® 3114 (Ciba-Geigy) is 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat (formule zie bladzijde 11).

Het gestabiliseerde polyalkeen wordt in een extrudeerinrichting van de firma Dolci, Milaan (wormgeometrie: l/d = 35, toerental van de worm: 55 omwentelingen/minuut, maximale temperatuur van het mondstuk: 190°C, koeling van de voedingszone) gehomogeniseerd en tot ongeveer 60 kg granulaat per formulering verwerkt. Voor de extractie-tests in water worden uit het granulaat van de afzonderlijke formuleringen (voorbeelden Ia, Ib en Ic) onder toepassing van de in tabel C vast-

35 gestelde machine-parameters

Tabel C: Machine-parameters voor testplaten

40	Smelttijd (min.)	4
	Persttemperatuur (°C)	180
	Persdruk (kN)	100
	Persttijd (min.)	4
	Koeltijd (min.)	5
45	Koelmedium	water

met een tafelpers 200 mm maal 150 mm maal 2 mm grote testplaten geperst. Opdat het uit de vorm lossen van de testplaten wordt vergemakkelijkt, vindt het persproces plaats tussen twee aluminiumfoelies.

De stabilisator-extractie-tests worden met gedeïoniseerd water
 5 uitgevoerd. De temperatuurregeling van de extractievaten vindt plaats in een oven met luchtcirculatie van de firma Heraeus (Hanau, Duitsland), met een maximale temperatuurafwijking van $1,5^{\circ}\text{C}$. Voor de extractie-tests bij een temperatuur lager dan het kookpunt van water worden vaten van glas gebruikt. Bij een watertemperatuur van 105°C
 10 worden drukvaten van roestvast staal gebruikt. Vanwege het gevaar van een oververzadiging van het water met stabilisator wordt de hoeveelheid vloeistof voor de tests op ongeveer 400 ml bij ongeveer 70 g polymeer vastgesteld en wordt het water regelmatig, en wel na iedere monstername, door vers water vervangen.

15 De testplaten worden tot maximaal 16.032 uur (668 dagen) aan de hierboven beschreven testomstandigheden blootgesteld. Na beëindiging van de extractie-tests wordt de oxidatietemperatuur (T_{ox}) van de testplaten bepaald. De bepaling van de oxidatietemperatuur vindt plaats met een "DuPont-Instrument 910 Differential Scanning Calorimeter" van
 20 de firma TA Instruments (Alzenau, Duitsland) en met een monsterhoeveelheid van 5 tot 10 mg en beschrijft het begin van de thermische ontleding van het polyalkeenmonster in een dynamische test. Deze tests worden in open aluminium-pannetjes met een verwarmingssnelheid van $10^{\circ}\text{C}/\text{minuut}$ en een begintemperatuur van 30°C onder een normale atmos-
 25 feer uitgevoerd. Voor het temperatuurtraject tot 260°C wordt als calibratie-standaard indium (smelttemperatuur $T_s = 156,8^{\circ}\text{C}$; smeltenthalpie $\Delta H_s = 26,8 \text{ J/g}$) gebruikt. Hoe hoger de oxidatietemperatuur (T_{ox}), des te beter zijn de polyalkenen gestabiliseerd en des te stabielere zijn de polyalkenen ten opzichte van extraherend water, dat in continu
 30 contact staat met de polyalkenen. De resultaten zijn samengevat in de tabellen D en E.

Tabel D: Extractie-tests met water bij 95°C

5	Extractieduur (uur)	Oxidatietemperatuur (T_{ox}) in °C		
		Voorbeeld Ia	Voorbeeld Ib	Voorbeeld Ic
10	0	256,9	255,1	247,4
	2112	231,9	247,3	242,7
	4272	223,5	245,6	241,1
	7488	220,1	243,1	235,2
	16.032	214,4	236,2	227,2

Tabel E: Extractie-tests met water bij 105°C

15	Extractieduur (uur)	Oxidatietemperatuur (T_{ox}) in °C		
		Voorbeeld Ia	Voorbeeld Ib	Voorbeeld Ic
20	0	256,9	255,1	247,4
	1915	237,4	240,9	238,1
	4080	216,8	231,5	234,5
	6000	216,5	222,2	230,5

25

Voorbeeld II: Stabiliteit van met een component (b) en een component (c)(iii) gestabiliseerd polyetheen, dat in continu contact staat met water.

Analoog aan voorbeeld I worden de in tabel F weergegeven stabilisatoren in het polyetheen met gemiddelde dichtheid (PE-MD) verwerkt (voorbeeld IIa, IIb en IIc).

Tabel F:

	Voorbeeld	Stabilisator	Hoeveelheid (gew.%)	Molmassa (g/mol)	Smp. (°C)
5	Voorbeeld IIa	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,10	1178	110-125
10	Voorbeeld IIb	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Chimassorb 944LD ^{c)}	0,20	>2500	120-150
15	Voorbeeld IIc	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
20		Chimassorb 119FL/10 ^{d)}	0,20	2286	115-150

a) Irgafos® 168 (Ciba-Geigy) is tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet (formule Ph-2, bladzijde 7).

b) Irganox® 1010 (Ciba-Geigy) is de pentaerytritol-ester van 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur (formule zie bladzijde 44).

c) Chimassorb® 944LD (Ciba-Geigy) zijn lineaire of cyclische condensatieproducten, bereid uit N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-tert-octylamino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine (formule amine P, bladzijde 37).

d) Chimassorb® 119FL/10 (Ciba-Geigy) is een condensatieproduct, bereid uit 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 (formule 76, amine J, bladzijde 25/26).

35

Analoog aan voorbeeld I worden de gestabiliseerde testplaten van polyetheen gedurende maximaal 16.030 uur (668 dagen) bij 95°C aan de in voorbeeld I beschreven water-extractie-omstandigheden blootgesteld. Na beëindiging van de extractie-tests wordt de scheursterkte in mega-

40 Pascal (MPa) van de testplaten bepaald. De scheursterkte wordt onder toepassing van norm S2 volgens DIN 53504 gemeten. De trekproeven worden op zijn vroegst 24 uur nadat de desbetreffende monsters uit het waterbad zijn verwijderd bij kamertemperatuur uitgevoerd. De trek-

45 snelheid bedraagt 200 mm/minuut. Hoe groter de waarden van de scheursterkte, des te beter zijn de polyalkenen gestabiliseerd en des te

stabiel zijn de polyalkenen ten opzichte van extraherend water, dat in continu contact staat met de polyalkenen. De resultaten zijn samengevat in tabel G.

5 Tabel G: Extractie-tests met water bij 95°C

10	Extractieduur (uur)	Scheursterkte in MPa		
		Voorbeeld IIa	Voorbeeld IIb	Voorbeeld IIc
15	0	36,3	38,8	35,5
	2034	24,6	37,1	33,0
	5708	20,3	35,2	30,2
	7487	18,6	30,7	28,4
	16.030	16,9	27,7	19,9

Voorbeeld III: Stabiliteit van met een component (b) en een component (c)(iii) gestabiliseerd polyetheen, dat in continu contact staat met water.

Analoog aan voorbeeld I worden de in tabel H weergegeven stabilisatoren in het polyetheen met gemiddelde dichtheid verwerkt.

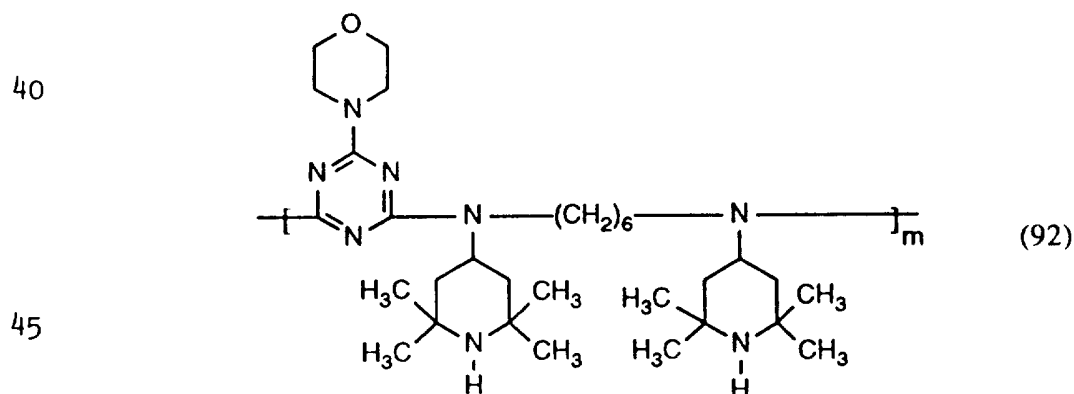
Tabel H:

	Voorbeeld	Stabilisator	Hoeveelheid (gew.%)	Molmassa (g/mol)	Smp. (°C)
5	Voorbeeld IIIa	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,10	1178	110-125
10	Voorbeeld IIIb	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Tinuvin 622 ^{c)}	0,20	>2500	55-70
15	Voorbeeld IIIc	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Cyasorb 3346 ^{d)}	0,20	1500-1800	110-130
20	Voorbeeld IIId	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Hostavin N30 ^{e)}	0,20	>1500	100-130
25	Voorbeeld IIIe	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Uvasorb HA88 ^{f)}	0,20	3300	120-150
30	Voorbeeld IIIf	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Dastib 1082 ^{g)}	0,20	2970	162-181
35	Voorbeeld IIIg	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Uvinul 5050 ^{h)}	0,20	3500	95-125
40	Voorbeeld IIIh	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		MARK LA 63 ⁱ⁾	0,20	2000	80-90
45	Voorbeeld IIIi	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		MARK LA 68 ^{j)}	0,20	1900	70-80
50	Voorbeeld IIIi	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		MARK LA 68 ^{j)}	0,20	1900	70-80
55	Voorbeeld IIIi	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		MARK LA 68 ^{j)}	0,20	1900	70-80

Tabel H: (vervolg)

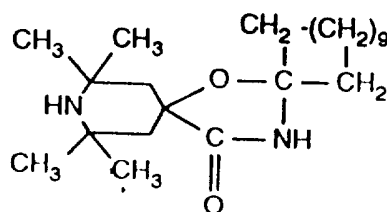
	Voorbeeld	Stabilisator	Hoeveelheid (gew.%)	Molmassa (g/mol)	Smp. (°C)
5		Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Voorbeeld IIIj	Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
10		Uvasil 299 ^{k)}	0,20	1100-2500	
	Voorbeeld IIIk	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
15		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Lichtbeschermings- middel UV-31 ^{l)}	0,20	2580	100-125
20		Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Voorbeeld IIIl	Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Chimassorb 944 ^{m)}	0,20	2580	120-150
25		Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Voorbeeld IIIm	Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
30		Chimassorb 119FL/10 ⁿ⁾	0,20	2580	100-125

- a) Irgafos® 168 (Ciba-Geigy) is tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet (formule Ph-2, bladzijde 7).
- b) Irganox® 1010 (Ciba-Geigy) is de pentaerytritol-ester van 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur.
- 35 c) Tinuvin® 622 (Ciba-Geigy) is poly(N-β-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidylsuccinaat).
- d) Cyasorb® UV 3346 (Cytec) is een verbinding met de formule 92.



- e) Hostavin® N30 (Hoechst) is een omzettingsproduct van de verbin-

ding met de formule

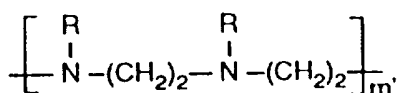


5

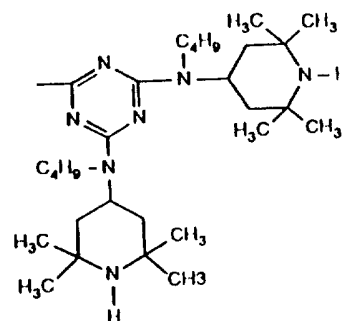
met epichloorhydrine (amine W).

f) Uvasorb® HA 88 (Sigma) is een verbinding met de formule 95.

10

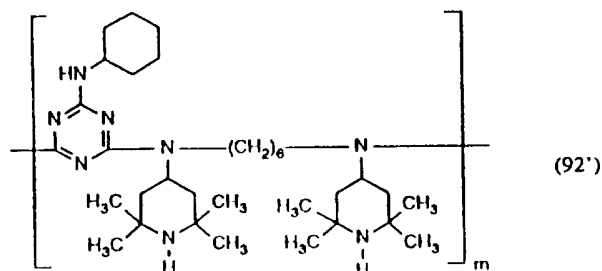


waarbij R =



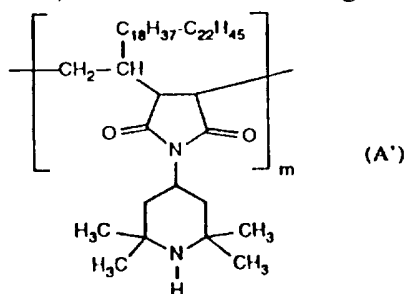
15 g) Dastib® 1082 (Slovakia) is een verbinding met de formule 92'.

20



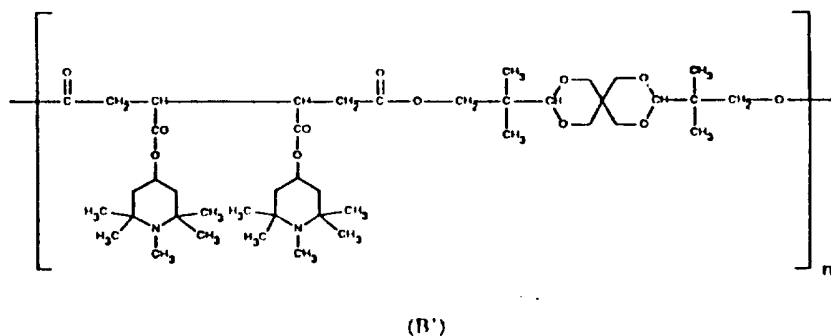
h) Uvinul® 5050 (BASF) is een verbinding met de formule A'.

25



30 i) MARK® LA 63 (Asahi Denka) is een verbinding met de formule B'.

35





10 k) Uvasil® 299 (Great Lakes Chemicals) is een verbinding met de formule D'.



20



m) Chimassorb® 944LD (Ciba-Geigy) zijn lineaire of cyclische condensatieproducten, bereid uit N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-tert-octylamino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine.

35

Analoog aan voorbeeld I worden de gestabiliseerde testplaten van polyetheen gedurende maximaal 16.030 uur (668 dagen) bij 95°C aan de in voorbeeld I beschreven water-extractie-omstandigheden blootgesteld. Na beëindiging van de extractie-tests wordt de rek bij breuk van de

testplaten in procenten bepaald. De rek bij breuk wordt onder toepassing van de norm S2 volgens DIN 53504 gemeten. De trekproeven worden op zijn vroegst 24 uur nadat de desbetreffende monsters uit het waterbad zijn verwijderd bij kamertemperatuur uitgevoerd. De treksnelheid bedraagt 200 mm/ minuut. Hoe groter de waarden van de rek bij breuk, des te beter zijn de polyalkenen gestabiliseerd en des te stabielier zijn de polyalkenen ten opzichte van extraherend water, dat in continu contact staat met de polyalkenen. De resultaten zijn samengevat in tabel I.

Tabel I: Extractie-tests met water bij 95°C

Voorbeelden	Rek bij breuk in procent na een extractie-duur van x uur				
	0 uur	2034 uur	5708 uur	7487 uur	16.030 uur
Voorbeeld IIIa	840	651	592	598	581
Voorbeeld IIIb	845	675	642	601	601
Voorbeeld IIIc	841	762	678	685	620
Voorbeeld IIId	835	775	766	671	615
Voorbeeld IIIe	836	681	634	645	617
Voorbeeld IIIf	840	721	635	631	618
Voorbeeld IIIg	842	702	688	679	619
Voorbeeld IIIh	839	684	627	623	621
Voorbeeld IIIi	838	681	679	595	619
Voorbeeld IIIj	846	709	635	625	624
Voorbeeld IIIk	850	711	630	576	622
Voorbeeld IIIl	851	842	805	801	723
Voorbeeld IIIm	849	815	733	702	675

Voorbeeld IV: Stabiliteit van met een component (b) en een component (c)(iii) gestabiliseerd polyetheen, dat in continu contact staat met water.

Analoog aan voorbeeld I worden de in tabel J weergegeven stabilisatoren in het polyetheen met gemiddelde dichtheid verwerkt.

Tabel J:

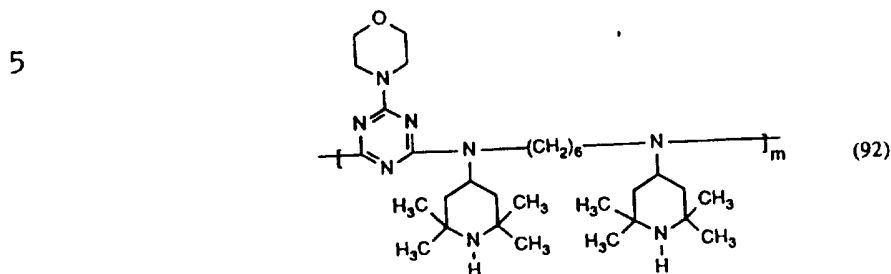
	Voorbeeld	Stabilisator	Hoeveelheid (gew.%)	Molmassa (g/mol)	Smp. (°C)
5	Voorbeeld IVa	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,10	1178	110-125
10	Voorbeeld IVb	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Chimassorb 944 ^{c)}	0,20	2580	100-125
15	Voorbeeld IVc	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Cyasorb 3346 ^{d)}	0,20	1500-1800	110-130
20	Voorbeeld IVd	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Uvasorb HA88 ^{e)}	0,20	3300	120-150
25	Voorbeeld IVe	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Hostavin N30 ^{f)}	0,20	>1500	100-130
30	Voorbeeld IVf	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Uvinul 5050 ^{g)}	0,20	3500	95-125
35	Voorbeeld IVg	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Chimassorb 119FL/10 ^{h)}	0,20	2580	100-125
40	Voorbeeld IVg	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Chimassorb 119FL/10 ^{h)}	0,20	2580	100-125
45	Voorbeeld IVg	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Chimassorb 119FL/10 ^{h)}	0,20	2580	100-125

a) Irgafos® 168 (Ciba-Geigy) is tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet (formule Ph-2, bladzijde 7).

b) Irganox® 1010 (Ciba-Geigy) is de pentaerytritol-ester van 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur.

50 c) Chimassorb® 944 (Ciba-Geigy) zijn lineaire of cyclische condensatieproducten, bereid uit N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-tert-octylamino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine.

- d) Cyasorb® UV 3346 (Cytec) is een verbinding met de formule 92.



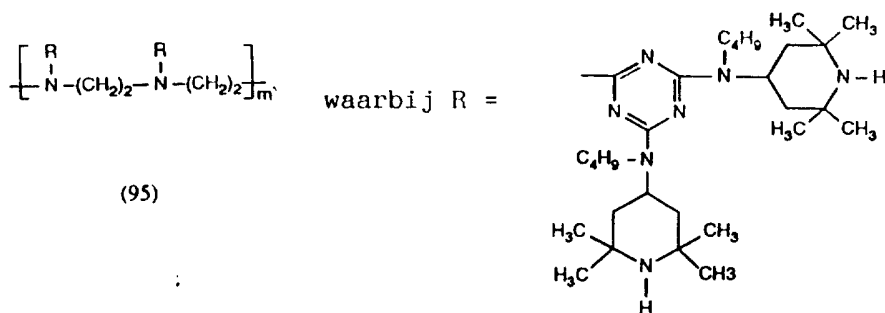
- e) Hostavin® N30 (Hoechst) is een omzettingsproduct van de verbinding met de formule



met epichloorhydrine (amine W).

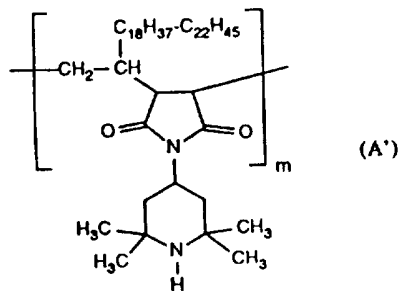
- f) Uvasorb® HA 88 (Sigma) is een verbinding met de formule 95.

20



- g) Uvinul® 5050 (BASF) is een verbinding met de formule A".

30



- h) Chimassorb® 119FL/10 (Ciba-Geigy) is een condensatieproduct, bereid uit 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.

Daarna worden buizen met een nominale buitendiameter van 20 mm bij een nominale wanddikte van 2 mm met een extrudeerinrichting van het type Maillefer met de in tabel K weergegeven extrusie-parameters vervaardigd.

5

Tabel K: Machine-parameters voor de vervaardiging van buizen

10	Cylindertemperaturen	185, 195, 210 en 220°C
	Temperaturen van het mondstuk	220, 200 en 190°C
	Wormgeometrie	L/d = 25, d = 60 mm
	Toerental van de worm	56 opm
	Koelmedium	water
	Treksnelheid	6 m/minuut

15 De gestabiliseerde buizen van polyetheen worden bij 105°C (buisen, binnenkant water, buitenkant lucht) en een vergelijkingsspanning van 1,5 MPa volgens de kruip-inwendige druk-proef (DIN 53759) getest. Bij deze kleine vergelijkingsspanning faalt een buis van polyetheen uitsluitend door thermo-oxidatieve afbraak van het polyalkeenmate-
 20 riaal. Hoe langer de standtijden, des te beter zijn de polyalkenen gestabiliseerd en des te stabielier zijn de polyalkenen ten opzichte van extraherend water of gas, dat in continu contact staat met de polyalkenen. De resultaten zijn samengevat in tabel L.

25 Tabel L: Stabiliteit van buizen (binnen water, buiten lucht)

	Voorbeelden	Standtijden in uren bij een vergelijkingsspanning van 1,5 MPa
30	Voorbeeld IVa	10.005
	Voorbeeld IVb	13.245
	Voorbeeld IVc	11.968
	Voorbeeld IVd	11.902
	Voorbeeld IVE	11.858
35	Voorbeeld IVf	12.012
	Voorbeeld IVg	15.521

Voorbeeld V: Stabiliteit van met een component (b) en een component
 40 (c)(iii) gestabiliseerd polyetheen, dat in continu contact staat met water.

Analoog aan voorbeeld I worden de in tabel M weergegeven stabilisatoren in het polyetheen met gemiddelde dichtheid (PE-LLD, MFI bij 230°C/2,16 kg = 1,0 g/10 minuten, dichtheid = 0,937 g/cm³) verwerkt.

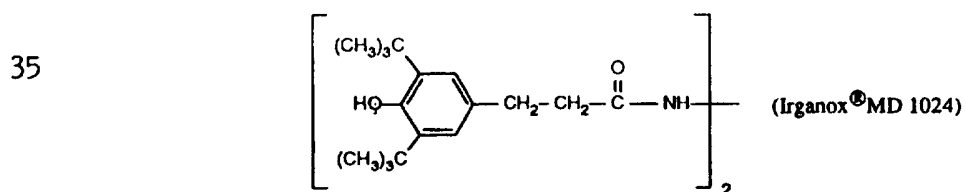
45

Tabel M:

5	Voorbeeld	Stabilisator	Hoeveelheid (gew.%)	Molmassa (g/mol)	Smp. (°C)
10	Voorbeeld Va	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox MD 1024 ^{b)}	0,07	553	224-229
		Irganox 1330 ^{a)}	0,20	775	241-245
15	Voorbeeld Vb	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox MD 1024 ^{b)}	0,07	553	224-229
		Irganox 1330 ^{a)}	0,10	775	241-245
20		Chimassorb 944 ^{a)}	0,10	2580	100-125
25	Voorbeeld Vc	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox MD 1024 ^{b)}	0,07	553	224-229
		Irganox 1330 ^{a)}	0,10	775	241-245
		Chimassorb 119FL/10 ^{a)}	0,10	2580	100-125

a) De chemische structuren van Irgafos® 168, Irganox® 1330, Ch-mas-sorb® 944 en Chimassorb® 119FL/10 zijn weergegeven in de voor-beelden I, II, III en IV.

b) Irganox® MD 1024 (Ciba-Geigy) is een verbinding met de formule



40 Analooq aan voorbeeld I worden de gestabiliseerde testplaten van polyetheen gedurende 12 maanden bij 90°C aan de in voorbeeld I be-schreven water-extractie-omstandigheden blootgesteld. Na beëindiging van de extractie-tests worden de testplaten bij 110°C aan een oven-veroudering in een oven met luchtcirculatie blootgesteld en wordt de
45 tijd tot het bros worden van het polyalkeenmateriaal gemeten. Hoe langer de tijd tot het bros worden, des te beter zijn de polyalkenen gestabiliseerd en des te stabielcr zijn de polyalkenen ten opzichte

van extraherend water, dat in continu contact staat met de polyalkenen. De resultaten zijn weergegeven in tabel N.

Tabel N: Oven-veroudering

5		Voorbeelden	Tijd tot bros worden in dagen
10		Voorbeeld Va	10
		Voorbeeld Vb	1071
		Voorbeeld Vc	1255

Voorbeeld VI: Stabiliteit van met een component (b) en een component
15 (c)(iii) gestabiliseerd polypropreen, dat in continu contact staat met
water.

Analoog aan voorbeeld I worden de in tabel O weergegeven stabili-
satoren in het polypropreen rPP (statistisch polypropreen-copolymeer,
MFI bij 230°C/2,16 kg = 0,8 g/10 minuten, dichtheid = 0,910 g/cm³)
20 verwerkt.

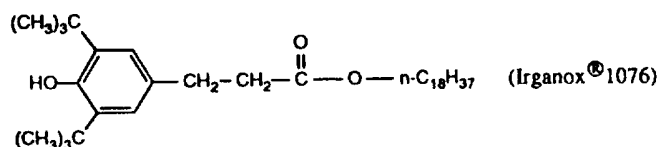
Tabel 0:

	Voorbeeld	Stabilisator	Hoeveelheid (gew.%)	Molmassa (g/mol)	Smp. (°C)
5	Voorbeeld VIa	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
10	Voorbeeld VIb	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
		Chimassorb 944 ^{a)}	0,10	2580	100-125
15	Voorbeeld VIc	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
		Cyasorb 3346 ^{a)}	0,10	1500-1800	110-130
20	Voorbeeld VId	Irgafos PEQP ^{c)}	0,10	991	85-110
		Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
		Chimassorb 944 ^{a)}	0,10	2580	100-125
25	Voorbeeld VIe	Irgafos PEQP ^{c)}	0,10	991	85-110
		Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
		Cyasorb 3346 ^{a)}	0,10	1500-1800	110-130
30	Voorbeeld VIf	Irgafos 38 ^{d)}	0,10	514	89-92
		Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
		Chimassorb 944 ^{a)}	0,10	2580	100-125
35	Voorbeeld VIg	Irgafos 38 ^{d)}	0,10	514	89-92
		Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
		Cyasorb 3346 ^{a)}	0,10	1500-1800	110-130
40	Voorbeeld VIh	Irgafos 12 ^{e)}	0,10	1465	205
		Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
		Chimassorb 944 ^{a)}	0,10	2580	100-125
45	Voorbeeld VIi	Irgafos 12 ^{e)}	0,10	1465	205
		Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
		Cyasorb 3346 ^{a)}	0,10	1500-1800	110-130
50	Voorbeeld VIi	Irgafos 12 ^{e)}	0,10	1465	205
		Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
		Cyasorb 3346 ^{a)}	0,10	1500-1800	110-130
55	Voorbeeld VIi	Irgafos 12 ^{e)}	0,10	1465	205
		Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
		Cyasorb 3346 ^{a)}	0,10	1500-1800	110-130

a) De chemische structuren van Irgafos® 168, Chimassorb® 944 en Cyasorb® 3346 zijn weergegeven in de voorbeelden I, II, III, IV of V.

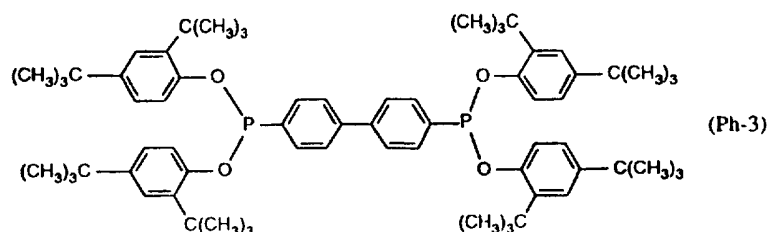
b) Irganox® 1076 (Ciba-Geigy) is een verbinding met de formule

5



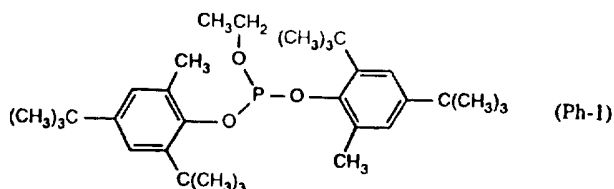
10 c) Irgafos® PEQP (Ciba-Geigy) is een verbinding met de formule Ph-3.

15



20 d) Irgafos® 38 (Ciba-Geigy) is een verbinding met de formule Ph-1.

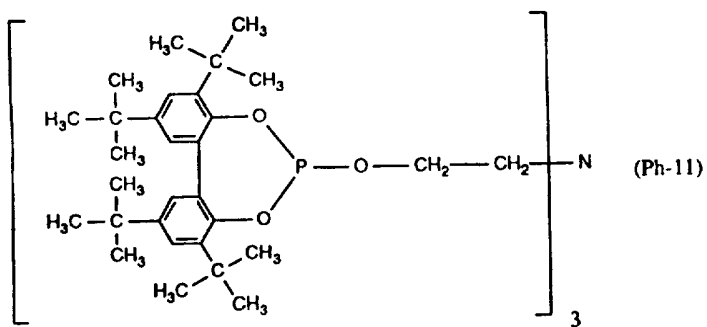
25



e) Irgafos® 12 (Ciba-Geigy) is een verbinding met de formule Ph-11.

30

35



Analoog aan voorbeeld I worden de gestabiliseerde testplaten van polyetheen gedurende 6 maanden bij 98°C aan de in voorbeeld I beschreven water-extractie-omstandigheden blootgesteld. Na beëindiging van de extractie-tests worden de testplaten bij 135°C aan een oven-veroudering
 5 ring in een oven met luchtcirculatie blootgesteld en wordt de tijd tot het bros worden van het polyalkeenmateriaal gemeten. Hoe langer de tijd tot het bros worden, des te beter zijn de polyalkenen gestabiliseerd en des te stabielier zijn de polyalkenen ten opzichte van extraherend water, dat in continu contact staat met de polyalkenen. De
 10 resultaten zijn weergegeven in tabel P.

Tabel P: Oven-veroudering

15	Voorbeelden	Tijd tot bros worden in dagen
	Voorbeeld VIa	5
	Voorbeeld VIb	33
	Voorbeeld VIc	36
20	Voorbeeld VId	32
	Voorbeeld VIe	36
	Voorbeeld VIf	38
	Voorbeeld VIg	42
	Voorbeeld VIh	35
25	Voorbeeld VIi	34

Voorbeeld VII: Stabiliteit van met een component (b) en een component (c)(iii) gestabiliseerd polypropreen, dat in continu contact staat met
 30 water.

Analoog aan voorbeeld I worden de in tabel Q weergegeven stabilisatoren in het polypropreen (MFI bij 230°C/2,16 kg = 2,0 g/10 minuten, dichtheid = 0,905 g/cm³) verwerkt.

Tabel Q:

	Voorbeeld	Stabilisator	Hoeveelheid (gew.%)	Molmassa (g/mol)	Smp. (°C)
5	Voorbeeld VIIa	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{a)}	0,35	1178	110-125
10	Voorbeeld VIIb	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{a)}	0,05	1178	110-125
15		Chimassorb 119FL/10 ^{a)}	0,35	2580	100-125

a) De chemische structuren van Irgafos® 168, Irganox® 1010 en Chimassorb® 119FL/10 zijn weergegeven in de voorbeelden I, II, III, IV, V of VI.

20 Analooq aan voorbeeld I worden de gestabiliseerde testplaten van polyetheen gedurende 12 maanden bij 98°C aan de in voorbeeld I beschreven water-extractie-omstandigheden blootgesteld. Na beëindiging van de extractie-tests worden de testplaten bij 120°C aan een oven-veroudering in een oven met luchtcirculatie blootgesteld en wordt de
25 tijd tot het bros worden van het polyalkeenmateriaal gemeten. Hoe langer de tijd tot het bros worden, des te beter zijn de polyalkenen gestabiliseerd en des te stabielier zijn de polyalkenen ten opzichte van extraherend water, dat in continu contact staat met de polyalkenen. De resultaten zijn weergegeven in tabel R.

30

Tabel R: Oven-veroudering

	Voorbeelden	Tijd tot bros worden in dagen
35	Voorbeeld VIIa	215
	Voorbeeld VIIb	504

a) een polyalkeen, dat in continu contact staat met extraherende media.

10 c) (1) ten minste een verbinding met de formule I of II



R₁ C₁-C₁₈ alkyl, C₅-C₁₂ cycloalkyl, fenyl of C₇-C₉ fenylalkyl
voorstelt.

20

als n 1 betekent

25

als n 3 betekent,



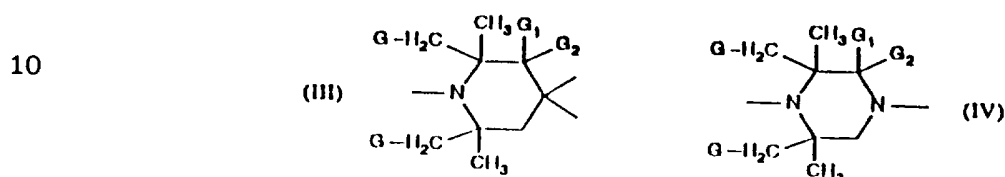
R₆ waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, niet gesubstitueerd of met C₁-C₄ alkyl
 $\text{M}^{\text{r}+}$
 gesubstitueerd fenyl of naftyl; of --- betekent,
 r

R_7 C_1-C_{20} alkyl, niet gesubstitueerd of met C_1-C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl of naftyl voorstelt,

M^{r+} een r-waardig metaal-kation is en

r 1, 2 of 3 betekent; of

- 5 (ii) ten minste een verbinding uit de groep der sterisch gehinderde aminen met een molecuulgewicht dat groter is dan 500 en ten minste een groep met de formule III of IV



bevat, waarin

- 15 G waterstof of methyl is,

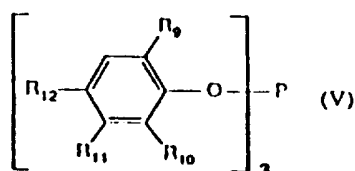
G_1 en G_2 waterstof, methyl of gezamenlijk =O betekenen; of

- (iii) (x) ten minste een verbinding uit de groep der fenolische antioxidantia en (y) ten minste een verbinding uit de groep der sterisch gehinderde aminen met een molecuulgewicht dat groter is dan 500 en ten minste een groep met de formule III of IV be at, met dien verstande, dat wanner component (a) poly-1-buteen en component (c) (i) 1,3,5-tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzeen is, component (b) niet tris(2,4-di-tert.-butylfenyl)fosfiet voorstelt.

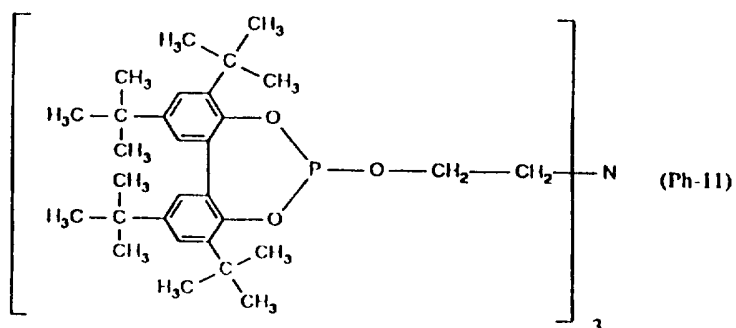
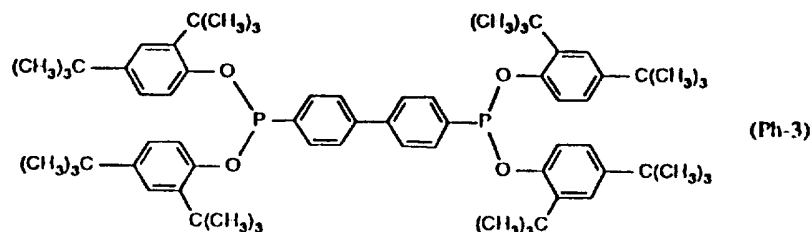
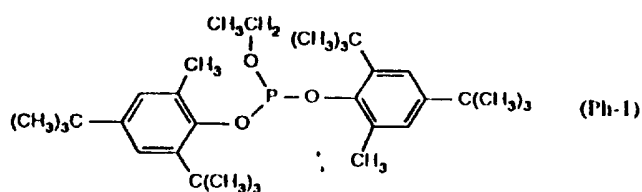
25

2. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de component (b) een verbinding met de formules V, Ph-1, Ph-3 of Ph-11

30



35



20 voorstelt, waarin

R_9 en R_{12} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_8 alkyl, cyclohexyl of fenyl betekenen en

R_{10} en R_{11} onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1 - C_4 alkyl voorstellen.

25

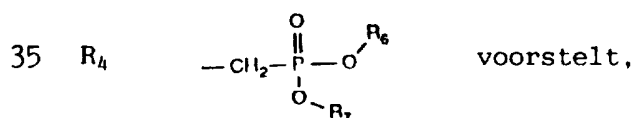
3. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de component (c)(i) een verbinding met de formule I of II voorstelt, waarin n het getal 1 of 3 betekent,

R_1 C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, fenyl of benzyl voorstelt,

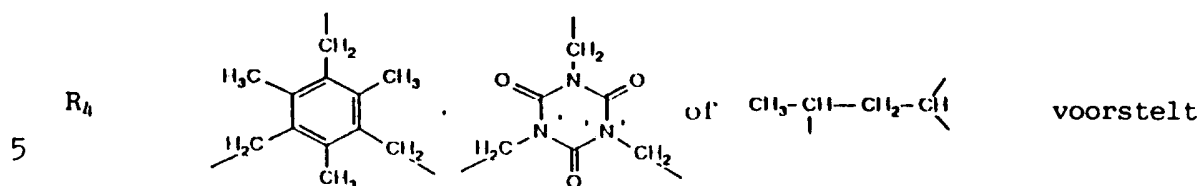
30 R_2 waterstof, C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, fenyl of benzyl betekent,

R_3 waterstof of methyl voorstelt,

als n 1 is,



als n 3 is,



R_5 waterstof of methyl betekent,

10 R_6 waterstof, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl of $\frac{\text{M}^{r+}}{r}$ betekent,

R_7 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl voorstelt,

M^{r+} een r-waardig metaal-kation is en

r 1, 2 of 3 betekent.

15

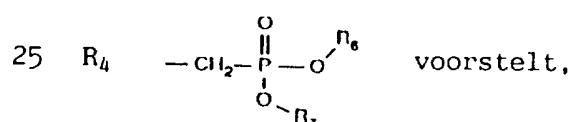
4. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de component (c)(i) een verbinding met de formule I voorstelt, waarin n het getal 1 of 3 is,

R_1 tert-butyl, cyclohexyl of fenyl voorstelt,

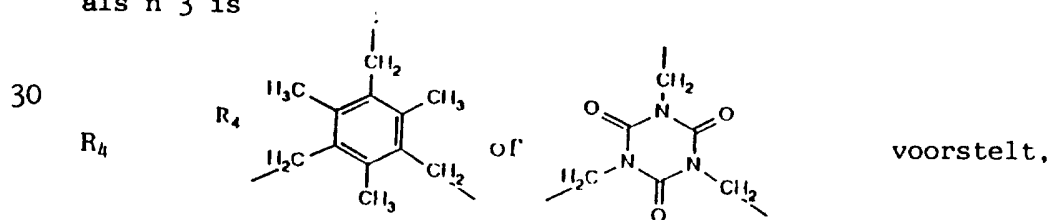
20 R_2 waterstof, tert-butyl, cyclohexyl of fenyl betekent,

R_3 waterstof voorstelt,

als n 1 is



als n 3 is



35 R_6 $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl of $\frac{\text{M}^{r+}}{r}$ betekent,

R_7 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl voorstelt,

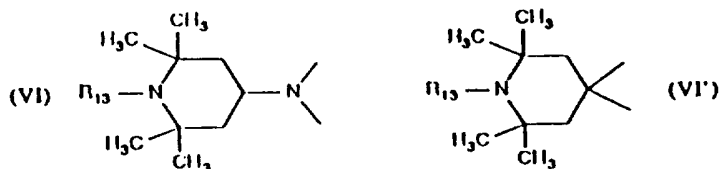
M^{r+} calcium is en

r 2 is.

40

5. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de component (c)(ii) of de component (c)(iii)(y) een verbinding uit de groep der sterisch gehinderde aminen voorstelt, waarbij het molecuulgewicht hoger is dan 1000 en de verbinding ten minste een groep met de formule

5 VI of VI'

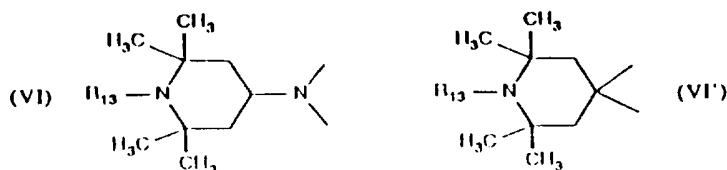


10 bevat, waarin

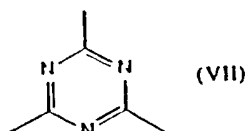
R₁₃ waterstof of methyl betekent.

6. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de component (c)(ii) of de component (c)(iii)(y) een verbinding uit de groep der sterisch gehinderde aminen voorstelt, waarbij het molecuulgewicht hoger is dan 1000 en de verbinding ten minste een groep met de formule VI of VI' en een groep met de formule VII

20



25



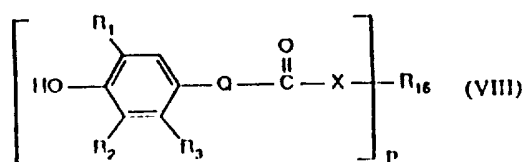
bevat, waarin

R₁₃ waterstof of methyl betekent.

30

7. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de component (c)(iii)(x) een verbinding met de formule VIII

35



voorstelt,

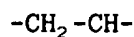
waarin

R_1 C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, fenyl of C_7 - C_9 fenylalkyl voorstelt,

R_2 waterstof, C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, fenyl of C_7 - C_9 fenylalkyl

5 betekent,

R_3 waterstof of methyl voorstelt,



$Q C_m H_{2m}$ of R_{14} betekent,

10 R_{14} C_1 - C_8 alkyl voorstelt,

X zuurstof of -NH- betekent,

m het getal 0, 1, 2 of 3 is,

p het getal 1, 2 of 4 is en

als p 1 is,

15 R_{15} C_8 - C_{20} alkyl of C_5 - C_{12} cycloalkyl betekent en

als p 2 is en X zuurstof voorstelt,

R_{15} C_2 - C_8 alkyleen of door zuurstof of zwavel onderbroken C_4 - C_8 alkyleen betekent; en

als p 2 is en X -NH- voorstelt,

20 R_{15} een direkte binding, C_2 - C_8 alkyleen of door zuurstof of zwavel onderbroken C_4 - C_8 alkyleen betekent en

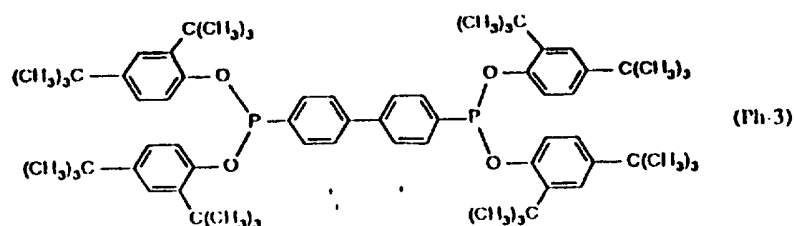
als p 4 is,

R_{15} C_4 - C_{10} alkaantetrayl voorstelt.

25 8. Samenstelling volgens conclusie 7, waarbij de component (c)(iii)(x) een verbinding met de formule I, II of VIII voorstelt, waarin R_1 en R_2 tert-butyl betekenen en m 2 is.

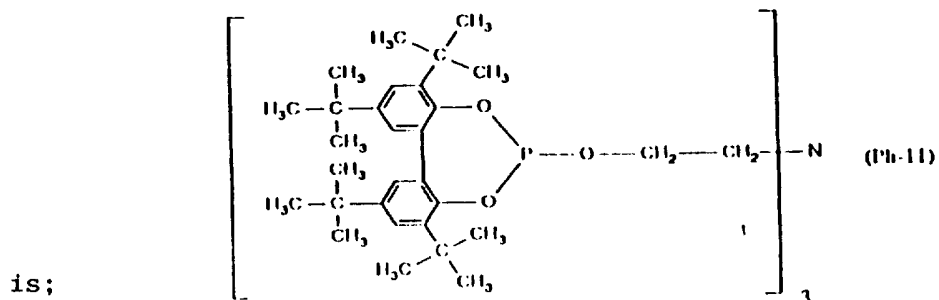
30 9. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de component (c) de component (i) of de component (iii) is.

10. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij component (b) tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methyl)ethylfosfiet of een verbinding met de formule Ph-3 of
35 Ph-11



5

10



is;

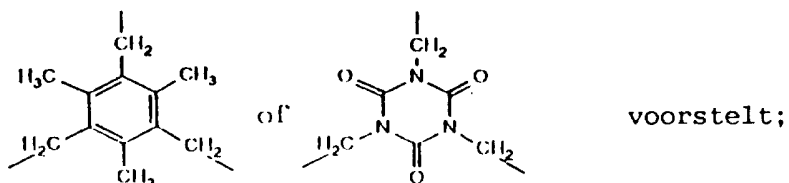
component (c)(i) een verbinding met de formule I is, waarin
n 3 is,

15 R_1 en R_2 tert-butyl betekenen,

R_3 waterstof is en

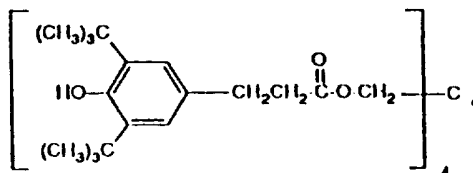
R_4

20

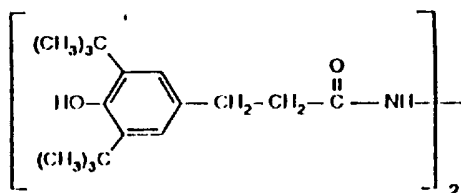


de componenten (c)(ii) en (c)(iii)(y) lineaire of cyclische condensatieproducten, bereid uit N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-tert-octylamino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine; of een condensatieproduct, bereid uit 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, betekenen; en

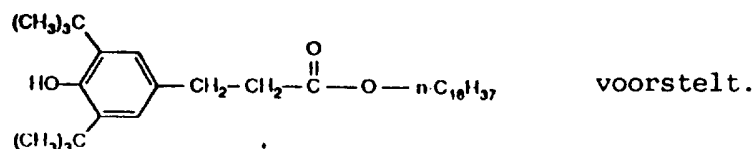
30 de component (c)(iii)(x)



35



of



5

11. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij het extraherende medium een vloeibaar of gasvormig anorganisch of organisch materiaal is.

10 12. Samenstelling volgens conclusie 1, die naast de componenten (b) en (c) nog verdere toevoegsels bevat.

13. Samenstelling volgens conclusie 1, die als component (a) polyetheen of polypropreen en de copolymeren daarvan met mono- en di-
15 alkenen bevat.

14. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de component (b) in een hoeveelheid van 0,02 tot 0,6% en de component (c) in een hoeveelheid van 0,02 tot 1,0%, betrokken op het gewicht van de component
20 (a), aanwezig is.

15. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de component (c)(iii)(x) in een hoeveelheid van 0,02 tot 0,5% en de component (c)(iii)(y) in een hoeveelheid van 0,02 tot 1,0%, betrokken op het
25 gewicht van de component (a), aanwezig is.

16. Werkwijze voor het stabiliseren van uit dikke lagen bestaande voorwerpen van polyalkeen, die in continu contact staan met extraherende media, met het kenmerk, dat men daarin ten minste een mengsel,
30 dat een component (b) en een component (c) volgens conclusie 1 bevat, opneemt of daarop aanbrengt.

17. Werkwijze volgens conclusie 16, waarbij het voorwerp van polyalkeen een laagdikte van 1 tot 50 mm heeft.

35

18. Werkwijze volgens conclusie 16, waarbij het voorwerp van polyalkeen een buis of geomembraan is.

19. Toepassing van een mengsel, dat een component (b) en een component (c) volgens conclusie 1 bevat, voor het stabiliseren van uit dikke lagen bestaande voorwerpen van polyalkeen, die in continu contact staan met extraherende media.



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 133653
NL 1004035

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 Octrooiraad)
X	EP 0 324 106 A (HOECHST) * bladzijde 2, regel 31 - regel 34; conclusies 1,3; voorbeeld 1 *	1,7	C08K5/13 C08K5/134 C08K5/3435 C08K5/523 C08L23/02
X	US 4 532 165 A (HASHIMOTO ET AL.) * kolom 2, regel 34 - kolom 4, regel 42; conclusies 1,5 *	1,2	
A,P	GB 2 293 827 A (SANDOZ) * conclusies 1,10; voorbeeld 1 *	1,3,5,7, 10	
A	DE 44 18 080 A (SANDOZ) * bladzijde 13, regel 20 - regel 62; voorbeelden 4,ANWEND. *	1,5,10	
A	EP 0 659 750 A (SUMITOMO) * bladzijde 12; voorbeelden REF2,6,10 *	1,2,6,7, 10	
			Onderzochte gebieden van de techniek
			C08K
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		16 December 1997	Engel, S
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 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 octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document			

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

NO 133653
NL 1004035

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.

16-12-1997

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 324106 A	19-07-89	DE 3742933 A AT 109812 T AU 629804 B AU 2695688 A CA 1330675 A DE 3851047 D ES 2060640 T JP 1201345 A	29-06-89 15-08-94 15-10-92 22-06-89 12-07-94 15-09-94 01-12-94 14-08-89
US 4532165 A	30-07-85	GEEN	
GB 2293827 A	10-04-96	DE 19537140 A FR 2725451 A IT RM950655 A JP 8113672 A	11-04-96 12-04-96 09-04-96 07-05-96
DE 4418080 A	01-12-94	CH 686519 A FR 2705679 A GB 2278362 A,B IT 1272993 B JP 6329830 A	15-04-96 02-12-94 30-11-94 01-07-97 29-11-94
EP 659750 A	28-06-95	JP 7228696 A JP 8012756 A CA 2138926 A CN 1108251 A	29-08-95 16-01-96 25-06-95 13-09-95