

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1009154

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1009154

22 Ingediend: 13.05.98

51 Int.Cl.⁶
C07D519/00, C07D498/10,
C07D498/20, C08G73/06, C08K5/353,
C09K15/30

30 Voorrang:
13.05.97 DE 19719944

41 Ingeschreven:
16.11.98 I.E. 99/01

47 Dagtekening:
07.07.99

45 Uitgegeven:
01.09.99 I.E. 99/09

73 Octrooihouder(s):
Clariant GmbH te Frankfurt am Main,
Bondsrepubliek Duitsland (DE).

72 Uitvinder(s):
Thomas Stährfeldt te Neusäss (DE)
Mathias Mehrer te Gablingen (DE)
Matthias Zäh te Gersthofen (DE)
Gerhard Pfahler te Augsburg (DE)

74 Gemachtigde:
Mr. Drs. S.U. Ottevangers c.s. te 2508 DH Den
Haag.

54 Nieuwe verbindingen op basis van polyalkyl-1-oxa-diazaspirodecaanverbindingen.

57 Nieuwe verbindingen op basis van polyalkyl-1-oxa-diazaspirodecaan-verbindingen.
De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe verbindingen van de algemene formule (III)
waarin de substituenten die in de beschrijving gedefinieerde betekenis hebben, op een werkwijze voor de
bereiding evenals op mengsels met andere verbindingen. De verbindingen van formule (III) zijn geschikt voor
het stabiliseren van organisch materiaal tegen de invloed van licht en warmte.

NL C 1009154

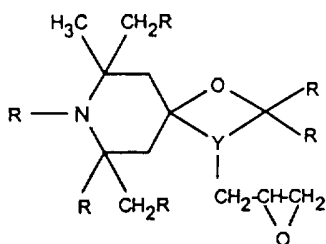
De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Titel: Nieuwe verbindingen op basis van polyalkyl-1-oxa-diazaspirodecaanverbindingen.

BESCHRIJVING

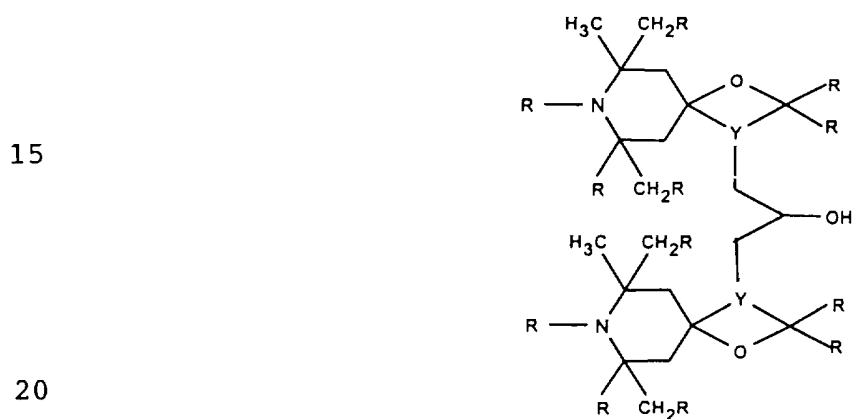
De stabilisering van polymeer materiaal tegen de verstorende invloed van energierijke straling is onderwerp van intensieve onderzoeken. In de laatste jaren wordt een veelheid
5 aan lichtbeschermingsmiddelen op basis van sterisch gehinderde aminen ontwikkeld die de stabilisering van polymeer materiaal op uitstekende wijze waarborgen. Nochtans lijden juist laagmoleculaire stabilisatoren van deze klasse van verbindingen onder het nadeel van eenvoudige extraheerbaar-
10 heid en een hoge vluchtigheid uit het te stabiliseren polymere materiaal zodat na enig gebruik ongewenste ontleding van het materiaal optreedt. Op deze grond werd een aanzienlijk aantal polymere stabilisatoren op basis van sterisch gehinderde aminen bereid, die de voornoemde nadelen
15 niet of in een geringere mate bezitten. Als exemplarische voorbeelden zijn stabilisatoren vermeld, zoals die b.v. in EP-A-93.693, DE-A-2.719.131, EP-A-343.717 en EP-A-402.889 beschreven zijn. Er bestaat echter een continue behoefte aan nieuwe productievriendelijke stabilisatoren welke over verbeterde lichtbeschermings- of additioneel betere toepassings-
20 eigenschappen beschikken.

EP-A-28.318 beschrijft de bereiding en de polymerisatie, EP-A-402.889 beschrijft de verbeterde polymerisatie van verbindingen van de algemene formule



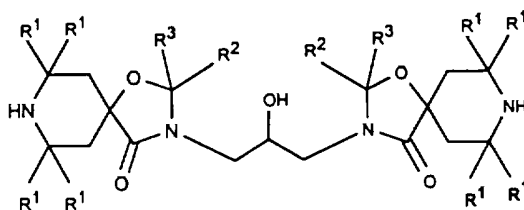
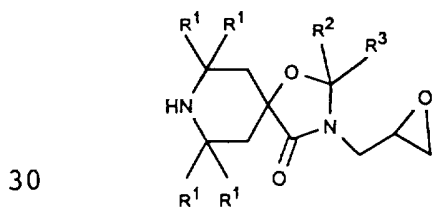
5 tot oligo- resp. polymere stabilisatoren, terwijl de Duitse octrooiaanvraag Nr.19608163.7 een effectieve, hoog-renderende en milieuvriendelijke route beschrijft om dergelijke stabilisatoren te bereiden.

10 De Europese octrooiaanvraag 95.109.777.3 en EP-A-57.885 (zie daar voorbeeld 11) beschrijven derivaten van verbindingen van de algemene formule



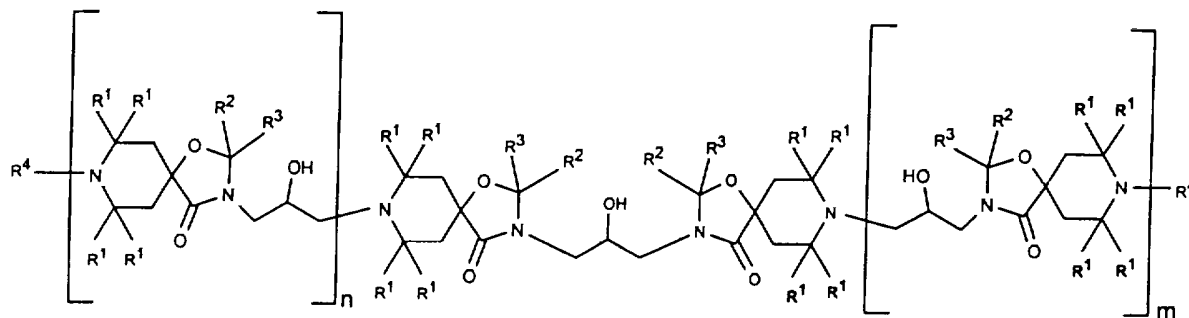
waarbij het om productieve nieuwe lichtbeschermingsmiddelen gaat.

25 Verrassenderwijze is nu gevonden dat men door omzetting van verbindingen van formule (I) met verbindingen van formule (II)



(I) (II)
tot nieuwe stabilisatoren van formule (III) komt.

Onderwerp van de uitvinding zijn derhalve nieuwe ver-
bindingen van de algemene formule (III)



10

(III)

waarin

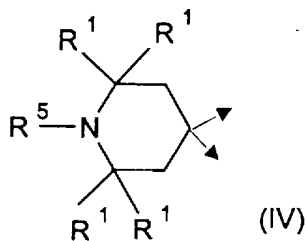
n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 100 zijn,
waarbij n en m niet tegelijkertijd 0 kunnen zijn,

R¹ waterstof, C₅-C₇-cycloalkyl of een C₁-C₁₂-alkylgroep,

15

R² en R³ onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, een
C₁-C₁₈-alkylgroep of tezamen met het hen verbindende
C-atoom een ring van de ringgrootte 5 - 13 of tezamen
met het hen bindende C-atoom een groep van de formu-
le (IV)

20



25

R⁴ en R⁵ onafhankelijk van elkaar hetzij waterstof of een
C₁-C₂₂-alkylgroep, een zuurstofradicaal O*, -OH, -NO,
-CH₂CN, benzyl, allyl, een C₁-C₃₀-alkyloxygroep, een
C₅-C₁₂-cycloalkyloxygroep, een C₆-C₁₀-aryloxygroep,
30 waarbij de arylrest bovendien nog gesubstitueerd kan
zijn, een C₇-C₂₀-arylalkyloxygroep, waarbij de aryl-
rest bovendien nog gesubstitueerd kan zijn, een C₃-
C₁₀-alkenylgroep, een C₃-C₆-alkynylgroep, een C₁-C₁₀-

acylgroep, halogeen, ongesubstitueerd of aan de fenylring door C_1-C_4 -alkyl gesubstitueerde C_7-C_9 -fenylalkyl betekenen.

Goed geschikt zijn ook verbindingen van formule (III)

5 waarin

n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 10 zijn, waarbij n en m niet tegelijkertijd 0 kunnen zijn,

R^1 waterstof, C_6 -cycloalkyl of een C_1-C_4 -alkylgroep,

10 R^2 en R^3 onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, een C_1-C_8 -alkylgroep of tezamen met het hen verbindende C-atoom een ring van de ringgrootte 6 - 12, of tezamen met het hen verbindende C-atoom een groep van formule (IV),

R^4 en R^5 onafhankelijk van elkaar hetzij waterstof of een

15 C_1-C_5 -alkylgroep, een zuurstofradicaal O^* , -OH, -NO, - CH_2CN , benzyl, allyl, een C_1-C_{10} -alkyloxygroep, een C_5-C_6 -cycloalkyloxygroep, een C_6-C_7 -aryloxygroep, waarbij de arylrest bovendien nog gesubstitueerd kan

20 zijn, een C_7-C_{10} -arylalkyloxygroep, waarbij de arylrest bovendien nog gesubstitueerd kan zijn, een C_3-C_6 -alkenylgroep, een C_3-C_6 -alkynylgroep, een C_1-C_4 -acylgroep, halogeen, ongesubstitueerd of aan de fenylring door C_1-C_2 -alkyl gesubstitueerd C_7-C_9 -fenylalkyl betekenen.

25 Bijzondere voorkeur hebben verbindingen van formule (III), waarin

n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 5 zijn, waarbij n en m niet tegelijkertijd 0 kunnen zijn,

R^1 methyl,

30 R^2 en R^3 tezamen met het hen verbindende C-atoom een ring van de ringgrootte 12, of tezamen met het hen verbindende C-atoom een groep van de formule (IV),

R^4 en R^5 onafhankelijk van elkaar waterstof, methyl, acetyl,

octyloxy of cyclohexyloxy betekenen.

De uitvinding heeft ook betrekking op een algemene werkwijze voor het bereiden van verbindingen van formule (III), alsook op hun toepassing ter stabilisering van organisch materiaal, zoals een met verbindingen van formule (III) gestabiliseerd organisch, bij voorkeur polymeer materiaal, met name van kunststoffen, verfproducten, lakken en oliën of hun half-fabrikaten.

De bereiding van verbindingen van de algemene formule (III) waarin R⁴ waterstof is, geschiedt door de omzetting van verbindingen van de algemene formule (I) met verbindingen van de algemene formule (II). Voor de bereiding van (III) kan op op zichzelf bekende wijze teruggegrepen worden zoals b.v. in C.Ferri, Reaktionen der organischen Synthese, 1978, blz.504, of Houben-Weyl, Bd. VI/3, blz.456 of Bd. XI/1, blz. 311 beschreven. De omzetting kan met of zonder oplosmiddel geschieden; als oplosmiddel zijn geschikt bij voorkeur hoogkokende, aprotische oplosmiddelen, zoals b.v. toluen, xyleen, mesityleen of decalien. De omzetting kan met of zonder katalysator (met name thermisch) worden uitgevoerd, als katalysatoren zijn basen geschikt, bij voorkeur metaalzouten, in het bijzonder alkalimetaalhydroxiden, zoals b.v. NaOH of KOH. Een voorkeurswerkwijze voor het bereiden is de omzetting van (I) en (II) direct in de stof, zonder gebruik van een oplosmiddel en zonder katalysator. Hierbij worden (I) en (II) in een mol-verhouding in het gebied van 1 : 1 (equimolair) tot 100 : 1 in een temperatuurgebied van 100 - 300°C, bij voorkeur van 120 - 250°C, in het bijzonder van 160 - 220°C, bij voorkeur onder uitsluiting van zuurstof, gepolymeriseerd. Een polymerisatie zonder oplosmiddel in vacuüm is in het bijzonder geschikt. Hierbij ontstaat na opwerken een kleurloze, vaste, amorfe hars. Het mol-gewicht van de resulterende oligo- of polymeren is in afhankelijkheid van

de temperatuur, de gebruikte mol-verhouding van de gebruikte educten en/of de reactietijd te sturen. De methoden voor de modificatie achteraf van R^4 (R^4 geen waterstof) zijn uit de stand van de techniek voldoende bekend, b.v. uit EP-A-
5 0.705.896 of uit EP-A-0.690.060. Van buitengewoon belang zijn vooral de derivaten van verbinding (III) met $R^4 = H$ of $R^4 = \text{methyl}$.

De verbindingen volgens de uitvinding zijn op een uitstekende wijze geschikt voor het stabiliseren van organisch materiaal tegen de inwerking van licht, zuurstof en
10 warmte. Ze kunnen aan het te stabiliseren organische materiaal vóór, tijdens of na de polymerisatie in vaste, gesmolten, in oplosmiddel opgeloste vorm of ook als masterbatch worden toegevoegd. De oplossingen kunnen de nieuwe stabilisator b.v. in 5 - 80%'s concentratie bevatten; een masterbatch is met name geschikt wanneer het de nieuwe stabilisator
15 in een concentratie van 1 - 80%, bij voorkeur echter van 5 - 30% bevat, de rest in de masterbatch is een met het te stabiliseren polymeer compatibel polymeer. Zowel de oplossing alsook de masterbatch kunnen bovendien nog verdere stabilisatoren of actieve componenten, b.v. UV-absorbentia, antioxidanten, pigmenten, zuurvangers of vulstoffen bevatten. De
20 nieuwe stabilisatoren worden bij voorkeur zo gebruikt dat zij in het te stabiliseren polymeer in een concentratie van 0,001 - 5 gew.%, bij voorkeur van 0,02 - 2 gew.%, betrokken op het organische materiaal, ofwel alleen of in combinatie met verdere additieven aanwezig zijn. Onder organisch materiaal zijn b.v. halffabrikaten voor kunststoffen, verfproducten, lakken en oliën, in het bijzonder echter kunststoffen, verfmiddelen, lakken en oliën zelf te begrijpen.
30

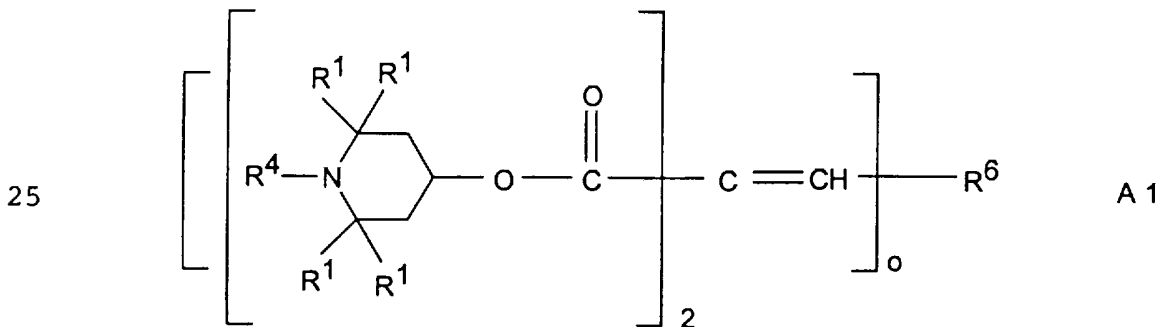
In het bijzonder geschikt zijn de verbindingen van de algemene formule (III) voor het stabiliseren van folies, vezels, bandjes, multifilamenten, weefsels, extrusie-,

blaasvorm-, spuitgiet-, dieptrekartikelen, poederlakken, drukverven, tonerinkten, fotografisch materiaal, pigmenten, houtbeitsen, leder, verf voor gebouwen, beschermingsverven voor staalconstructies, smeeroliën, machine-oliën, bitumen of asfalt en voor stabilisering van spontaan tot polymerisatie neigende verbindingen.

De verbindingen volgens de uitvinding van formule (III) kunnen ook op voordelige wijze in combinatie met verdere stabilisatoren worden gebruikt. Het resultaat van deze nieuwe combinaties zijn mengsels met een verbeterd eigenschappenprofiel tegenover de afzonderlijke componenten, zoals b.v. synergistische effecten in de bescherming tegen licht.

Bijzonder voordelig is de combinatie van de verbindingen van de formule (III) met monomere HALS-stabilisatoren in een gewichtsverhouding van 10 : 1 tot 1 : 10.

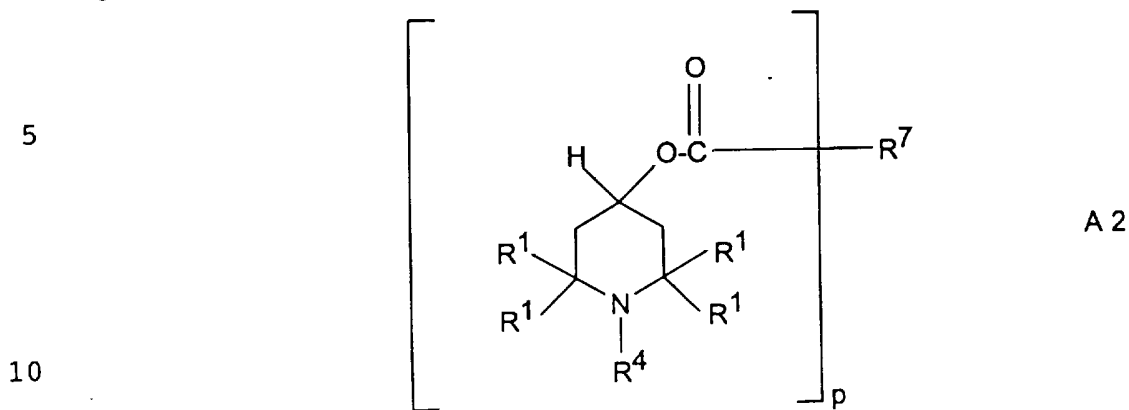
Combinaties van polymeren met monomere HALS-stabilisatoren worden b.v. in EP-A-80.431 en EP-A-632.092 beschreven. Bijzonder voordelig is de combinatie volgens de uitvinding van (III) met verbindingen van de formule A1 tot A10:



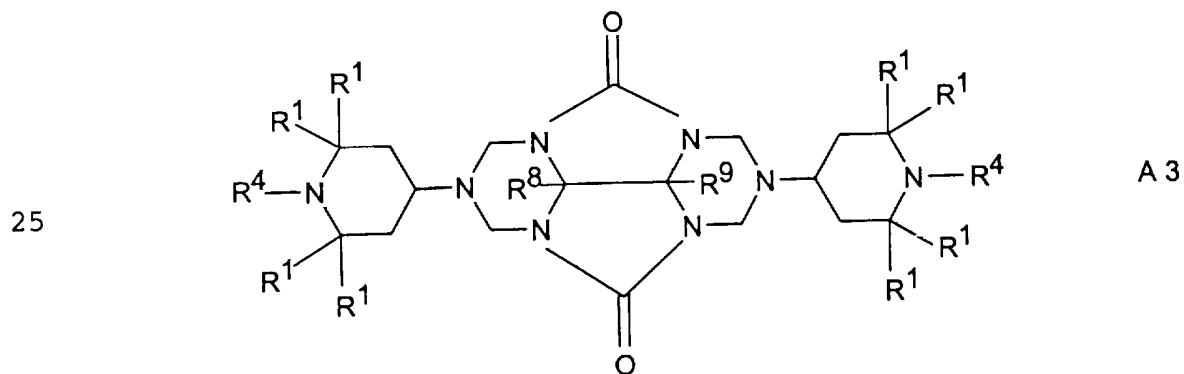
waarin:

30 R^1 en R^4 verder de boven aangegeven betekenissen hebben,
 R^6 een een- of meervoudig door waterstof, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, halogeen, cyaan, carboxy, nitro, amino, C_1 - C_4 -alkylamino, C_1 - C_4 -dialkylamino, of acyl gesub-

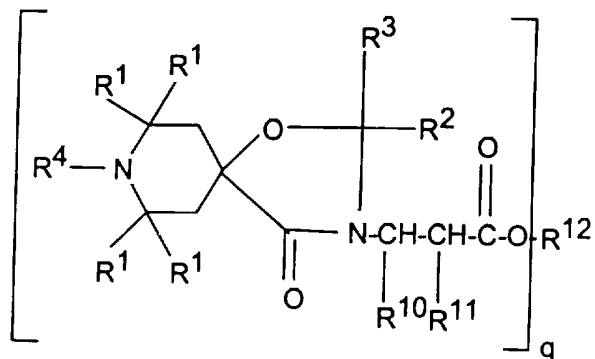
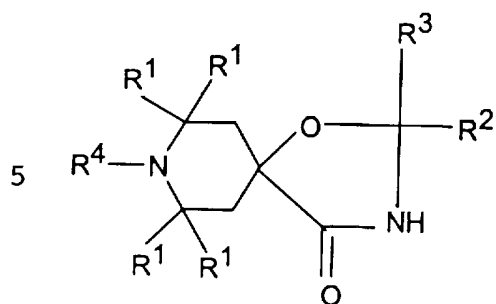
stitueerd aromatische groep is, en
1 of 2 betekent,



waarin
R¹ en R⁴ de in conclusie 1 aangegeven betekenissen hebben,
p = 1 of 2, en
15 voor p = 1,
R⁷ C₁-C₂₂-alkyl, C₂-C₁₈-oxa-alkyl, C₂-C₁₈-thia-alkyl,
C₂-C₁₈-aza-alkyl of C₂-C₈-alkenyl,
voor p = 2,
R⁷ C₁-C₂₂-alkyleen, C₂-C₁₈-oxa-alkyleen, C₂-C₁₈-thia-
20 alkyleen, C₂-C₁₈-aza-alkyleen of C₂-C₈-alkenyleen,



waarin
R¹ en R⁴ de in conclusie 1 aangegeven betekenissen hebben,
R⁸ en R⁹ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₆-alkyl,
C₇-C₁₂-aralkyl, -aryl of carbonester,
R⁸ en R⁹ tezamen een tetra- of pentamethylgroep betekenen,

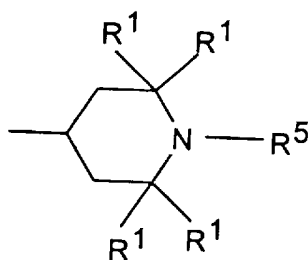


10

waarin
 R^1 , R^2 , R^3 en R^4 de in conclusie 1 aangevoerde betekenissen hebben,

15 q een getal van 1 of 2,
 R^{10} waterstof, methyl, fenyl of Carb- C_1 - C_{21} -alkoxy,
 R^{11} waterstof of methyl,
 R^{12} voor $q = 1$, waterstof, C_1 - C_{21} -alkyl, C_2 - C_{22} -alkenyl, C_5 - C_{12} -cycloalkyl, een radicaal van de formule

20

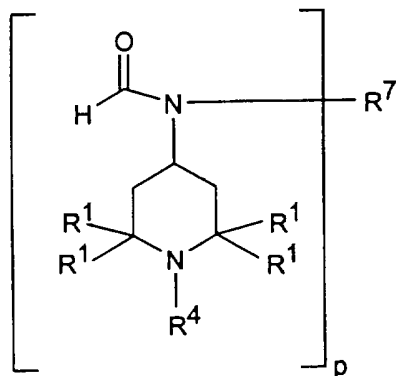


25

betekent,

waarbij
 R^1 en R^5 de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben, en
 R^{12} voor $q = 2$, C_1 - C_{18} -alkyleen, C_5 - C_9 -cycloalkyleen of aryleen betekent,

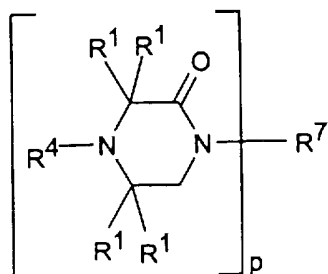
5



A6

waarbij R^1 , R^4 , R^7 en p de bovengenoemde definities hebben,

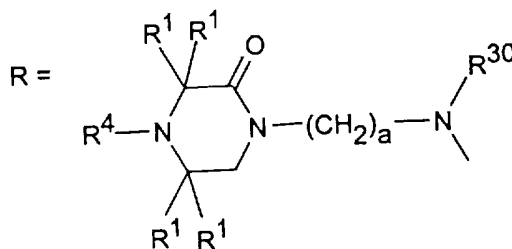
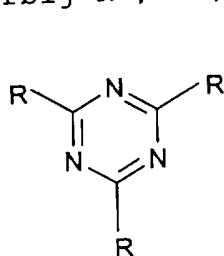
10



A7

15 waarbij R^1 , R^4 , R^7 en p de bovengenoemde definities hebben,

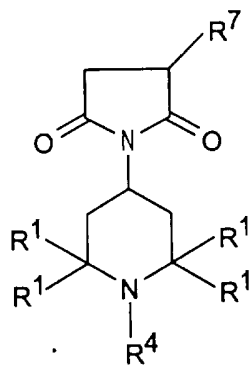
20



A8

25 waarbij R^1 , R^4 de bovengenoemde definities hebben,
 R^{30} waterstof, C_1 - C_{12} -alkyl, C_5 - C_{12} -cycloalkyl, fenyl of
 C_7 - C_9 -fenylalkyl, en
a een getal van 1 - 10 betekent,

30

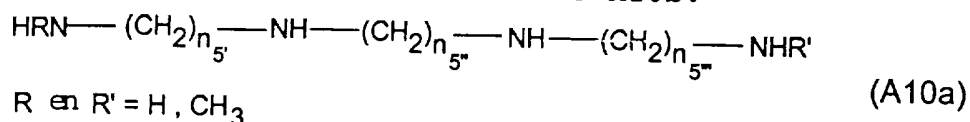


A9

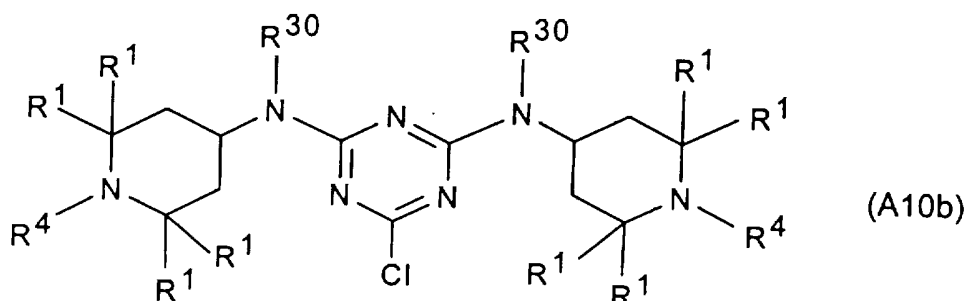
waarin

R¹ en R⁴ de bovengenoemde betekenis hebben en
R⁷ de in de formule A2 voor p = 1 aangegeven betekenis heeft;

een product A10 verkrijgbaar door de omzetting van een poly-
amine van de formule A10a met formule A10b:



10



15

waarin

R¹, R⁴ en R³⁰ de boven aangegeven betekenis hebben,

n_{5'}, n_{5''} en n_{5'''} onafhankelijk van elkaar een getal van 2
tot 12 zijn.

20

De voorkeur hebben mengsels van verbindingen van formule (III) met verbindingen van formules A1 - A10, waarin n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 10 zijn, waarbij n en m niet gelijktijdig 0 kunnen zijn,

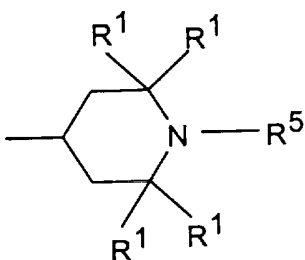
25

R¹ waterstof of een C₁-C₄-alkylgroep,
R² en R³ onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, een C₁-C₈-alkylgroep of tezamen met het hen verbindende C-atoom een ring van de ringgrootte 6 - 12 of tezamen met het hen verbindende C-atoom een groep van formule (IV),

30

R⁴ en R⁵ onafhankelijk van elkaar hetzij waterstof of een C₁-C₅-alkylgroep, een zuurstofradicaal O*, -OH, -NO, -CH₂CN, benzyl, allyl, een C₁-C₁₀-alkyloxygroep, een

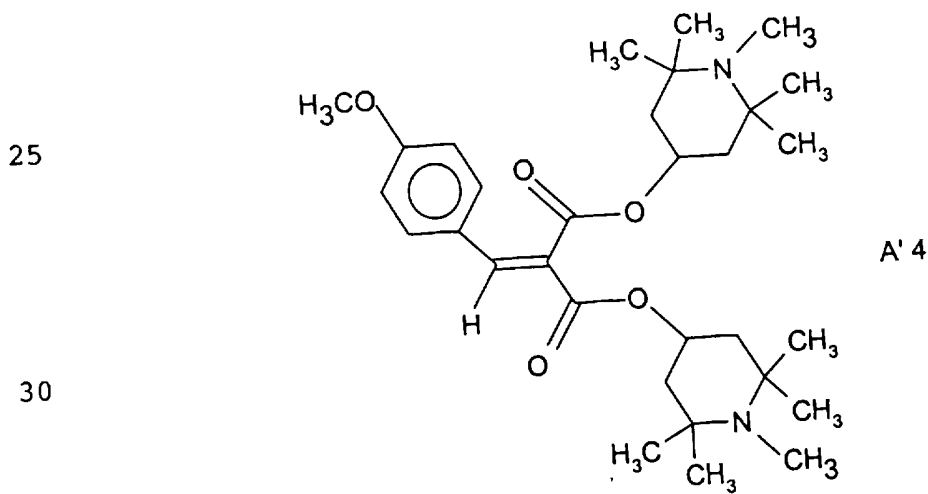
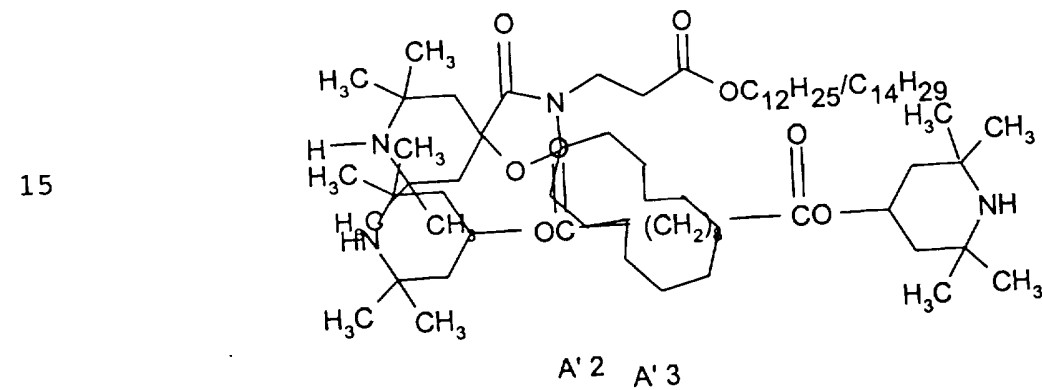
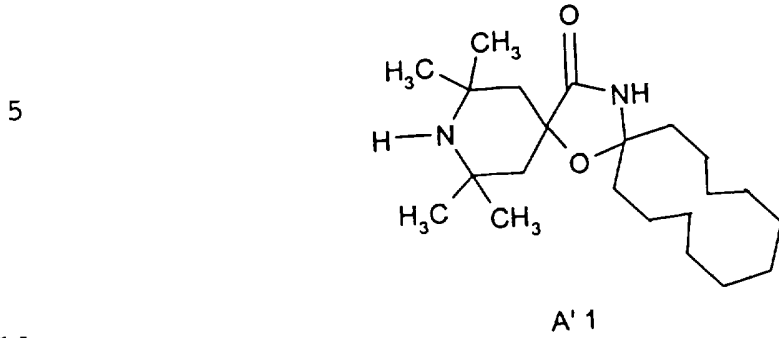
5 C₅-C₆-cycloalkyloxygroep, een C₆-C₇-aryloxygroep, waarbij de arylrest bovendien nog gesubstitueerd kan zijn; een C₇-C₁₀-arylalkyloxygroep, waarbij de arylrest bovendien nog gesubstitueerd kan zijn, een C₃-C₆-alkenylgroep, een C₃-C₆-alkynylgroep, een C₁-C₄-acylgroep, halogeen, ongesubstitueerd of aan de fenyling door C₁-C₂-alkyl gesubstitueerd C₇-C₉-fenylalkyl, een rechte keten van C₁-C₁₀-alkyleen (voor p = 2);
R⁷ C₁-C₁₂-alkyl (voor p = 1),
10 R⁸ en R⁹ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂-alkyl, C₇-C₈-arylalkyl, aryl- of carbonzuurester, R¹⁰ waterstof, methyl, fenyl of C₁-C₂-alkoxy, R¹¹ waterstof of methyl,
R¹² voor q = 1 waterstof, C₁-C₁₆-alkyl, C₂-C₁₆-alkenyl, 15 C₅-C₆-cycloalkyl, een radicaal van de formule



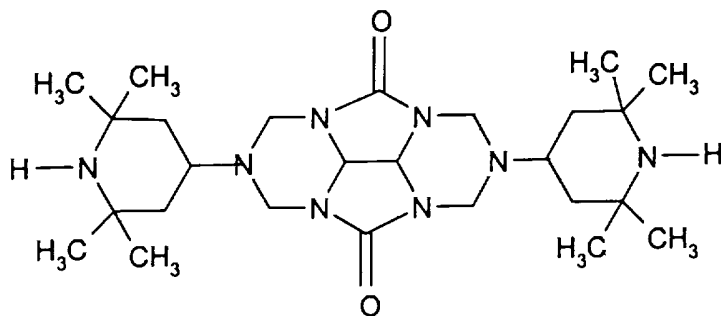
20 R¹² voor q = 2, C₁-C₁₆-alkyleen, C₅-C₆-cycloalkyleen of aryleen voorstelt,
R³⁰ waterstof, C₁-C₈-alkyl, C₅-C₇-cycloalkyl, fenyl of 25 C₇-C₈-fenylalkyl,
a 1 - 5,
o 1, en
p 2 - 5 betekent.
In het bijzonder hebben de voorkeur mengsels, waarin
30 n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 5 zijn, waarbij n en m niet tegelijkertijd 0 kunnen zijn,
R¹ methyl,
R² en R³ tezamen met het hen verbindende C-atoom een ring

van de ringgrootte 12, of tezamen met het hen verbindende C-atoom een groep van formule (IV),
R⁴ en R⁵ onafhankelijk van elkaar waterstof, methyl, acetyl, octyloxy of cyclohexyloxy,
5 R⁶ p-methoxyfenyl,
R⁷ octamethyleen, hexamethyleen of ethyleen (voor p = 2), dodecyl (voor p = 1),
R⁸ en R⁹ waterstof,
R¹⁰ waterstof,
10 R¹¹ waterstof,
R¹² dodecamethyleen of tetradecamethyleen,
R³⁰ cyclohexyl of n-butyl,
a gelijk 2,
o gelijk 1,
15 p gelijk 2, en
q gelijk 1 is.

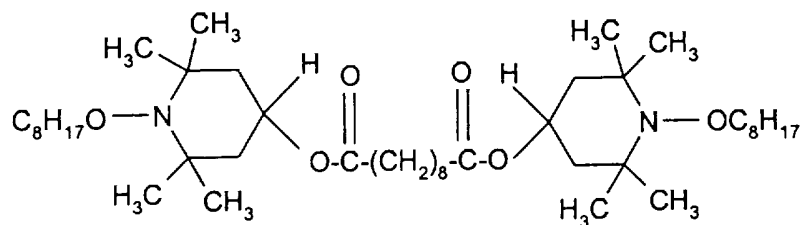
In het bijzonder geschikt zijn een mengsel van de volgende verbindingen met verbindingen van de formule (III):



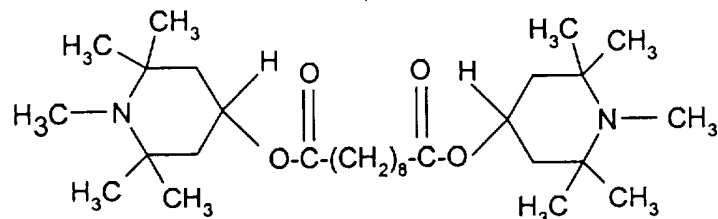
30



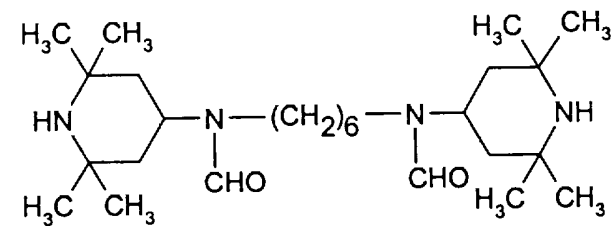
A'5



A'6

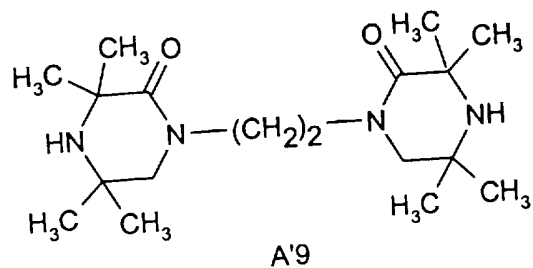


A'7

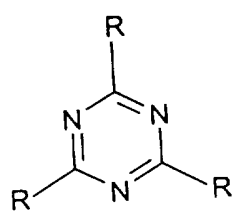


A'8

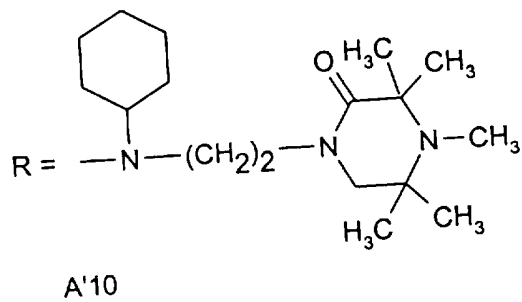
5



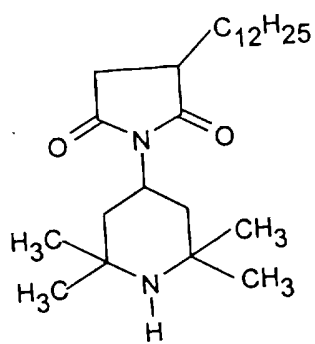
10



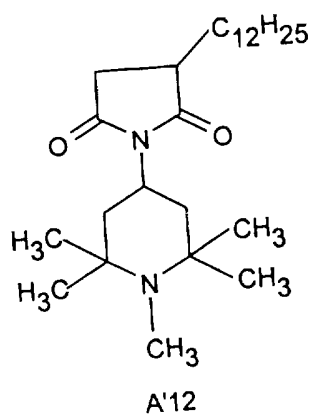
15



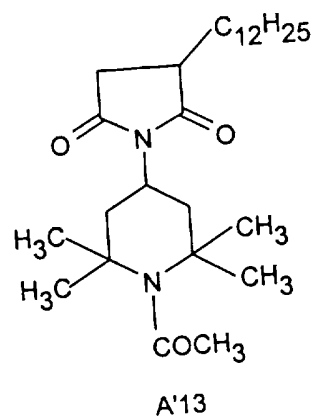
20

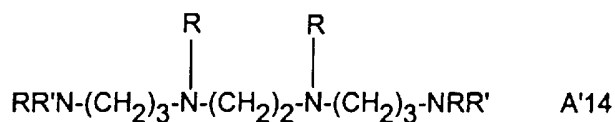


25

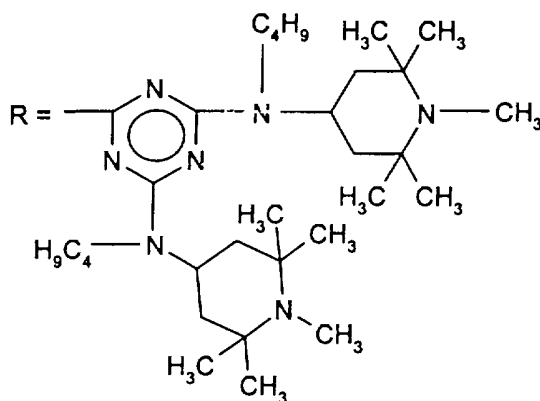


30

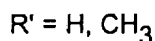




5
waarbij



en



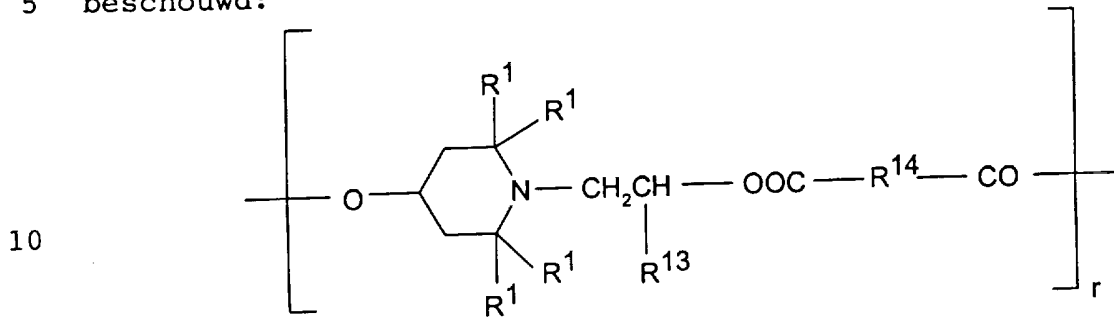
15 Een bijzonder geschikte uitvoeringsvorm van de uit-
vinding zijn mengsels uit een verbinding van de algemene
formule (III) met één of meer stabilisatoren op basis van
sterisch gehinderde amines, waarbij het bij de mengings-
component(en) om ^(R)Tinuvin 770, ^(R)Tinuvin 765, ^(R)Tinuvin
20 123, ^(R)Hostavin N 20, ^(R)Hostavin N 24, ^(R)Uvinul 4049,
^(R)Sanduvor PR 31, ^(R)Uvinul 4050, ^(R)Good-rite UV 3034 of
^(R)Good-rite 3150, ^(R)Sanduvor 3055, ^(R)Sanduvor 3056,
^(R)Sanduvor 3058, ^(R)Chimassorb 119 en ^(R)Chimassorb 905
gaat.

25 De verbinding volgens de uitvinding van de algemene
formule (III) kan ook in voordelige vorm met polymere HALS-
stabilisatoren in een gewichtsverhouding van 10 : 1 tot
1 : 10 worden gebruikt. Het resultaat van deze nieuwe combi-
naties zijn mengsels die een verbeterd eigenschappenprofiel
30 ten opzichte van de afzonderlijke componenten hebben, b.v.
synergistische effecten in de lichtbeschermingswerking to-
nen. Combinaties van polymere HALS-stabilisatoren worden
b.v. in EP-A-252.877, EP-A-709.426, Research disclosure

januari 1993, No.34549, EP-A-723.990.

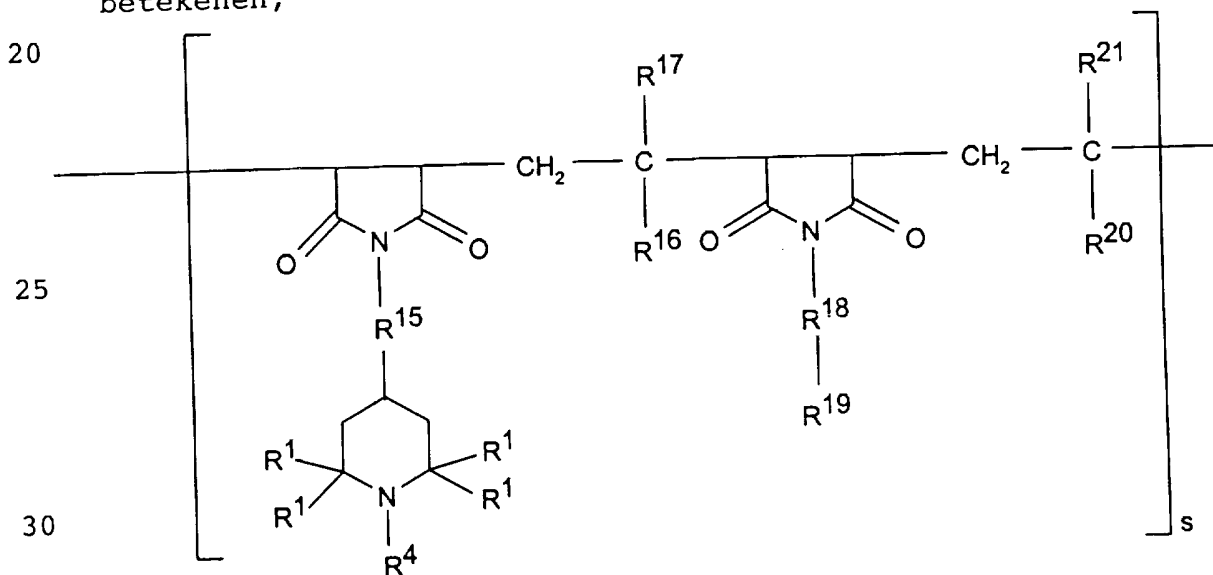
Als uitvoeringsvorm met een bijzondere voorkeur kunnen de combinaties van de verbinding (III) met polymere HALS-verbindingen van de formules B1 tot B7 worden

5 beschouwd:



15 waarin:

- R^1 waterstof, C_5 - C_7 -cycloalkyl of een C_1 - C_{12} -alkylgroep,
 R^{13} waterstof of methyl,
 R^{14} een directe binding of C_1 - C_{10} -alkyleen, en
 r een getal van 2 - 50
betekenen,

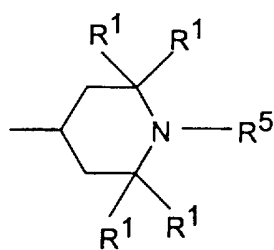


waarbij

R^1 en R^4 de in formule (III) aangegeven betekenissen hebben,
 R^{15} en R^{18} onafhankelijk van elkaar een directe binding of
 een groep- (R^{22})-CO- R^{23} -CO-N(R^{24})-,

5 R^{22} en R^{24} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_8 -alkyl,
 C_5 - C_{12} -cycloalkyl, fenyl, C_7 - C_9 -fenylalkyl, of een
 groep van de formule

10

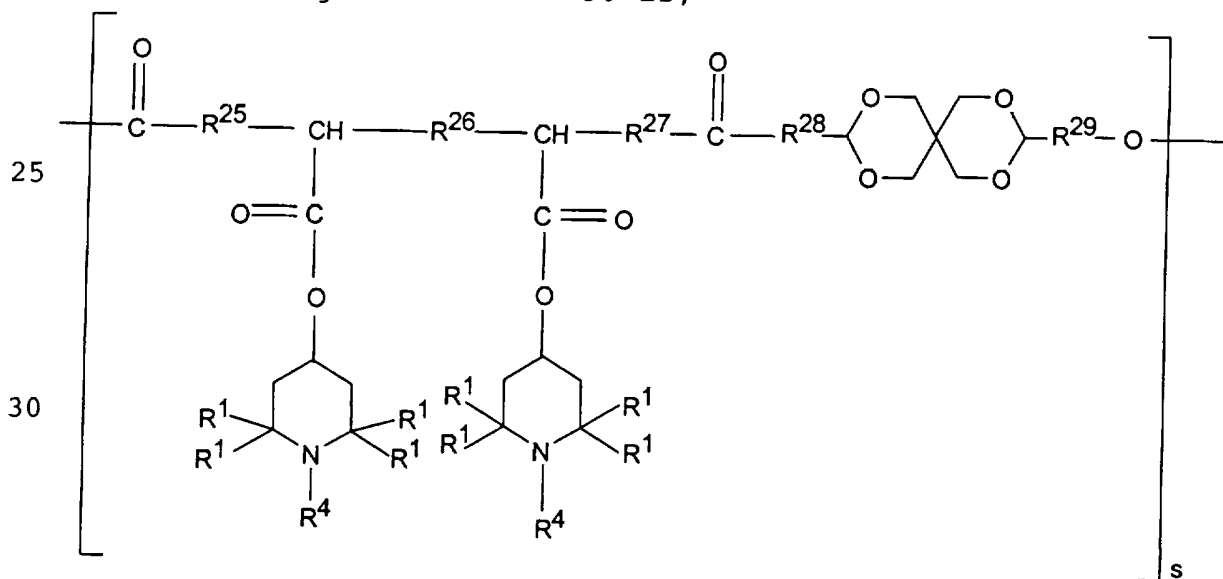


B2a,

15 R^{23} een directe binding of C_1 - C_4 -alkyleen,
 R^{16} , R^{17} , R^{20} , R^{21} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 -
 C_{30} -alkyl, C_5 - C_{12} -cycloalkyl, fenyl, of een groep
 van de formule B2a,

20 R^{19} waterstof, C_1 - C_{30} -alkyl, C_5 - C_{12} -cycloalkyl, C_7 - C_9 -
 fenylalkyl, fenyl of een groep van de formule B2a
 betekenen, en

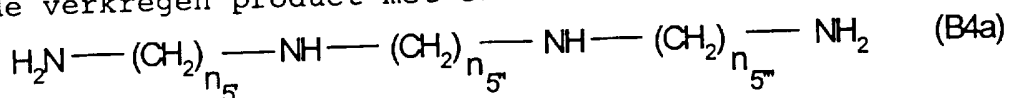
s een getal van 1 - 50 is,



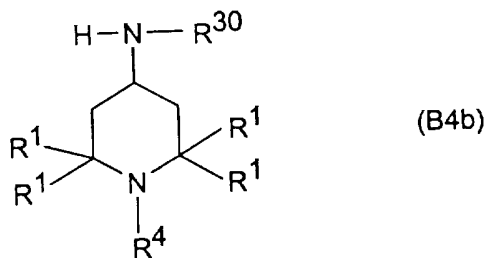
waarbij:

R^1, R^4 en s de boven aangegeven betekenissen hebben,
 $R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28}$ en R^{29} onafhankelijk van elkaar een di-
recte binding of C_1-C_{10} -alkyleen zijn,

5 een product B4 wat verkrijgbaar is door omzetting van een door
reactie van een polyamine van formule B4a met cyaanurchlo-
ride verkregen product met een verbinding van formule B4b,



10



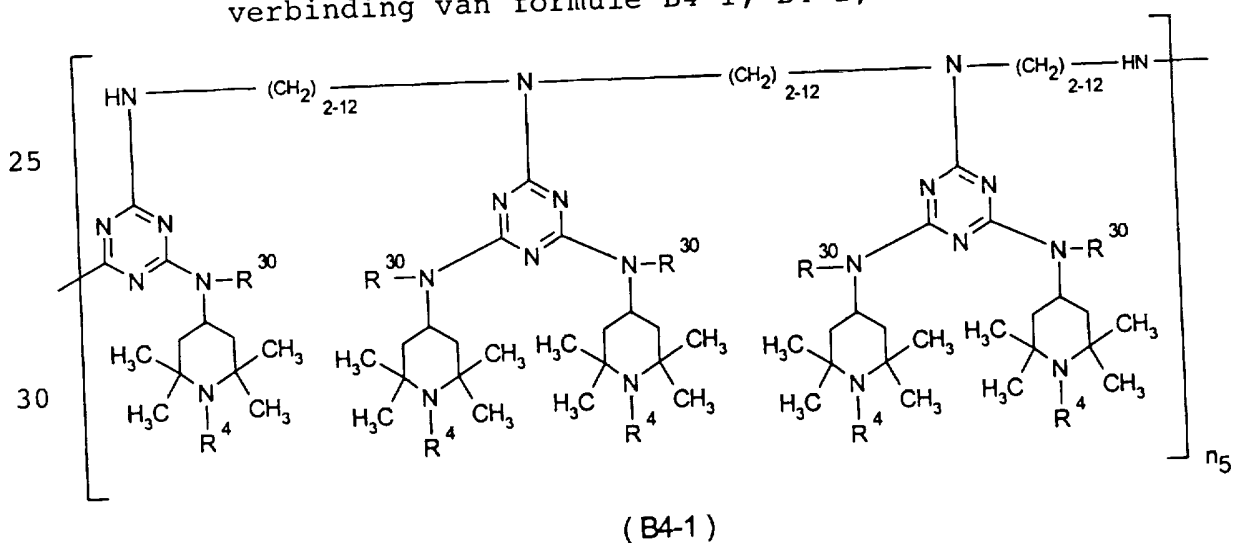
15

waarbij

R^1 en R^4 de in formule (III) aangegeven betekenissen hebben,
 n_5', n_5'' en n_5''' onafhankelijk van elkaar een getal van 2
tot 12 zijn,

20

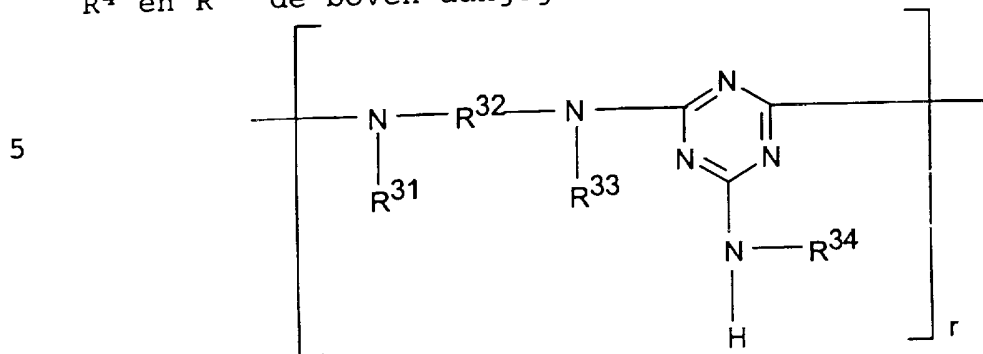
R^{30} de boven aangegeven betekenis heeft, waarbij B4 een
verbinding van formule B4-1, B4-2, B4-3



25

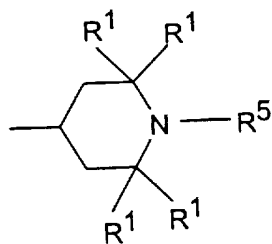
30

n_5 1 - 20,
 R^4 en R^{30} de boven aangegeven betekenissen hebben,



waarbij B_5
 r de bij formule B1 aangegeven betekenis heeft,
 R^{31} , R^{33} en R^{34} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_{12} -
15 alkyl, C_5 - C_{12} -cycloalkyl, door C_1 - C_4 -alkyl gesubsti-
tueerd C_5 - C_{12} -cycloalkyl, fenyl, door -OH en/of C_1 - C_{10} -
alkyl gesubstitueerd fenyl, C_7 - C_9 -fenylalkyl, aan de
fenylrest door -OH en/of C_1 - C_{10} -alkyl gesubstitueerd
 C_7 - C_9 -fenylalkyl of een groep van de formule B5a be-
tekenen

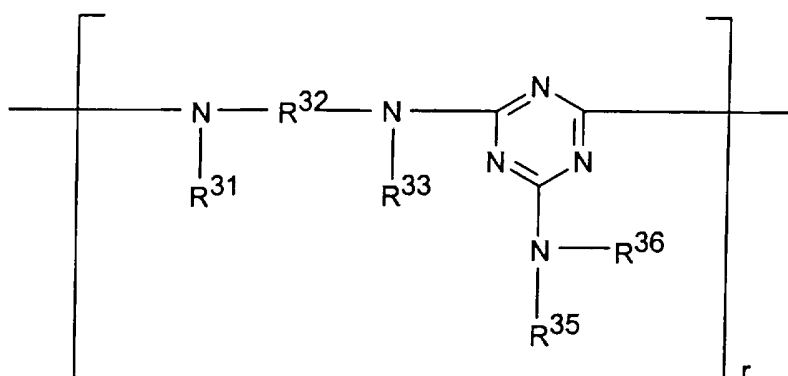
20



25 waarbij

R^1 en R^5 de boven aangegeven betekenissen hebben, en
 R^{32} C_2 - C_{18} -alkyleen, C_5 - C_7 -cycloalkyleen of C_1 - C_4 -alky-
leendi(C_5 - C_7 -cycloalkyleen) is, of de resten R^{31} ,
 R^{32} en R^{33} samen met de stikstofatomen waaraan ze
30 gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocy-
clische ring vormen, en waarbij ten minste één van de
resten R^{31} , R^{33} en R^{34} een groep van de formule B5a
voorstelt;

5



B6

10

waarin:

R^{31} , R^{32} en R^{33} en r de boven aangegeven betekenissen hebben, R^{35} en R^{36} onafhankelijk van elkaar de definitie van R^{34}

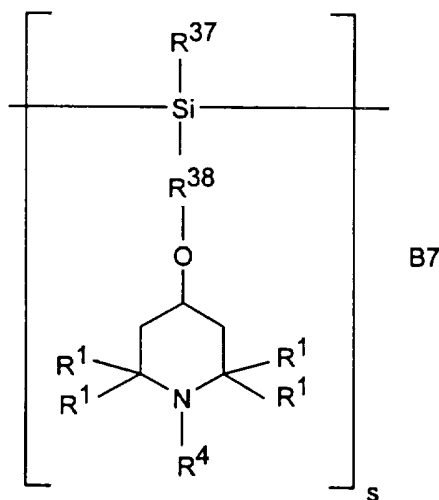
15

kunnen hebben, of R^{35} en R^{36} samen met het stikstof-atoom waaraan zij zijn gebonden een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen, waarbij deze bovendien aan het stikstof-heteroatoom nog één of meerdere heteroatomen, bij voorkeur een zuurstof-atoom, kan bevatten en ten minste één van de groepen R^{31} , R^{33} , R^{35} en/of R^{36} een groep van de formule B5a

20

voorstelt,

25



B7

30

waarbij

R^1 en R^4 de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben,

s de in formule B3 aangegeven betekenis heeft,

R³⁷ C₁-C₁₀-alkyl, C₅-C₁₂-cycloalkyl, door C₁-C₄-alkyl gesubstitueerd C₅-C₁₂-cycloalkyl, fenyl of door C₁-C₁₀-alkyl gesubstitueerd fenyl is, en

R³⁸ C₃-C₁₀-alkyleen voorstelt.

5 De als componenten B1 tot B4 beschreven verbindingen zijn in principe bekend (deels in de handel verkrijgbaar) en kunnen op bekende wijze, b.v. als in US-4.233.412, US-4.340.534, US-4-857.595, DD-A-262.439 (Derwent 89-122.983/17, Chemical Abstracts 111:58 964u), DE-A-10 4.239.437 (Derwent 94-177.274/22), US-4.529.760, US-4.477.615 en Chemical Abstracts - CAS No. 136.504-96-6 beschreven, worden bereid.

De component B4 kan in analogie aan bekende werkwijzen b.v. door omzetting van een polyamine van de formule 15 B4a met cyanuurchloride in een molaire verhouding van 1 : 2 tot 1 : 4 in aanwezigheid van watervrij lithium-, natrium- of kaliumcarbonaat in een organisch oplosmiddel zoals 1,2-dichloorethaan, toluen, xyleen, benzeen, dioxan of 20 tert-amylalcohol bij een temperatuur van -20°C tot +10°C, bij voorkeur -10°C tot +10°C, in het bijzonder 0°C tot +10°C gedurende 2 - 8 uur en aansluitende reactie van het verkregen product met een 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine van de formule B4b worden bereid. De molaire verhouding van 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine tot het ingezette poly- 25 amine van formule B4a bedraagt b.v. 4 : 1 tot 8 : 1. De hoeveelheid van 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine kan ineens of in meerdere porties over een periode van enige uren worden toegevoegd.

Bij voorkeur is de verhouding polyamine van formule 30 B4a : cyanuurchloride : 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine van formule B4b 1 : 3 : 5 tot 1 : 3 : 6.

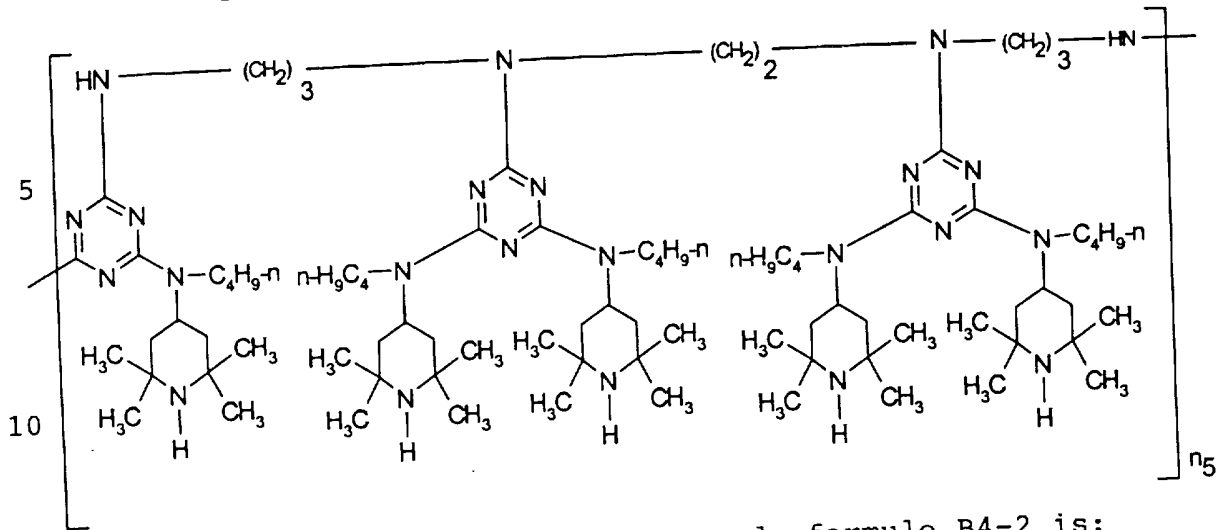
Het navolgende voorbeeld geeft een mogelijkheid voor de bereiding van de voorkeurscomponent B4 aan.

Voorbeeld:

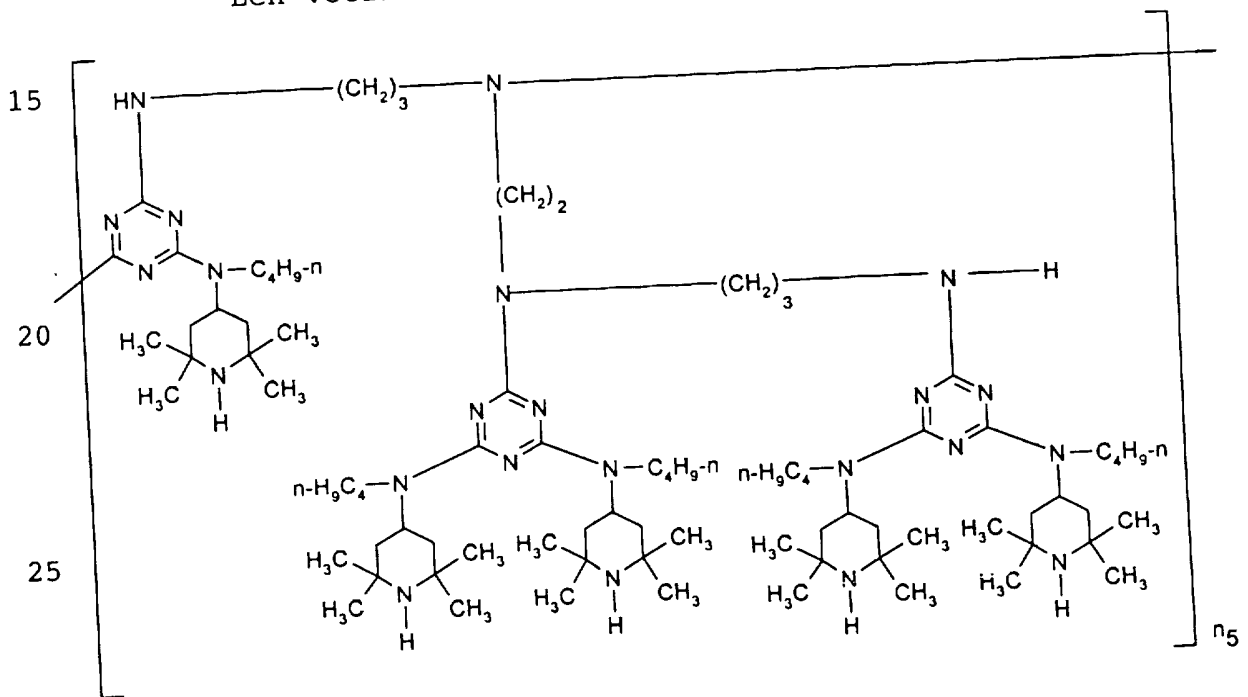
23,6 g (0,128 mol) cyanuurchloride, 7,43 g
(0,0426 mol) N,N'-bis[3-aminopropyl]ethyleendiamine en 18 g
(0,13 mol) watervrij kaliumcarbonaat werden in 250 ml 1,2-
5 dichloorethaan bij 5°C onder roeren gedurende 3 uur omgezet.
Het mengsel werd vervolgens 4 uur op kamertemperatuur ver-
warmd. 27,2 g (0,128 mol) N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperi-
dyl)butylamine werd toegevoegd en het verkregen mengsel ge-
durende 2 uur op 60°C verwarmd. Er werd nogmaals 18 g
10 (0,13 mol) watervrij kaliumcarbonaat toegevoegd en het meng-
sel gedurende 6 uur bij 60°C verwarmd. Het oplosmiddel werd
onder licht vacuüm (200 mbar) afgedestilleerd en door xyleen
vervangen. 18,2 g (0,085 mol) N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-pipe-
ridyl)butylamine en 5,2 g (0,13 mol) natriumhydroxide (gema-
15 len natriumhydroxide) werden toegevoegd en het mengsel onder
terugvloei-cooling 2 uur verhit en vervolgens 12 uur werd bij
de reactie ontstaand water door azeotrope destillatie afge-
scheiden. Het mengsel werd gefiltreerd. De oplossing werd
met water gewassen en over Na₂SO₄ gedroogd. Het oplosmiddel
20 werd afgedampt en het residu bij 120 - 130°C onder vacuüm
(0,1 mbar) gedroogd. De component B4 werd als een kleurloze
hars verkregen.

In het algemeen kan de component B4 b.v. door een
verbinding van de formule B4-1, B4-2 of B4-3 worden weerge-
25 geven. Zij kan ook als mengsel van deze drie verbindingen
aanwezig zijn.

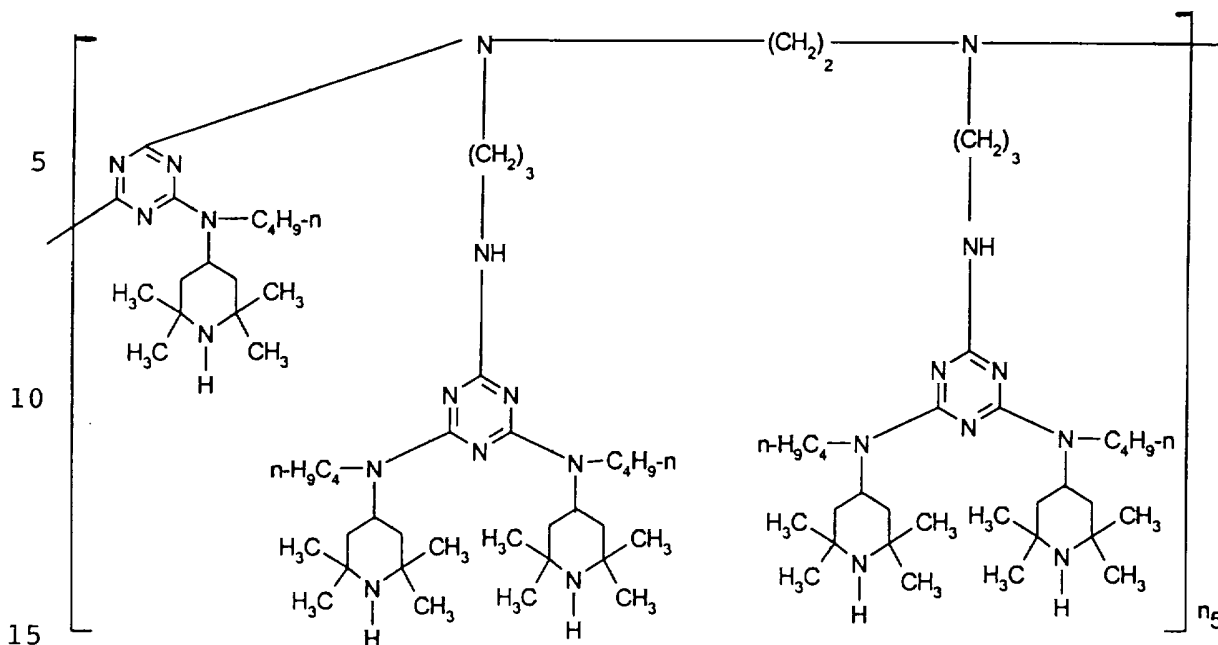
Een voorkeursbetekenis van de formule B4-1 is:



Een voorkeursbetekenis van de formule B4-2 is:



Een voorkeursbetekenis van de formule B4-3 is:



De voorkeur hebben mengsels van verbindingen van de formule (III) met verbindingen van de formules B1 tot B7, waarin

n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 10 zijn, waarbij n en m niet gelijktijdig 0 kunnen zijn,

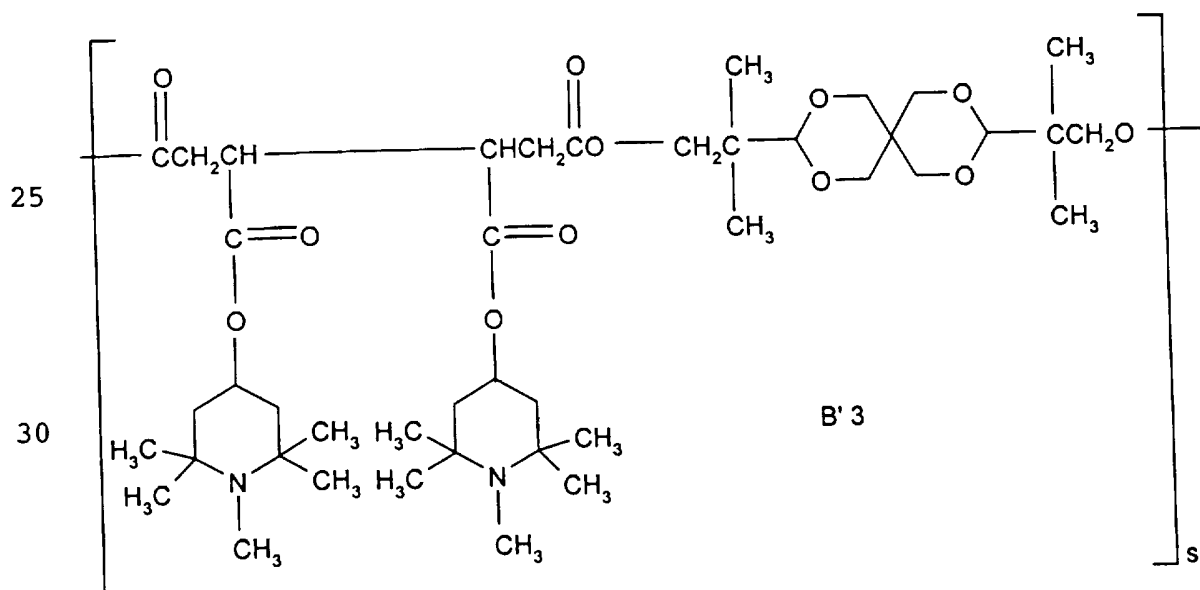
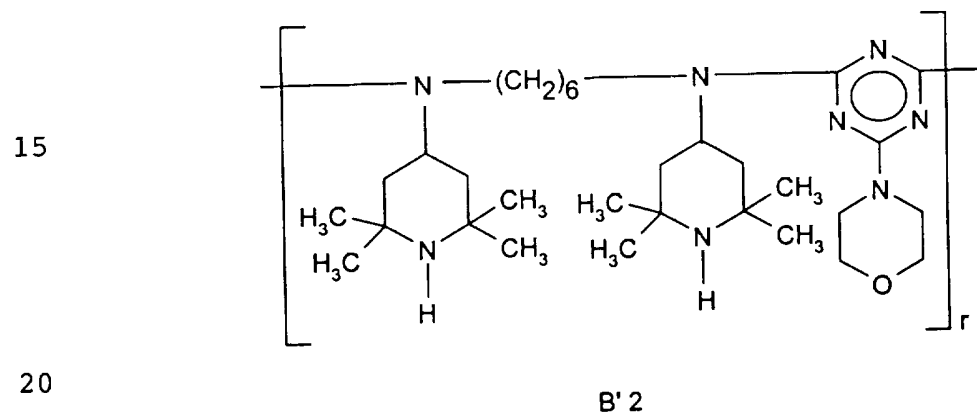
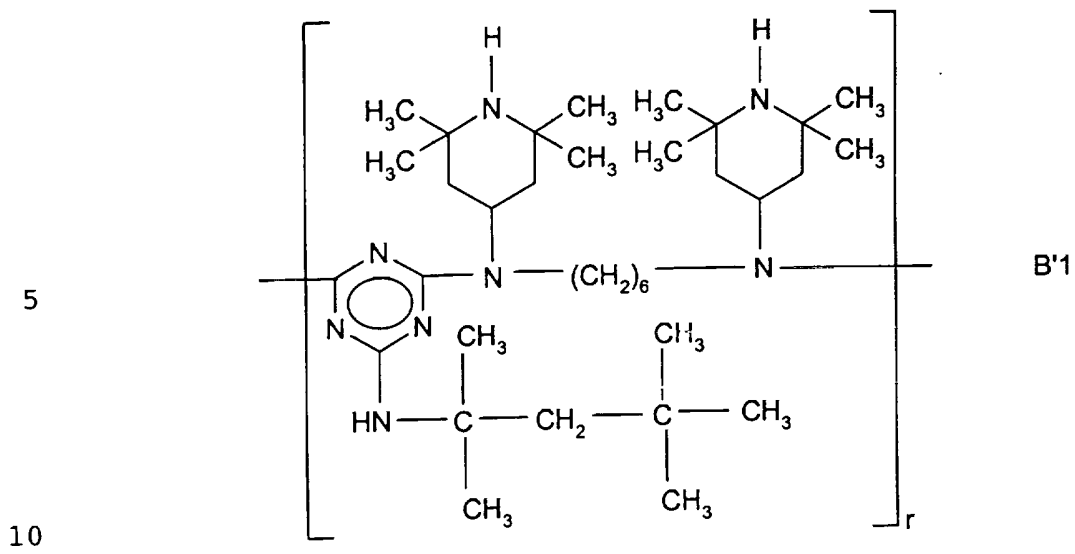
R^1 waterstof of een C_1 - C_4 -alkylgroep,

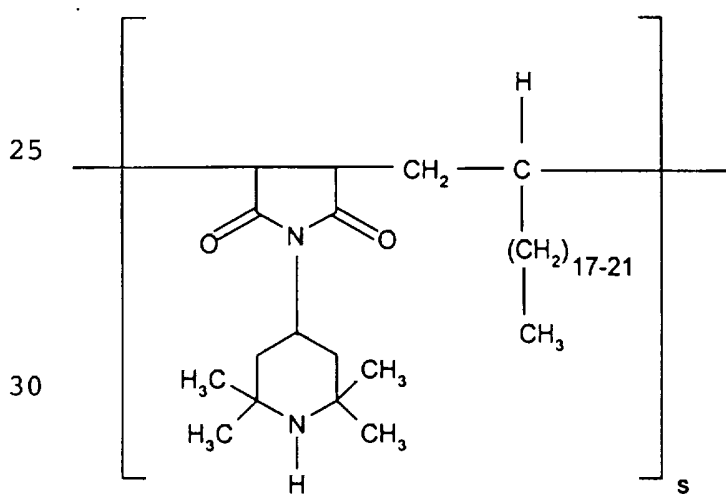
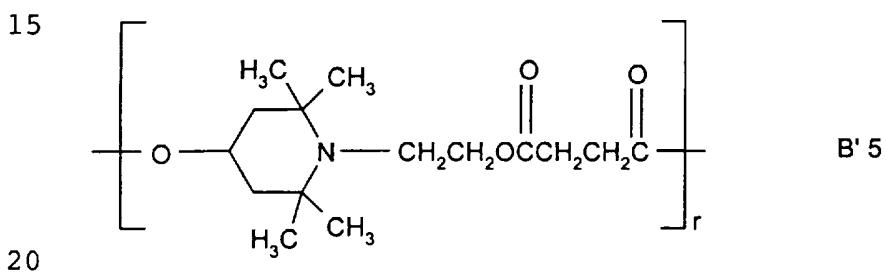
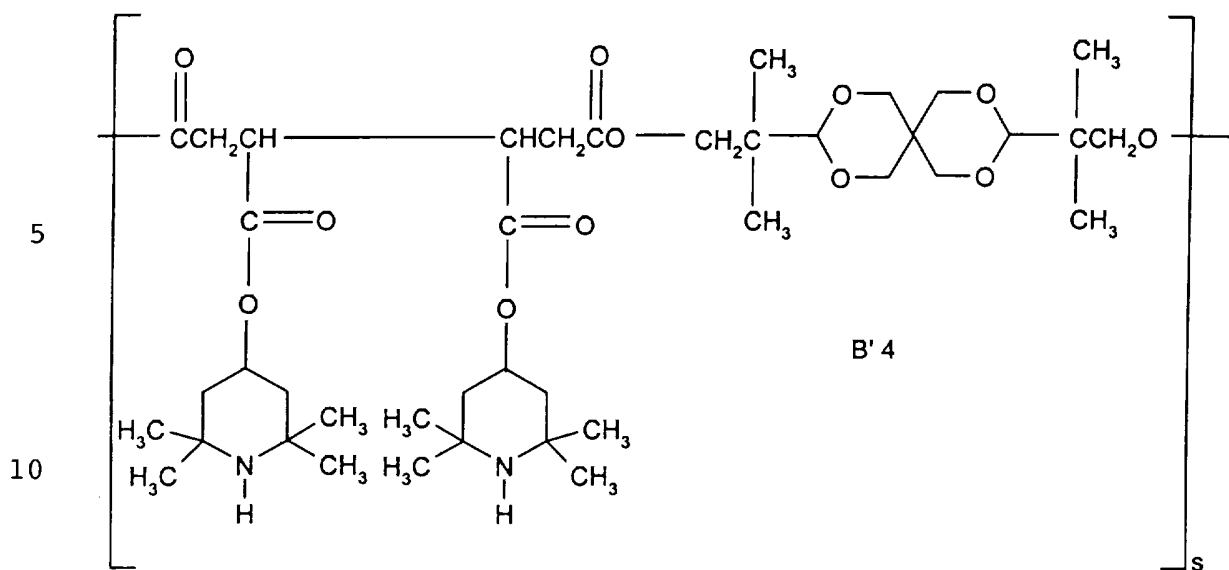
R^2 en R^3 onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, een C_1 - C_8 -alkylgroep of tezamen met het hen verbindende C-atoom een ring van ringgrootte 6 - 12, of tezamen met het hen bindende C-atoom een groep van de formule (IV) zijn,

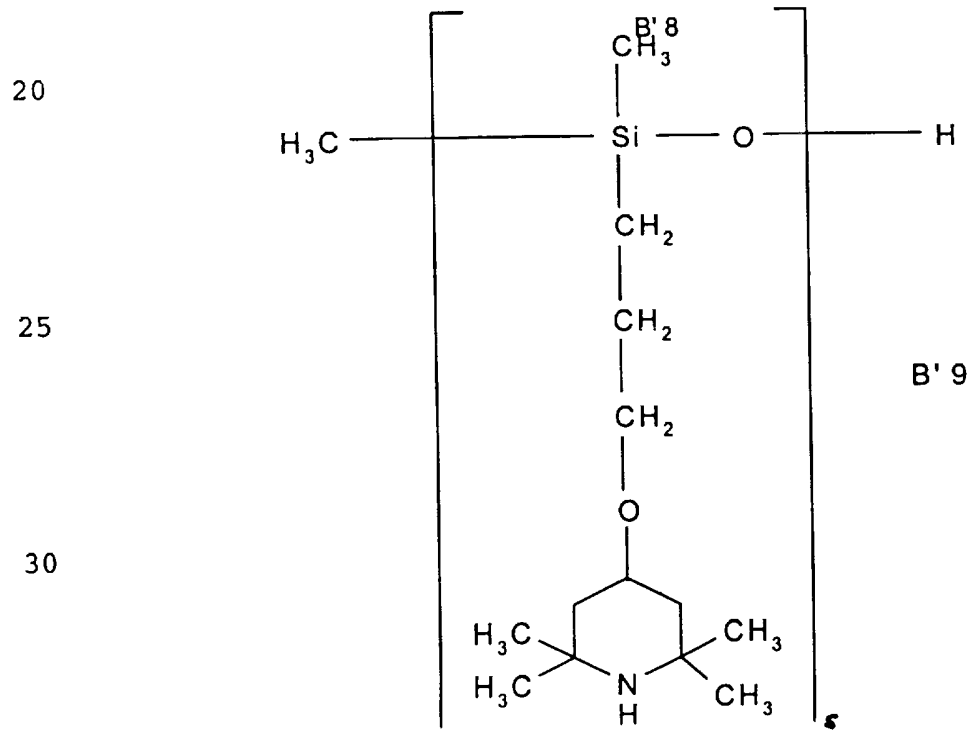
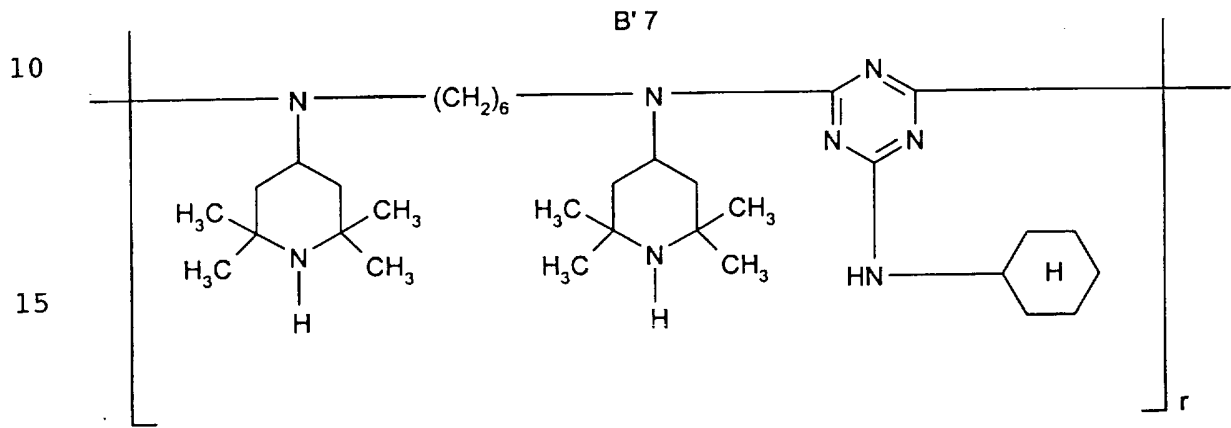
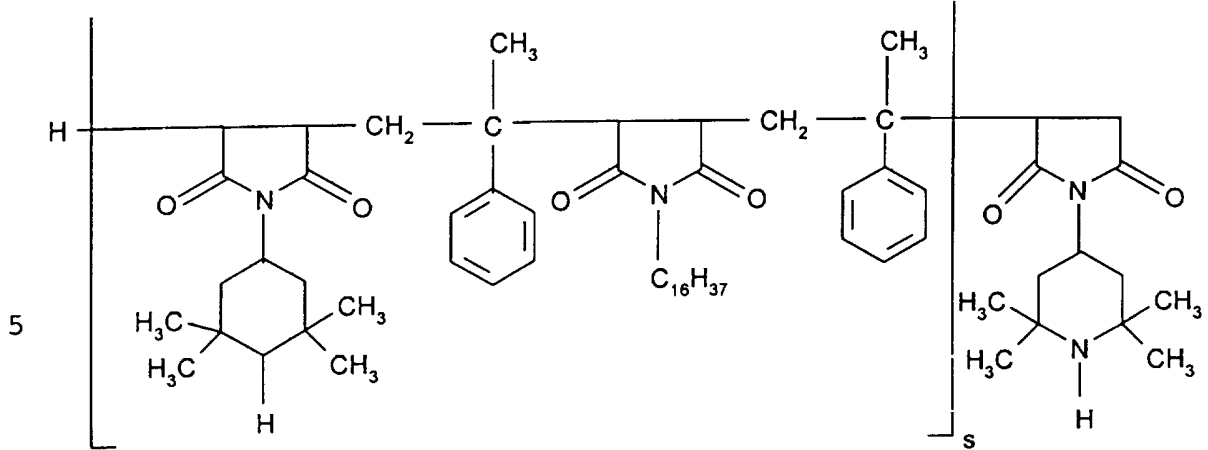
R^4 en R^5 onafhankelijk van elkaar hetzij waterstof of een C_1 - C_5 -alkylgroep, een zuurstofradicaal O^* , $-OH$, $-NO$, $-CH_2CN$, benzyl, allyl, een C_1 - C_{10} -alkyloxygroep, een C_5 - C_6 -cycloalkyloxygroep, een C_6 - C_7 -aryloxygroep, waarbij de arylrest bovendien nog gesubstitueerd kan zijn, een C_7 - C_{10} -arylalkyloxygroep, waarbij de arylrest bovendien nog gesubstitueerd kan zijn, een C_3 - C_6 -

- alkenylgroep, een C₃-C₆-alkynylgroep, een C₁-C₄-acyl-
groep, halogeen, ongesubstitueerd of aan de fenyling
door C₁-C₂-alkyl gesubstitueerd C₇-C₉-fenylalkyl
betekenen,
- 5 R¹³ waterstof of methyl,
R¹⁴ C₁-C₅-alkyleen,
R¹⁷, R²¹ waterstof of C₁-C₄-alkyl,
R¹⁵, R¹⁸ een directe binding,
R¹⁶, R²⁰ C₁-C₂₅-alkyl, fenyl,
10 R¹⁹ waterstof, C₁-C₁₂-alkyl of een groep van de formule
B2a,
R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸ en R²⁹ onafhankelijk van elkaar een di-
recte binding of C₁-C₅-alkyleen,
R³⁰ waterstof, C₁-C₄-alkyl, C₅-C₆-cycloalkyl, fenyl,
15 R³¹, R³³ en R³⁴ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₁₀-
alkyl, C₅-C₆-cycloalkyl of een groep van de formule
B5a betekenen,
R³² C₂-C₁₀-alkyleen, C₅-C₆-cycloalkyleen,
R³⁵ en R³⁶ onafhankelijk van elkaar de definitie van R³⁴ of
20 R³⁵ en R³⁶ tezamen met het N-atoom waaraan zij zijn
gebonden een 5 tot 7 leden tellende heterocyclische
ring vormen, waarbij deze nog één of meerdere hetero-
atomen, bij voorkeur een O-atoom kan bevatten en ten
minste één van de groepen R³¹, R³³, R³⁵ en/of R³⁶ een
25 groep van formule B5a betekent,
R³⁷ C₁-C₅-alkyl, C₅-C₆-cycloalkyl of fenyl,
R³⁸ C₃-C₅-alkyleen, en
n₅^{''}, n₅^{'''}, n₅^{''''} 2 tot 4 betekenen.
Met name de voorkeur hebben mengsels, waarin
30 n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 5 zijn,
waarbij n en m niet gelijktijdig 0 kunnen zijn,
R¹ methyl,
R² en R³ tezamen met het hen verbindende C-atoom een ring

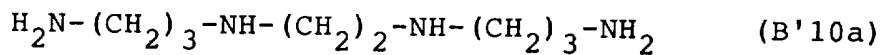
- van ringgrootte 12 of tezamen met het hen verbindende C-atoom een groep van formule (IV) vormen,
R⁴ en R⁵ onafhankelijk van elkaar waterstof, acetyl, methyl, octyloxy of cyclohexyloxy,
- 5 R¹³ waterstof,
R¹⁴ ethyleen,
R¹⁷, R²¹ waterstof of methyl,
R¹⁵, R¹⁸ een directe binding,
R¹⁶, R²⁰ C₁-C₂₅-alkyl, fenyl,
- 10 R¹⁹ hexadecyl of een groep van de formule B2a,
R²⁵, R²⁷ methyleen,
R²⁶ een directe binding,
R²⁸ 2,2-dimethylethyleen,
R²⁹ 1,1-dimethylethyleen,
- 15 R³⁰ n-butyl,
R³¹, R³³ en R³⁴ onafhankelijk van elkaar iso-octyl, cyclohexyl of 2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl betekenen, waarbij ten minste één van de resten R³¹, R³³ en R³⁴ 2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl moet betekenen,
- 20 R³² hexamethyleen,
R³⁵ en R³⁶ onafhankelijk van elkaar de definitie voor R³⁴, of R³⁵ en R³⁶ tezamen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een 6 leden tellende heterocyclische ring vormen, waarbij deze nog een zuurstofatoom
- 25 bevat en dus morfoline is, waarbij ten minste één van de resten R³¹, R³³, R³⁵ en/of R³⁶ een 2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-ylgroep moet betekenen,
- R³⁷ methyl,
R³⁸ trimethyleen,
- 30 n₅ⁱ, n₅ⁱⁱ, n₅ⁱⁱⁱ 2 tot 4 betekenen.
Hogere voorkeur hebben mengsels waarin het bij de polymere HALS-verbindingen in combinatie met verbindingen van formule (III) om de volgende substanties gaat:





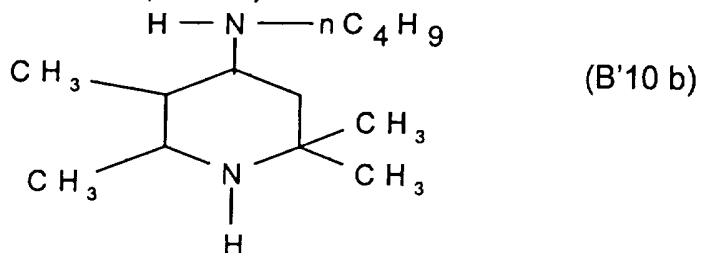


een product B'10, verkregen door omzetting van een door re-
actie van een polyamine van formule B'10a:

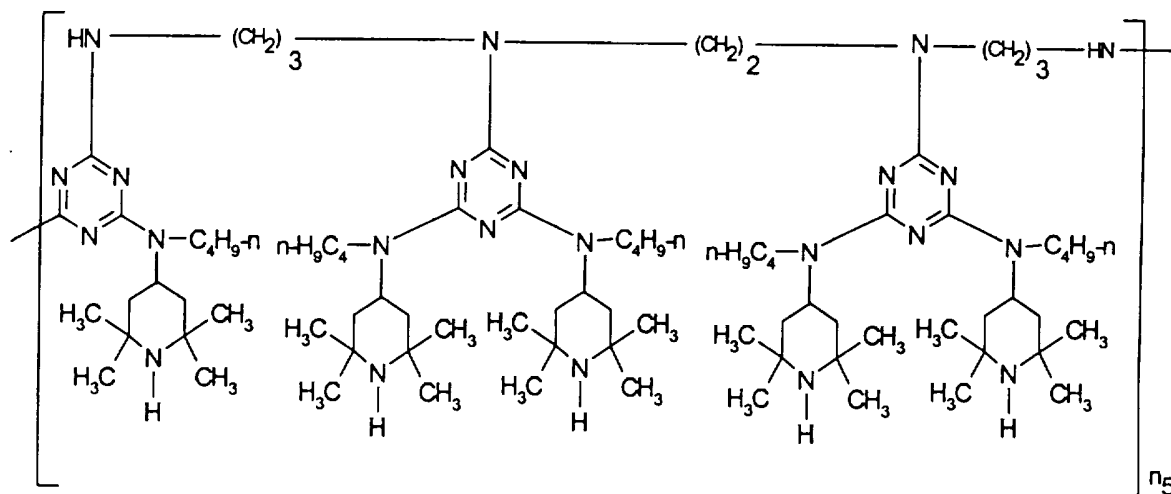


met cyanuurchloride verkregen product met een verbin-

5 ding van de formule (B'10b)

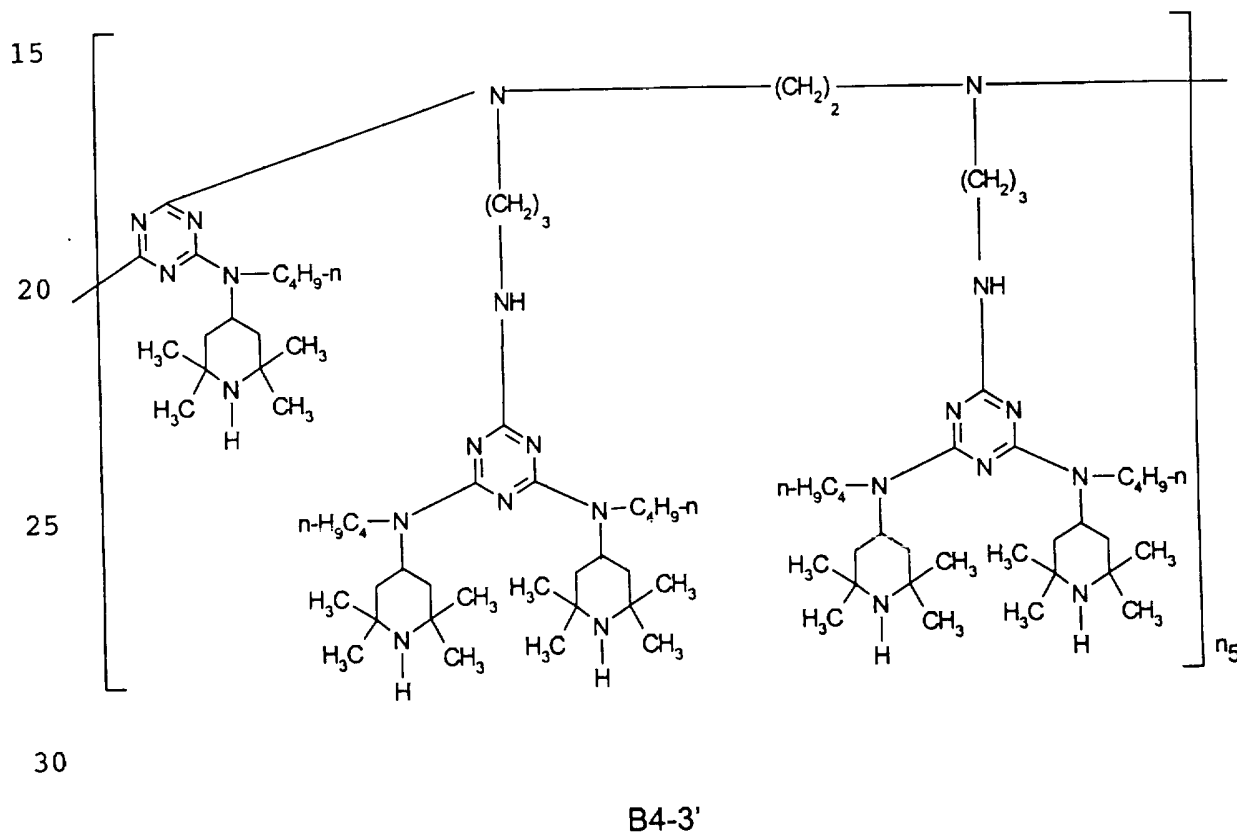
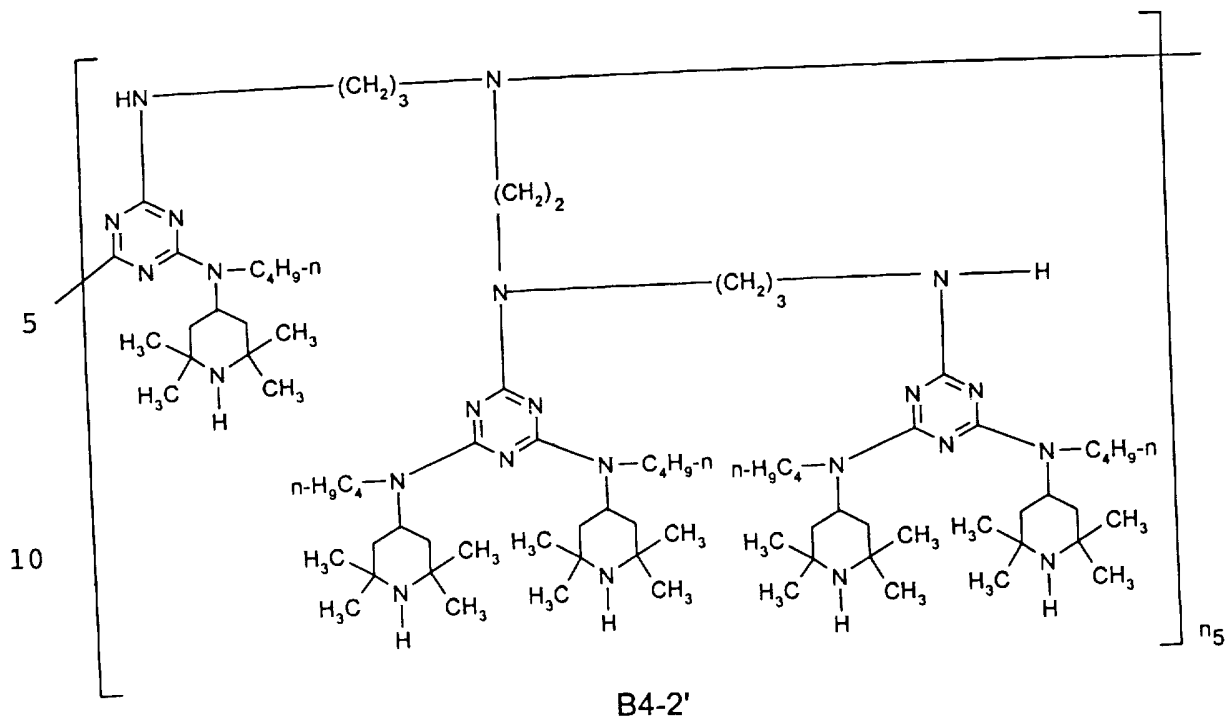


10 waarbij B'10 een verbinding van formule B4-1', B4-2', B4-3'



25 B4-1'

30



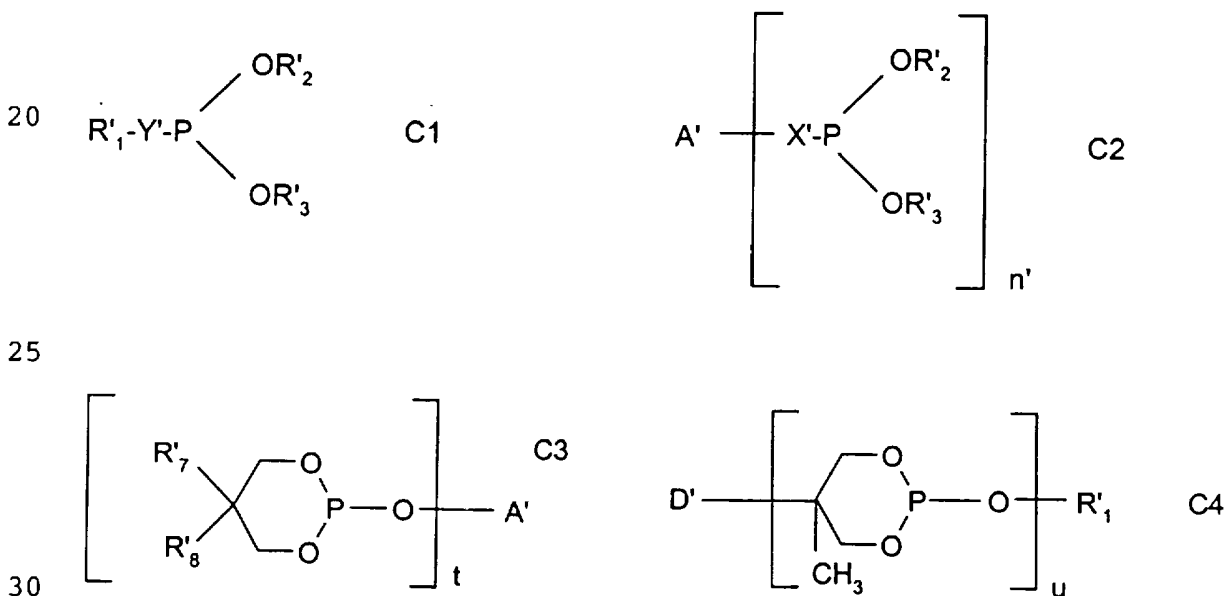
of een mengsel daarvan, waarbij n_5 1 - 20 betekent.

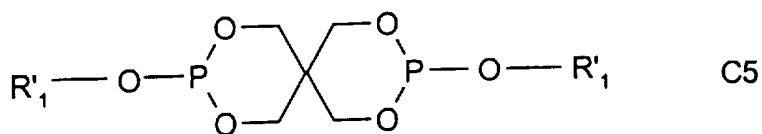
Bijzondere voorkeur hebben bovenstaand beschreven mengsels, waarbij de overige mengselcomponent(en)^(R) Chimasorb 944, ^(R) Tinuvin 622, ^(R) Dastib 1082, ^(R) Uvasorb HA 88, ^(R) Uvinul 5050, ^(R) Lowilite 62, ^(R) Uvasil 299, ^(R) Cyasorb 3346, ^(R) MARK LA 63, ^(R) MARK LA 68 of ^(R) Luchem B 18 betreft.

Verrassenderwijs kon worden vastgesteld, dat het gelijktijdige gebruik van de nieuwe verbindingen (III) en de boven beschreven monomeren of polymeren, HALS-stabilisatoren opvallende synergistische effecten geeft.

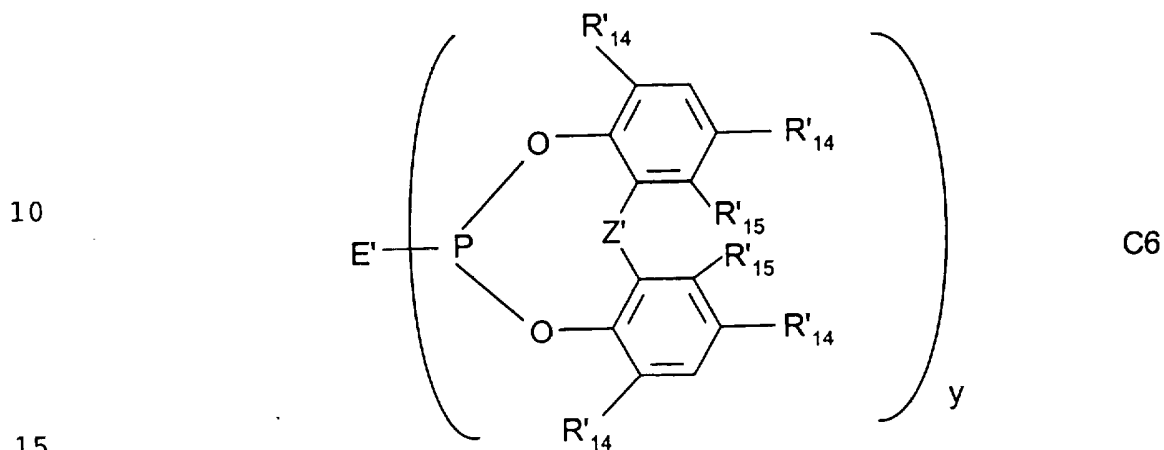
Bijzonder voordelig is ook de combinatie van verbinding (III) met fosfieten in die zin, dat de stabilisator (III) die de hydrolytische omzetting van het fosfiet vermindert of onderdrukt, zoals in EP-A-400.454, EP-A-592.364, EP-A-143.464, EP-A-576.833, EP-A-558.040, EP-A-278.578, EP-A-676.405, DE-A-4.418.080.

Bijzonder geschikt is verbinding (III) voor de stabilisatie van fosfieten van de formules C1 tot C7:

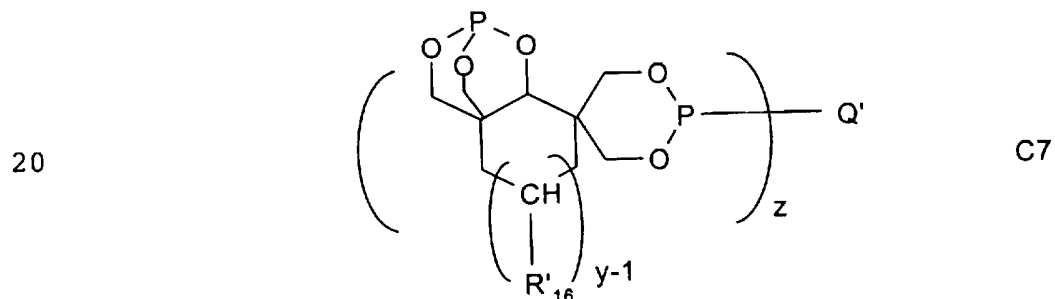




5



15



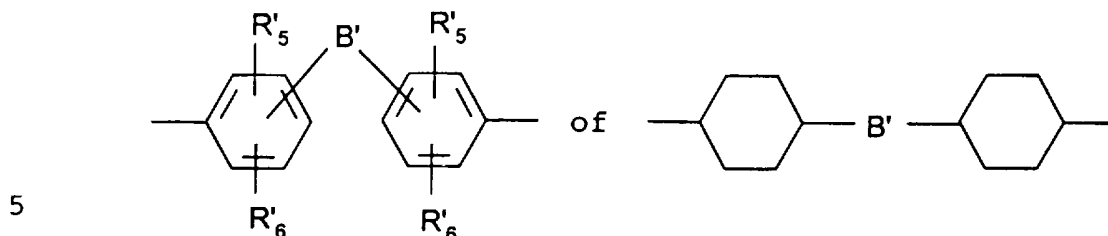
20

waarbij de indexen gehele getallen zijn, en

- 25 n' 2, 3 of 4,
 u 1 of 2,
 t 2 of 3,
 y 1, 2 of 3, en
 z 1 - 6

30 betekenen;

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



of fenyleen is,

A', wanneer n' 3 is, een groep van de formule $-C_rH_{2r-1}$ is;

10 A', wanneer n' 4 is, een groep van de formule $C(CH_2)_4$ betekent;

A'' de betekenis van A', wanneer n' 2 is, heeft,

B' een groep met de formule $-CH_2-$, $-CHR'_4-$, $-CR'_1R'_4-$, $-S-$ of een directe binding, of C_5-C_7 -cycloalkylideen is;

15 of met 1 - 4 C_1-C_4 -alkylgroepen op positie 3, 4 en/of 5 gesubstitueerd cyclohexylideen betekent,

D', wanneer u 1 is, methyl en, wanneer u 2 is, $-CH_2OCH_2-$ betekent,

E', wanneer y 1 is, alkyl met 1 - 18 koolstofatomen, fenyl, een groep van de formule $-OR'_1$ of halogeen is,

20 E', wanneer y 2 is, een groep van de formule $-O-A''-O-$ is,

E', wanneer y 3 is, een groep van de formule $R'_4C(CH_2O)_3$ of $N(CH_2-CH_2-O)_3$ is,

Q' voor de groep van een minstens z-waardige alcohol of fenol staat, waarbij deze over het (de) alcoholische resp.

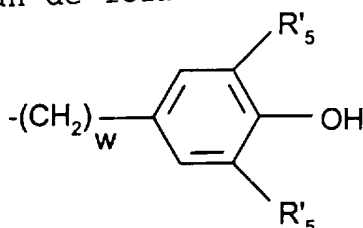
25 fenolische O-atoom (of O-atomen) het P-atoom of de P-atomen gebonden is,

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 - 18 koolstofatomen, door $-S-$, $-O-$

30 of $-NR'_4-$ onderbroken alkyl met 2 - 18 koolstofatomen, fenyl- C_1-C_4 -alkyl, cycloalkyl met 5 - 12 koolstofatomen, fenyl of naftyl, met halogeen, 1 - 3 alkylgroepen of alkoxygroepen met gezamenlijk 1 - 18 koolstofatomen of

met fenyl-C₁-C₄-alkyl gesubstitueerd fenyl of naftyl;
of een groep van de formule

5



- 10 R'₄ resp. de groep R'₄ onafhankelijk van elkaar waterstof, alkyl met 1 - 18 koolstofatomen, cycloalkyl met 5 - 12 koolstofatomen of fenylalkyl met 1 - 4 koolstofatomen in de alkylstaart;
- 15 R'₅ en R'₆ onafhankelijk van elkaar waterstof, alkyl met 1 - 8 koolstofatomen of cycloalkyl met 5 - 6 koolstofatomen,
- R'₇ en R'₈ in het geval dat t = 2, onafhankelijk van elkaar C₁-C₄-alkyl of tezamen een 2,3-dehydropentamethyleen-groep voorstellen; en
- 20 R'₇ en R'₈ in het geval t = 3, methyl betekenen; de substituenten R'₁₄ onafhankelijk van elkaar waterstof, alkyl met 1 - 9 koolstofatomen of cyclohexyl zijn; de substituenten R'₁₅ onafhankelijk van elkaar waterstof of methyl zijn; en
- 25 R'₁₆ waterstof of C₁-C₄-alkyl voorstelt, en in het geval dat meerdere groepen R'₁₆ aanwezig zijn, de groepen R'₁₆ gelijk of verschillend zijn;
- X' en Y' telkens een directe binding of -O- voorstellen; en Z een directe binding, -CH₂-, -C(R'₁₆)₂- of -S- is.
- 30 Met name de voorkeur hebben fosfieten of fosfonieten van de formules C1, C2, C5 of C6, waarin n' voor het getal 2 en y voor het getal 1 of 2 staat; A' alkyleen met 2 - 18 koolstofatomen, p-fenyleen of p-bi-fenyleen is;

E' in het geval $y = 1$, C_1-C_{18} -alkyl, $-OR_1$ of fluor; en in het geval $y = 2$, p-bifenyleen is;

R'₁, R'₂ en R'₃ onafhankelijk van elkaar alkyl met 1 - 18 koolstofatomen, fenyl- C_1-C_4 -alkyl, cyclohexyl, fenyl, met 1 - 3 alkylresten met gezamenlijk 1 - 18 koolstofatomen gesubstitueerd fenyl betekent,

de substituenten R'₁₄ onafhankelijk van elkaar waterstof of alkyl met 1 - 9 koolstofatomen zijn;

R'₁₅ waterstof of methyl is;

X' een directe binding;

Y' -O-; en

Z' een directe binding of $-CH(R'_{16})-$ is.

Met name de voorkeur hebben fosfieten of fosfonieten van de formules C1, C2, C5 of C6, waarin

n' voor het getal 2 en y voor het getal 1 staat;

A' p-bifenyleen is;

E' C_1-C_{18} -alkoxy is;

R'₁, R'₂ en R'₃ onafhankelijk van elkaar met 2 of 3 alkylgroepen met in totaal 2 - 12 koolstofatomen gesubstitueerd fenyl betekenen;

de substituenten R'₁₄ onafhankelijk van elkaar methyl of tert-butyl zijn;

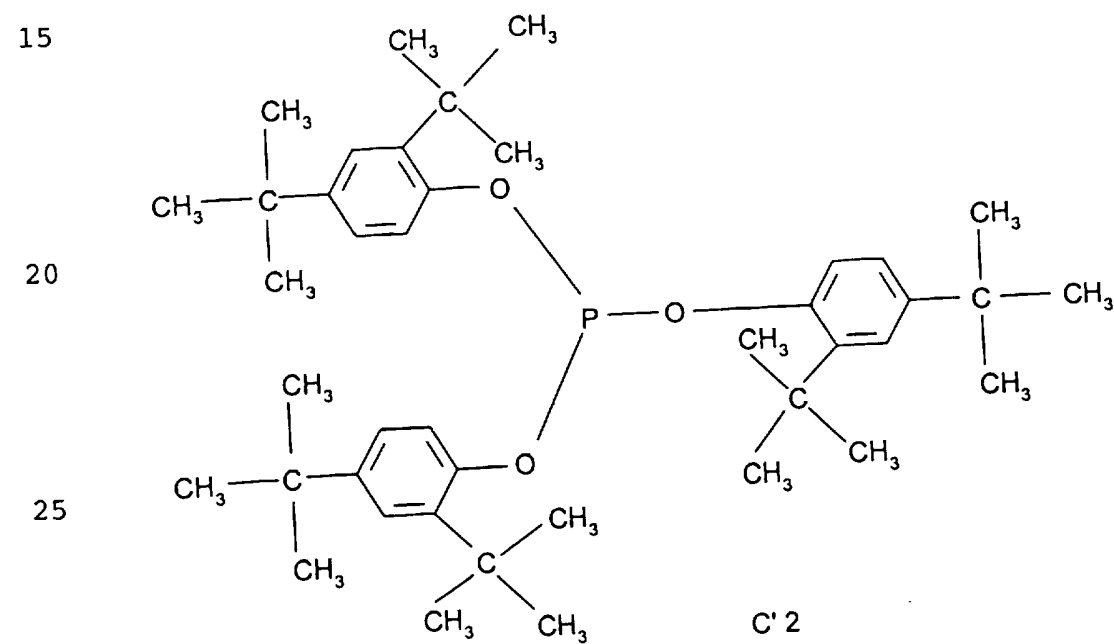
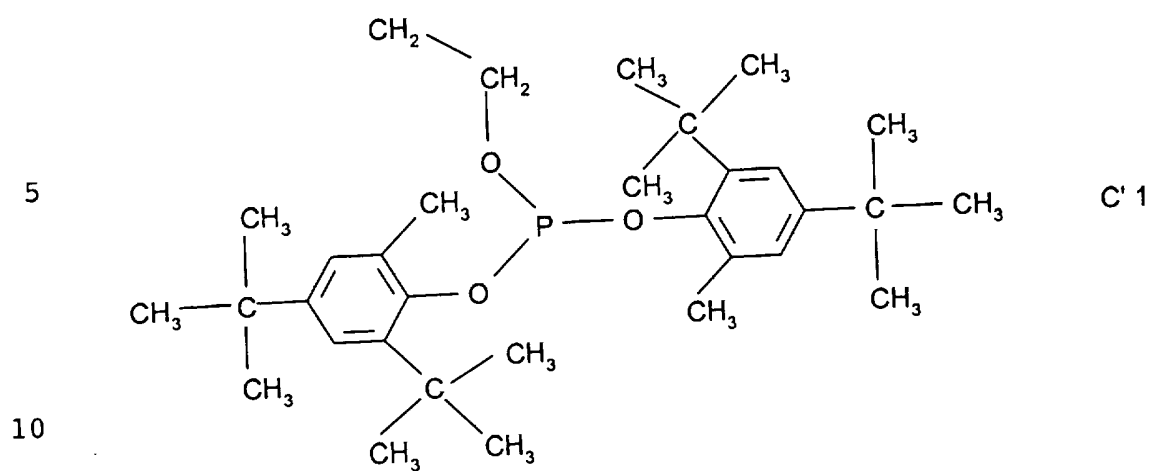
R'₁₅ waterstof is;

X' een directe binding;

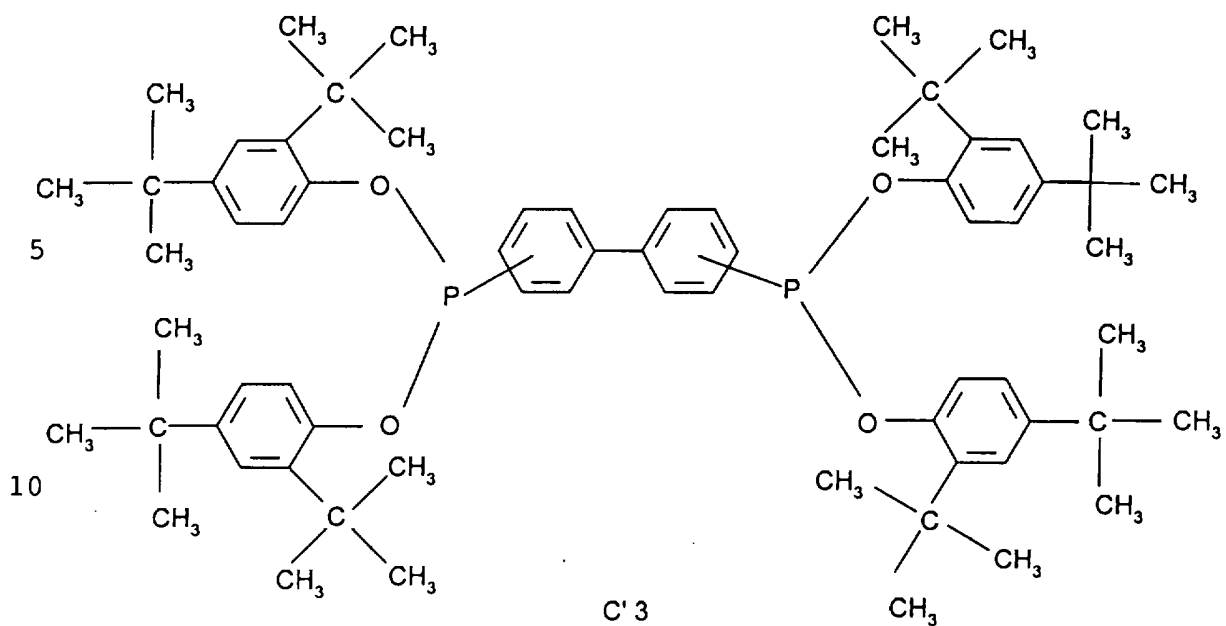
Y' -O-; en

Z' een directe binding, $-CH_2-$ of $-CH(CH_3)-$ is.

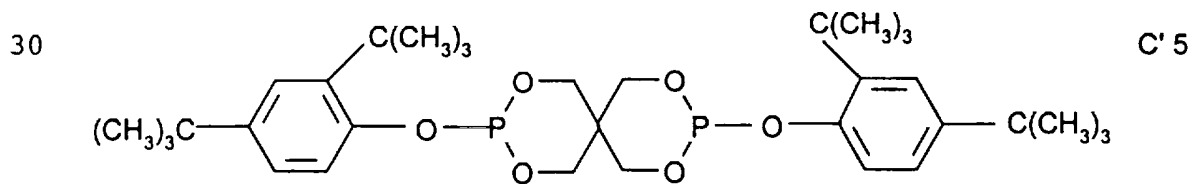
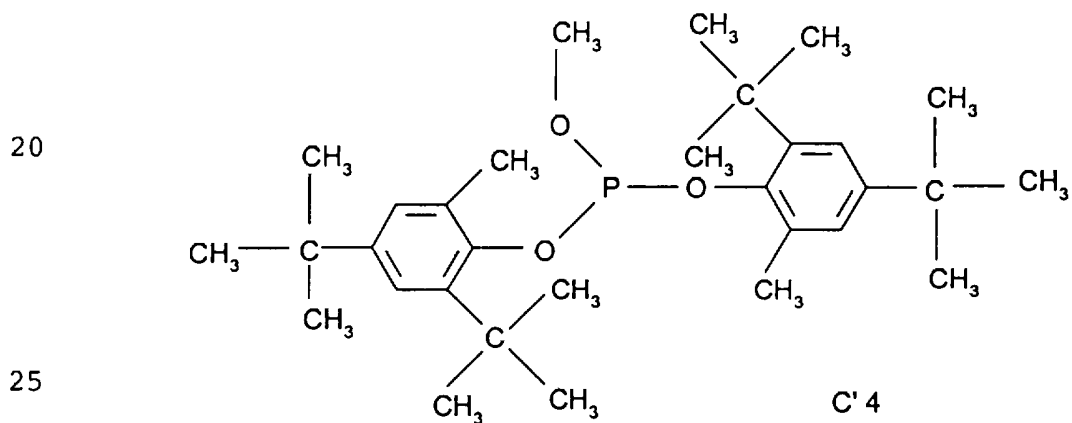
Speciaal zijn te noemen de concrete fosforverbindingen van de formules C'1 tot C'12:



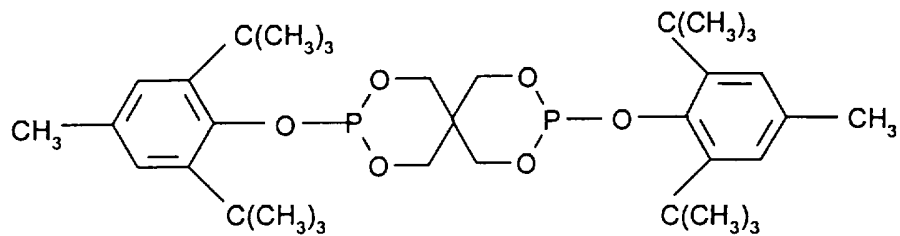
30



15 In de formule C'3 bevinden zich de beide fosforsubstituenten hoofdzakelijk op de 4- resp. 4'-positie van het bifenylnylgrondgeraamte

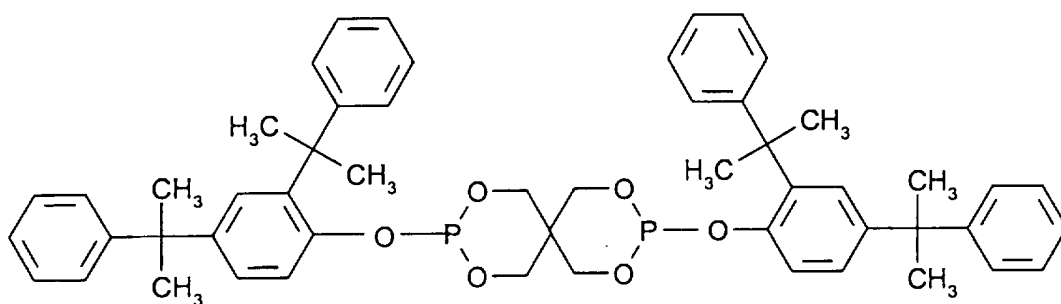


5



C' 6

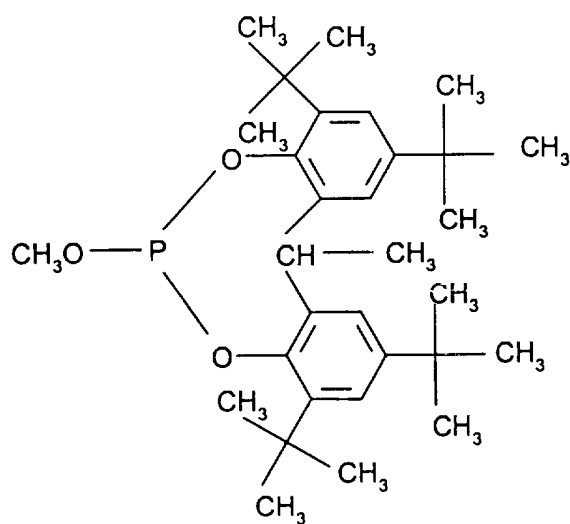
10



15

C' 7

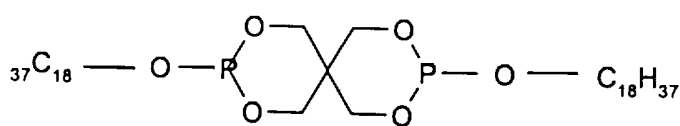
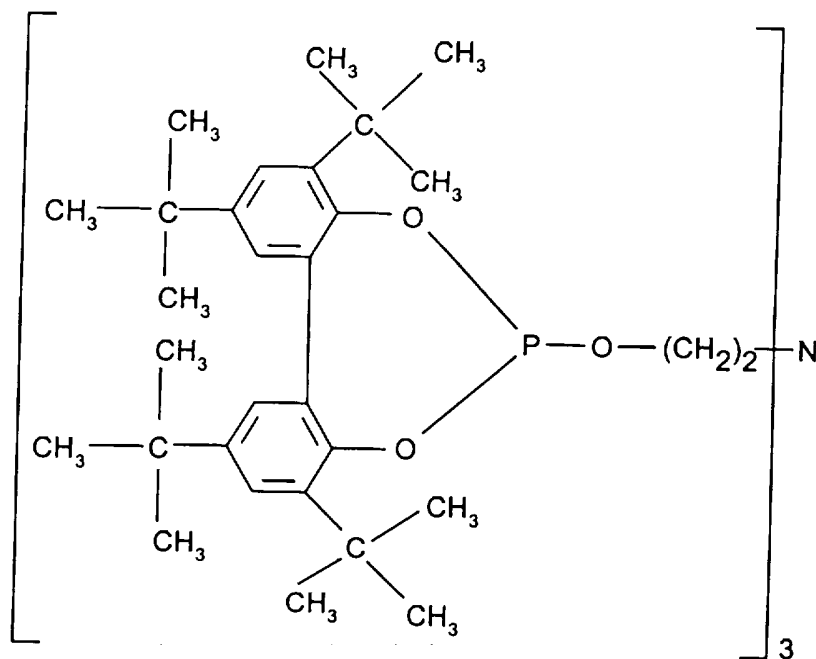
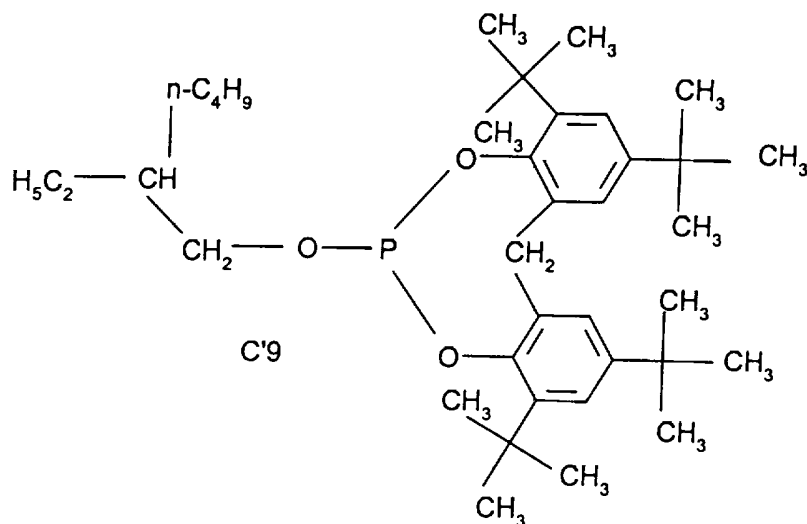
20



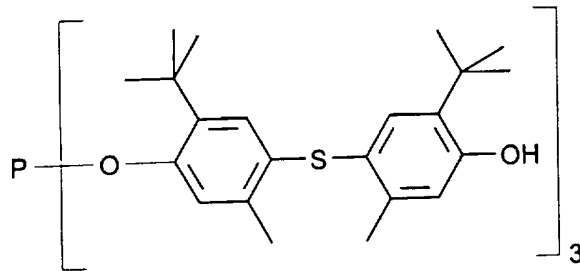
25

30

C' 8



5



C'12

10 De genoemde fosfieten en fosfonieten zijn bekende
verbindingen; ze zijn deels commercieel verkrijgbaar.

Bij de volgende stabilisatormengsels gaat het om bij-
zonder geschikte uitvoeringsvormen van de uitvinding:

- 15 verbinding III en (R) Irgafos 38,
- verbinding III en (R) Irgafos 12,
- 15 verbinding III en (R) Hostanox PAR 24,
- verbinding III en (R) Hostanox OSP 1,
- verbinding III en (R) Irgafos P-EPQ,
- verbinding III en (R) Ultrinox 626,
- verbinding III en (R) Ultrinox 618,
- 20 verbinding III en (R) Mark PEP-36 (van Asahi Denka),
- verbinding III en (R) Mark HP10 (van Asahi Denka),
- verbinding III en (R) Doverphos 9228.

25 De combinatie van verbinding (III) met fosfieten is
ook op uitnemende wijze geschikt in die zin, dat het fosfiet
de werking van verbinding (III) bij de stabilisatie van or-
ganisch materiaal op een synergetische wijze ondersteunt.
Synergetische effecten van deze aard zijn in EP-A-359.276
en EP-A-567.117 beschreven. Bijzonder geschikt zijn mengsels
van verbinding (III) met fosfieten van de formules C'1 tot
30 C'12.

De verbinding (III) is ook op uitnemende wijze ge-
schikt om met fosfiet en/of een sterisch gehinderd fenol
en/of een zuurvanger gecombineerd te worden. Bijzonder ge-

schikt is de combinatie van verbinding (III) in mengsels met fosfiet, fenol en zuurvanger, op een wijze zoals die in DE-A-19537140 is beschreven.

5 De verbinding (III) evenals de bovenstaand beschreven mengsels zijn ook geschikt met andere lichtbeschermingsmid- delen zoals b.v. UV-absorbentia (2-hydroxybenzofenon of 2-hydroxyfenylbenzotriazool, kaneelzuurderivaten, oxanilide) en/of nikkel-quenchers op een synergetische wijze te combi- neren.

10 Bij de bovenstaand beschreven mengsels kan het gehal- te aan verbindingen van formule (III) tussen 1 en 99 gew.% liggen.

De verbinding (III) is ook geschikt om te gebruiken in combinatie met zeolieten of hydrotalcieten, zoals b.v. (R) DHT4A analoog aan EP-A-429.731.

15 Verbinding (III) evenals de bovengaan beschreven mengsels kunnen ook met één of meer N,N-dialkyl-gesubstitu- eerde hydroxylaminen worden gecombineerd, bij voorkeur met N,N-dioctadecylhydroxylamine.

20 Verder kan verbinding (III) met één of meer basische of andere zuurbindende costabilisatoren uit de groep van metaalcarboxylaten, -oxiden, -hydroxiden, -carbonaten en/of zeolieten en/of hydrotalcieten worden gecombineerd.

Voorkeurs-costabilisatoren zijn calciumstearaat en/of 25 magnesiumstearaat en/of magnesiumoxide en/of zinkoxyde en/of carbonaathoudend zinkoxide en/of hydrotalciet.

30 Met name geprefereerde costabilisatoren zijn (R) Zinkoxid aktiv, (R) Zinkoxid transparent en/of één van de hydrotalcieten (R) DHT4A, (R) DHT4A2, (R) Kyowaad 200, (R) Kyowaad 300, (R) Kyowaad 400, (R) Kyowaad 500, (R) Kyowaad 600, (R) Kyowaad 700, (R) Kyowaad 1000, (R) Kyowaad 2000.

De verbinding (III) is geschikt om, alleen of in een geschikte combinatie met één of meerdere verdere stabilisa-

toren, op zeer goede wijze pigmenten in de zin van EP-A-241.419, EP-A-612.792, EP-A-612.816 te stabiliseren of van leer in de zin van EP-A-665.294 en DE-A-4.411.369.

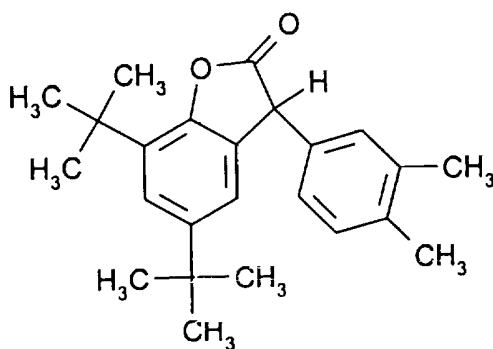
5 Het resultaat van deze nieuwe combinaties zijn mengsels met een verbeterd eigenschapsprofiel ten opzichte van de afzonderlijke componenten, zoals b.v. synergetische effecten in de lichtafscherming. Combinaties van lichtbescher-+ mingsmiddelen met zuurvangers zijn in US-5.134.181, US-4.929.652, US-5.037.870, US-5.180.762 beschreven.

10 Verder laten zich met de verbindingen van formule (III) of de hiervoor gaande beschreven mengsels op voordelige wijze combineren:

- synergisten van het type 3-pyrozalidinon
- synergisten van het type 3-aryl-benzofuran-2-on
- 15 - verfstoffen of pigmenten op organische of anorganische basis.

Van de 3-arylbenzofuran-2-onen heeft 3-(3,4-dimethylfenyl)-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on de voorkeur (formule D)

20



25

30 Combinaties met synergisten van het type 3-pyrazolidinon en 1,2,4-triazolidine-3,5-dion zijn in EP-A-517.658 beschreven.

Bijzonder geschikt is deze combinatie voor gebruik in organisch materiaal, bij voorkeur polymeer materiaal, in het bijzonder folies, vezels en bandjes bij voorkeur hieruit

samengestelde weefsels, welke in contact met agressieve chemicaliën, met name met plantenbeschermingsmiddelen staan. Combinaties hiervan zijn in EP-A-690.094 beschreven.

Doel van de onderhavige uitvinding is bovendien een
5 tegen de inwerking van licht, zuurstof en warmte gestabiliseerd organisch materiaal, met name kunststof, verven, lakken en oliën, welke verbindingen van formule (III) in de boven aangegeven concentraties bevat.

Voorbeelden van dergelijke materialen zijn:

10 1. polymeren van mono- en diolefinen, b.v. polypropyleen, polyisobutyleen, polybutyleen, polybut-1-een, poly-4-methylpent-1-een, polyisopropreen of polybutadieen alsook polymeren van cyclo-olefinen zoals b.v. cyclopenteen of norborneen; verder polyetheen (dat eventueel verknoopt kan
15 zijn), b.v. hogedichtheid-polyetheen (HDPE), hogedichtheid-en hoog mol-gewicht-polyetheen (HDPE-HMW), hogedichtheid-en ultrahoog mol-gewichtpolyetheen (HDPE-UHMW), mediumdichtheid polyetheen (MDPE), lagedichtheid-polyetheen (LDPE), lineair lagedichtheid-polyetheen (LLPE), vertakt lagedichtheid-polyetheen (VLDPE).
20

Polyolefienen, d.w.z. polymeren van mono-olefinen, als b.v. in voorgaande alinea genoemd zijn, met name polyetheen en polypropeen, kunnen op verschillende wijze worden bereid, met name op de volgende wijzen:

25 a) radicaal (gewoonlijk bij hoge druk en hoge temperatuur);
b) door middel van katalysator, waarbij de katalysator gebruikelijke één of meerdere metalen van de groepen IVb, Vb, VIb of VIII bevat. Deze metalen bevatten gewoonlijk één of meerdere liganden zoals oxide, halogenide, alcoholaten, esters, ethers, aminen, alkylen, alkenylen en/of aryl-
30 len, die π - of σ -gecoördineerd kunnen zijn. Deze metaalcomplexen kunnen vrij of op drager gefixeerd zijn, b.v. op geactiveerd magnesiumchloride, titaan(III)chlori-

de, aluminiumoxide of siliciumoxide. Deze katalysatoren kunnen in het medium van polymerisatie oplosbaar of onoplosbaar zijn. De katalysatoren kunnen als zodanig in de polymerisatie actief zijn of er kunnen verdere activatoren gebruikt worden, zoals b.v. metaalalkylen, metaalhydriden, metaalalkylhalogeniden, metaalalkyloxiden of metaalalkyloxanen, waarbij de metalen elementen van de groepen Ia, IIa en/of IIIa zijn. De activatoren kunnen b.v. verder met ester-, ether-, amine- of silylethergroepen gemodificeerd zijn. Deze katalysatorsystemen worden gebruikelijk als Philipps, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natt), TNZ (DuPont), Metallocen of Single Site katalysatoren (SSC) aangeduid.

2. Mengsels van de onder 1) genoemde polymeren, b.v. mengsels van polypropeen met polyisobuteen, polyetheen met polyisobuteen, polypropeen met polyetheen (b.v. PP/HDPE/LDPE) en mengsels van verschillende polyetheentypen (b.v. LDPE/HDPE) met elkaar.
3. Copolymeren van mono- en diolefinen met elkaar of met andere vinylmonomeren, zoals b.v. etheen-propeen-copolymeren, lineair lagedichtheid-polyetheen (LLDPE) en mengsels daarvan met lagedichtheid-polyetheen (LDPE), propeen-but-1-een-copolymeren, propeen-isobuteencopolymeren, etheen-but-1-een-copolymeren, etheen-hexeen-copolymeren, etheen-methylpenteen-copolymeren, etheen-hepteen-copolymeren, etheen-octeen-copolymeren, propeen-butadien-copolymeren, isobuteen-isopreen-copolymeren, etheen-alkylacrylaat-copolymeren, etheen-alkylmethacrylaat-copolymeren, etheen-vinylacetaat-copolymeren en hun copolymeren met koolmonoxide, of etheen-acrylzuur-copolymeren en hun zouten (ionomeren), evenals terpolymeren van etheen met propeen en een dieen, zoals hexadieen, dicy-

- clopentadien of ethylideennorborneen; verder mengsels van dergelijke copolymeren met elkaar en met de onder 1) genoemde polymeren, b.v. polypropeen/etheen-propeen-copolymeren, LDPE/etheen-vinylacetaat-copolymeren, LDPE/
- 5 etheen-acrylzuurcopolymeren, LLDPE/etheen-vinylacetaat-copolymeren, LLDPE/etheen-acrylzuur-copolymeren en alternerend of statistisch opgebouwde polyalken/koolmonoxide-copolymeren en hun mengsels met andere polymeren zoals b.v. polyamiden.
- 10 4. Koolwaterstofharsen (b.v. C₅-C₉) inclusief gehydrogeneerde modificaties daarvan (b.v. kleefharsen) en mengsels van polyalkenen en zetmeel.
5. Polystyreen, poly(p-methylstyreen), poly(α -methylstyreen).
- 15 6. Copolymeren van styreen of α -methylstyreen met dienen of acrylderivaten, zoals b.v. styreen-butadien, styreen-acrylnitril, styreen-alkylmethacrylaat, styreen-butadien-alkylacrylaat en -methacrylaat, styreen-maleïnezuuranhydride, styreen-acrylnitril-methacrylaat; meng-
- 20 sels van hoge slagvastheid uit styreencopolymeren en een ander polymeer, zoals b.v. een polyacrylaat, een dieenpolymeer of een etheen-propeen-dieen-terpolymeer; evenals blokcopolymeren van styreen, zoals b.v. styreen-butadien-styreen, styreen-isopreen-styreen, styreen-etheen/buteen-styreen of styreen-etheen/propeen-styreen.
- 25 7. Entcopolymeren van styreen of α -methylstyreen, zoals b.v. styreen op polybutadien, styreen op polybutadien-styreen of polybutadien-acrylnitril-copolymeren, styreen en acrylnitril (resp. methacrylnitril) op polybutadien; styreen, acrylnitril en methylmethacrylaat op polybutadien; styreen en maleïnezuuranhydride op polybutadien; styreen, acrylnitril en maleïnezuuranhydride of
- 30 maleïnezuurimide op polybutadien; styreen en maleïne-

- 5 zuurimide op polybutadieen; styreen en alkylacrylaat
resp. alkylmethacrylaat op polybutadieen; styreen en
acrylnitril op etheen-propeen-dieen-terpolymeren; sty-
reen en acrylnitril op polyalkylacrylaten of polyalkyl-
methacrylaten; styreen en acrylnitril op acrylaat-butadi-
een-copolymeren; en hun mengsels met de onder 6) genoem-
de copolymeren, zoals zij b.v. als zogenaamde ABS-, MBS-,
ASA- of AES-polymeren bekend zijn.
- 10 8. Halogeenhoudende polymeren, zoals b.v. polychloro-
preen, chloorrubber, gechloreerd en gebromeerd copoly-
mer uit isobuteen-isopreen (halobutylrubber), gechlo-
reerd of gechloorsulfoneerd polyetheen, copolymeren van
etheen en gechloreerd etheen, epichloorhydrinehomo- en
-copolymeren, met name polymeren uit halogeenhoudende vi-
15 nylverbindingen, zoals b.v. polyvinylchloride, polyviny-
lideenchloride, polyvinylfluoride, polyvinyllideenfluori-
de; en hun copolymeren zoals vinylchloride-vinyllideen-
chloride, vinylchloride-vinylacetaat of vinyllideenchlo-
ride-vinylacetaat.
- 20 9. Polymeren die afgeleid zijn van α, β -onverzadigde
zuren en hun derivaten, zoals polyacrylaten en polymetha-
crylaten, met butylacrylaat slagvast gemodificeerde po-
lymethylmethacrylaten, polyacrylamiden en polyacrylni-
trilen.
- 25 10. Copolymeren van de onder 9) genoemde monomeren met
elkaar of met andere onverzadigde monomeren, zoals b.v.
acrylnitril-butadieen-copolymeren, acrylnitril-alkylacry-
laat-copolymeren, acrylnitril-alkoxyalkylacrylaat-copoly-
meren, acrylnitril-vinylhalogenide-copolymeren of acryl-
30 nitril-alkylmethacrylaat-butadieen-terpolymeren.
11. Polymeren die van onverzadigde alcoholen en aminen
resp. hun acylderivaten of acetalen zijn afgeleid, zoals
polyvinylalcohol, polyvinylacetaat, -stearaat, -benzoaat,

-maleaat, polyvinylbutyral, polyallylftalaat, polyallyl-melamine; alsook hun copolymeren met de onder 1) genoemde olefinen.

12. Homo- en copolymeren van cyclische ethers, zoals polyalkyleenglycolen, polyetheenoxiden, polypropeenoxiden of hun copolymeren met bisglycide-ethers.
13. Polyacetalen, zoals polyoxymethyleen, evenals polyoxymethylenen die comonomeren, zoals b.v. etheenoxide, bevatten; polyacetalen die met thermoplastische polyurethanen, acrylaten of MBS gemodificeerd zijn.
14. Polyfenyleenoxide en -sulfide en hun mengsels met styreenpolymeren of polyamiden.
15. Polyurethanen, die enerzijds van polyethers, polyesters en polybutadiënen met eindstandige hydroxylgroepen, anderzijds van alifatische of aromatische polyisocyanaten zijn afgeleid, evenals hun voorproducten.
16. Polyamiden en copolyamiden, die van diaminen en dicarbonzuren en/of van aminocarbonzuren of de overeenkomstige lactamen zijn afgeleid, zoals polyamide 4, polyamide 6, polyamide 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, polyamide 11, polyamide 12, aromatisch polyamide uitgaande van m-xyleen, diamine en adipinezuur; polyamide, gemaakt uit hexamethyleendiamine en iso-en/of tereftaalzuur en eventueel een elastomeer als modifier, b.v. poly-2,4,4-trimethylhexamethyleen-tereftaalamide of poly-m-fenyleen-isoftaalamide. Blokcopolymeren van de hierboven genoemde polyamiden met polyolefinen, olefincopolymeren, ionomeren of chemisch gebonden of geënte elastomeren; of met polyethers, zoals b.v. met polyethyleenglycol, polypropyleenglycol of polytetramethyleenglycol. Verder met EPDM of ABS gemodificeerd polyamide of copolyamide; en gedurende de verwerking gecondenseerd polyamide ("RIM-polyamidesystemen").

17. Polyureum, polyimide, polyamide-imide, polyetherimide, polyesteramide, polyhydrantoïne en polybenzimidazol.
- 5 18. Polyester, welke afgeleid is van dicarbonsuren en di-alcoholen en/of van hydroxycarbonsuren of de overeenkomstige lactonen, zoals polyethyleentereftalaat, polybutyleentereftalaat, poly-1,4-dimethylolcyclohexaantereftalaat, polyhydroxybenzoaat, alsook blok-polyetherester, welke van polyethers met hydroxyl-eindgroepen is afge-
10 leid; verder met polycarbonaten of MBS-gemodificeerde polyester.
19. Polycarbonaat en polyestercarbonaat.
20. Polysulfonen, polyethersulfonen en polyetherketonen.
21. Verknoopte polymeren welke enerzijds van aldehyden
15 en anderzijds van fenolen, ureum of melamine zijn afgeleid, zoals fenol-formaldehyde-, ureum-formaldehyde- en melamine-formaldehydeharsen.
22. Drogende en niet-drogende alkydharsen.
23. Onverzadigde polyesterharsen welke van verzadigde
20 copolyesters en onverzadigde dicarbonsuren met meerwaardige alcoholen, alsook van vinylverbindingen als verknopingsmiddel afgeleid zijn, evenals hun halogeen bevattende, moeilijke brandbare modificaties.
24. Verknoopbare acrylharsen die afgeleid zijn van gesub-
25 stitueerde acrylzuuresters, zoals b.v. van epoxyacrylaten, urethaanacrylaten of polyesteracrylaten.
25. Alkydharsen, polyesterharsen en acrylharsen, die met melamineharsen, ureumharsen, isocyanaten, isocyanuraten, polyisocyanaten of epoxideharsen zijn verknoopt.
- 30 26. Verknoopte epoxideharsen, welke zijn afgeleid van alifatische, cycloalifatische, heterocyclische of aromatische glycidylverbindingen, b.v. producten van bisfenol-A-diglycidylethers, bisfenol-F-diglycidylethers, wel-

ke met gebruikelijke harders, zoals b.v. anhydriden of aminen met of zonder versnellers verknoopt worden.

27. Natuurlijke polymeren, zoals cellulose, natuurrubber, gelatine, alsook hun polymeerhomoloog-chemisch afgeleide derivaten, zoals celluloseacetaat, -propionaat en -butyraat, resp. de cellulose-ethers, zoals methylcellulose; evenals colofoniumhars en derivaten.
28. Mengsels (polyblends) van de voornoemde polymeren, zoals b.v. PP/EPDM, polyamide/EPDM of ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBT/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylaat, POM/thermoplastisch PUR, PC/thermoplastisch PUR, POM/acrylaat, POM/MBS, PPO/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6,6 en copolymeren, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS of PBT/PET/PC.
29. Natuurlijke en synthetische organische verbindingen, welke uit puur monomere verbindingen of mengsels daarvan bestaan, b.v. minerale oliën, dierlijke of plantaardige vetten, oliën en wassen, of oliën, wassen en vetten op basis van synthetische esters (b.v. ftalaten, adipaten, fosfaten of trimellitaten), zowel mengsels van synthetische esters met minerale oliën in willekeurige gewichtsverhoudingen, zoals zij b.v. als spinpreparaten gebruikt worden, evenals waterige emulsies daarvan.
30. Waterige emulsies van natuurlijke of synthetische rubbers, zoals b.v. natuurrubber-latex of latexen van gecarboxyleerde styreen-butadieen-copolymeren.

Het door de verbindingen van formule (III) van de uitvinding of door een geschikte combinatie met deze verbinding gestabiliseerde organische materiaal kan eventueel nog verdere additieven bevatten, b.v. antioxidanten, lichtstabiliseringsmiddelen, metaaldesactivatoren, antistatische middelen, vlamremmende middelen, glijmiddelen, kernvormingsmiddelen, zuurvangers (basische costabilisatoren), pigmenten

en vulstoffen. Antioxidanten en lichtstabilisatoren, welke naast de verbindingen volgens de uitvinding of combinaties daarvan worden toegevoegd, zijn b.v. verbindingen op basis van sterisch gehinderde aminen of sterisch gehinderde fenolen of zwavel of fosfor bevattende costabilisatoren. Als geschikte, bovendien in combinatie bruikbare additieven zijn b.v. verbindingen bruikbaar zoals hieronder aangegeven:

1. Antioxidanten:

- 1.1 Gealkyleerde monofenolen, b.v.:
- 10 2,6-di-tert-butyl-4-methylfenol,
2-butyl-4,6-dimethylfenol,
2,6-di-tert-butyl-4-ethylfenol,
2,6-di-tert-butyl-4-n-butylfenol,
2,6-di-tert-butyl-4-isobutylfenol,
15 2,6-di-cyclopentyl-4-methylfenol,
2-(α -methylcyclohexyl)-4,6-dimethylfenol,
2,6-di-octadecyl-4-methylfenol,
2,4,6-tricyclohexylfenol,
2,6-di-tert-butyl-4-methoxymethylfenol,
20 lineaire of in de zijketens vertakte nonylfenolen, zoals b.v.
2,6-dinonyl-4-methylfenol,
2,4-dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-fenol,
2,4-dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl) fenol,
2,4-dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl) fenol,
25 en mengsels daarvan.
- 1.2 Alkylthiomethylfenolen, b.v.
- 2,4-dioctylthiomethyl-6-tert-butylfenol,
2,4-dioctylthiomethyl-6-methylfenol,
2,4-dioctylthiomethyl-6-ethylfenol,
30 2,6-didodecylthiomethyl-4-nonylfenol.
- 1.3 Hydrochinonen en gealkyleerde hydrochinonen, b.v.
- 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyfenol,
2,5-di-tert-butyl-hydrochinon,

- 2,5-di-tert-amyl-hydrochinon,
2,6-difenyl-4-octadecyloxy-fenol,
2,6-di-tert-butyl-hydrochinon,
2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisool,
5 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisool,
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylstearaat,
bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl) adipaat.
1.4 Gehydroxyleerde thiodifenylethers, b.v.
2,2'-thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylfenol),
10 2,2'-thio-bis-(4-octylfenol),
4,4'-thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylfenol),
4,4'-thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylfenol),
4,4'-thio-bis-(3,6-di-sec-amylfenol),
4,4'-bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyfenyl)-disulfide.
15 1.5 Alkylideen-bisfenolen, b.v.
2,2'-methyleen-bis-(6-tert-butyl-4-methylfenol),
2,2'-methyleen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylfenol),
2,2'-methyleen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-fenol],
2,2'-methyleen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylfenol),
20 2,2'-methyleen-bis-(6-nonyl-4-methylfenol),
2,2'-methyleen-bis-(4,6-di-tert-butylfenol),
2,2'-ethylideen-bis-(4,6-di-tert-butylfenol),
2,2'-ethylideen-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylfenol),
2,2'-methyleen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylfenol],
25 2,2'-methyleen-bis-[6-(α, α -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol],
4,4'-methyleen-bis-(2,6-di-tert-butylfenol),
4,4'-methyleen-bis-(6-tert-butyl-2-methylfenol),
1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl) butaan,
2,6-bis-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfe-
30 nol,
1,1,3-tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl) butaan,
1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-3-n-dodecyl-
mercaptobutaan,

- mercaptobutaan,
bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyclopentadien,
bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-
butyl-4-methylfenyl]tereftalaat,
5 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-dodecyl-
mercaptobutaan,
1,1,5,5-tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)pentaan,
10 ethyleenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyfenyl)-
butyraat].
1.6 O-, N- en S-benzylverbindingen, b.v.
3,5,3',5'-tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether,
octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetaat,
15 tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amine,
bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiotere-
ftalaat,
bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfide,
iso-octyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetaat,
20 tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetaat.
1.7 Hydroxy-gebenzyleerde malonaten, b.v.
dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-
malonaat,
dioctadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malo-
25 naat,
didodecylmercapto-ethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydro-
xybenzyl)malonaat,
di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl]-2,2-bis-(3,5-di-tert-
butyl-4-hydroxybenzyl)malonaat.
30 1.8 Hydroxybenzyl-aromaten, b.v.
1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trime-
thylbenzeen,
1,4-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetra-

methylbenzeen,

2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-fenol.

1.9 Triazineverbindingen, b.v.:

2,4-bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine,

5

2-octylmercapto-4,6-bis-(3,6-di-tert-butyl-5-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine,

2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,3,5-triazine,

10

2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,2,3-triazine,

1,3,5-tris-(3,5-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanuraat,

1,3,5-tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanuraat,

15

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.

20

1.10 Benzylfosfonaten, b.v.:

dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat,

diëthyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat,

dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat,

dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylfosfonaat,

25

Ca-zout van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonzuur-monoëthylesters.

1.11 Acylaminofenolen, b.v.:

4-hydroxy-laurinezuuranilide,

4-hydroxy-stearinezuuranilide,

30

N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)-carbaminezuuroctylester.

1.12 Ester van β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals:

methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol,

1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaan-
diol, neopentylglycol, thiodiëthyleenglycol, diëthyleengly-
col, triëthyleenglycol, pentaerytritol, tris-(hydroxyethyl)-
isocyanuraat, N,N'-bis-(hydroxyethyl)-oxaalzuurdiamide,
5 3-thia-undecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol,
trimethylolpropaan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabi-
cyclo[2,2,2]-octaan.

1.13 Ester van β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)-
propionzuur met een- of waardige alcoholen, b.v. met:
10 methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol,
1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaan-
diol, neopentylglycol, thiodiëthyleenglycol, diëthyleengly-
col, triëthyleenglycol, pentaerytritol, tris-(hydroxy)-iso-
cyanuraat, N,N'-bis-(hydroxyethyl)-oxaalzuurdiamide, 3-thia-
15 undecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trime-
thylolpropaan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-
[2,2,2]-octaan.

1.14 Ester van β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyfenyl)-propi-
onzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v.:
20 methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol,
1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaan-
diol, neopentylglycol, thiodiëthyleenglycol, diëthyleengly-
col, triëthyleenglycol, pentaerytritol, tris-(hydroxyethyl)-
isocyanuraat, N,N'-bis-(hydroxyethyl)-oxaalzuurdiamide,
25 3-thia-undecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol,
trimethylolpropaan, 4-hydroxymethyl-2-fosfa-2,6,7-trioxabi-
cyclo[2,2,2]-octaan.

1.15 Ester van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylazijnzuur
met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met:
30 methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol,
1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaan-
diol, neopentylglycol, thiodiëthyleenglycol, diëthyleengly-
col, triëthyleenglycol, pentaerytritol, tris-(hydroxyethyl)-

isocyanuraat, N,N'-bis-(hydroxyethyl)-oxaalzuurdiamide, 3-thi-undecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]-octaan.

- 5 1.16 Ester van 3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyfenyl)-boterzuur met één- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met:

methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaan-
10 diol, neopentylglycol, thiodiëthyleenglycol, diëthyleenglycol, triëthyleenglycol, pentaerytritol, tris-(hydroxyethyl)-isocyanuraat, N,N'-bis-(hydroxyethyl)-oxaalzuurdiamide, 3-thia-undecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabi-
15 cyclo[2,2,2]-octaan.

1.17 Amide van β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionzuur, zoals b.v.:

N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-hexamethyleendiamine,
20 N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-trimethyleendiamine,
N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-hydrazine.

1.18 Tocoferol, zoals b.v.:

25 α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol en mengsels daarvan (vitamine E).

1.19 Ascorbinezuur (vitamine C).

1.20 Aminische antioxidanten, zoals b.v.:

N,N'-diisopropyl-p-fenyleendiamine,
30 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)-fenyleendiamine,
N-isopropyl,N'-fenyl-p-fenyleendiamine,
5 N-(1,3-dimethyl-butyl)-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,
10 difenylamine,
N-allyldifenylamine,
4-isopropoxy-difenylamine,
N-fenyl-1-naftylamine,
N-(4-tert-octylfenyl)-1-naftylamine,
15 N-fenyl-2-naftylamine,
geoctyleerd difenylamine, b.v. p,p'-di-tert-octyldifenyl-
amine,
4-n-butylaminofenol,
4-butyrylaminofenol,
20 4-nonanoylaminofenol,
4-dodecanoylaminofenol,
4-octadecanoylaminofenol,
di(4-methoxyfenyl)-amine,
2,6-di-tert-butyl-4-dimethylamino-methylfenol,
25 2,4'-diamino-difenylmethaan,
4,4'-diamino-difenylmethaan,
N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diamino-difenylmethaan,
1,2-di-[(2-methylfenyl)amino]-ethaan,
1,2-di-(fenylamino)-propaan,
30 (o-tolyl)-biguanidine,
di-[4-(1',3'-di-methylbutyl)-fenyl]amine,
tert-geoctyleerd N-fenyl-1-naftylamine,
mengsels van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl-/tert-octyl-
aminen,

- mengsels van mono- en di-gealkyleerde nonyldifenylaminen,
mengsels van mono- en di-gealkyleerde dodecyldifenylaminen,
mengsels van mono- en di-gealkyleerde isopropyl/isohexyl-
difenylaminen,
5 mengsels van mono- en di-gealkyleerde tert-butyldifenylami-
nen,
2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine,
fenothiazine,
mengsels van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octyl-
10 fenothiazinen,
mengsels van mono- en di-gealkyleerde tert-octyl-fenothia-
zinen,
N-allylfenothiazine,
N,N,N',N'-tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-een,
15 N,N-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethyleen-
diamine,
bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacaat,
2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on,
2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol.
20 **2. UV-absorbentia en lichtbeschermingsmiddel:**
2.1 2-(2'-hydroxyfenyl)-benztriazolen zoals b.v.:
2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-benztriazool,
2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-benztriazool,
2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-benztriazool,
25 2-[2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl]-benztria-
zool,
2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chloor-benztria-
zool,
2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chloor-benz-
30 triazool,
2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-benztriazool,
2-(2'-hydroxy-4'-octoxyfenyl)-benztriazool,
2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)-benztriazool,

- 2-(3',5'-bis-(α , α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)-benz-
triazool,
mengsel van 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbo-
nylethyl)-fenyl)-5-chloor-benztriazool,
5 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-
hydroxyfenyl)-5-chloor-benztriazool,
2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-fe-
nyl)-5-chloor-benztriazool,
2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-fe-
10 nyl)-benztriazool,
2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-
fenyl)-benztriazool,
2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-benztriazool, en
2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-iso-octyloxycarbonyl-
15 ethyl)-fenyl)-benztriazool,
2,2'-methyleen-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benztria-
zol-2-yl-fenol];
veresteringsproducten van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycar-
bonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]-benztriazool met polyethyleen-
20 glycol 300;
$$\left[\text{R-CH}_2\text{CH}_2\text{-COO(CH}_2\text{)}_3 \right]_2$$
 met R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-
2H-benztriazool-2-yl-fenyl.

2.2 2-hydroxybenzofenon, zoals b.v. 4-hydroxy-, 4-metho-
xy-, 4-octoxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-,
25 4,2',4'-trihydroxy-, 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy-derivaat.

2.3 Ester van eventueel gesubstitueerde benzoëzuren, zo-
als b.v.:

4-tert-butylfenylsalicylaat, fenylsalicylaat, octylfenylsa-
licylaat, dibenzoylresorcine, bis-(4-tert-butylbenzoyl)-re-
30 sorcine, benzoylresorcine, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyben-
zoëzuur-2,4-di-tert-butylfenylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hy-
droxybenzoëzuur-hexadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-
benzoëzuur-octadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyben-
zoëzuur-2-methyl-4,6-di-tert-butylfenylester.

2.4 Acrylaten, zoals:

α -cyaan- β, β -difenylacrylzuurethylester resp. -iso-octylester,

α -carbomethoxykaneelzuurmethylester,

5 α -cyano- β -methyl-p-methoxykaneelzuurmethylester resp. -butylester,

α -carbomethoxy-p-methoxykaneelzuurmethylester,

N-(β -carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindoline.

2.5 Nikkelverbindingen, zoals b.v.:

10 nikkelcomplexen van 2,2'-thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenolen] zoals het 1 : 1- of 1 : 2-complex, eventueel met toegevoegde liganden, zoals n-butylamine, triëthanolamine of N-cyclohexyldiëthanolamine, nikkeldibutyldithiocarba-

15 nikkelzouten van 4-hydroxy-3,5-di-tert-butyl-benzylfosfonzuurmonoalkylesters, zoals methyl- of ethylester, nikkelcomplexen van ketoximen, zoals 2-hydroxy-4-methylfenylundecylketoxim,

nikkelcomplexen van 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-parazool eventueel met toegevoegde liganden.

2.6 Sterisch gehinderde aminen, zoals b.v.:

bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacaat,

bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-glutaraat,

bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succinaat,

25 bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacaat,

bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-glutaraat,

n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonzuur-bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester,

2,2,6,6-tetramethylpiperidylbehenaat,

30 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidylbehenaat,,

condensatieproduct van 2-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine en barnsteenzuur,

condensatieproduct van N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-pipe-

- ridyl)-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-butaan-
5 tetraoaat,
1,1'-(1,2-ethaandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon,
4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine,
4-stearoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine,
4-stearoxyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine,
10 4-stearoxyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine,
4-stearoxyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine,
bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-
3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonaat,
bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1-n-butyl-2-(4-hydroxy-
15 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,
20 condensatieproduct van N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyleendiamine en 4-morfolino-2,6-dichloor-
1,3,5-triazine,
condensatieproduct van N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyleendiamine en 4-cyclohexylamino-2,6-dichloor-
25 chloor-1,3,5-triazine,
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,
condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di-(4-methoxypropylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis-
30 (3-aminopropylamino)ethaan,
condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di-(4-methoxypropylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en

1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethaan,
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,
5 omzettingsproducten van 2-chloor-4,6-di-(4-n-butylamino-
2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine met één of
meerwaardige aminen, waarbij tussen één en alle actieve H-
atomen van het amine gesubstitueerd worden, zoals b.v.:
ethyleendiamine, diëthyleenamine, triëthyleenamine, hexame-
10 thyleendiamine, 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethaan,
omzettingsproducten van 2-chloor-4,6-di-(4-n-butylamino-
1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine met één- of
meerwaardige aminen, waarbij tussen één en alle actieve H-
atomen van het amine gesubstitueerd worden, b.v. met ethy-
15 lendiamine, diëthyleentriamine, triëthyleentetramine, hexa-
methyleendiamine, 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethaan,
omzettingsproducten van 2-chloor-4,6-di-(4-n-butylamino-
2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 4-tert-oc-
tylamino-2,6-dichloor-1,3,5-s-triazine met één of meerwaar-
20 dige aminen, waarbij tussen één en alle actieve H-atomen
van het amine gesubstitueerd worden, b.v. met ethyleendia-
mine, diëthyleentriamine, triëthyleentetramine, hexamethy-
leendiamine, 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethaan,
omzettingsproducten van 2-chloor-4,6-di-(4-n-butylamino-
25 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 4-tert-
octylamino-2,6-dichloor-1,3,5-s-triazine met één- of meer-
waardige aminen, waarbij tussen één en alle actieve H-ato-
men van het amine gesubstitueerd worden, b.v. met ethyleen-
diamine, diëthyleentriamine, triëthyleentetramine, hexame-
30 thyleendiamine, 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethaan,
omzettingsproducten van 2-chloor-4,6-di-(4-n-butylamino-
2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 4-(4-n-bu-
tylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-2,6-dichloor-1,3,5-

- s-triazine met één- of meerwaardige aminen, waarbij tussen één en alle actieve H-atomen van het amine gesubstitueerd worden, b.v. met ethyleendiamine, diëthyleentriamine, triethyleentetramine, hexamethyleendiamine, 1,2-bis-(3-amino-propylamino)ethaan,
- 5 omzettingsproducten van 2-chloor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 4-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-2,6-dichloor-1,3,5-s-triazine met één- of meerwaardige aminen, waarbij tussen
- 10 één en alle actieve H-atomen van het amine gesubstitueerd worden, b.v. met ethyleendiamine, diëthyleentriamine, triethyleentetramine, hexamethyleendiamine, 1,2-bis-(3-amino-propylamino)ethaan,
- condensatieproduct van 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethaan
- 15 en 2,4,6-trichloor-1,3,5-triazine evenals 4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine,
- N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide,
- N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide,
- 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-
- 20 [4,5] decaan-2,4-dion,
- geoligomeriseerde 2,2,4,4-tetramethyl-20-(oxiranylmethyl)-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.11.2]heneicosan-21-on,
- geoligomeriseerde 1,2,4,4-pentamethyl-20-(oxiranylmethyl)-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.11.2]heneicosan-21-on,
- 25 geoligomeriseerde 1-acetyl-2,2,4,4-tetramethyl-20-(oxiranylmethyl)-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.11.2]heneicosan-21-on,
- 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-
- 30 2,5-dion,
- 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.11.2]heneicosan-21-on,
- 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diaza-dispiro-

- [5.1.11.2]heneicosan-3-propaanzuur-dodecylester,
2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diaza-dispiro[5.1.11.2]
heneicosan-3-propaanzuurtetradecylester,
2,2,3,4,4-pentamethyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diaza-dispiro-
- 5 [5.1.11.2]heneicosan-3-propaanzuur-dodecylester,
2,2,3,4,4-pentamethyl-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.11.2]-
heneicosan-3-propaanzuur-tetradecylester,
3-acetyl-2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-dispiro-
- 10 [5.1.11.2]heneicosan-21-on,
3-acetyl-2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diaza-dispi-
ro[5.1.11.2]heneicosan-3-propaanzuur-dodecylester,
3-acetyl-2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diaza-dispi-
ro[5.1.11.2]heneicosan-3-propaanzuur-tetradecylester,
1,1',3,3',5,5'-hexahydro-2,2',4,4',6,6'-hexa-aza-2,2',6,6'-
- 15 bismethano-7,8-dioxo-4,4'-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-pipe-
ridyl)-bifenyl,
poly-N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,8-diaza-
decyleen,
additieverbinding van 2,2,6,6-tetramethyl-4-allyloxy-piperi-
dine en polymethylhydrosiloxaan (mol-massa tot 4000),
- 20 additieverbinding van 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-allyloxy-pipe-
ridine en polymethylhydrosiloxaan (mol-massa tot 4000),
N,N'-di-formyl-N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny1)-
hexamethyleendiamine,
- 25 N,N'-di-formyl-N,N'-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny1)-
hexamethyleendiamine,
5,11-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny1)-3,5,7,9,11,13-
hexa-aza-tetracyclo[7.4.0.0^{2,7}.1^{3,13}]tetradecaan-8,14-dion,
5,11-bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny1)-3,5,7,9,11,13-
- 30 hexa-aza-tetracyclo[7.4.0.0^{2,7}.1^{3,13}]tetradecaan-8,14-dion,
[(4-methoxyfenyl)-methyleen]-propaandizuur-bis-(2,2,6,6-te-
tramethyl-4-piperidiny1)-ester,
[(4-methoxyfenyl)-methyleen]-propaandizuur-bis-(1,2,2,6,6-
pentamethyl-4-piperidiny1)ester,

- 2,4,6-tris-(N-cyclohexyl-N-[2-(3,3,4,5,5-pentamethyl-piperazinon-1-yl)ethyl]-amino)-1,3,5-triazine,
copolymeer van styreen met methylstyreen en maleïnezuuranhydride, omgezet met 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
5 en octadecylamine,
copolymeer van styreen met α -methylstyreen en maleïnezuuranhydride, omgezet met 4-amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine en octadecylamine,
polycarbonaat met 2,2'-[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinylo-
10 imino]-bis[ethanol] als diolcomponent,
polycarbonaat van 2,2'-[(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinylo-
imino]-bis[ethanol] als diolcomponent,
copolymeer uit maleïnezuuranhydride en een α -olefine tot
C₃₀ omgezet met 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine,
15 copolymeer uit maleïnezuuranhydride en een α -olefine tot
C₃₀ omgezet met 1-acetyl-4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine,
copolymeer van maleïnezuuranhydride en een α -olefine tot
C₃₀ omgezet met 4-amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine,
20 evenals de N-alkyl- en N-aryl-oxyderivaten van de bovengenoemde verbindingen met vrije NH-groepen aan piperidine,
speciaal α -methylbenzyloxy- en alkyloxy- van C₁ tot C₁₈.
- 2.7 Oxaalzuurdiamide, zoals
4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diëthoxyoxanilide,
25 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilide,
2,2'-di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilide,
2-ethoxy-2'-ethyloxanilide,
N,N'-bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamide,
2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilide
30 en hun mengsels met 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilide,
mengsels van o- en p-methoxy- evenals van o- en p-ethoxydigesubstitueerde oxaniliden.

- 2.8 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen, zoals b.v.
2,4,6-tris-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine,
2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4',6'-bis-(2',4-dimethylfenyl)-
2,4,5-triazine,
5 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-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)-
10 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,
15 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy) fenyl]-4,6-
bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine,
2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy) fenyl]-4,6-
bis-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine,
2-(2-hydroxy-4-tridecyloxyfenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylfenyl)-
20 1,3,5-triazine,
2-[4-dodecyloxy(tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyfe-
nyl]-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,
25 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-tria-
30 zine.
3. Metaalactivatoren, zoals:
N,N'-difenyloxaalzuurdiamide,
N-salicyl-N'-salicyloylhydrazine,

- N,N'-bis-(salicyloyl)-hydrazine,
N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-hydrazine,
3-salicyloylamino-1,2,4-triazool,
5 bis-(benzylideen)oxaalzuurdihydrazide, oxanilide,
isoftaalzuurdihydrazine, sebacinezuurbisfenylhydrazide,
N,N'-diacetyl adipinezuurdihydrazide,
N,N'-bis-salicyloyloxaalzuurdihydrazide,
N,N'-bis-salicyloylthiopropionzuurdihydrazide.
- 10 4. Fosfieten en fosfonieten, zoals:
trifenylfosfiet, difenylalkylfosfiet, fenyldialkylfosfiet,
tris-(nonylfenyl)-fosfiet, trilaurylfosfiet, trioctadecyl-
fosfiet, distearyl-pentaerytritoldifosfiet,
15 tris-(2,4-di-tert-butylfenyl)-fosfiet,
diisodecyl-pentaerytritoldifosfiet,
bis-(2,4-di-tert-butylfenyl)-pentaerytritoldifosfiet,
bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylfenyl)-pentaerytritoldifos-
fiet,
20 bis-isodecyloxy-penta-erytritoldifosfiet,
bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)-pentaerytritoldifos-
fiet,
bis-(2,4,6-tri-tert-butylfenyl)-pentaerytritoldifosfiet,
tristearyl-sorbitol-trifosfiet,
25 tetrakis-(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet,
6-iso-octyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-di-benz[d,g]-
1,3,2-dioxafosfocine,
6-fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-
1,3,2-dioxafosfocine,
30 bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)-methylfosfiet,
bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)-ethylfosfiet,
tris-(2-tert-butyl-4-thio(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert-butyl)-fenyl-5-methyl)-fenylfosfiet,
2,2',2"-nitrilo/triëthyl-tris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-

bifenyl-2,2'-diyl) fosfiet],
bis[2-methyl-4,6-bis(1,1-dimethylethyl) fenol] fosforigzuur-
ethylester.

5. Hydroxylaminen, zoals

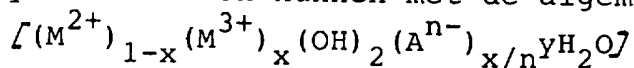
- 5 N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diëthylhydroxylamine,
N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine,
N,N-di-tetradecylhydroxylamine, N,N-dihexadecylhydroxylamine,
N,N-dioctadecylhydroxylamine,
N-hexadecyl-N-octadecylhydroxylamine,
10 N-heptadecyl-N-octadecylhydroxylamine,
N,N-dialkylhydroxylaminen gemaakt uit gehydrogeneerd talg-
vetamine.

6. Nitronen, zoals

- N-benzyl-alfa-fenylnitron, N-ethyl-alfa-methylnitron,
15 N-octyl-alfa-heptylnitron, N-lauryl-alfa-decylnitron,
N-tetradecyl-alfa-tridecylnitron,
N-hexadecyl-alfa-pentadecylnitron,
N-octadecyl-alfa-heptadecylnitron,
N-hexadecyl-alfa-heptadecylnitron,
20 N-octadecyl-alfa-pentadecylnitron,
N-heptadecyl-alfa-heptadecylnitron,
N-octadecyl-alfa-hexadecylnitron,
nitronen, afgeleid van N,N-dialkylhydroxylaminen, gemaakt
uit gehydrogeneerde talgvetaminen.

25 **7. Zeolieten en hydrotalcieten, zoals ^(R)DHT 4A:**

Zulke hydrotalcieten kunnen met de algemene formule

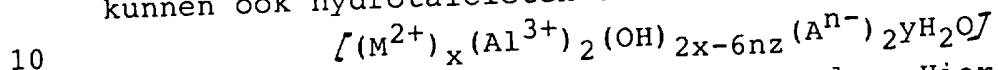


worden beschreven, waarbij

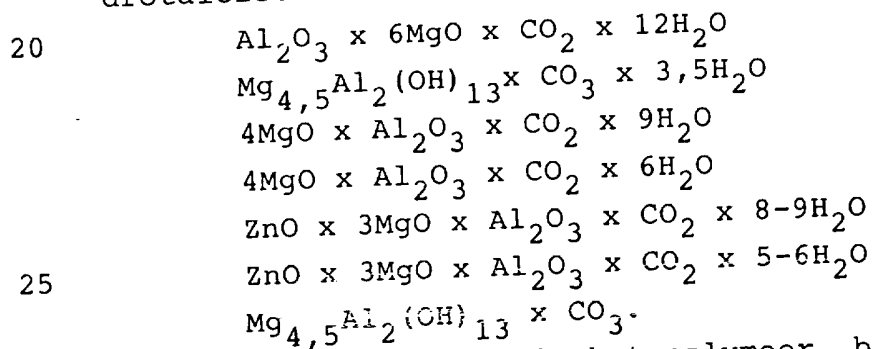
- (M²⁺) betekent Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Sn, Ni
30 (M³⁺) betekent Al, B, Bi
Aⁿ betekent een anion van waardigheid n
n betekent een geheel getal van 1 - 4
x betekent een waarde tussen 0 en 0,5
y betekent een waarde tussen 0 en 2.

A betekent OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $(\text{OOC}-\text{COO})^{2-}$, $(\text{CHOHCOO})_2^{2-}$, $\text{HO}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{COO}^-$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2^{2-}$, $(\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}$, $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$, SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, BO_3^{3-} , PO_3^{3-} , HPO_4^{2-} .

5 Bij voorkeur worden hydrotalcieten gebruikt, waarin (M^{2+}) voor (Ca^{2+}) , (Mg^{2+}) of een mengsel van (Mg^{2+}) en (Zn^{2+}) ; (A^{n-}) voor CO_3^{2-} , BO_3^{3-} , PO_3^{3-} staan. x heeft een waarde van 0 - 0,5 en y heeft een waarde van 0 - 2. Verder kunnen ook hydrotalcieten die met de formule



beschreven kunnen worden, gebruikt worden. Hier staat (M^{2+}) voor Mg^{2+} , Zn^{2+} , bij voorkeur echter Mg^{2+} . (A^{n-}) staat voor een anion, met name uit de groep CO_3^{2-} , $(\text{OOC}-\text{COO})^{2-}$, OH^- en S^{2-} , waarbij n de waardigheid van het ion aangeeft. y geeft een positief getal weer, bij voorkeur tussen 0 en 5, met hogere voorkeur tussen 0,5 en 5. x en z hebben positieve waarden, die bij x bij voorkeur tussen 2 en 6 ligt en bij z kleiner dan 2 moet zijn. Bijzondere voorkeur hebben de hydrotalcieten die door de volgende formules worden aangeduid:



Hydrotalcieten worden in het polymeer, bij voorkeur in een concentratie vna 0,01 - 5 gew.%, in het bijzonder van 0,2 - 3 gew.%, betrokken op de totale polymeerbereiding, gebruikt.

30 8. **Thiosynergisten**, zoals b.v. thiodipropionzuurdilaurylester of thiodipropionzuurdistearylester.

9. **Peroxide-verstorende verbindingen**, zoals b.v.:

esters van de β -thiodipropionzuren, b.v. de lauryl-, stearyl-, myristyl- of tridecylester, mercaptobenzimidazool, het zinkzout van 2-mercaptobenzimidazool, zink-alkyldithiocarbamaat, zinkdibutyl-dithiocarbamaat, dioctadecylmonosulfide, dioctadecyldisulfide, pentaerytritol-tetrakis-(β -dodecylmercapto)-propionaat.

5 **10. Polyamidestabilisatoren, zoals b.v.:**

koperzouten in combinatie met jodiden en/of fosforverbindingen en zouten van tweewaardig mangaan.

10 **11. Basische co-stabilisatoren, zoals b.v.:**

melamine, polyvinylpyrrolidon, dicyaandiamide, triallylcyanuraat, ureumderivaten, hydrazinederivaten, amine, polyamide, polyurethaan, alkali- en aardalkalizouten van hogere vetzuren, zoals b.v. calciumstearaat, zinkstearaat, magnesiumbeheenaat, magnesiumstearaat, natriumricinoleaat, kaliumpalmitaat, antimoon-brandcatechinaat of zinkbrandcatechinaat, alkali- en aardalkalizouten evenals het zinkzout of het aluminiumzout van melkzuur.

15 **12. Nucleëringsmiddel, zoals b.v.:**

20 anorganische stoffen, zoals b.v. talk, metaaloxide, zoals titaandioxide of magnesiumoxide, fosfaten, carbonaten of sulfaten van bij voorkeur aardalkalimetalen, organische verbindingen zoals mono- of polycarbonzuren evenals hun zouten, zoals b.v. 4-tert-butylbenzoëzuur, adipinezuur, difenylazijnzuur, natriumsuccinaat of natriumbenzoaat, acetalen van aromatische aldehyden en polyfunctionele alcoholen zoals b.v. sorbitol, zoals b.v. 1,3-1,4-di(benzylideen)-D-sorbitol, 1,3-2,4-di(4-tolylideen)-D-sorbitol, 1,3,-2,4-di(4-ethylbenzylideen)-D-sorbitol, polymere verbindingen, zoals
25 b.v. ionische copolymerisaten ("ionomeren").
30

13. Vulstoffen en versterkingsmiddelen, zoals:

calciumcarbonaat, silicaten, glasvezels, asbest, talk, kaolien, mica, bariumsulfaat, metaaloxide en -hydroxyde, roet,

grafiet, houtmeel en andere melen of vezels van andere natuurproducten, synthetische vezels.

14. Overige additieven, zoals b.v.

5 weekmaker, glijmiddel, emulgatoren, pigmenten, rheologie-additieven, katalysatoren, verloophulpmiddelen, optische witmakers, vlamremmers, antistatica en drijfmiddelen.

15. Benzofuranonen resp. indolinen, zoals b.v. in

10 US-4.325.863, US-4.338.244, US-5.175.312, US-5.216.052, US-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 beschreven, of

3-[4-(2-acetoxyethoxy) fenyl]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on,

5,7-di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy) fenyl]-benzofuranon-2-on,

15 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-butyl-benzofuran-2-on,

20 3-(3,5-diëthyl-4-pivaloyloxyfenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on.

De additieven van de algemene formule (III) of de beschreven combinaties worden door middel van gebruikelijke
25 werkwijzen in het organische materiaal, bij voorkeur in het polymeer verwerkt. De verwerking kan b.v. door vermengen of door opbrengen van de verbindingen en eventuele verdere additieven in of op het polymeer onmiddellijk vóór, tijdens
of na de polymerisatie of in de polymeersmelt vóór of tij-
30 dens de vormgeving plaatsvinden. Ook door opbrengen van opgeloste of gedispergeerde verbindingen op het polymeer direct of door mengen in een oplossing, suspensie of emulsie van het polymeer, eventueel onder achteraf verdunnen van het

oplosmiddel kan de verwerking plaatsvinden. De verbindingen zijn ook werkzaam wanneer zij in een reeds gegranuleerd polymeer achteraf in een aparte verwerkingstrap verwerkt worden. De verbindingen volgens de uitvinding van formule (III) kunnen
5 ook in de vorm van een masterbatch, welke deze verbindingen b.v. in een concentratie van 1 - 75, bij voorkeur van 2,5 - 30 gew.%, bevat aan de te stabiliseren polymeren worden toegevoegd.

De navolgende voorbeelden zullen de uitvinding nader
10 toelichten zonder deze op enigerlei wijze nader te beperken. Alle volgens de uitvinding gemaakte verbindingen van formule (III) konden door hun ¹³C-NMR-spectra gekarakteriseerd worden; de smeltbereiken van de bereide oligomeren zijn in de tekst en in tabel 1 aangegeven.

15 Voorbeeld 1

47,0 g (0,06 mol) 20,20'-(2-hydroxy-1,3-propaandiyl)-bis-[2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.11.2]-heneicosan-21-on] (II') en 151,2 g (0,36 mol) 2,2,4,4-tetramethyl-20-(oxiranylmethyl)-7-oxa-3,20-diaza-dispiro-
20 [5.1.11.2]heneicosan-21-on (I') werden in vacuüm gedurende 6 uur bij 200°C gepolymeriseerd. Daarbij smelten de vaste stoffen en ontstaat een kleurloze, taaie smelt. Na afkoelen van het reactiemengsel wordt het brosse mengsel met vloeibare stikstof uit de kolf genomen en verpoederd. Het smelt-
25 bereik van het oligomeer bedraagt 188 - 230°C.

TABEL 1: Mengverhouding van de educten (I') en (II') en smeltbereiken van de bereide oligomeren

Voorbeeld	(I') (mol)	(II') (mol)	Smeltbereik van het oligomeer (°C)
30 2	0,24	0,12	162 - 212
3	0,30	0,10	171 - 219
4	0,32	0,08	179 - 220
5	0,55	0,11	180 - 221

Voorbeeld 6: Lichtstabiliserende werking in polyeteen met en zonder chemicaliëncontact.

100 gew.dln ongestabiliseerd polyetheen (^(R)Poly-ethylen LE 4510 van de Fa.Borealis) wordt samen met 0,1 gew. dl pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-fenyl)-propionaat] (^(R)Hostanox O 10), 0,05 gew.dln tris-(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet (^(R)Hostanox PAR 24) gemengd. Deze basisformulering wordt met 0,2 gew.dln van de stabilisator uit voorbeeld 1 alleen resp. in combinatie met 0,1 gew.dl van hydrotalciet (^(R)DHT 4A of een mengsel van 0,05 gew.dln zinkoxide en 0,05 gew.dln calciumstearaat met een Brabender-extruder met enkele schroef, 125 toeren/ minuut, hittezones 150/180/220°C, tweemaal gegraneleerd en op deze wijze intensief gehomogeniseerd. Dit basismengsel werd in een extruder met dubbele schroef opgesmolten en vervolgens gegraneleerd en daaruit blaasfolies met een dikte van 200 µm gemaakt. De op deze wijze verkregen proeflichamen werden in een snelverweringsapparaat (^(R)Xenotest 1200) belicht. Als criterium van de stabiliteit van de folie wordt de verandering van de carbonylindex gedurende de belichtingstijd genomen, welke op regelmatige afstanden (elke 200 uur) gemeten wordt. De carbonylindex CO wordt hierbij volgens de formule $CO = E_{1720}/E_{2020}$ bepaald (E = extinctie); het eindpunt van de belichting wordt daarbij door de toename van de carbonylindex met één eenheid vastgelegd. Voor vergelijkingsdoeleinden wordt een folie onder gelijke omstandigheden echter zonder de toevoeging van de stabilisatoren volgens de uitvinding uit voorbeeld 1 getest. De proefresultaten zijn in tabel 1' samengevat:

TABEL 1': Uitputting van gestabiliseerd polyetheen

	Naast de basisstabilisering gebruikte stabilisatoren	Concentratie gew. %	Uren tot $\Delta CO > 1$ is bereikt
5	a) geen	---	310
	b) stabilisator uit voorbeeld 1	0,2	1010
	c) zinkoxide en calciumstearaat	0,05/0,05	580
	d) hydrotalciet (DHT 4a)	0,1	520
	e) stabilisator uit voorbeeld 1	0,2	2240
10	zinkoxide en calciumstearaat	0,05/0,05	
	f) stabilisator uit voorbeeld 1	0,2	1610
	hydrotalciet (CHT 4a)	0,1	

De gestabiliseerde folie bereikt het criterium $\Delta CO > 1$, welke de polymeeruitputting beschrijft, na 310 uur. De stabiliserende werking van de extra toegevoegde stabilisatoren komt uit het aantal uren die boven 310 uur uitgaan. Zo heeft b.v. 0,2 gew. % aan stabilisator uit voorbeeld 1 een stabiliserende bijdrage van $(1010 - 310) = 700$ uur. De stabiliserende bijdrage van 0,1 gew. % hydrotalciet ligt bij $(520 - 310) = 210$ uur. Een additief stabiliserend effect zou bij een combinatie van stabilisator uit voorbeeld 1 met hydrotalciet (DHT 4a) tot een gezamenlijke stabilisering van $(310 \text{ h} + 700 \text{ h} + 210 \text{ h}) = 1220$ uur voeren. In werkelijkheid echter leidt de combinatie van stabilisator uit voorbeeld 1 met hydrotalciet (DHT 4a) tot een gezamenlijke stabilisering van 1610 uur; de combinatie is derhalve synergistisch. Op vergelijkende wijze wordt een synergisme bij combinatie e) waargenomen.

Voorbeeld 7: Lichtstabiliserende werking in polypropreenplaten

100 gew.dln ongestabiliseerd polypropreen ^(R) Hostalen PPK 0160 wordt samen met 0,1 gew.dl pentaerytrityl-tetrakis- γ -[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionaat ^(R) Hosta-

nox 0 10) en 0,1 gew.dl calciumstearaat (Firma Greven) vermengd. Deze basisformulering wordt met 0,1 gew.dl van de stabilisator uit voorbeeld 1 resp. een combinatie van de stabilisator uit voorbeeld 1 (0,05 gew.%) en de in tabel 2 aangegeven monomere HALS-stabilisatoren (0,05 gew.%) tweemaal met een Leistritz-dubbele-schroefextruder gegraneleerd (tegengestelde schroefvoering, hittezones 210°C, 220°C, 230°C, 240°C). Aansluitend werd het granulaat tot spuitplaten met een dikte van 2 mm verwerkt (Toshiba dubbele-schroefextruder, tegengestelde schroefrichting, hittezones 210°C, 220°C, 230°C, 240°C). De op deze wijze verkregen proeflichamen worden in een snelverwerkingsapparaat (^(R)Xenotest 1200) belicht. Als criterium van de stabiliteit van de proeflichamen wordt de toename van de verkleuring genomen, welke op regelmatige afstanden (elke 150 uur) gemeten wordt. Voor vergelijkingsdoeleinden wordt een proeflichaam onder dezelfde omstandigheden echter zonder de toevoeging van de stabilisatoren volgens de uitvinding uit voorbeeld 1 getest.

TABEL 2: Verkleuring van gestabiliseerd polypropreen

(beoordeling vindt visueel plaats met een microscoop, de beoordelingsgraden betekenen: 0 = geen, 1 = spoor, 2 = weinig, 3 = ietwat, 4 = merkbaar, 5 = wezenlijk, 6 = sterk)

Aanvullend aan de basisstabilisator	Concentratie gew.%	290 uur	508 uur	674 uur
a) geen	---	0	0	6
b) stabilisator uit voorbeeld 1	0,1	0	0	2
c) stabilisator A*	0,1	0	1	3
d) stabilisator B**	0,1	0	0	1
e) stabilisator uit voorbeeld 1	0,05	0	0	0
stabilisator A*	0,05			
f) stabilisator uit voorbeeld 1	0,05	0	0	0
stabilisator B**	0,05			

* Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacaat (^(R)Tinuvin 770, CIBA Specialty Chem.)

** 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.11.2]-heneicosan-21-on (^(R)Hostavin N 20, Clariant GmbH).

5

De tabel toont dat de stabiliserende werking van een combinatie uit stabilisator uit voorbeeld 1 met monomere lichtbeschermingsmiddelen op basis van sterisch gehinderde aminen beter is dan uit de som van de afzonderlijke componenten verwacht had kunnen worden.

10

Voorbeeld 8: Lichtstabiliserende werking in polypropreen-drukfolie

100 gew.dln ongestabiliseerd polypropreen (^(R)Hostalen PPK 0160 wordt tezamen met 0,1 gew.dl pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionaat (^(R)Hostanox O 10) en 0,1 gew.dln calciumstearaat vermengd. Deze basisformulering wordt met 0,1 gew.dl van de stabilisator uit voorbeeld 1 resp. een combinatie van de stabilisator uit voorbeeld 1 (0,05 gew.%) en de in tabel 3 aangegeven polymere HALS-stabilisator (0,05 gew.%) in een Brabender-menger 10 min bij 200°C en 20 toeren/minuut gekneed en op deze wijze intensief gehomogeniseerd. Uit dit basismengsel worden drukfolies met een dikte van 100 µm bereid. De op deze wijze verkregen proeflichamen worden in een snelverweringsapparaat (^(R)Xenotest 1200) belicht. Als criterium voor de stabiliteit van de folie wordt de verandering in de carbonylindex gedurende de belichting genomen, welke op regelmatige afstanden (elke 150 h) gemeten wordt. De carbonylindex CO wordt hierbij volgens de formule $CO = E_{1720}/E_{2020}$ bepaald (E = extinctie); het eindpunt van de belichting wordt daarbij door de toename van de carbonylindex met één eenheid vastgelegd. Voor vergelijkingsdoeleinden wordt een proeflichaam onder vergelijkbare omstandigheden echter zonder toe-

15

20

25

30

voeging van een stabilisator volgens de uitvinding uit voorbeeld 1 getest.

TABEL 3: Uitputting van gestabiliseerd polypropeen

5	Aanvullend aan de grondstabilisering ingezette stabilisator	Concentratie gew. %	Uren voordat $\Delta CO > 1$ is bereikt
	a) geen	---	350
	b) stabilisator uit voorbeeld 1	0,1	900
	c) stabilisator C*	0,1	700
10	d) stabilisator uit voorbeeld 1	0,05	896
	stabilisator C	0,05	

* Polymeer uit butaandizuur met 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-(2-hydroxyethyl)piperidine (^(R)Tinuvin 622, CIBA Specialty Chem.)

15

De grond-gestabiliseerde folie bereikte het criterium $\Delta CO > 1$, welke de polymeeruitputting beschrijft, na 350 uur. De stabiliserende werking van de aanvullend ingezette stabilisatoren blijkt uit het aantal uren, die boven de 350 uur uitgaan. Zo blijkt 0,1 gew. % van een stabilisator uit voorbeeld 1 een stabiliserende bijdrage van (900h - 350 h) = 550 h. De stabiliserende bijdrage van stabilisator C ligt bij (700 h - 350 h) = 350 h. Bij de waardering van de resultaten is in aanmerking te nemen, dat de concentraties van de stabilisatoren in voorbeeld d tot de helft gereduceerd worden. Een additief stabiliserend effect zou door een combinatie van stabilisator uit voorbeeld 1 met stabilisator C tot een gezamenlijke stabilisering van (350 h + 550/2 h + 350/2 h) = 800 uur voeren. In werkelijkheid echter leidt de combinatie van stabilisator uit voorbeeld 1 met stabilisator C tot een gezamenlijke stabilisering van 896 uur; de combinatie is derhalve synergistisch.

20

25

30

Voorbeeld 9: Lichtstabiliserende werking polypropeen-drukfolie

100 gew.dln ongestabiliseerd polypropeen (^(R)Hostalen PPK 0160) werden samen met 0,1 gew.dl pentaerytrityl-tetra-
5 kis- γ -[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionaat (^(R)Hos-
tanox O 10) en 0,1 gew.dl calciumstearaat vermengd. Deze
basisformulering werd met 0,1 gew.dl van de stabilisator
uit voorbeeld 1 resp. een combinatie van de stabilisator
10 uit voorbeeld 1 (0,05 gew.%) en de in tabel 3 aangegeven UV-
absorbentia (0,05 gew.%) in een Brabender-menger 10 minuten
bij 200°C en 20 toeren/ minuut gekneed en op deze wijze in-
tensief gehomogeniseerd. Uit dit basismengsel werden druk-
folies met een dikte van 100 μ m bereid. De op deze wijze
verkregen proeflichamen werden in een snelverweringsappa-
15 raat (^(R)Xenotest 1200) belicht. Als criterium voor de sta-
bilititeit van de folie werd de verandering van de carbonyl-
index gedurende de belichting genomen, welke op regelmatige
afstanden (elke 150 uur) gemeten werd. De carbonylindex CO
werd hierbij volgens de formule $CI = E_{1720}/E_{2020}$ bepaald
20 (E = extrinctie); het eindpunt van de belichting werd daar-
bij door de toename van de carbonylindex met één eenheid
vastgelegd. Voor vergelijkingsdoeleinden werd een proefli-
chaam onder vergelijkbare omstandigheden echter zonder toe-
voeging van de stabilisator volgens de uitvinding uit voor-
25 beeld 1 getest.

TABEL 4: Uitputting van gestabiliseerd polypropeen

Aanvullend aan de grondstabilisatie toegevoegde stabilisator	Concentratie, gew.%	Uren totdat $\Delta CO > 1$ is bereikt
a) geen	---	350
b) stabilisator uit voorbeeld 1	0,1	900
c) stabilisator D*	0,1	458
d) stabilisator uit voorbeeld 1	0,05	710
stabilisator D*	0,05	

* Benzotriazool-stabilisator (^(R)Tinuvin P, CIBA Specialty Chem.

De grond-gestabiliseerde folie bereikt het criterium $\Delta CO > 1$, welke de bpolymeeruitputting beschrijft na 350 uur. De stabiliserende werking van de additioneel toegevoegde stabilisatoren blijkt uit het aantal uren, dat boven de 350 uur uitgaat. Deze tonen 1 gew.% van stabilisator uit voorbeeld 1 een stabiliserende bijdrage van (900 uur - 350 uur) = 550 uur. De stabiliserende bijdrage van stabilisator D ligt bij (458 uur - 350 uur) = 108 uur. Bij de waardering van de resultaten dient in aanmerking te worden genomen, dat de concentraties van de stabilisatoren in voorbeeld d met de helft gereduceerd worden. Een toegevoegd stabiliserend effect zou bij een combinatie van stabilisator uit voorbeeld 1 met stabilisator C tot een gezamenlijke stabilisering van (350 uur + 550/2 uur + 108/2 uur) = 679 uur leiden. In werkelijkheid echter werd de combinatie van stabilisator uit voorbeeld 1 met stabilisator C tot een gezamenlijke stabilisering van 710 uur; de combinatie is derhalve synergistisch.

Voorbeeld 10: Lichtstabiliserende werking in polypropreen-drukfolie

100 gew.dln ongestabiliseerd polypropreen (^(R)Hostalen PPK 0160 werden gezamenlijk met 0,1 gew.dl pentaerytrityl-tetrakis- γ -[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionaat (^(R)Hostanox O 10) en 0,1 gew.dl calciumstearaat vermengd. Deze basisformulering werd met 0,1 gew.dl stabilisator uit voorbeeld 1 resp. van een combinatie van stabilisator uit voorbeeld 1 (0,05 gew.%) en de in tabel 5 aangegeven sterisch gehinderde fosfieten (0,05 gew.%) in een Brabendermenger 10 minuten bij 200°C en 20 toeren/minuut geknead en op deze wijze intensief gehomogeniseerd. Uit dit basismeng-

sel werden drukfolies met een dikte van 100 μm bereid. De op deze wijze verkregen proeflichamen werden in een verweringsapparaat (^(R)Xenotest 1200) belicht. Als criterium voor de stabiliteit van de folie werd de verandering van de carbonylindex gedurende de belichting aangehouden, welke op 5 regelmatige afstanden (elke 150 uur) werd gemeten. De carbonylindex CO werd hier volgens de formule $\text{CO} = E_{1720}/E_{2020}$ bepaald (E = extinctie); het eindpunt van de belichting werd daarbij door de toename van de carbonylindex met één 10 eenheid vastgelegd. Voor vergelijkingsdoeleinden werd een proeflichaam onder vergelijkbare omstandigheden, echter zonder toevoeging van de stabilisator volgens de uitvinding uit voorbeeld 1 getest.

TABEL 5: Uitputting van gestabiliseerd polypropreen

15	Aanvullend aan de grondstabilisering toegevoegde stabilisator	Concentratie gew. %	Uren totdat $\Delta \text{CO} > 1$ is bereikt
	a) geen	---	300
	b) stabilisator uit voorbeeld 1	0,1	900
20	c) stabilisator E*	0,1	460
	d) stabilisator F**	0,1	400
	e) stabilisator uit voorbeeld 1	0,05	820
	stabilisator E*	0,05	
	f) stabilisator uit voorbeeld 1	0,05	700
25	stabilisator F**	0,05	

* Stabilisator E: bis-(2,4-di-tert-butylfenyl)-pentaerytritol-difosfiet (^(R)Weston 626, Borg Warner)

** Stabilisator F: tris-(2,4-di-tert-butylfenyl)-fosfiet (Hostanox PAR 24, Clariant GmbH).

30

De grond-gestabiliseerde folie bereikt het criterium $\Delta \text{CO} > 1$ welke de polymeeruitputting beschrijft, na 300 uur. De stabiliserende werking van de additioneel gebruikte sta-

bilisatoren komt uit het aantal uren, dat boven de 300 uur uitgaat. Zo geeft b.v. 0,1 gew.% aan stabilisator uit voorbeeld 1 een stabiliserende bijdrage van (900 uur - 300 uur) = 600 uur. De stabiliserende bijdrage van de stabilisator E ligt bij (460 uur - 300 uur) = 160 uur. Bij de waardering van de resultaten dient men in acht te nemen, dat de concentraties van de stabilisatoren in voorbeelden e en f met de helft worden gereduceerd. Een additief stabiliserend effect zal bij een combinatie van de stabilisator uit voorbeeld 1 met stabilisator E tot een gezamenlijke stabilisering van (300 uur + 600/2 uur + 160/2 uur) = 680 uur leiden. Feitelijk echter leidt de combinatie van de stabilisator uit voorbeeld 1 met stabilisator E tot een gezamenlijke stabilisering van 820 uur; de combinatie is derhalve synergistisch.

15 Voorbeeld 11: Hydrolyse van fosfieten (gewichtstoename) in afhankelijkheid van de tijd

Bij de hydrolyse van fosfieten gaat het om de opname van water (b.v. uit de luchtvochtigheid). Zo nemen fosfieten enerzijds bij de opslag, anderzijds echter ook in ingewerkte vorm in polymeer water op en worden met een toenemende hydrolyse onwerkzaam. Deze hydrolyse kan zichtbaar worden gemaakt wanneer de wateropname van een fosfiet ten opzichte van de gewichtstoename wordt bekeken. Hiertoe wordt een mengsel van 125 g bis-(2,4-di-tert-butylfenyl)-pentaerytritol-difosfiet (^(R)Weston 626, Borg Warner) open in een klimaatruimte bij 23°C en een relatieve luchtvochtigheid van 50% opgeslagen. Met het doel de afname van de hydrolyse-eigenschap van dit fosfiet door de nieuwe stabilisator uit voorbeeld 1 aan te tonen, wordt een tweede test (ditmaal een homogeen mengsel uit 125 g bis-(2,4-di-tert-butylfenyl)-pentaerytritol-difosfiet en 5 g van de stabilisator uit voorbeeld 1) eveneens open in een klimaatruimte bij 23°C en een relatieve luchtvochtigheid van 50% opgeslagen.

Beide testen waren in de vorm van kristallijn poeder.

Bis-(2,4-di-tert-butylfenyl)-pentaerytritol-difosfiet
neemt in de loop van 21 dagen een hoeveelheid van 3 g water
op; het mengsel uit bis-(2,4-di-tert-butylfenyl)-pentaery-
5 tritol-difosfiet en de stabilisator uit voorbeeld 1 neemt
echter slechts 2 g water op.

Daarmee is bewezen, dat de stabilisator uit voor-
beeld 1 de hydrolyseneiging van fosfieten aanzienlijk ver-
mindert.

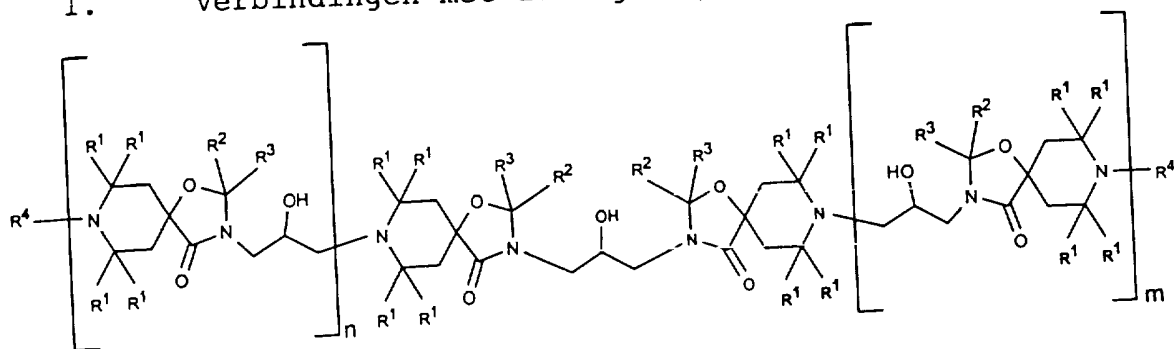
10

Conclusie:

De verbindingen volgens de uitvinding van formule
(III) werken op uitstekende wijze als stabilisator voor po-
lymeer materiaal. Mengsels van de verbindingen volgens de
uitvinding volgens formule (III) met monomere, polymere
15 HALS en/of fosfieten en/of zuurvangers werken stabiliserend
op organisch materiaal en tonen een verbeterd eigenschaps-
profiel ten opzichte van de afzonderlijke componenten, zo-
als b.v. synergistische effecten in de lichtbescherming.

Conclusies :

1. Verbindingen met de algemene formule (III)



10

(III)

waarin

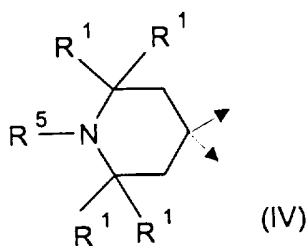
n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 100 zijn,

waarbij n en m niet tegelijkertijd 0 kunnen zijn,

R¹ waterstof, C₅-C₇-cycloalkyl of een C₁-C₁₂-alkylgroep,

15 R² en R³ onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, een C₁-C₁₈-alkylgroep of tezamen met het hen verbindende C-atoom een ring van de ringgrootte 5 - 13 of tezamen met het hen bindende C-atoom een groep van de formule (IV)

20



(IV)

25

R⁴ en R⁵ onafhankelijk van elkaar hetzij waterstof of een

C₁-C₂₂-alkylgroep, een zuurstofradicaal O*, -OH, -NO, -CH₂CN, benzyl, allyl, een C₁-C₃₀-alkyloxygroep, een

30 C₅-C₁₂-cycloalkyloxygroep, een C₆-C₁₀-aryloxygroep,

waarbij de arylrest bovendien nog gesubstitueerd kan zijn, een C₇-C₂₀-arylalkyloxygroep, waarbij de aryl-

rest bovendien nog gesubstitueerd kan zijn, een C₃-

C₁₀-alkenylgroep, een C₃-C₆-alkynylgroep, een C₁-C₁₀-

acylgroep, halogeen, ongesubstitueerd of aan de fenylring door C₁-C₄-gesubstitueerd C₇-C₉-fenylalkyl betekenen.

2. Verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk,

5 dat

n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 10 zijn, waarbij n en m niet tegelijkertijd 0 kunnen zijn,

R¹ waterstof, C₆-cycloalkyl of een C₁-C₄-alkylgroep,

R² en R³ onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, een

10 C₁-C₈-alkylgroep of tezamen met het hen verbindende

C-atoom een ring van de ringgrootte 6 - 12, of

tezamen met het hen verbindende C-atoom een groep van formule (IV),

R⁴ en R⁵ onafhankelijk van elkaar hetzij waterstof of een

15 C₁-C₅-alkylgroep, een zuurstofradicaal O*, -OH, -NO, -CH₂CN, benzyl, allyl, een C₁-C₁₀-alkyloxygroep, een

C₅-C₆-cycloalkyloxygroep, een C₆-C₇-aryloxygroep,

waarbij de arylrest bovendien nog gesubstitueerd kan

zijn, een C₇-C₁₀-arylalkyloxygroep, waarbij de aryl-

20 rest bovendien nog gesubstitueerd kan zijn, een C₃-

C₆-alkenylgroep, een C₃-C₆-alkynylgroep, een C₁-C₄-

acylgroep, halogeen, ongesubstitueerd of aan de fe-

nylring door C₁-C₂-alkyl gesubstitueerd C₇-C₉-fenyl-

alkyl betekenen.

25 3. Verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk,

dat

n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 5 zijn,

waarbij n en m niet tegelijkertijd 0 kunnen zijn,

R¹ methyl,

30 R² en R³ tezamen met het hen verbindende C-atoom een ring

van de ringgrootte 12, of tezamen met het hen verbindende

C-atoom een groep van de formule (IV),

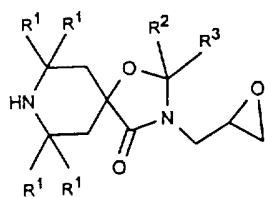
R⁴ en R⁵ onafhankelijk van elkaar waterstof, methyl, acetyl,

octyloxy of cyclohexyloxy betekenen.

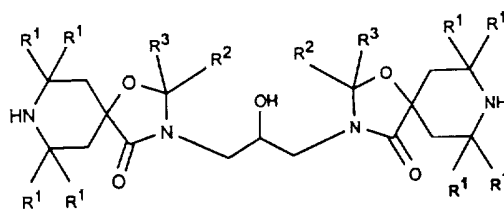
4. Verbindingen volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat het stabilisatoren tegen de schadelijke invloed van zuurstof, licht en warmte betreft.

5. Werkwijze voor het bereiden van verbindingen van formule (III) volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men verbindingen van formule (I) met verbindingen van formule (II)

10



(I)



(II)

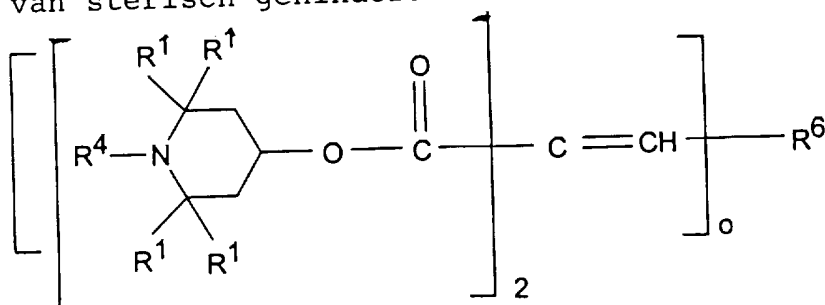
15 waarin R¹ tot R⁴ de in conclusie 1 aangegeven betekenissen hebben, met of zonder oplosmiddel en met of zonder katalysator in een mol-verhouding van 1 : 1 tot 100 : 1 en bij 100 - 300°C omzet.

20 6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de omzetting zonder oplosmiddel en zonder katalysator onder vacuüm bij 120 - 250°C plaatsvindt.

7. Toepassing van verbindingen volgens conclusies 1 - 4 voor het stabiliseren van organisch materiaal tegen beschadiging door licht en warmte.

25 8. Mengsel van een verbinding van de algemene formule (III) volgens conclusie 1 met één of meer stabilisatoren op basis van sterisch gehinderde aminen van formules A1 - A10

30

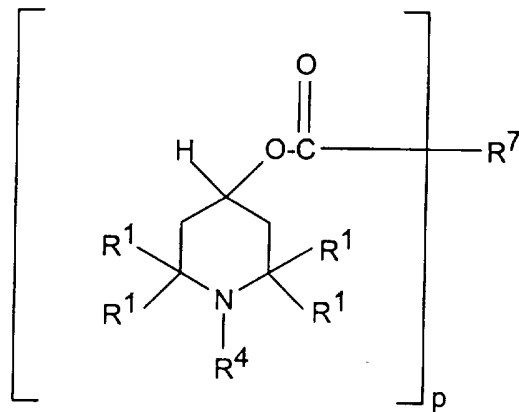


A 1

waarin:

R^1 en R^4 de in conclusie 1 aangegeven betekenissen hebben,
 R^6 een één- of meervoudig door waterstof, C_1-C_4 -alkyl,
 C_1-C_4 -alkoxy, halogeen, cyaan, carboxy, nitro, ami-
5 no, C_1-C_4 -alkylamino, C_1-C_4 -dialkylamino, of acyl
gesubstitueerde aromatische groep,
o 1 of 2 betekent,

10



A 2

15

waarin

R^1 en R^4 de in conclusie 1 aangegeven betekenissen hebben,
 $p = 1$ of 2 , en

20

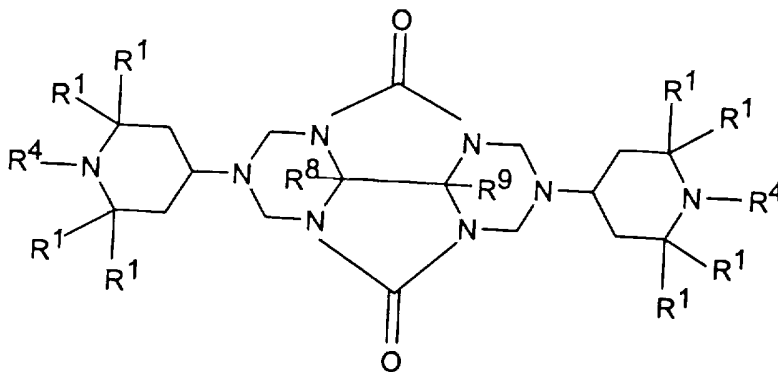
voor $p = 1$,

R^7 C_1-C_{22} -alkyl, C_2-C_{18} -oxa-alkyl, C_2-C_{18} -thia-alkyl,
 C_2-C_{18} -aza-alkyl of C_2-C_8 -alkenyl,

voor $p = 2$,

R^7 C_1-C_{22} -alkyleen, C_2-C_{18} -oxa-alkyleen, C_2-C_{18} -thia-
25 alkyleen, C_2-C_{18} -aza-alkyleen of C_2-C_8 -alkenyleen,

30

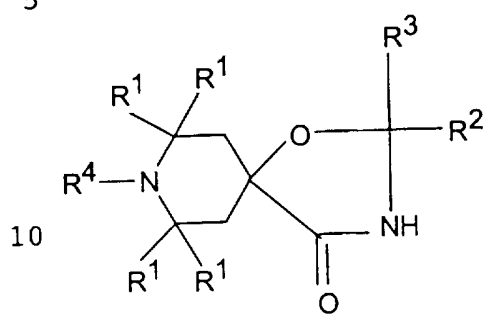


A 3

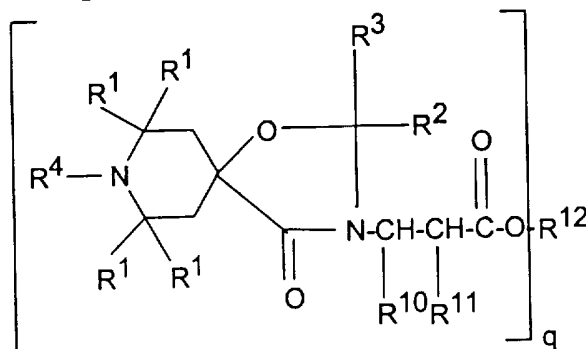
waarin

R^1 en R^4 de in conclusie 1 aangegeven betekenissen hebben,
 R^8 en R^9 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_6 -alkyl,

C_7-C_{12} -aralkyl, -aryl of carbonester,
 R^8 en R^9 tezamen een tetra- of pentamethylgroep betekenen



A 4



A 5

15 waarin

R^1 , R^2 , R^3 en R^4 de in conclusie 1 aangevoerde betekenissen hebben,

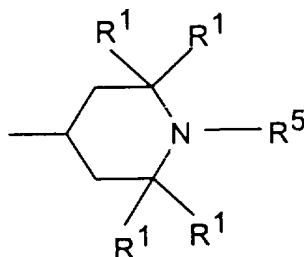
q een getal van 1 of 2,

R^{10} waterstof, methyl, fenyl of Carb- C_1-C_{21} -alkoxy,

20 R^{11} waterstof of methyl,

R^{12} voor $q = 1$, waterstof, C_1-C_{21} -alkyl, C_2-C_{22} -alkenyl,
 C_5-C_{12} -cycloalkyl, een radicaal van de formule

25



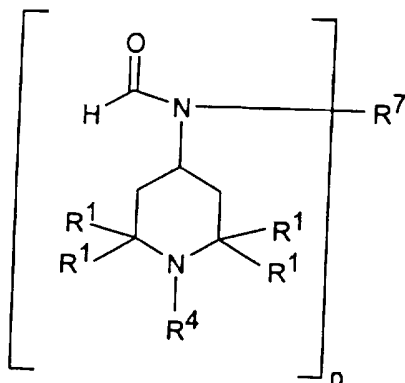
betekent,

30 waarbij

R^1 en R^5 de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben, en

R^{12} voor $q = 2$, C_1-C_{18} -alkyleen, C_5-C_9 -cycloalkyleen of aryleen betekent,

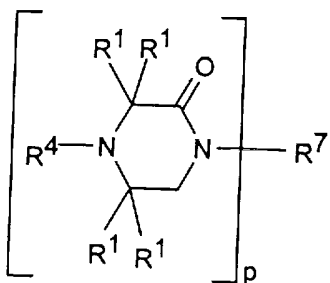
5



A6

waarbij R^1 , R^4 , R^7 en p de bovengenoemde definities hebben,

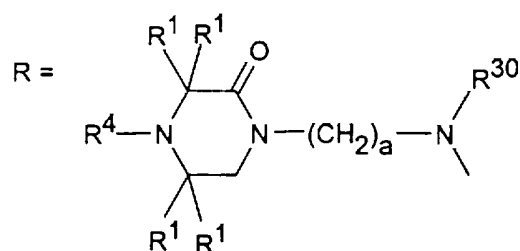
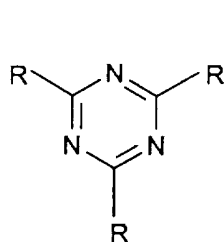
10



A7

15 waarbij R^1 , R^4 , R^7 en p de bovengenoemde definities hebben,

20



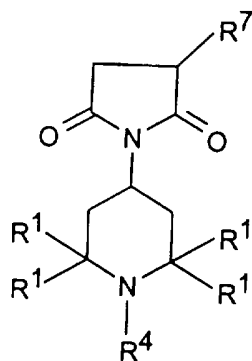
A8

waarbij R^1 , R^4 de bovengenoemde definities hebben,

R^{30} waterstof, C_1 - C_{12} -alkyl, C_5 - C_{12} -cycloalkyl, fenyl of C_7 - C_9 -fenylalkyl, en

25 a een getal van 1 - 10 betekent,

30

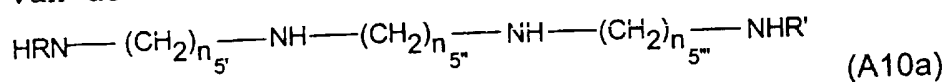


A9

waarin

R^1 en R^4 de bovengenoemde betekenis hebben en
 R^7 de in de formule A2 voor $p = 1$ aangegeven betekenis
heeft;

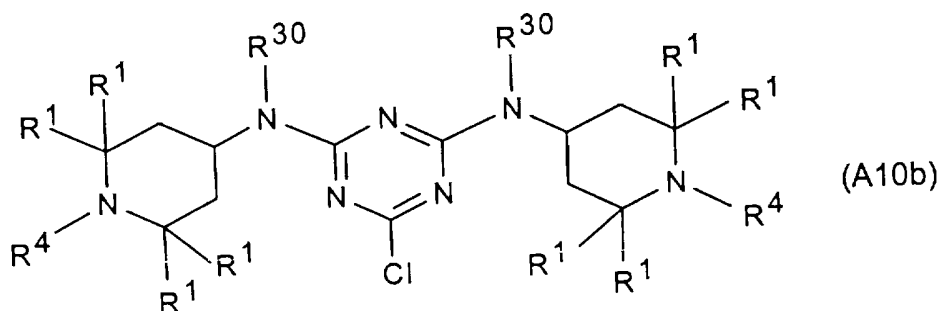
een product A10 verkrijgbaar door de omzetting van een poly-
amine van de formule A10a met formule A10b:



R en R' = H, CH₃

10

15



waarin

R^1 , R^4 en R^{30} de boven aangegeven betekenis hebben,

$n_{5'}$, $n_{5''}$ en $n_{5'''}$ onafhankelijk van elkaar een getal van 2
tot 12 zijn.

20

9. Mengsel volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat
 n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 10 zijn,
waarbij n en m niet gelijktijdig 0 kunnen zijn,

25

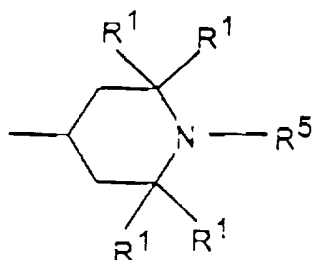
R^1 waterstof of een C_1 - C_4 -alkylgroep,

R^2 en R^3 onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, een
 C_1 - C_8 -alkylgroep of tezamen met het hen verbindende
C-atoom een ring van de ringgrootte 6 - 12 of tezamen
met het hen verbindende C-atoom een groep van formu-

30

R^4 en R^5 onafhankelijk van elkaar hetzij waterstof of een
 C_1 - C_5 -alkylgroep, een zuurstofradicaal O^* , -OH, -NO,
-CH₂CN, benzyl, allyl, een C_1 - C_{10} -alkyloxygroep, een

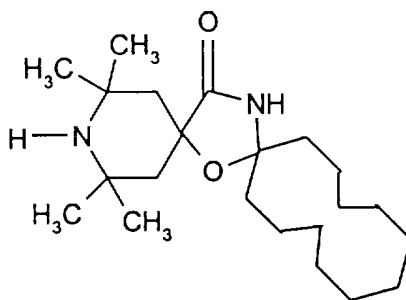
5 C₅-C₆-cycloalkyloxygroep, een C₆-C₇-aryloxygroep, waarbij de arylrest bovendien nog gesubstitueerd kan zijn; een C₇-C₁₀-arylalkyloxygroep, waarbij de arylrest bovendien nog gesubstitueerd kan zijn, een C₃-C₆-alkenylgroep, een C₃-C₆-alkynylgroep, een C₁-C₄-acylgroep, halogeen, ongesubstitueerd of aan de fenyling door C₁-C₂-alkyl gesubstitueerd C₇-C₉-fenylalkyl, R⁷ een rechte keten van C₁-C₁₀-alkyleen (voor p = 2); C₁-C₁₂-alkyl (voor p = 1), R⁸ en R⁹ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂-alkyl, C₇-C₈-arylalkyl, aryl- of carbonzuurester, R¹⁰ waterstof, methyl, fenyl of C₁-C₂-alkoxy, R¹¹ waterstof of methyl, R¹² voor q = 1 waterstof, C₁-C₁₆-alkyl, C₂-C₁₆-alkenyl, 15 C₅-C₆-cycloalkyl, een radicaal van de formule



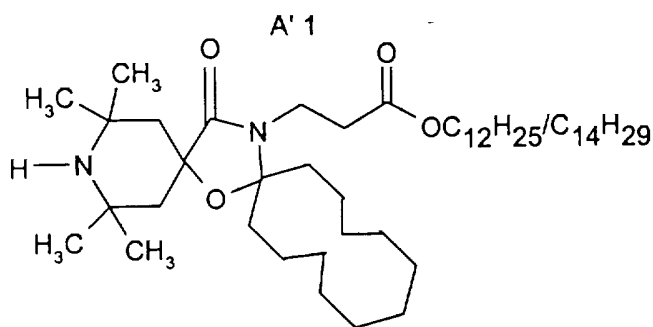
20 R¹² voor q = 2, C₁-C₁₆-alkyleen, C₅-C₆-cycloalkyleen of aryleen voorstelt, R³⁰ waterstof, C₁-C₈-alkyl, C₅-C₇-cycloalkyl, fenyl of 25 C₇-C₈-fenylalkyl, a 1 - 5, O 1, en p 2 - 5 betekent. 10. Mengsel volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat 30 n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 5 zijn, waarbij n en m niet tegelijkertijd 0 kunnen zijn, R¹ methyl, R² en R³ tezamen met het hen verbindende C-atoom een ring

- van de ringgrootte 12, of tezamen met het hen verbindende C-atoom een groep van formule (IV),
- R^4 en R^5 onafhankelijk van elkaar waterstof, methyl, acetyl, octyloxy of cyclohexyloxy,
- 5 R^6 p-methoxyfenyl,
- R^7 octamethyleen, hexamethyleen of ethyleen (voor $p = 2$), dodecyl (voor $p = 1$),
- R^8 en R^9 waterstof,
- R^{10} waterstof,
- 10 R^{11} waterstof,
- R^{12} dodecamethyleen of tetradecamethyleen,
- R^{30} cyclohexyl of n-butyl,
- a gelijk 2,
- o gelijk 1,
- 15 p gelijk 2, en
- q gelijk 1 is.
11. Mengsel volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het bij de HALS-verbindingen van het mengsel met verbindingen van formule (III) om de volgende substanties gaat:

20

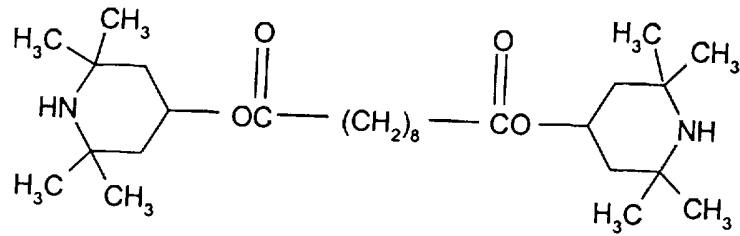


25



A'2

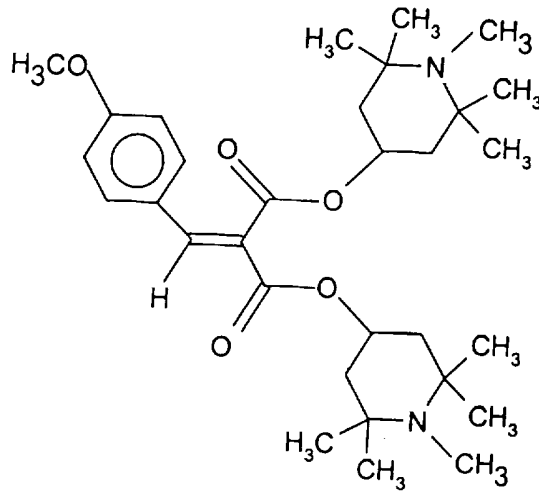
5



A'3

10

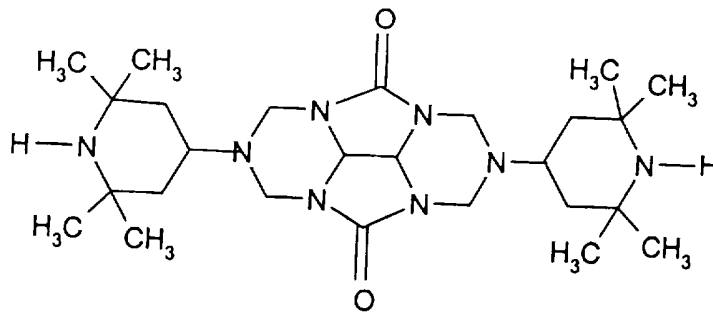
15



A'4

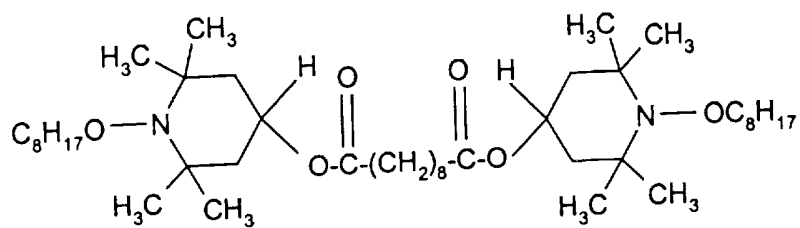
20

25



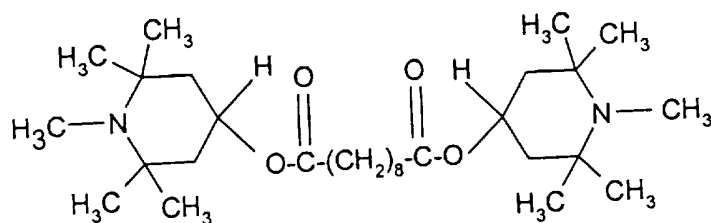
30

A'5



5

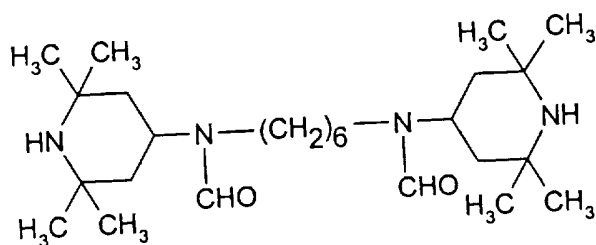
A'6



10

A'7

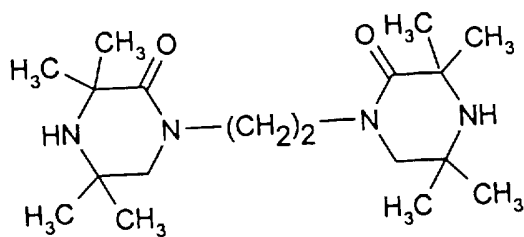
15



20

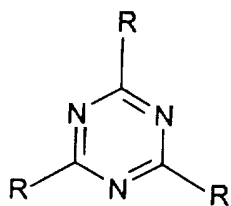
A'8

25

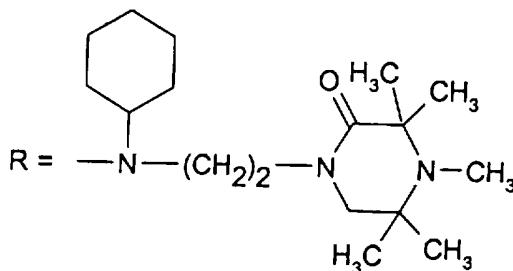


30

A'9

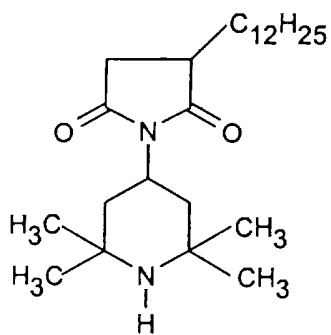


5

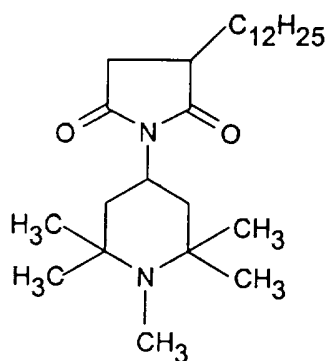


A'10

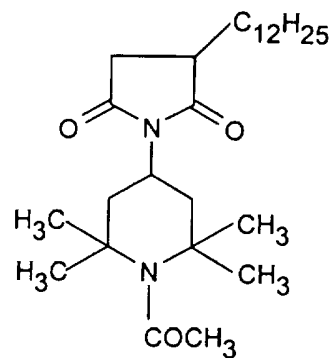
10



A'11



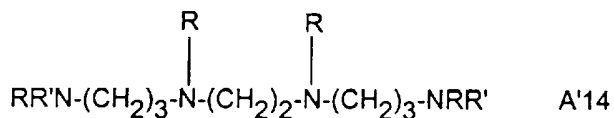
A'12



A'13

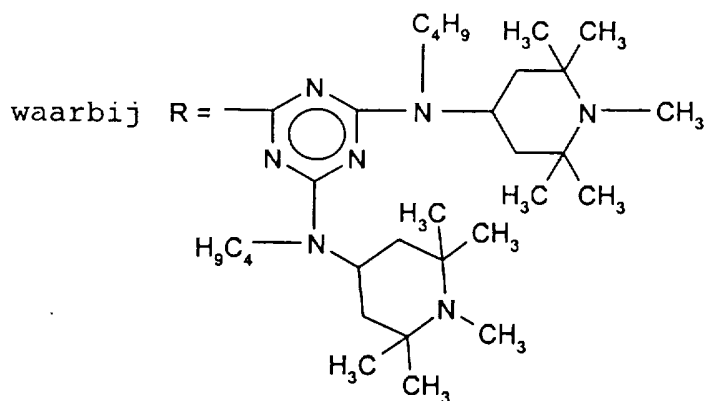
15

20



A'14

25

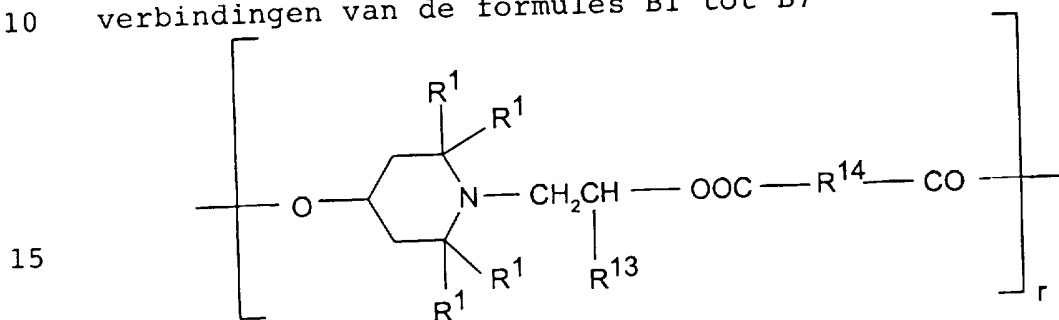


30

en $\text{R}' = \text{H, CH}_3$

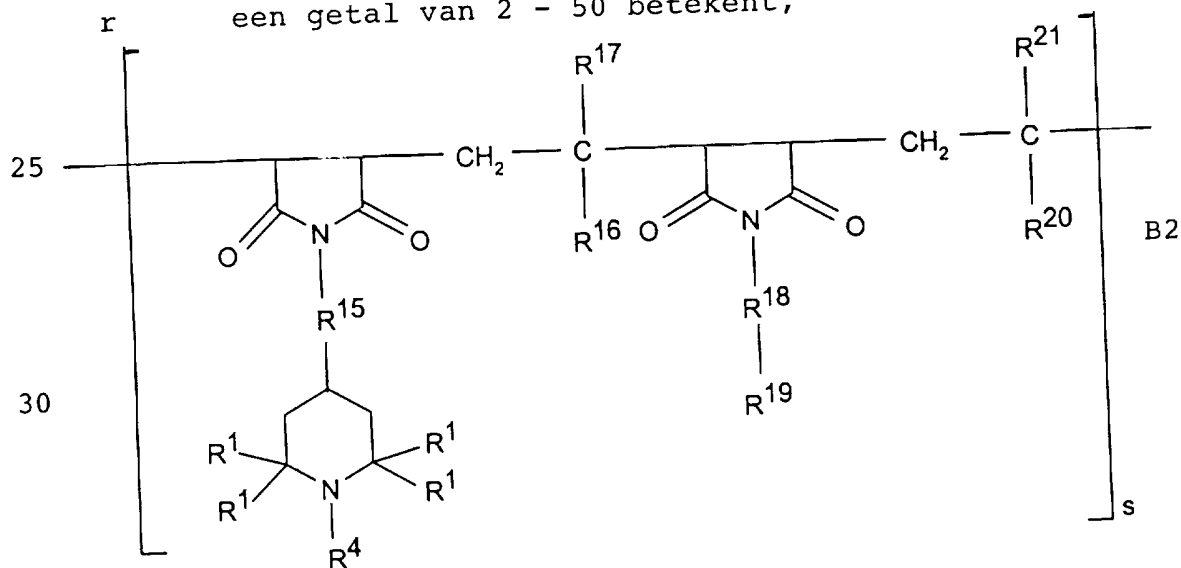
12. Mengsel volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het bij de component(en) van het mengsel om ^(R)Tinuvin 770, ^(R)Tinuvin 765, ^(R)Tinuvin 123, ^(R)Hostavin N 20, ^(R)Hostavin N 24, ^(R)Uvinul 4049, ^(R)Sanduvor PR31, ^(R)Uvinul 4050, ^(R)Good-rite UV 3034 of ^(R)Good-rite 3150, ^(R)Sanduvor 3055, ^(S)Sanduvor 3056, ^(R)Sanduvor 3058, ^(R)Chimassorb 119 en ^(R)Chimassorb 905 gaat.

13. Mengsel uit een verbinding van de algemene formule (III) volgens conclusie 1 met één of meer polymere HALS-verbindingen van de formules B1 tot B7



waarin

- 20
- R^1 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft,
 - R^{13} waterstof of methyl,
 - R^{14} een directe binding of C_1-C_{10} -alkyleen en
 - r een getal van 2 - 50 betekent,

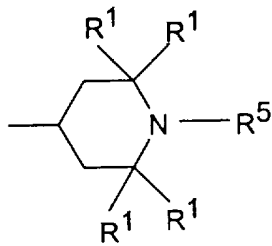


waarbij

R^1 en R^4 de in formule (III) aangegeven betekenissen hebben,
 R^{15} en R^{18} onafhankelijk van elkaar een directe binding of
een groep- $N(R^{22})-CO-R^{23}-CO-N(R^{24})-$,

5 R^{22} en R^{24} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_8 -alkyl,
 C_5-C_{12} -cycloalkyl, fenyl, C_7-C_9 -fenylalkyl, of een
groep van de formule

10

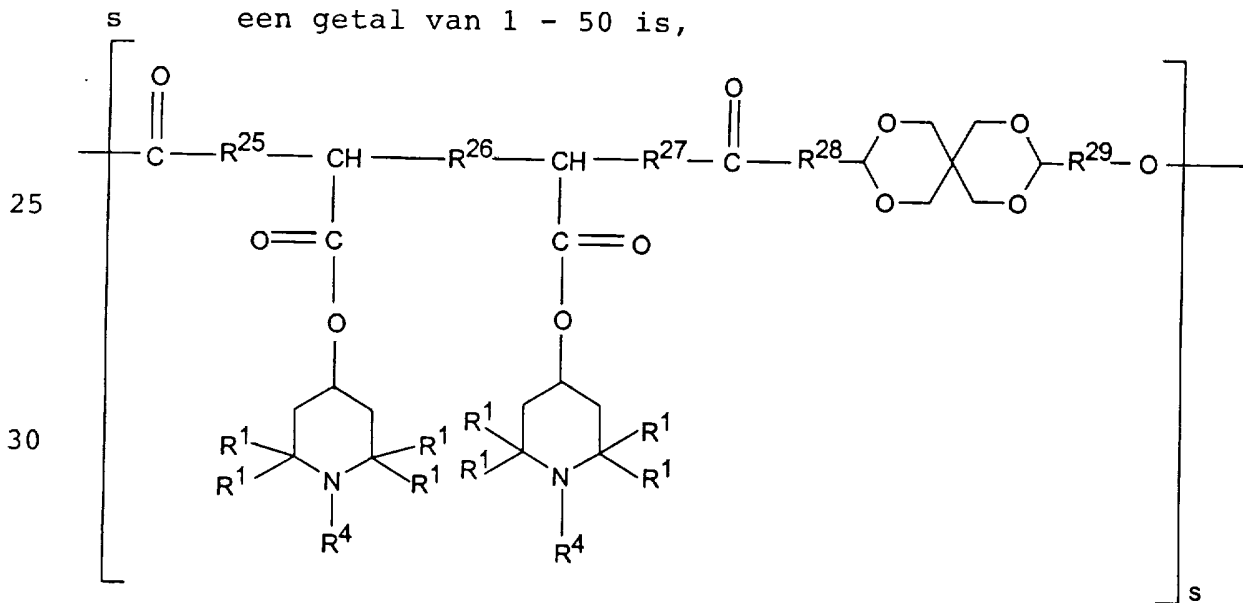


R^{23} een directe binding of C_1-C_4 -alkyleen,

15 R^{16} , R^{17} , R^{20} , R^{21} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-
 C_{30} -alkyl, C_5-C_{12} -cycloalkyl, fenyl, of een groep
van de formule B2a,

R^{19} waterstof, C_1-C_{30} -alkyl, C_5-C_{12} -cycloalkyl, C_7-C_9 -
fenylalkyl, fenyl of een groep van de formule B2a
20 betekenen, en

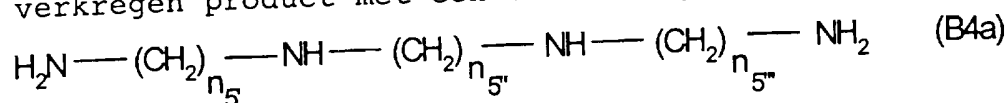
een getal van 1 - 50 is,



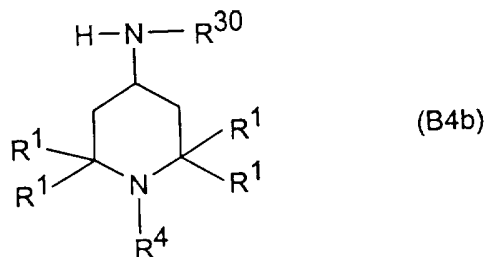
waarbij:

R^1, R^4 en s de boven aangegeven betekenissen hebben,
 $R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28}$ en R^{29} onafhankelijk van elkaar een di-
 recte binding of C_1-C_{10} -alkyleen zijn,

5 een product B4 verkrijgbaar door omzetting van een door re-
 actie van een polyamine van formule B4a met cyanuurchlo-
 ride verkregen product met een verbinding van formule B4b,



10



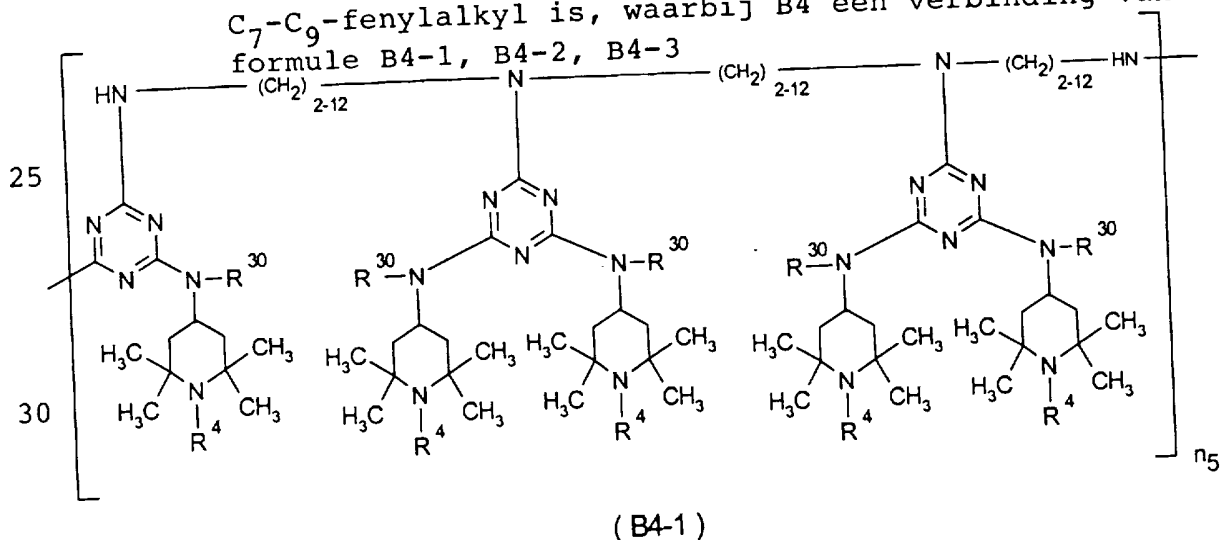
15

waarbij

R^1 en R^4 de in formule (III) aangegeven betekenissen hebben,
 n_5', n_5'' en n_5''' onafhankelijk van elkaar een getal van 2
 tot 12 zijn,

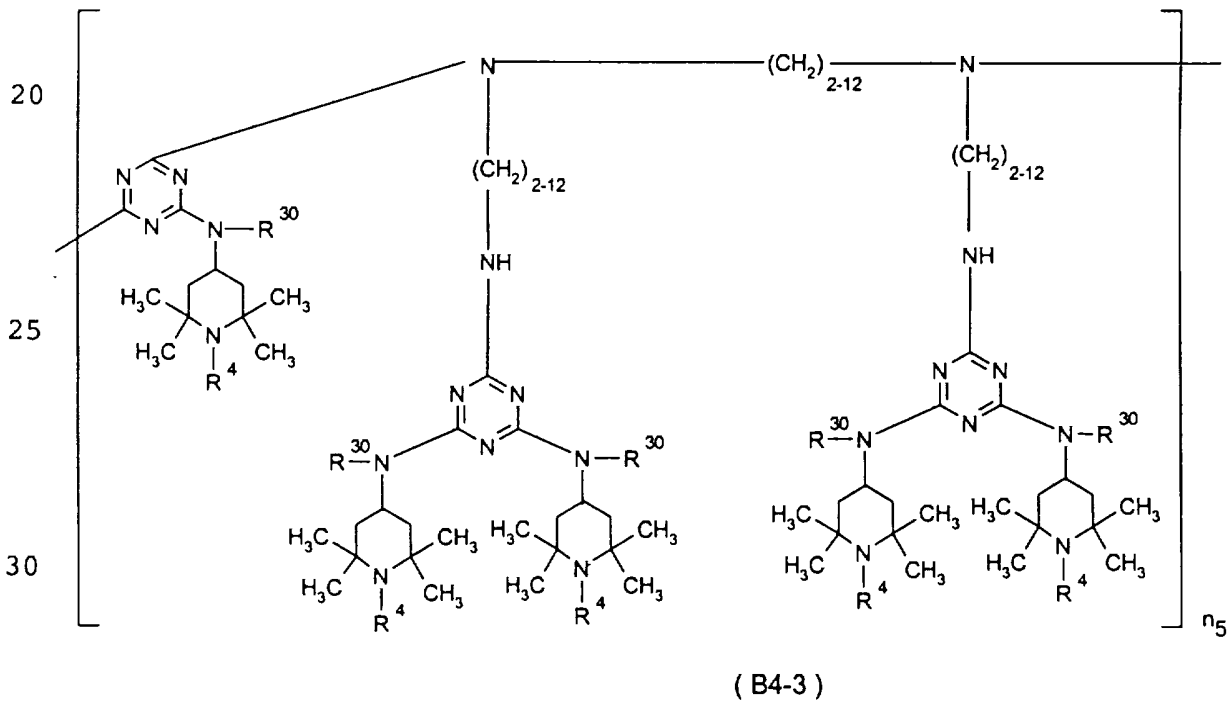
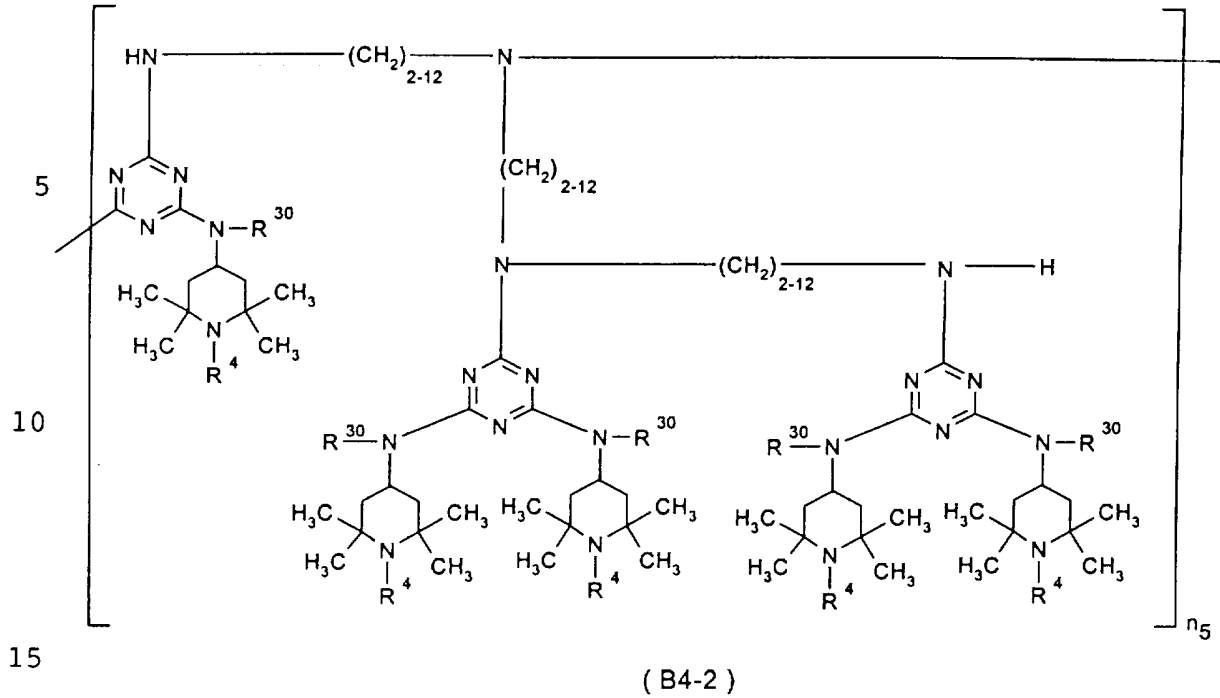
20

R^{30} waterstof, C_1-C_{12} -alkyl, C_5-C_{12} -cycloalkyl, fenyl of
 C_7-C_9 -fenylalkyl is, waarbij B4 een verbinding van
 formule B4-1, B4-2, B4-3



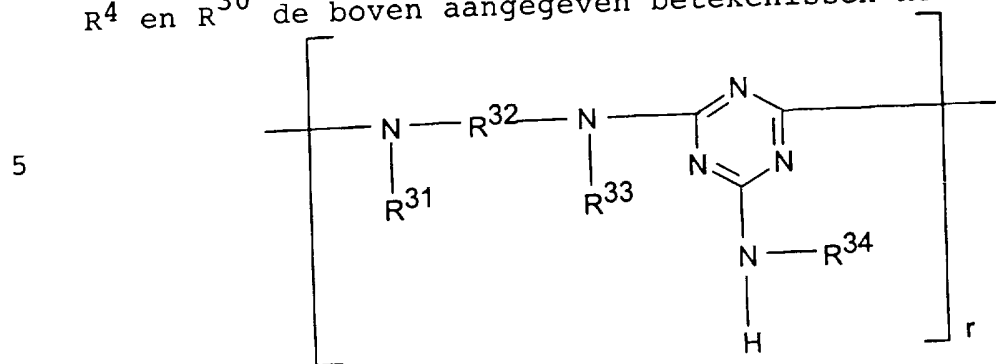
25

30



of een mengsel daarvan betreft, waarin:

n_5 1 - 20,
 R^4 en R^{30} de boven aangegeven betekenissen hebben,



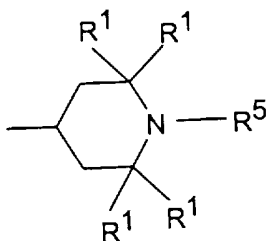
waarbij

B5

r de bij formule B1 aangegeven betekenis heeft,

R^{31} , R^{33} en R^{34} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_{12} -alkyl, C_5 - C_{12} -cycloalkyl, door C_1 - C_4 -alkyl gesubstitueerd C_5 - C_{12} -cycloalkyl, fenyl, door -OH en/of C_1 - C_{10} -alkyl gesubstitueerd fenyl, C_7 - C_9 -fenylalkyl, aan de fenylrest door -OH en/of C_1 - C_{10} -alkyl gesubstitueerd C_7 - C_9 -fenylalkyl of een groep van de formule B5a betekenen

20



B5a,

25 waarbij

R^1 en R^5 de boven aangegeven betekenissen hebben, en R^{31} en R^{33} bovendien onafhankelijk van elkaar waterstof voorstellen,

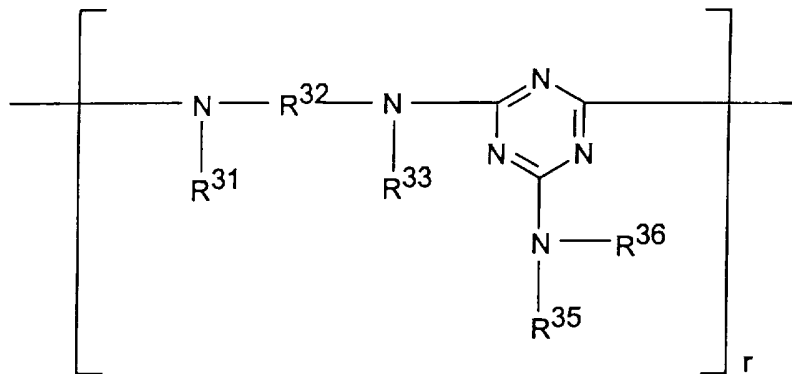
R^{32} C_2 - C_{18} -alkyleen, C_5 - C_7 -cycloalkyleen of C_1 - C_4 -alkyleendi (C_5 - C_7 -cycloalkyleen) is, of de resten R^{31} , R^{32} en R^{33} samen met de stikstofatomen waaraan ze

30

gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen, en waarbij ten minste één van de resten R^{31} , R^{33} en R^{34} een groep van de formule B5a voorstelt;

35

5



B6

10

waarin:

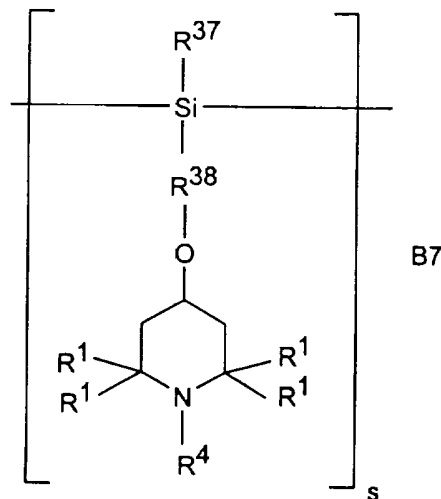
R³¹, R³² en R³³ en r de boven aangegeven betekenissen hebben, R³⁵ en R³⁶ onafhankelijk van elkaar de definitie van R³⁴

15

kunnen hebben, of R³⁵ en R³⁶ samen met het stikstof-atoom waaraan zij zijn gebonden een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen, waarbij deze bovendien aan het stikstof-heteroatoom nog één of meerdere heteroatomen, bij voorkeur een zuurstof-atoom, kan bevatten en ten minste één van de groepen R³¹, R³³, R³⁵ en/of R³⁶ een groep van de formule B5a voorstelt,

20

25



B7

30

waarbij

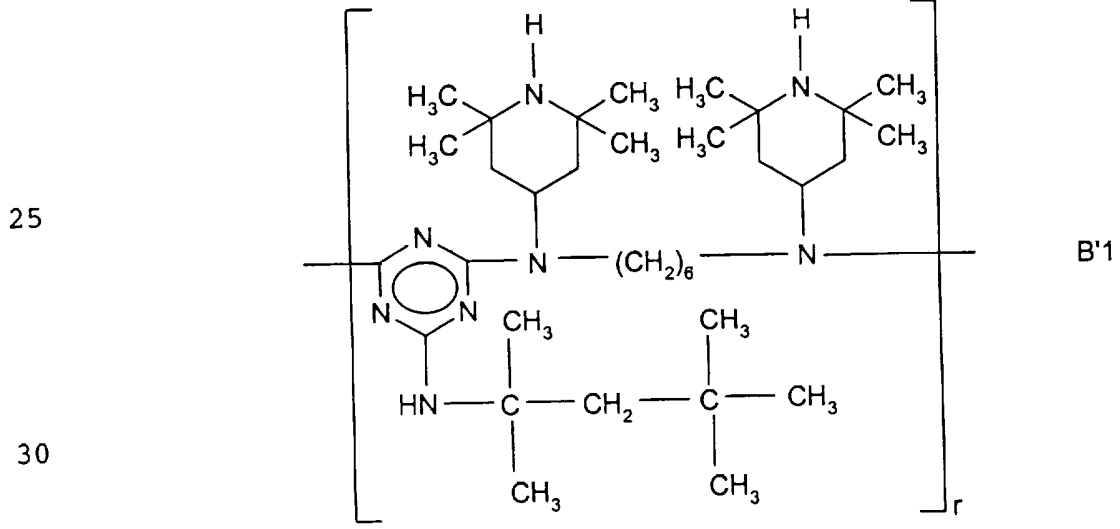
R¹ en R⁴ de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben,

s de in formule B3 aangegeven betekenis heeft,

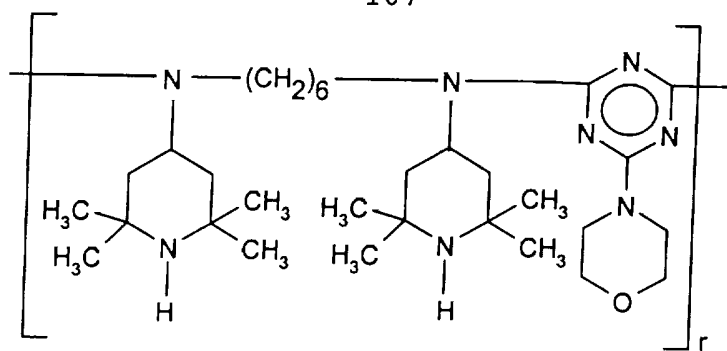
- R^{37} C_1-C_{10} -alkyl, C_5-C_{12} -cycloalkyl, door C_1-C_4 -alkyl gesubstitueerd C_5-C_{12} -cycloalkyl, fenyl of door C_1-C_{10} -alkyl gesubstitueerd fenyl is, en
- R^{38} C_3-C_{10} -alkyleen voorstelt.
- 5 14. Mengsel volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 10 zijn, waarbij n en m niet gelijktijdig 0 kunnen zijn,
- R^1 waterstof of een C_1-C_4 -alkylgroep,
 R^2 en R^3 onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, een
- 10 C_1-C_8 -alkylgroep of tezamen met het hen verbindende C-atoom een ring van ringgrootte 6 - 12, of tezamen met het hen bindende C-atoom een groep van de formule (IV) zijn,
- R^4 en R^5 onafhankelijk van elkaar hetzij waterstof of een
- 15 C_1-C_5 -alkylgroep, een zuurstofradicaal O^* , $-OH$, $-NO$, $-CH_2CN$, benzyl, allyl, een C_1-C_{10} -alkyloxygroep, een C_5-C_6 -cycloalkyloxygroep, een C_6-C_7 -aryloxygroep, waarbij de arylrest bovendien nog gesubstitueerd kan zijn, een C_7-C_{10} -arylalkyloxygroep, waarbij de arylrest bovendien nog gesubstitueerd kan zijn, een C_3-C_6 -
- 20 alkenylgroep, een C_3-C_6 -alkynylgroep, een C_1-C_4 -acylgroep, halogeen, ongesubstitueerd of aan de fenyling door C_1-C_2 -alkyl gesubstitueerd C_7-C_9 -fenylalkyl
- betekenen,
- 25 R^{13} waterstof of methyl,
 R^{14} C_1-C_5 -alkyleen,
 R^{17} , R^{21} waterstof of C_1-C_4 -alkyl,
 R^{15} , R^{18} een directe binding,
 R^{16} , R^{20} C_1-C_{25} -alkyl, fenyl,
- 30 R^{19} waterstof, C_1-C_{12} -alkyl of een groep van de formule B2a,
 R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} en R^{29} onafhankelijk van elkaar een directe binding of C_1-C_5 -alkyleen,

- R^{30} waterstof, C_1-C_4 -alkyl, C_5-C_6 -cycloalkyl, fenyl,
 R^{31} , R^{33} en R^{34} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_{10} -
alkyl, C_5-C_6 -cycloalkyl of een groep van de formule
B5a betekenen,
- 5 R^{32} C_2-C_{10} -alkyleen, C_5-C_6 -cycloalkyleen,
 R^{35} en R^{36} onafhankelijk van elkaar de definitie van R^{34} of
 R^{35} en R^{36} tezamen met het N-atoom waaraan zij zijn
gebonden een 5 tot 7 leden tellende heterocyclische
ring vormen, waarbij deze nog één of meerdere hetero-
10 atomen, bij voorkeur een O-atoom kan bevatten en ten
minste één van de groepen R^{31} , R^{33} , R^{35} en/of R^{36} een
groep van formule B5a betekent,
- R^{37} C_1-C_5 -alkyl, C_5-C_6 -cycloalkyl of fenyl,
 R^{38} C_3-C_5 -alkyleen, en
- 15 n_5' , n_5'' , n_5''' 2 tot 4 betekenen.
15. Mengsel volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat
n en m onafhankelijk van elkaar een getal van 0 - 5 zijn,
waarbij n en m niet gelijktijdig 0 kunnen zijn,
- R^1 methyl,
20 R^2 en R^3 tezamen met het hen verbindende C-atoom een ring
van ringgrootte 12 of tezamen met het hen verbindende
C-atoom een groep van formule (IV) vormen,
 R^4 en R^5 onafhankelijk van elkaar waterstof, acetyl, methyl,
octyloxy of cyclohexyloxy,
- 25 R^{13} waterstof,
 R^{14} ethyleen,
 R^{17} , R^{21} waterstof of methyl,
 R^{15} , R^{18} een directe binding,
 R^{16} , R^{20} C_1-C_{25} -alkyl, fenyl,
30 R^{19} hexadecyl of een groep van de formule B2a,
 R^{25} , R^{27} methyleen,
 R^{26} een directe binding,
 R^{28} 2,2-dimethylethyleen,

- 5 R^{29} 1,1-dimethylethyleen,
 R^{30} n-butyl,
 R^{31} , R^{33} en R^{34} onafhankelijk van elkaar iso-octyl, cyclohexyl of 2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl betekenen, waarbij ten minste één van de resten R^{31} , R^{33} en R^{34} 2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl moet betekenen,
 R^{32} hexamethyleen,
10 R^{35} en R^{36} onafhankelijk van elkaar de definitie voor R^{34} , of R^{35} en R^{36} tezamen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een 6 leden tellende heterocyclische ring vormen, waarbij deze nog een zuurstofatoom bevat en dus morfoline is, waarbij ten minste één van de resten R^{31} , R^{33} , R^{35} en/of R^{36} een 2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-ylgroep moet betekenen,
15 R^{37} methyl,
 R^{38} trimethyleen,
 n_5 , n_5'' , n_5''' 2 tot 4 betekenen.
16. Mengsel volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat het bij de polymere HALS-verbindingen in combinatie met verbindingen van formule (III) om de volgende substanties gaat:



5

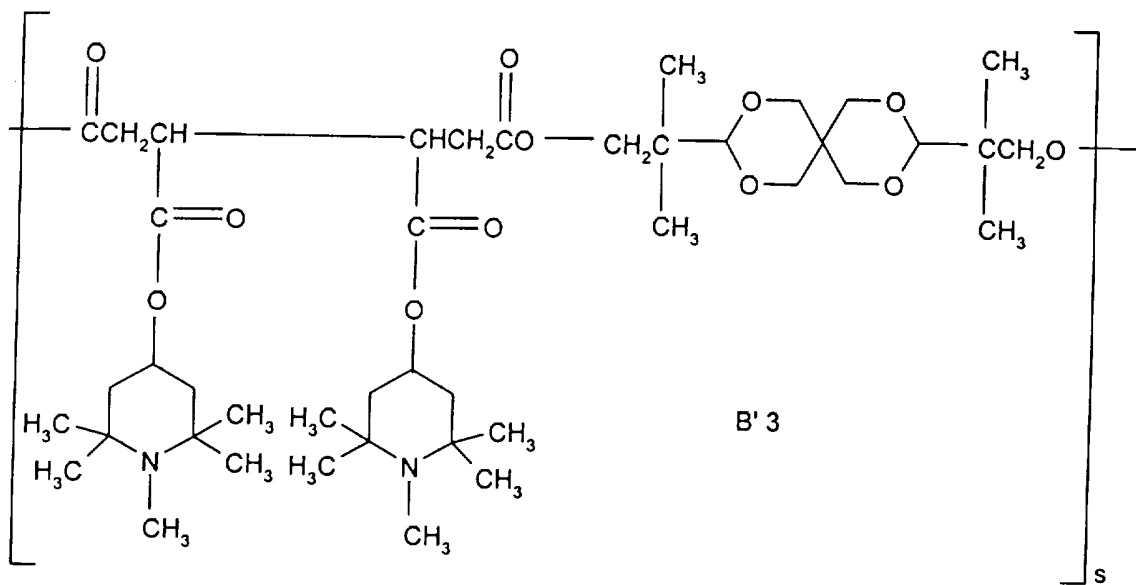


B' 2

10

15

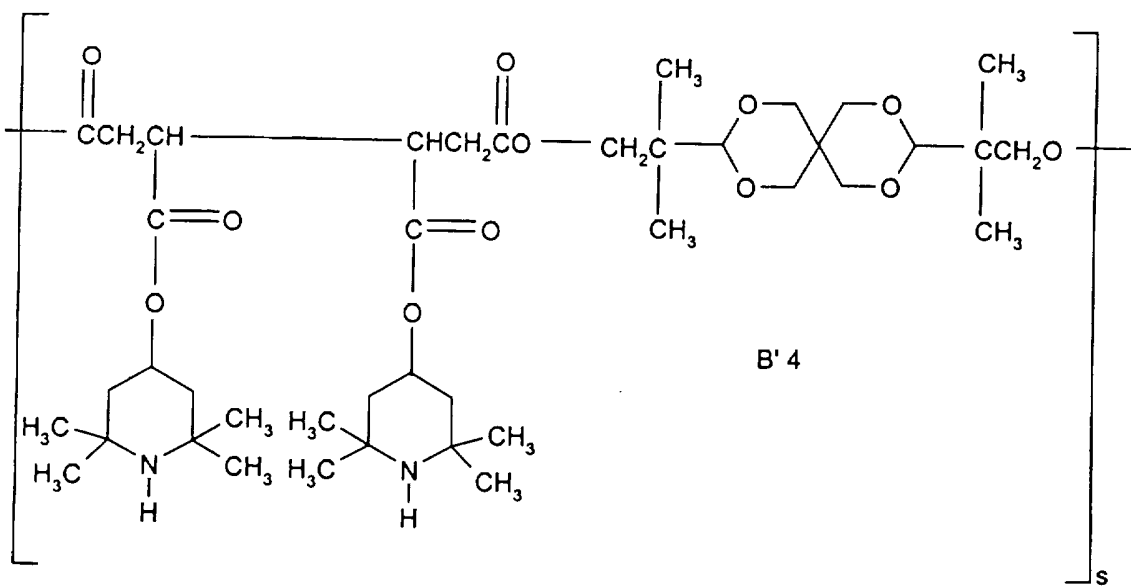
20



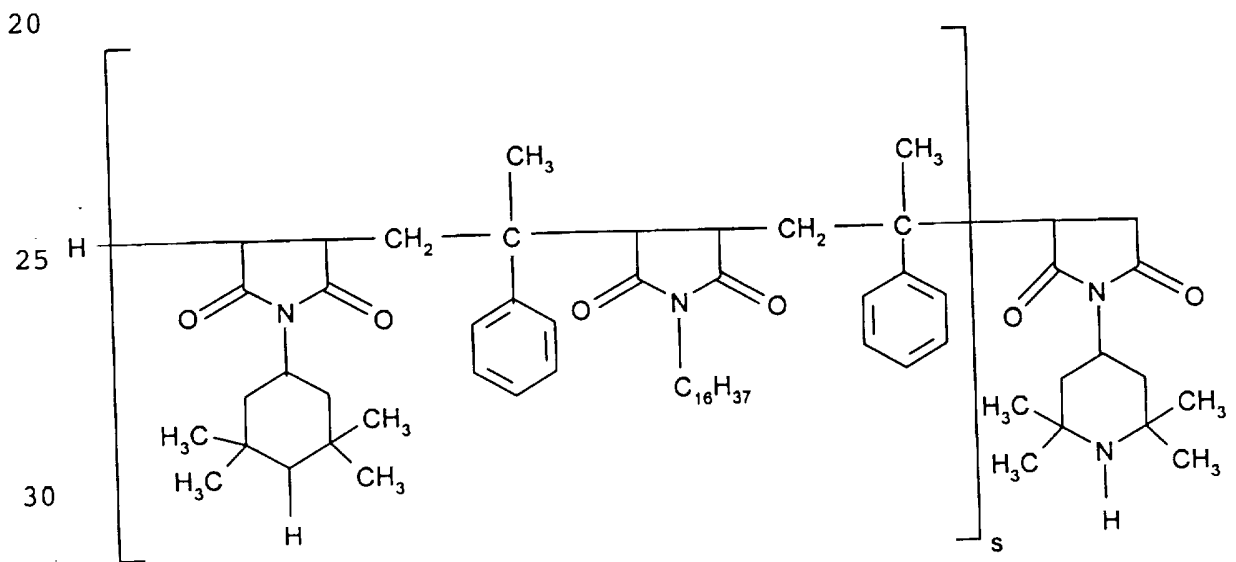
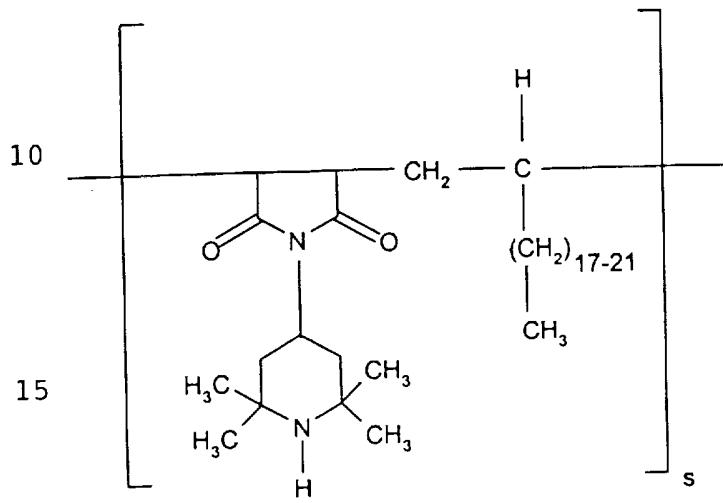
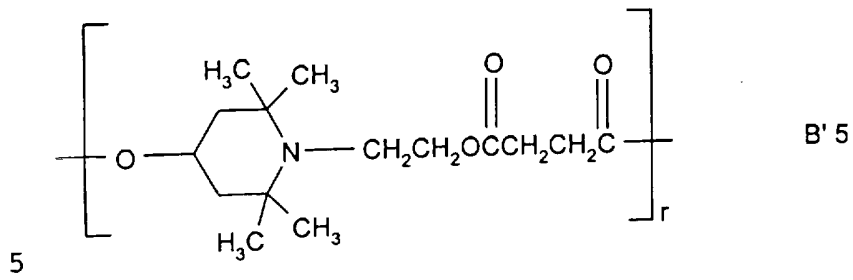
B' 3

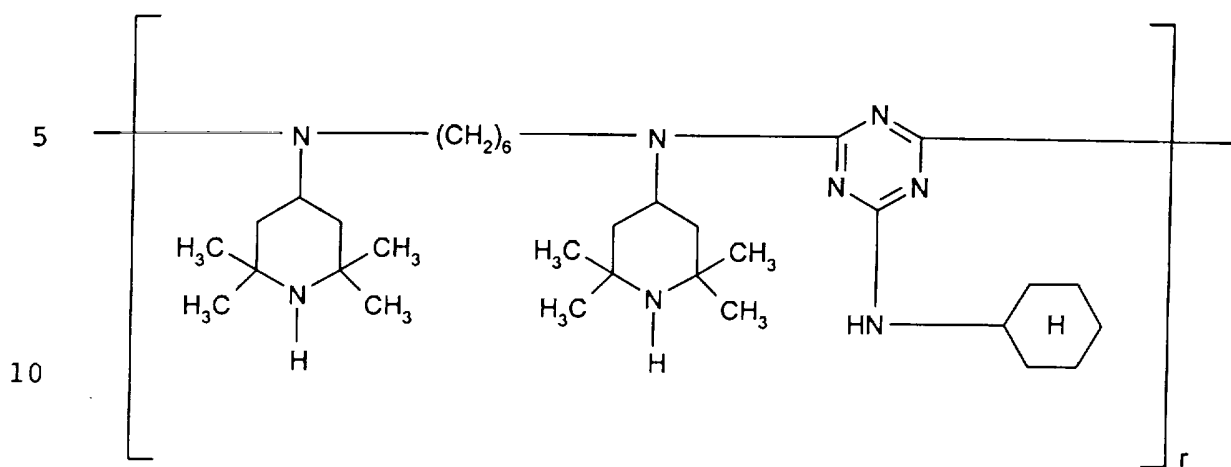
25

30

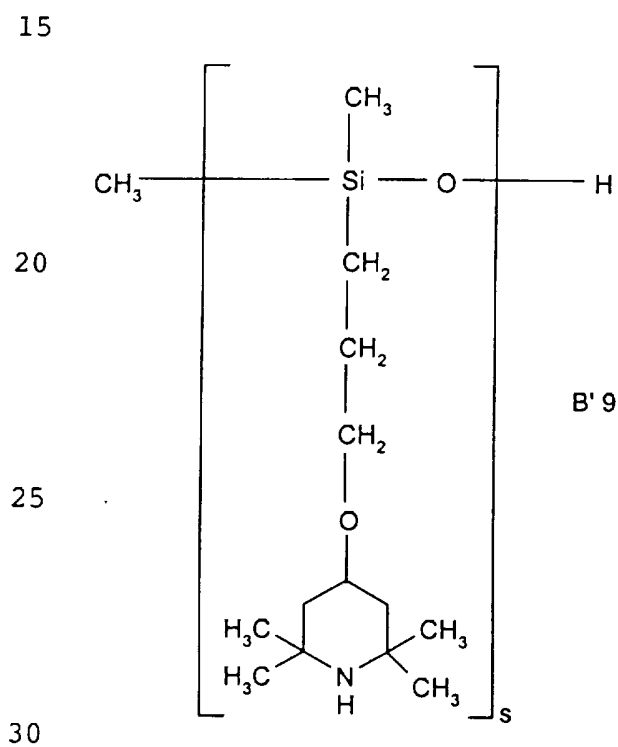


B' 4



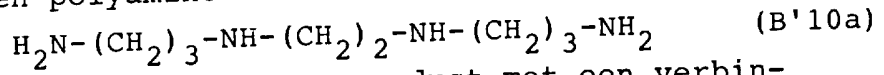


B' 8

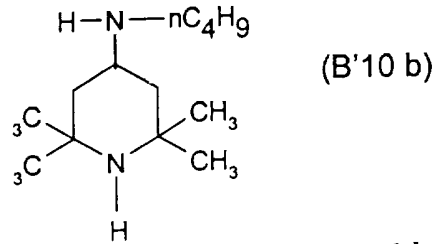


B' 9

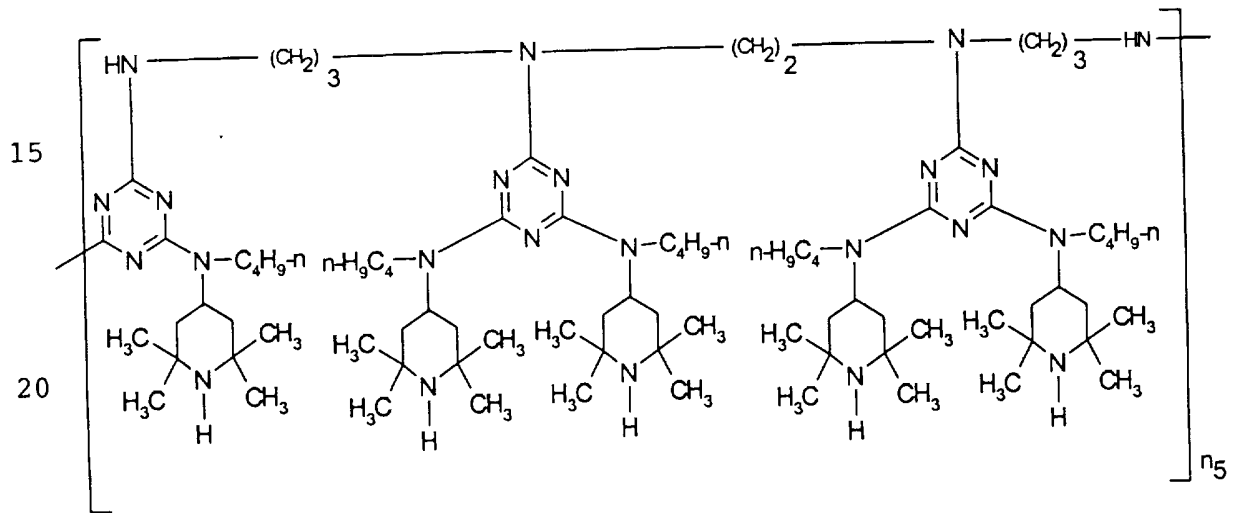
een product B'10, verkregen door omzetting van een door re-
actie van een polyamine van formule B'10a:



met cyanuurchloride verkregen product met een verbin-
ding van de formule (B'10b)



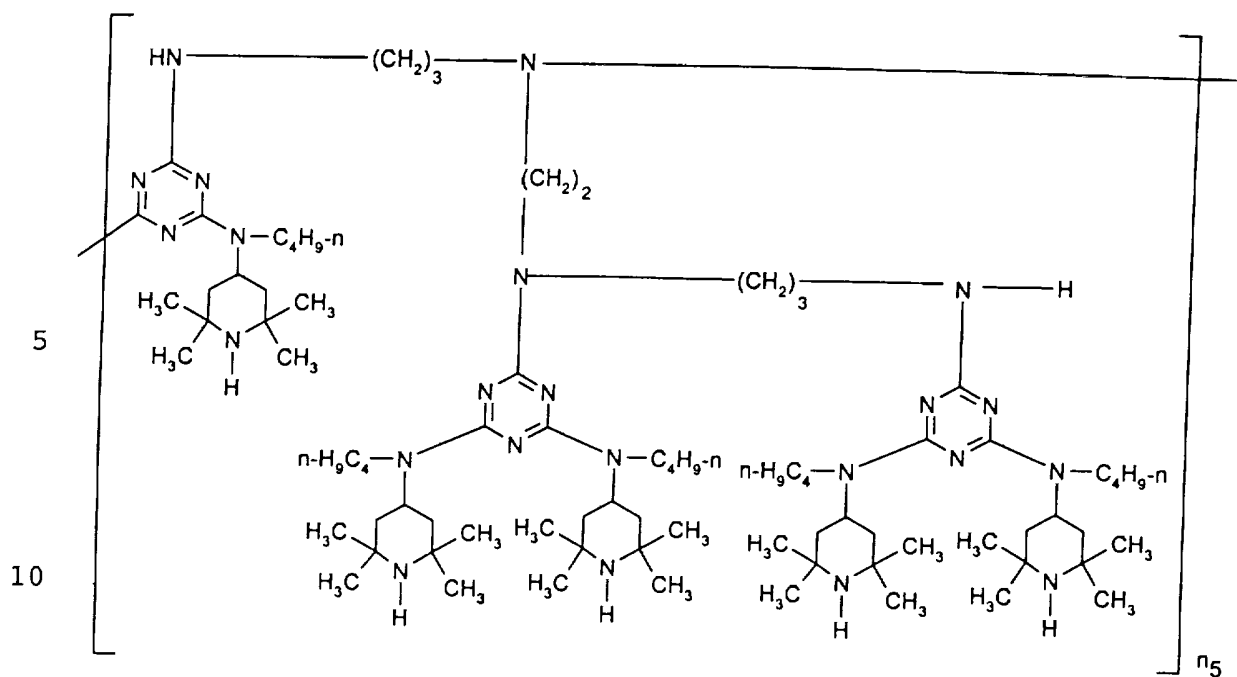
10 waarbij B'10 een verbinding van formule B4-1', B4-2', B4-3'



B4-1'

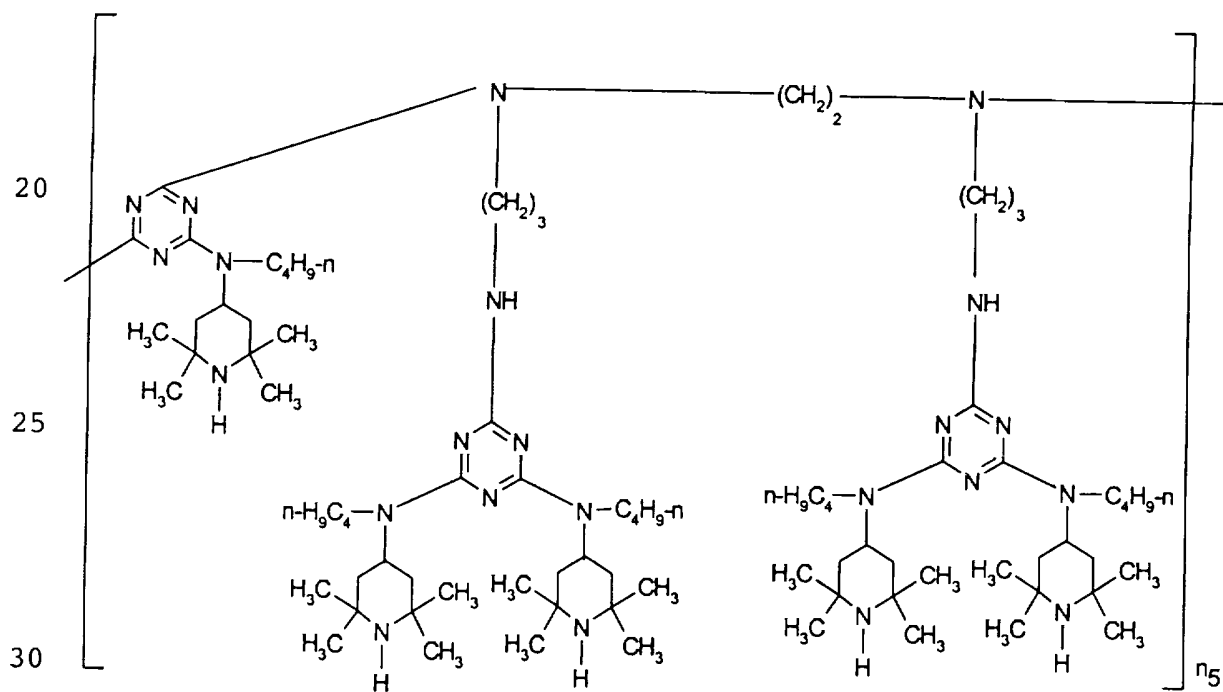
25

30



15

B4-2'



B4-3'

of een mengsel daarvan betekenen, waarbij n_5 1 - 20 betekent.

17. Mengsel volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat het in mengsels met verbindingen van formule (III) bij de

overige mengselcomponent(en) ^(R)Chimassorb 944, ^(R)Tinuvin

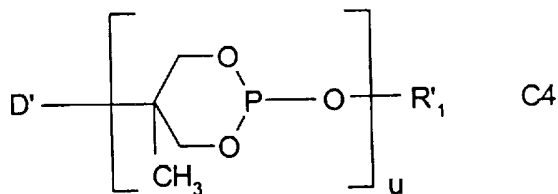
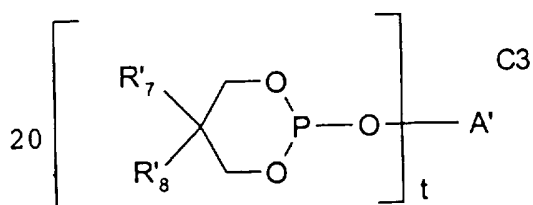
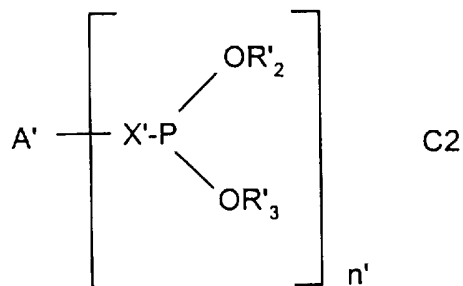
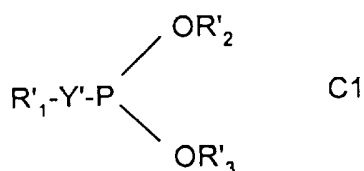
5 622, ^(R)Dastib 1082, ^(R)Uvasorb HA 88, ^(R)Uvinul 5050,

^(R)Lowilite 62, ^(R)Uvasil 299, ^(R)Cyasorb 3346, ^(R)MARK LA

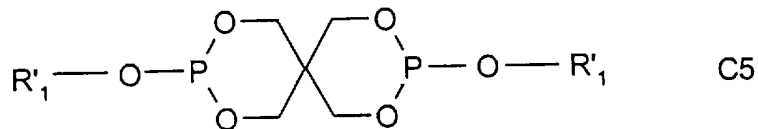
63, ^(R)MARK LA 68 of ^(R)Luchem B 18 gaat.

18. Mengsel van de algemene formule (III) volgens conclusie 1 en één of meer fosforstabilisatoren van de algemene

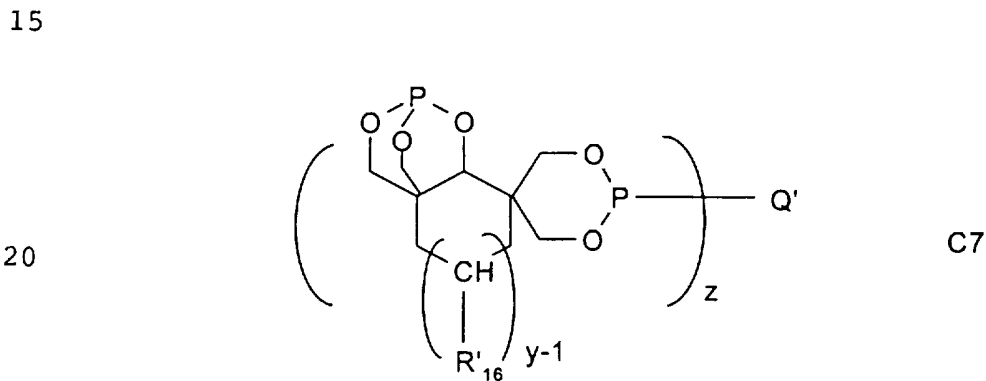
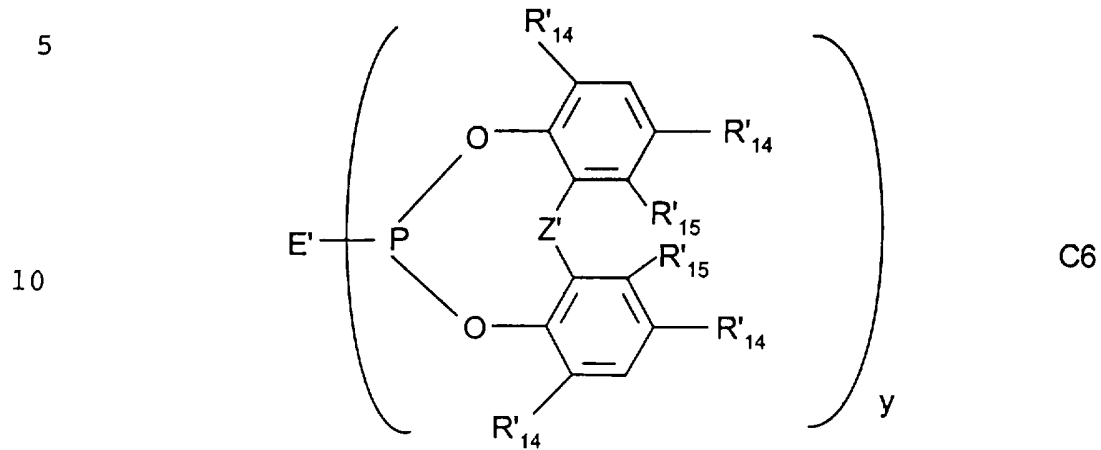
10 formules C1 tot C7:



25



30



waarbij de indexen gehele getallen zijn, en

25 n' 2, 3 of 4,

u 1 of 2,

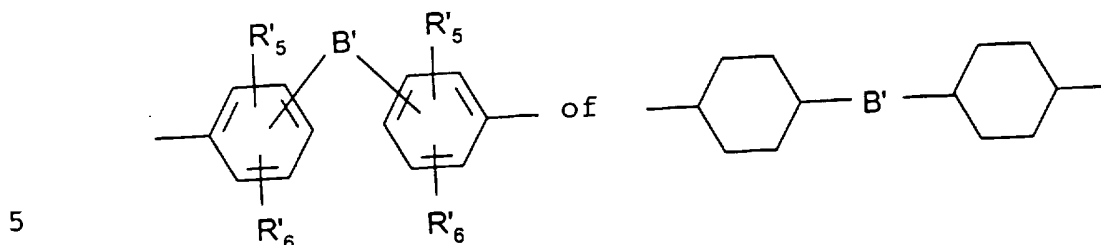
t 2 of 3,

y 1, 2 of 3, en

z 1 - 6

30 betekenen;

A' , wanneer n' 2 is, alkyleen met 2 - 18 koolstofatomen;
 door -S-, -O- of $-NR'_4-$ onderbroken alkyleen met 2 - 12
 koolstofatomen; een groep van één van de formules

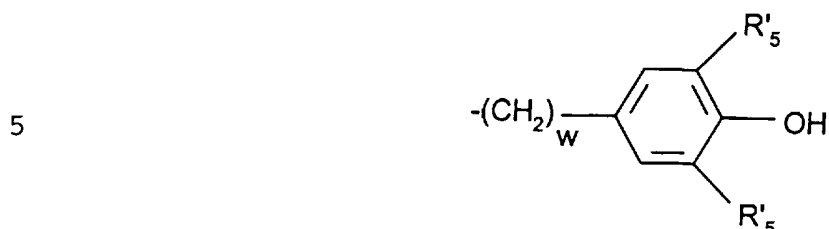


- of fenyleen is,
A', wanneer n' 3 is, een groep van de formule $-C_rH_{2r-1}$ is;
A', wanneer n' 4 is, een groep van de formule $C(CH_2)_4$ be-
10 tekent;
A" de betekenis van A', wanneer n' 2 is, heeft,
B' een groep met de formule $-CH_2-$, $-CHR'_4-$, $-CR'_1R'_4-$, $-S-$
of een directe binding of C_5-C_7 -cycloalkylideen is;
of met 1 - 4 C_1-C_4 -alkylgroepen op positie 3, 4 en/of 5
15 gesubstitueerd cyclohexylideen betekent,
D', wanneer u 1 is, methyl en, wanneer u 2 is, $-CH_2OCH_2-$
betekent,
E', wanneer y 1 is, alkyl met 1 - 18 koolstofatomen, fenyl,
een groep van de formule $-OR'_1$ of halogeen is,
20 E', wanneer y 2 is, een groep van de formule $-O-A''-O-$ is,
E', wanneer y 3 is, een groep van de formule $R'_4C(CH_2O)_3$
of $N(CH_2-CH_2-O)_3$ is,
Q' voor de groep van een minstens z-waardige alcohol of fe-
nol staat, waarbij deze over het (de) alcoholische resp.
25 fenolische O-atoom (of O-atomen) het P-atoom of de
P-atomen gebonden is,
R'1, R'2 en R'3 onafhankelijk van elkaar C_1-C_{30} -alkyl, met
halogeen, $-COOR'_4$, $-CN$ of $-CONR'_4R'_4$ gesubstitueerd
 C_1-C_{18} -alkyl, door $-S-$, $-O-$ of $-NR'_4$ -onderbroken C_2-C_{18} -
30 alkyl, fenyl- C_1-C_4 -alkyl, C_5-C_{12} -cycloalkyl, fenyl of
naftyl, met halogeen, 1 - 3 alkylresten of alkoxyresten
met gezamenlijke 1 - 18 koolstofatomen of met fe-

x

x

nyl-C₁-C₄-alkyl gesubstitueerd fenyl of naftyl;
of een groep van de formule



zijn, waarin w een geheel getal tussen 3 en 6 betekent;
R'₄ resp. de groep R'₄ onafhankelijk van elkaar waterstof,
10 C₁-C₁₈-alkyl, C₅-C₁₂-cycloalkyl of fenylalkyl met 1 - 4
koolstofatomen in de alkylstaart;

R'₅ en R'₆ onafhankelijk van elkaar waterstof, alkyl C₁-C₈-
15 alkyl of C₅-C₆-cycloalkyl,

R'₇ en R'₈ in het geval dat t = 2, onafhankelijk van elkaar
C₁-C₄-alkyl of tezamen een 2,3-dehydropentamethyleen-
groep voorstellen; en

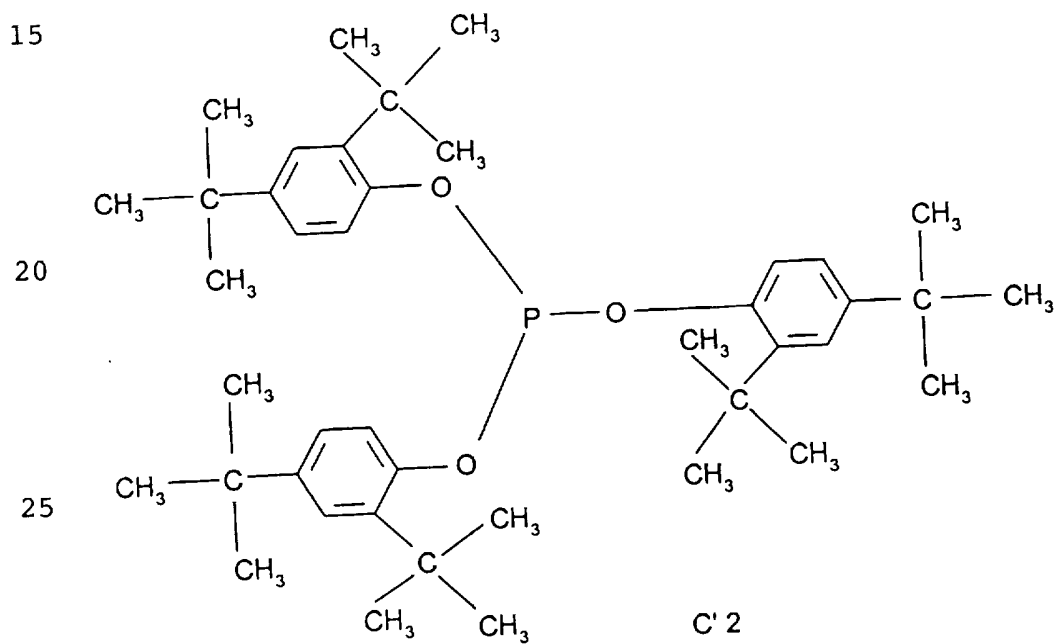
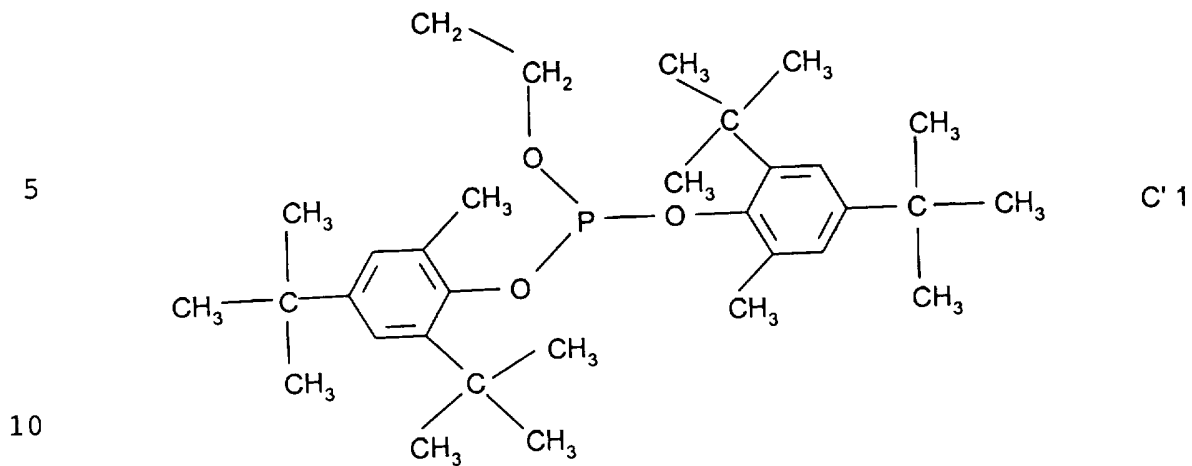
R'₇ en R'₈ in het geval t = 3, methyl betekenen;

20 R'₁₄ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₉-alkyl of
R'₁₅ onafhankelijk van elkaar waterstof of methyl zijn; en

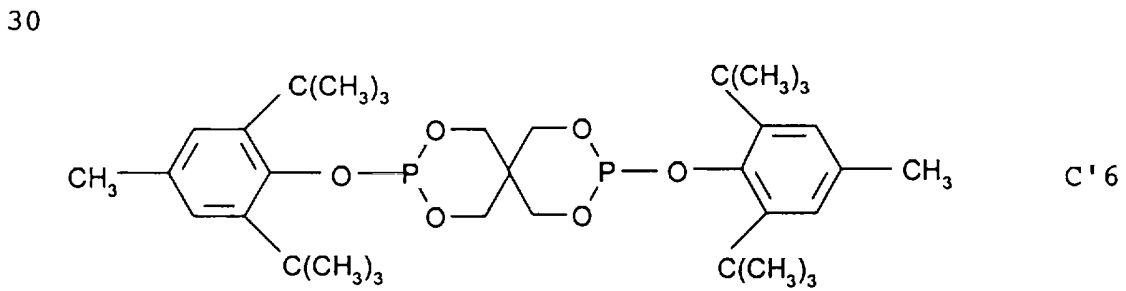
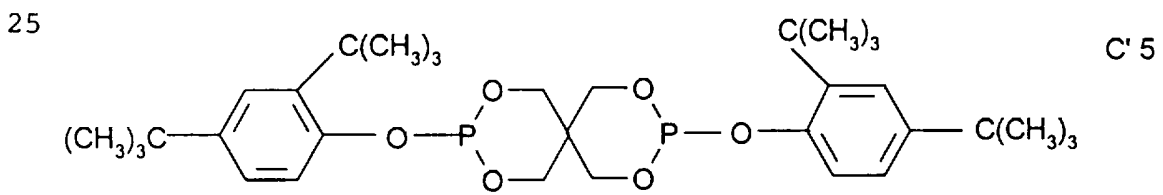
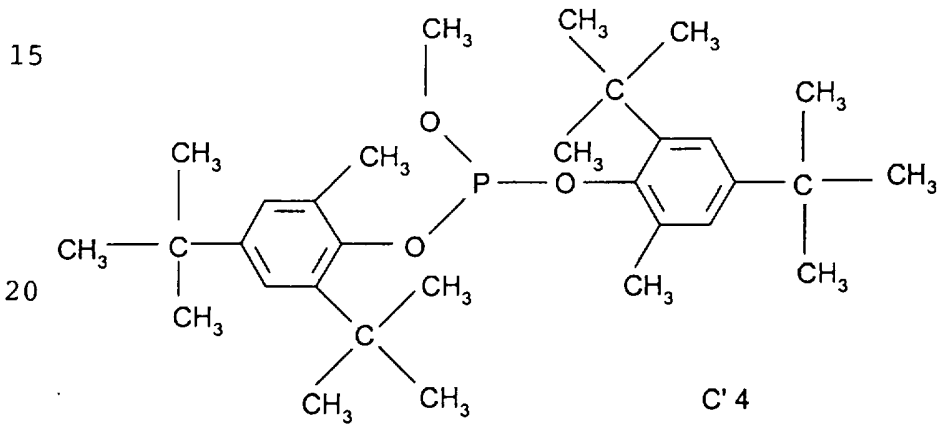
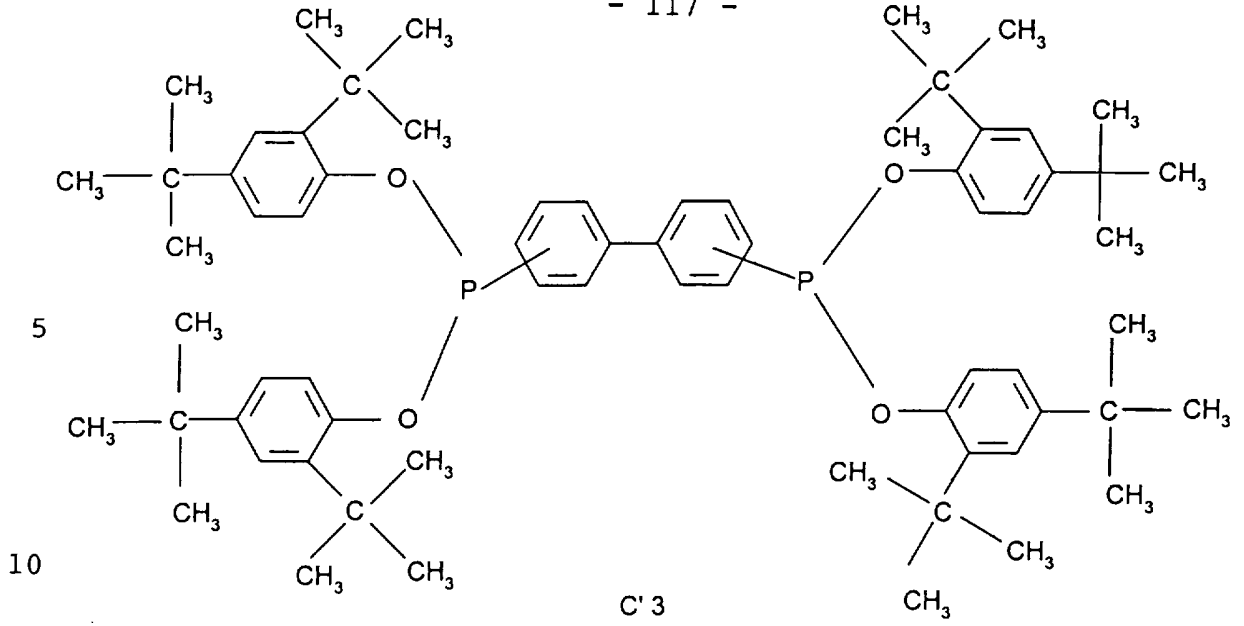
R'₁₆ waterstof of C₁-C₄-alkyl voorstelt, en in het geval
dat meerdere groepen R'₁₆ aanwezig zijn, de groep R'₁₆ ge-
25 lijk of verschillend zijn;

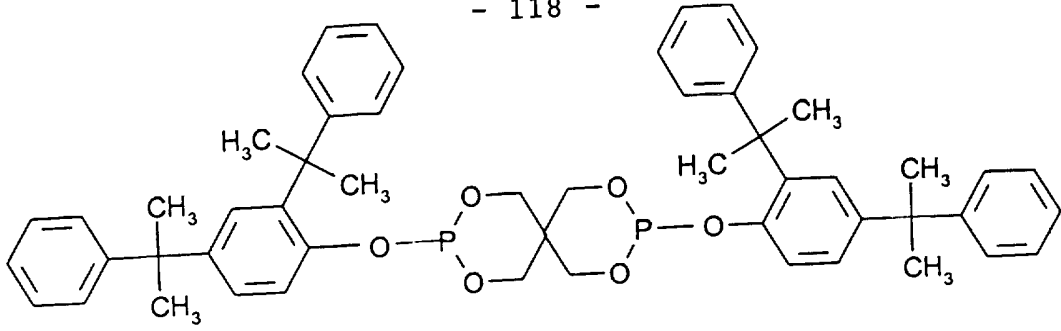
X' en Y' telkens een directe binding of -O- voorstellen; en
Z' een directe binding, -CH₂-, -C(R'₁₆)₂- of -S- is.

19. Stabilisatormengsel volgens conclusie 18, met één
of meer fosforverbindingen van de formules C'1 tot C'12:



30

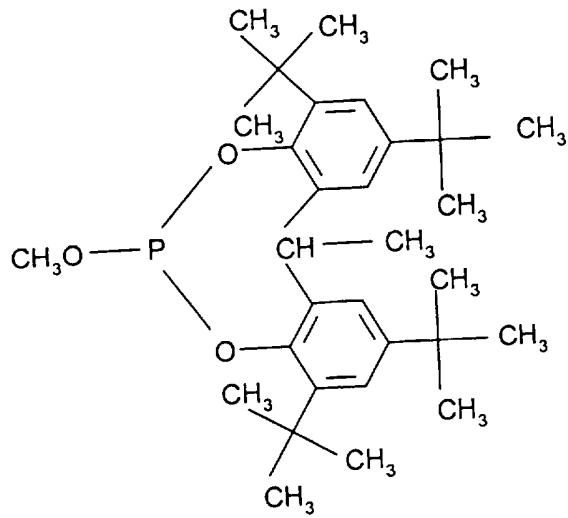




5

C'7

10

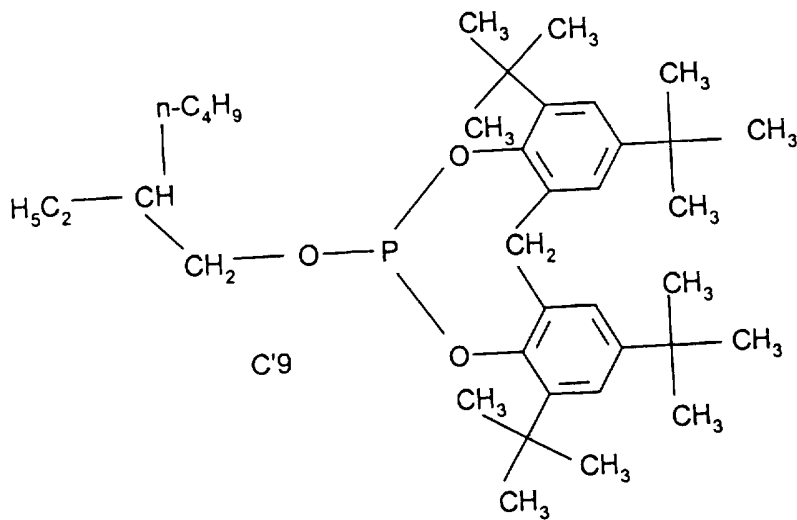


15

20

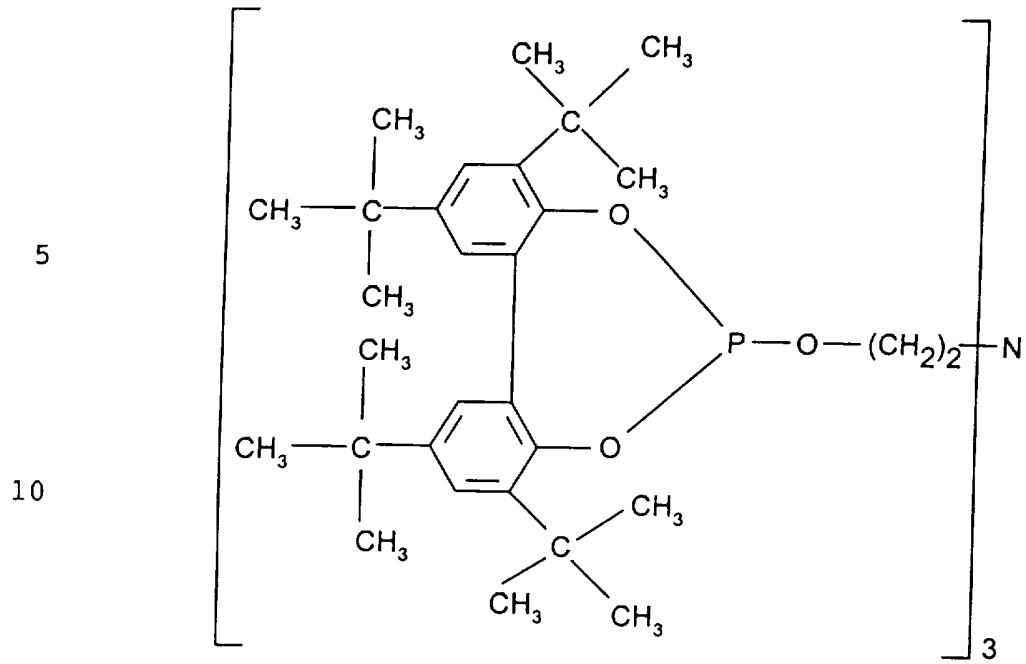
C'8

25

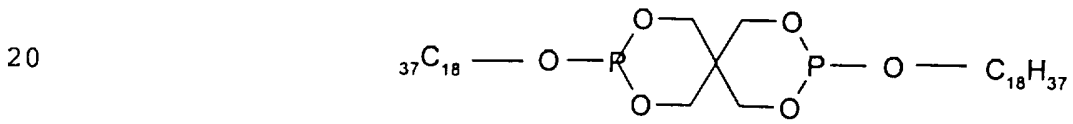


30

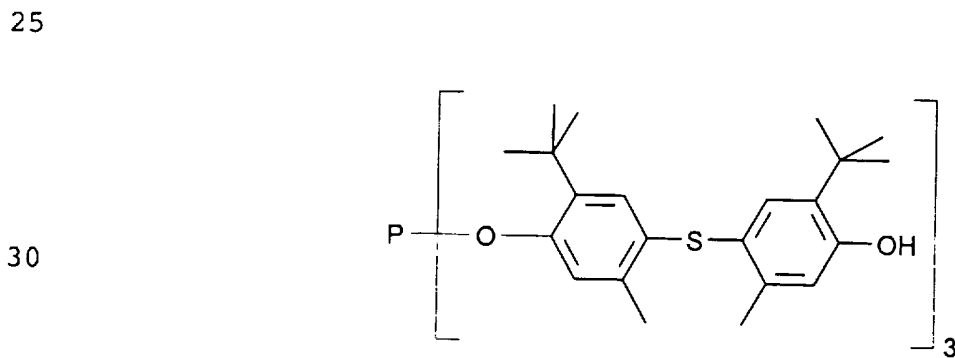
C'9



15 C'10



C'11



C'12

20. Mengsel volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat het bij de fosforverbindingen om (R) Irgafox 38, (R) Irgafos 12, (R) Hostanox PAR 24, (R) Hostanox OSP 1, (R) Irgafos P-EPQ, (R) Ultranox 626, (R) Ultranox 618, (R) Mark PEP-36, (R) MARK HP10, (R) Doverphos 9228 gaat.
- 5 21. Mengsel volgens de algemene formule (III) volgens conclusie 1 en UV-absorbentia, waarbij deze UV-absorberende verbindingen uit de klasse van de 2-hydroxybenzofenonen, de 2-hydroxyfenylbenzotriazolen, de kaneelzuurderivaten en
- 10 oxaniliden kunnen zijn.
22. Mengsel volgens de conclusies 8 - 21, met het kenmerk, dat het gehalte aan de verbinding van formule (III) tussen 1 en 99 gew.% kan liggen.
23. Mengsel uit een mengsel volgens conclusies 8 - 21
- 15 en lichtbeschermingsmiddelen uit de klasse van de UV-absorbentia.
24. Mengsels uit verbindingen van de formule (III) volgens conclusie 1 alleen of in mengsels volgens conclusies 8 - 21 en één of meer N,N-dialkyl-gesubstitueerde hydroxyl-
- 20 aminen.
25. Mengsel volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat het bij de N,N-dialkyl-gesubstitueerde hydroxylaminen om N,N-dioctadecylhydroxylamine gaat.
26. Mengsel van de verbindingen van de algemene formule
- 25 (III) volgens conclusie 1 met één of meerdere basische of anderszins zuurbindende costabilisatoren, met het kenmerk, dat de laatste gekozen zijn uit de groep van de metaalcarboxylaten, -oxiden, -hydroxiden, -carbonaten en/of zeolieten en/of hydrotalcieten.
- 30 27. Mengsel volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat het bij de costabilisatoren om calciumstearaat en/of magnesiumstearaat en/of magnesiumoxide en/of zinkoxide en/of carbonaathoudend zinkoxide en/of hydrotalciet gaat.

28. Mengsel volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat het bij de costabilisatoren om ^(R)Zinkoxid aktiv, ^(R)Zinkoxid transparent en/of één van de hydrotalcieten ^(R)DHT 4A, ^(R)DHT 4A2, ^(R)Kyowaad 200, ^(R)Kyowaad 300, ^(R)Kyowaad 400, ^(R)Kyowaad 500, ^(R)Kyowaad 600, ^(R)Kyowaad 700, ^(R)Kyowaad 1000, ^(R)Kyowaad 2000 gaat.

29. Mengsel van de verbindingen van de algemene formule (III) volgens conclusie 1 met sterisch gehinderde fenolische antioxidanten.

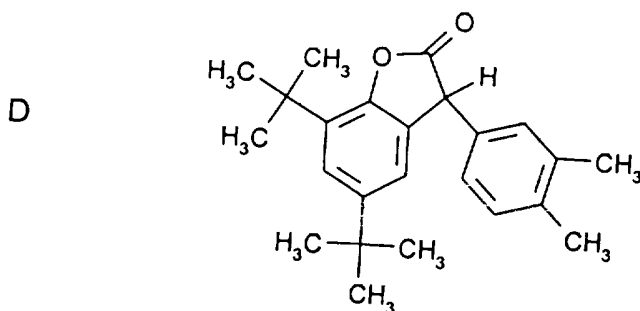
10 30. Mengsel uit een mengsel volgens conclusies 8 - 21 met sterisch gehinderde, fenolische antioxidanten.

31. Mengsel uit een mengsel volgens conclusie 30 met synergisten van het type van 3-pyrazolidinon.

15 32. Mengsel uit een mengsel volgens conclusie 30 met synergisten van het type 1,2,4-triazolidine-3,5-dion.

33. Mengsel uit een mengsel volgens conclusie 30 met synergisten van het type 3-aryl-benzofuran-2-on.

20 34. Mengel uit een mengsel volgens conclusie 30, met het kenmerk, dat het bij 3-aryl-benzofuran-2-on om 3-(3,4-dimethylfenyl)-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on gaat (formule D):



25 35. Mengsel uit een mengsel volgens conclusie 30 en basische of anderszins zuurbindende costabilisatoren.

30 36. Combinatie van een verbinding van formule (III) volgens conclusie 1 en kleurstoffen of pigmenten op organische of anorganische basis.

37. Toepassing van mengsels volgens de conclusies 8 - 36 voor het stabiliseren van organisch materiaal.
38. Gestabiliseerd organisch materiaal, bevattende mengsels volgens de conclusies 8 - 36.
- 5 39. Gestabiliseerd organisch materiaal volgens conclusie 38, met het kenmerk, dat het om een polymeer gaat.
40. Gestabiliseerd organisch materiaal volgens conclusie 38, met het kenmerk, dat het de verbinding (III) volgens de uitvinding volgens conclusie 1 in een concentratie van 0,001 tot 5 gew.%, betrokken op het gestabiliseerde organische materiaal, bevat.
- 10


**RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK
NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK**

Octroolaanvraag Nr.:

NO 134238
NL 1009154

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
A, D	EP 0 402 889 A (HOECHST AG) 19 December 1990 * bladzijde 5, regel 1 - regel 25 * * bladzijde 9, regel 11 - bladzijde 10, regel 21 * * conclusies 1, 2 * ---	1, 5, 7, 8, 18, 21, 23, 26	C07D519/00 C08G73/06 C08K5/353 C08K5/52 C08K5/15 //(C07D519/00, 498:00, 498:00, 498:00)
A, D	EP 0 057 885 A (HOECHST AG) 18 Augustus 1982 * bladzijde 13, regel 26 - bladzijde 14, regel 34; conclusies 1, 3; voorbeeld 11 * ---	1, 5, 7, 8, 18, 21, 23, 26	
A, D	EP 0 028 318 A (HOECHST AG) 13 Mei 1981 * bladzijde 7, regel 8 - regel 33 * * bladzijde 13, regel 4 - regel 33; conclusies 1, 2, 4 * ---	1, 5, 7, 8, 18, 21, 23, 26	
A, D	EP 0 690 060 A (HOECHST AG) 3 Januari 1996 * bladzijde 10, verbinding (IV) * * bladzijde 14, regel 20 - bladzijde 16, regel 50 * * samenvatting; conclusie 1 * ---	1, 5, 7, 8, 18, 21, 23, 26	Onderzochte gebieden van de techniek C07D C08G C08K
A	DE 44 23 055 A (HOECHST AG) 11 Januari 1996 * bladzijde 10, regel 13 - regel 16; conclusie 1 * * bladzijde 13, regel 1 - bladzijde 15, regel 17 * ---	1, 5, 7, 8, 18, 21, 23, 26	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op			
Plaats van onderzoek BERLIJN		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 31 Maart 1999	Vooronderzoeker (EOB) Hass, C
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 octrooi-publicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D: in de aanvraag genoemd I: om andere redenen vermelde literatuur &: lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document	

1

EOB FORM 02.83 (P0414)



**RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK
NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK**

Octrooiaanvraag Nr.:
NO 134238
NL 1009154

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
A,D	EP 0 709 426 A (CIBA-GEIGY AG) 1 Mei 1996 * het gehele document *	8,13,16	
A,D	EP 0 723 990 A (CIBA-GEIGY AG) 31 Juli 1996 * het gehele document *	8,13,16	
			Onderzochte gebieden van de techniek
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :			
Plaats van onderzoek BERLIJN		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 31 Maart 1999	Vooronderzoeker (EOB) Hass, C
<p>CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR</p> <p>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</p> <p>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 octroofamilie, corresponderende literatuur document</p>			

1

EOB FORM 02-83 (P0414)

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

NO 134238
NL 1009154

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

31-03-1999

In het rapport genoemd octrooigeeschrift		Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 402889	A	19-12-1990	DE 3919691 A	20-12-1990
			AT 142214 T	15-09-1996
			AU 626086 B	23-07-1992
			AU 5711490 A	20-12-1990
			CA 2019119 A	16-12-1990
			DE 59010478 D	10-10-1996
			ES 2093621 T	01-01-1997
			JP 3050233 A	04-03-1991
			US 5169925 A	08-12-1992
			EP 57885	A
AT 11140 T	15-01-1985			
AU 555233 B	18-09-1986			
AU 8022982 A	19-08-1982			
BR 8200643 A	14-12-1982			
CA 1171857 A	31-07-1984			
JP 1832571 C	29-03-1994			
JP 57150690 A	17-09-1982			
US 4405735 A	20-09-1983			
ZA 8200732 A	26-01-1983			
EP 28318	A	13-05-1981	DE 2941004 A	23-04-1981
			AT 2086 T	15-01-1983
			AU 534314 B	19-01-1984
			AU 6311280 A	16-04-1981
			BR 8006510 A	14-04-1981
			CA 1148953 A	28-06-1983
			CS 9104159 A	13-05-1992
			JP 1038117 B	11-08-1989
			JP 1553563 C	04-04-1990
			JP 56061385 A	26-05-1981
US 4340534 A	20-07-1982			
ZA 8006260 A	28-10-1981			
EP 690060	A	03-01-1996	DE 4423054 A	04-01-1996
			AT 170863 T	15-09-1998
			AU 692543 B	11-06-1998
			AU 2320795 A	18-01-1996
			BR 9503041 A	30-04-1996
			CA 2153105 A	02-01-1996
			CZ 9501731 A	17-01-1996
			DE 59503505 D	15-10-1998
			JP 8134074 A	28-05-1996
			SG 33390 A	18-10-1996
US 5550234 A	27-08-1996			
ZA 9505439 A	13-02-1996			

EPO FORM P0466

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

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

NO 134238
NL 1009154

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.

31-03-1999

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
DE 4423055 A	11-01-1996	AU 690982 B	07-05-1998
		AU 2320895 A	18-01-1996
		BR 9503042 A	30-04-1996
		CA 2153094 A	02-01-1996
		CZ 9501730 A	17-01-1996
		EP 0705836 A	10-04-1996
		JP 8109184 A	30-04-1996
		SG 33391 A	18-10-1996
		US 5633378 A	27-05-1997
		ZA 9505438 A	13-02-1996
EP 709426 A	01-05-1996	BR 9504592 A	27-05-1997
		CA 2161499 A	29-04-1996
		CN 1141931 A	05-02-1997
		JP 8269233 A	15-10-1996
		SK 134595 A	05-06-1996
		US 5719217 A	17-02-1998
EP 723990 A	31-07-1996	ZA 9509102 A	23-05-1996
		BR 9600195 A	07-10-1997
		CA 2167660 A	24-07-1996
		CN 1137541 A	11-12-1996
		JP 8239511 A	17-09-1996
		SK 8896 A	05-03-1997
ZA 9600476 A	23-07-1996		