

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1005608

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1005608

(22) Ingediend: 21.03.1997

(51) Int.Cl.⁷
C08L27/06, C08K5/00, C08L101/04,
C07D211/58

(30) Voorrang:
22.03.1996 CH 75196

(41) Ingeschreven:
23.09.1997 I.E. 1997/11

(47) Dagtekening:
22.05.2000

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

(73) Octrooihouder(s):
Witco Vinyl Additives GmbH te Lampertheim,
Bondsrepubliek Duitsland (DE).

(72) Uitvinder(s):
Horst Zinke te Reichelsheim (DE)
Wolfgang Wehner te Ober-Ramstadt (DE)
Karl Josef Kuhn te Lautertal (DE)
Valerio Borzatta te Bologna (IT)
Gerhard Rytz te Bern (CH)

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

(54) 4-acylamidopiperidine-verbindingen in stabilisatorcombinaties voor chloor-houdende polymeren.

(57) De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een stabilisatorcombinatie van een organische zinkverbinding, in het bijzonder een zinkcarboxylaat, en 4-acylamidopiperidine-verbindingen, die geschikt is voor het stabiliseren van halogeen-houdende polymeren. Verder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het stabiliseren van een halogeen-houdend polymeer, welke wordt gekenmerkt doordat men de stabilisatorcomponenten en eventueel verdere toevoegsels met het halogeen-houdende polymeer mengt. De uitvinding heeft ook betrekking op de aldus gestabiliseerde, het stabilisatormengsel volgens de uitvinding bevattende polymeersamenstellingen. Tenslotte heeft de uitvinding betrekking op de toepassing van de gestabiliseerde polymeersamenstellingen voor de vervaardiging van uit halogeen-houdend polymeer te vervaardigen vormlichamen.

NL C 1005608

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

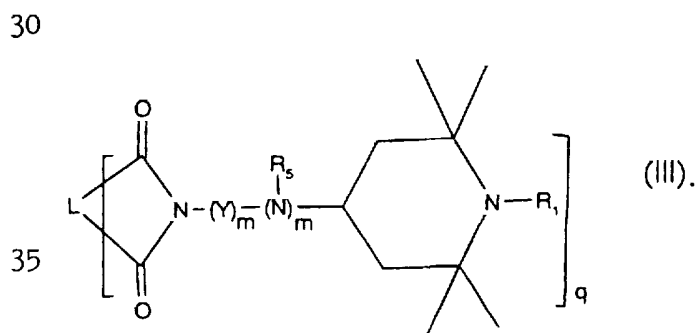
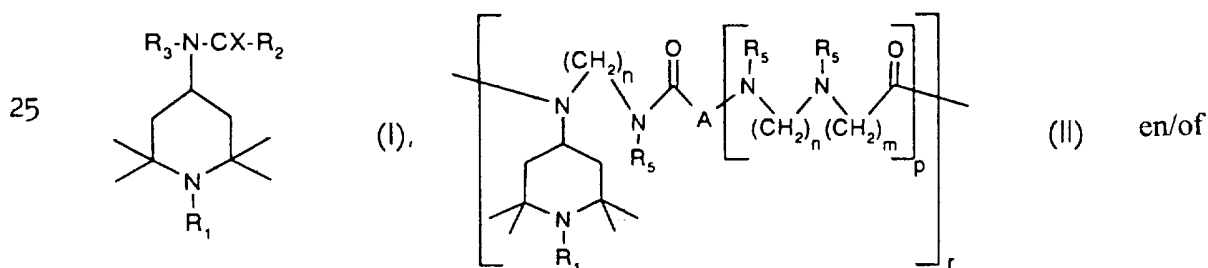
4-acylamidopiperidine-verbindingen in stabilisatorcombinaties voor chloor-houdende polymeren

De uitvinding heeft betrekking op een stabilisatorcombinatie van
 5 een organische zinkverbinding met een Zn-O- en/of Zn-S-binding, in het bijzonder een zinkcarboxylaat, en ten minste een verbinding met de hieronder weergegeven formules I, II, III en IV, die geschikt is voor het stabiliseren van chloor-houdende polymeren, in het bijzonder PVC.

PVC kan door een reeks van toevoegsels worden gestabiliseerd.
 10 Lood-, barium- en cadmiumverbindingen zijn daarvoor bijzonder goed geschikt, maar zijn tegenwoordig uit ecologisch standpunt omstreden. (zie "Taschenbuch der Kunststoffadditive", uitgever R Gächter en H. Müller, Carl Hanser Verlag, derde druk, 1989, bladzijden 303-311 en Kunststoff Handbuch PVC, deel 2/1, G.W. Becker, D. Braun, Carl Hanser
 15 Verlag 1985, bladzijden 531-538). Men zoekt daarom verder naar werkzame stabilisatoren en stabilisatorcombinaties zonder nadelige eigenschappen.

Sterisch gehinderde aminen werden reeds als beschermingsmiddelen tegen licht aan PVC toegevoegd. Ook de thermische stabiliteit kan
 20 gunstig worden beïnvloed (zie b.v. EP-A-366271 en EP-A-488951).

Thans werd gevonden dat men organische zinkverbindingen, zoals b.v. zinkcarboxylaten, met voordeel met verbindingen met de formules



kan combineren, teneinde chloor-houdende polymeren te stabiliseren.
Daarbij betekenen de groepen en symbolen:

X: O of S;

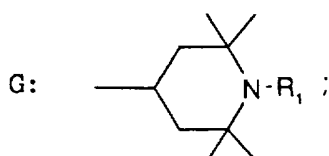
a: 0 tot 8; b: 2 tot 12; c: 1 of 2; k: 2 tot 6;

5 R_1 : H of C_1 - C_8 alkyl, C_3 - C_8 alkenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl of C_5 - C_8 cycloalkyl;

R_2 : C_1 - C_8 alkyl, $-NH_2$, R_3NG- , R_4-O- , $[R_3-NG-CX]_cE-$,

$(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2N(CH_2)_k-CX-$, fenyl of met OH, C_1 - C_4 alkoxy of C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd fenyl,

10

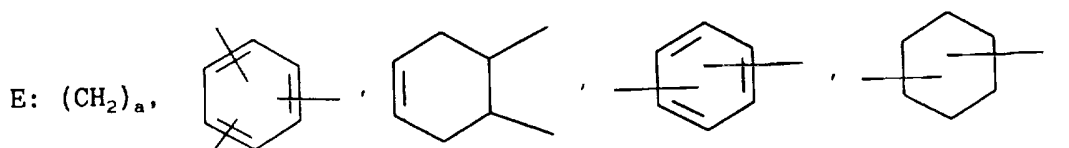


15

R_3 : H, C_1 - C_8 alkyl, C_3 - C_8 alkenyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, $R_2-CX-NG-(CH_2)_b$,
 $(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2N(CH_2)_k-$ of G;

R_4 : C_1 - C_4 alkyl, cyclohexyl of benzyl;

20



25

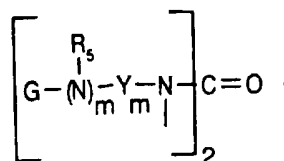
$-CH=CH-$, $-CH(OH)-CH(OH)-$, $-CH_2-CH(OH)-$ of $-NH(CH_2)_bNH-$;

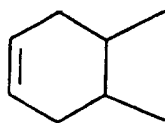
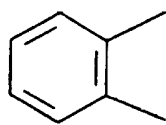
A: $-(CH_2)_m-$, $>CO$, $-(CH_2)_d-CO-$ of $-NH(CH_2)_n-CO-$

m: 0 of 1; n: 2 tot 12; p: 0 of 1; d: 1 tot 8; q: 1 of 2; r: 2 tot 50;

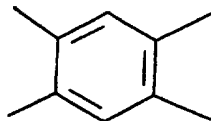
30 waarbij, als p 0 is, A: $>CO$, $-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_d-CO-$, $-NH(CH_2)_n-CO-$
als p 1 is, A: $-(CH_2)_m-$ is,

35 de groep L: $-CH_2-CHR_6-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH=CH-$,





of



betekent,

5

R_5 : H, C_1 - C_8 alkyl, C_3 - C_8 alkenyl, C_5 - C_8 cycloalkyl of G;

R_6 : H, C_1 - C_{12} alkyl;

Q: -O- of >NH en

10 Y: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ zijn.

In de bovenstaande formules betekenen:

C_1 - C_4 alkyl: methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-, iso-, sec- of tert-butyl.

15 C_1 - C_8 alkyl: dezelfde groepen en b.v. n-pentyl, isopentyl, neopentyl, n-hexyl, n-heptyl, 2-ethylhexyl, n-octyl of isooctyl.

C_5 - C_8 cycloalkyl betekent b.v. cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl of cyclooctyl. Cyclopentyl en in het bijzonder cyclohexyl hebben de voorkeur.

20 Betekenen de substituenten C_3 - C_8 alkenyl, dan kan het om vertakt of onvertakt alkenyl gaan, zoals b.v. allyl, crotonyl, 2-methylallyl of hexenyl.

C_1 - C_4 alkoxy betekent b.v. methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy of isobutoxy.

25 Bij C_7 - C_9 fenylalkyl gaat het bijvoorbeeld om benzyl, 1- of 2-fenylethyl, 3-fenylpropyl, α,α -dimethylbenzyl of 2-fenylisopropyl, bij voorkeur benzyl.

In de stabilisatorcombinatie hebben verbindingen met de formule I tot en met IV de voorkeur, waarin

30 X: O of S; a: 0 tot 4; b: 2 tot 6; c: 1 of 2; k: 2 of 3;

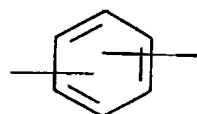
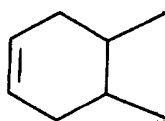
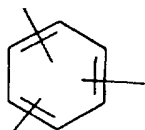
R_1 : H of C_1 - C_8 alkyl;

R_2 : C_1 - C_8 alkyl, $-\text{NH}_2$, $R_3-\text{NG}-$, $[\text{R}_3-\text{NG}-\text{CX}]_c\text{E}-$ of $(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ alkyl})_2\text{N}(\text{CH}_2)_k-\text{CX}-$;

R_3 : H, C_1 - C_8 alkyl, $\text{R}_2-\text{CX}-\text{NG}-(\text{CH}_2)_b$, $(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ alkyl})_2\text{N}(\text{CH}_2)_k-$ of $-\text{G}$;

35

E: $-(\text{CH}_2)_a-$,



$-\text{CH}=\text{CH}-$ of

$-\text{NH}(\text{CH}_2)_b\text{NH}-$;

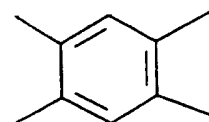
R_5 : H, C_1 - C_8 alkyl of G;

A: $-\text{CO}-$, $-(\text{CH}_2)_m-$, $-(\text{CH}_2)_d-\text{CO}-$ of $-\text{NH}(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-$;

m: 0 of 1; n: 2 tot 6; p: 0 of 1; d: 1 tot 4; q: 1 of 2; r: 2 tot 50;

- 5 waarbij, als p 0 is, A: $-\text{CO}-$, $-(\text{CH}_2)_m-$, $-(\text{CH}_2)_d-\text{CO}-$ of $-\text{NH}(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-$,
als p 1 is, A: $-(\text{CH}_2)_m-$ is,

10 de groep L: $-\text{CH}_2-\text{CHR}_6-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $\left[\text{G}-\underset{\text{m}}{\overset{\text{R}_5}{\text{N}}}-\underset{\text{m}}{\text{Y}}-\underset{\text{m}}{\text{N}} \right]_2 \text{C=O}$ of



betekent,

R_6 : H of C_1 - C_{12} alkyl;

Y: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ en

15

Q: $-\text{O}-$ of $>\text{NH}$ zijn.

Bijzondere voorkeur hebben verbindingen met de formule I tot en met IV, waarin

20 X: 0;

a: 0 tot 4; b: 2 tot 6; c: 1;

R_1 : H of C_1 - C_8 alkyl;

R_2 : $[\text{R}_3-\text{NG}-\text{CX}]_c\text{E}-$;

R_3 : H, C_1 - C_8 alkyl, $\text{R}_2-\text{CX}-\text{NG}-(\text{CH}_2)_b$ of G;

25 E: $(\text{CH}_2)_a$ of $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_b\text{NH}-$;

R_5 : G;

A: $-(\text{CH}_2)_m-$;

m: 0 of 1; n: 2 tot 6; p: 0; q: 1 of 2; r: 2 tot 50;

de groep L: $-\text{CH}_2-\text{CHR}_6-$, $-(\text{CH}_2)_3-$ of $-\text{CH}=\text{CH}-$ betekent,

30 R_6 : H;

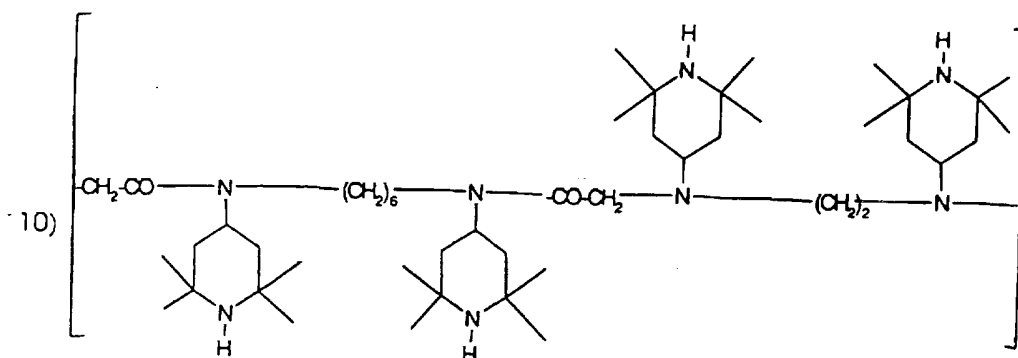
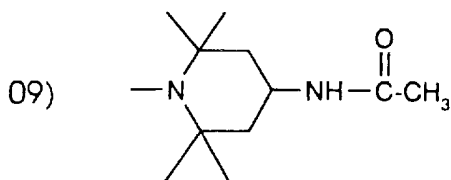
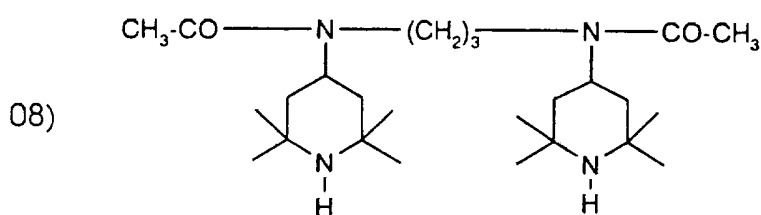
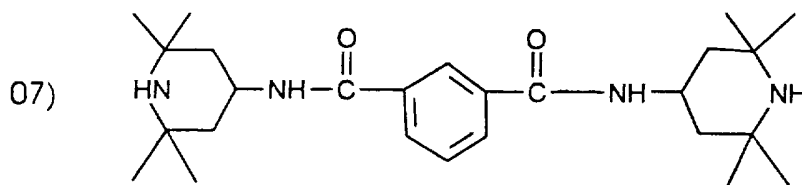
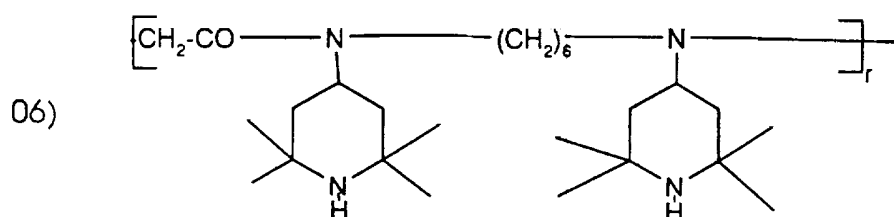
Y: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ en

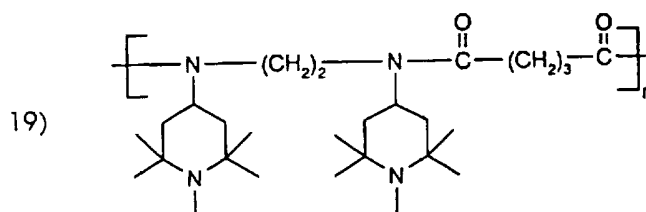
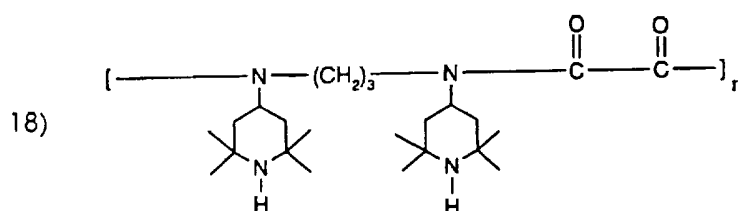
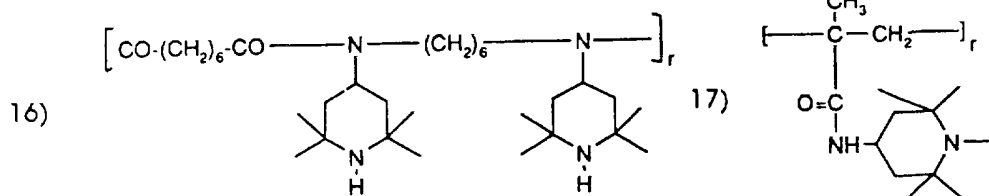
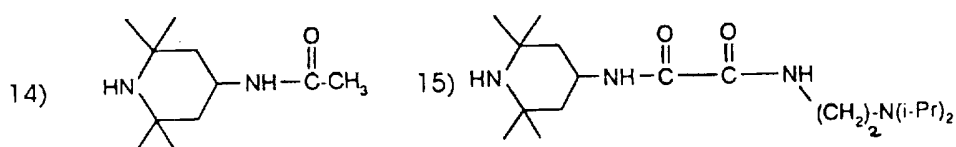
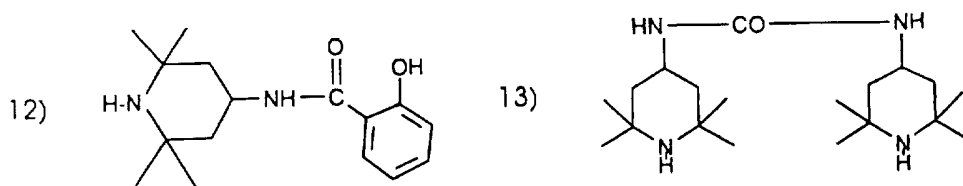
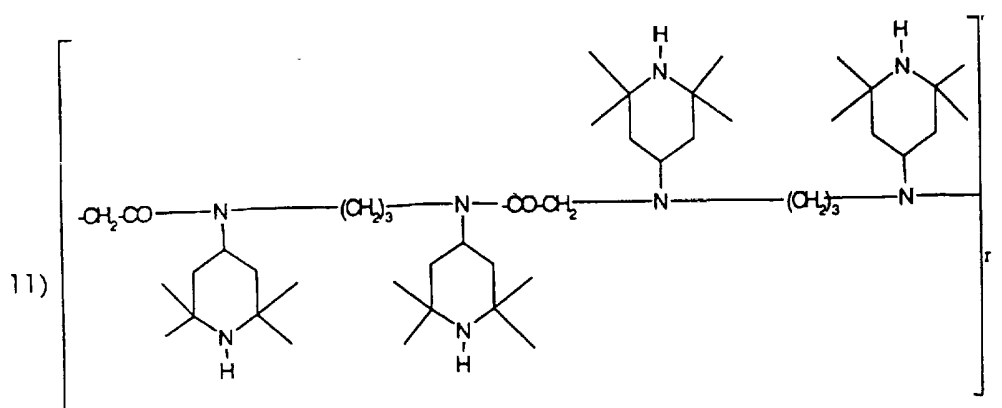
Q: $>\text{NH}$ zijn.

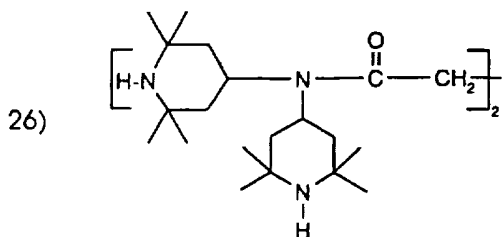
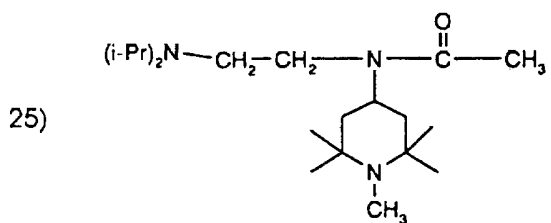
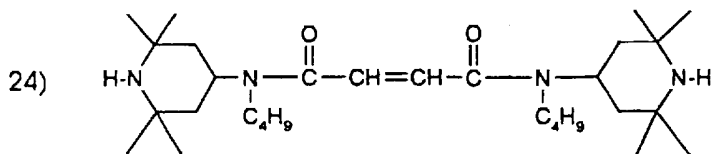
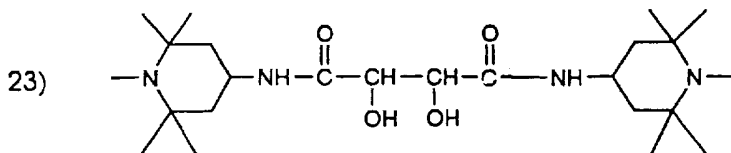
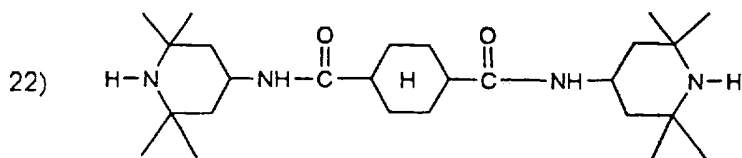
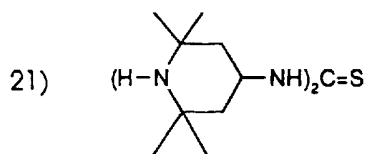
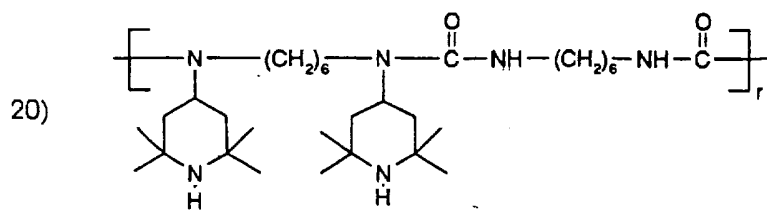
35 Voorbeelden van de piperidine-verbindingen met de formules I tot en met IV zijn:

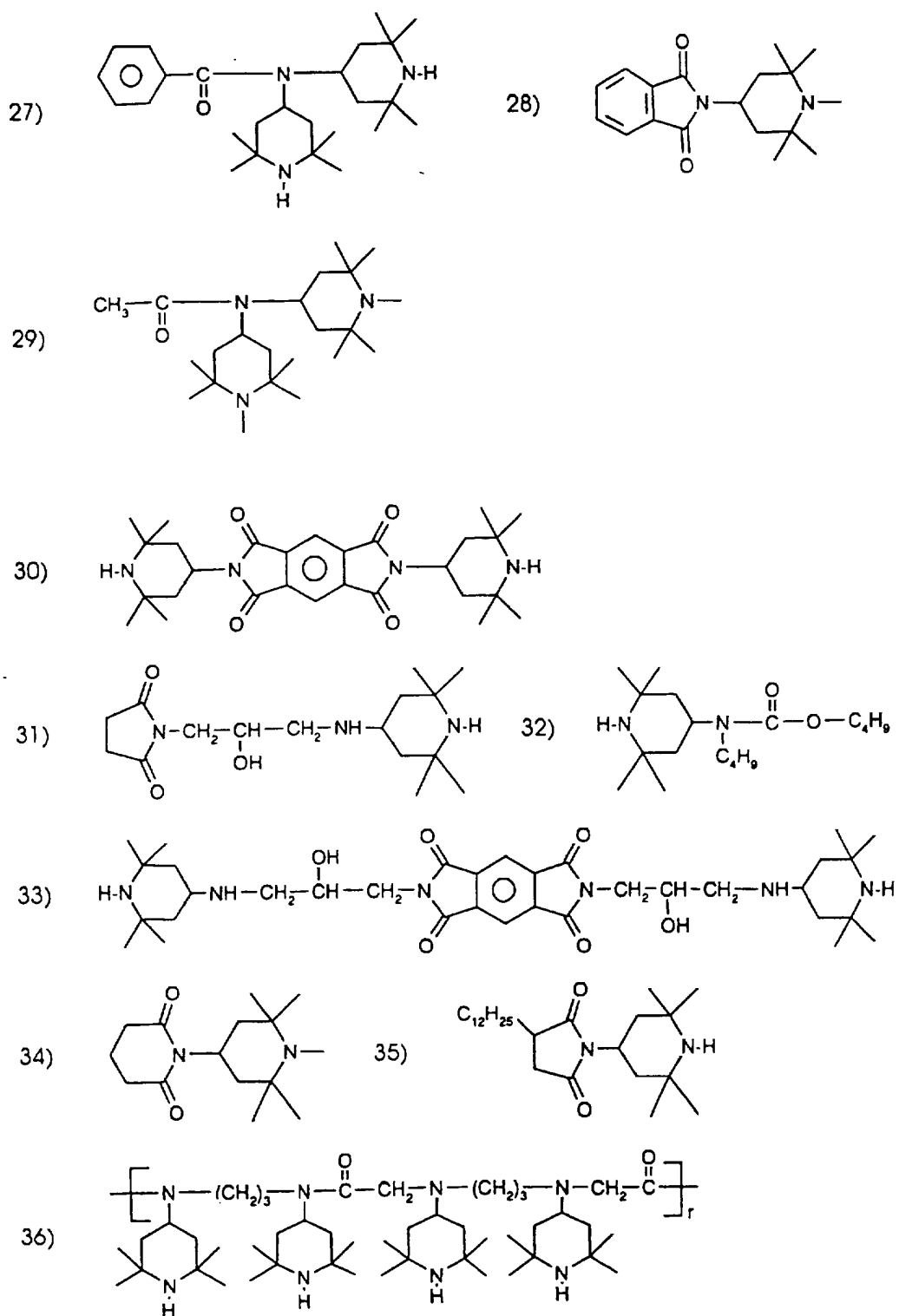
01) N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)ethyleen-1,2-diaacetamide

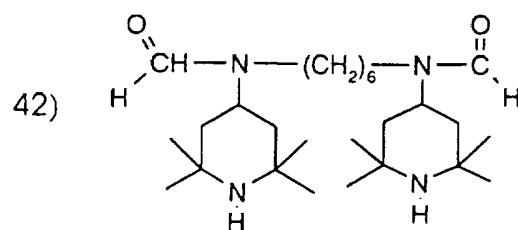
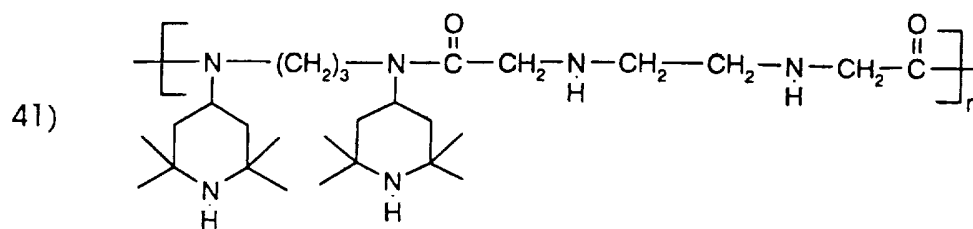
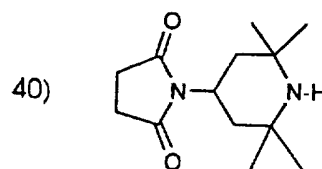
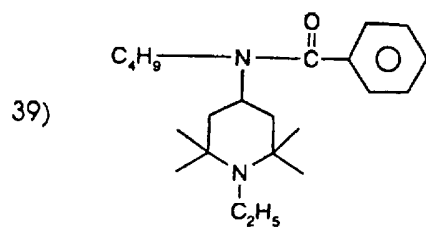
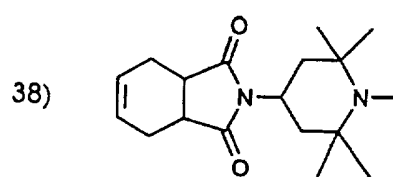
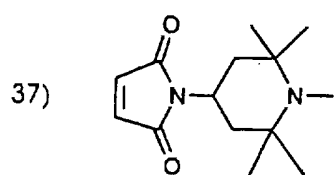
- 02) N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)ethyleen-1,2-diformamide
 03) N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)adipinezuurdiamide
 04) N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)oxamide
 5 05) 4-hydroxybenzoëzuuramido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine











De verbindingen met de formule I tot en met IV kunnen voor 0,005 tot 5, bij voorkeur 0,01 tot 2 en in het bijzonder 0,01 tot 1% in het chloor-houdende polymeer aanwezig zijn.

Bij de organische zinkverbindingen met een Zn-O-binding gaat het
 5 om zinkenolaten, zinkfenolaten of/en zinkcarboxylaten. Deze laatste zijn verbindingen uit de reeks van de alifatische verzadigde en onverzadigde C₁-C₂₂ carboxylaten, de alifatische verzadigde of onverzadigde C₂-C₂₂ carboxylaten, die met ten minste een OH-groep zijn gesubstitueerd of waarvan de keten ten minste door een of meer O-atomen is
 10 onderbroken (oxazuren), de cyclische en bicyclische carboxylaten met 5-22 C-atomen, de ongesubstitueerde, met ten minste een OH-groep gesubstitueerde en/of met C₁-C₁₆ alkyl gesubstitueerde fenylcarboxylaten, de fenyl-C₁-C₁₆ alkylcarboxylaten of de eventueel met C₁-C₁₂ alkyl gesubstitueerde fenolaten of van abiëttinezuur. Zn-S-verbindingen zijn
 15 bijvoorbeeld Zn-mercaptiden, Zn-mercaptocarboxylaten en Zn-mercapto-carbonzuuresters.

Als voorbeelden moeten met name de zinkzouten van de eenwaardige carbonzuren, zoals azijnzuur, propionzuur, boterzuur, valerianzuur, hexaanzuur, oenantzuur, octaanzuur, neodecaanzuur, 2-ethylhexaanzuur,
 20 pelargonzuur, decaanzuur, undecaanzuur, dodecaanzuur, tridecaanzuur, myristylzuur, palmitinezuur, laurylzuur, isostearinezuur, stearinezuur, 12-hydroxystearinezuur, 9,10-dihydroxystearinezuur, oliezuur, ricinolzuur, 3,6-dioxaheptaanzuur, 3,6,9-trioxadecaanzuur, beheenzuur, benzoëzuur, p-tert-butylbenzoëzuur, dimethylhydroxybenzoëzuur, 3,5-di-
 25 tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur, tolylzuur, dimethylbenzoëzuur, ethylbenzoëzuur, n-propylbenzoëzuur, salicylzuur, p-tert-octylsalicylzuur en sorbinezuur, kaneelzuur, amandelzuur, glycolzuur; zinkzouten van tweewaardige carbonzuren resp. de mono-esters daarvan, zoals oxaalzuur, malonzuur, barnsteen-
 30 zuur, glutaarzuur, adipinezuur, fumaarzuur, pentaan-1,5-dicarbonzuur, hexaan-1,6-dicarbonzuur, heptaan-1,7-dicarbonzuur, octaan-1,8-dicarbonzuur, 3,6,9-trioxadecaan-1,10-dicarbonzuur, melkzuur, malonzuur, maleïnezuur, wijnsteen-
 zuur, appelzuur, salicylzuur, polyglycoldicarbonzuur (n = 10-12), ftaalzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur en hydroxyftaalzuur; en de di- of tri-esters van
 35 de drie- of vierwaardige carbonzuren, zoals hemimellietzuur, trimellietzuur, pyromellietzuur, citroenzuur, alsmede verder zogenaamde overbasische (overbased) zinkcarboxylaten of zinklaurylmercaptide, zinkthioglycolaat, zinkthiosalicylaat, zinkbisisooctylthioglycolaat,

zinkmercaptopropionaat, zinkthiolactaat, zinkthiomaleaat, zinkbis-octylmercaptopropionaat, zinkbisisooctylthiolactaat en zinkbislaurylthiomaleaat worden genoemd.

5 Bij de zinkenolaten gaat het bij voorkeur om enolaten van acetyl-aceton, benzoylaceton, dibenzoylmethaan alsmede om enolaten van de acetaazijn- en benzoylazijnzuurester alsmede van dehydraceetzuur. Bovendien kunnen ook anorganische zinkverbindingen, zoals zinkoxide, zinkhydroxide, zinkcarbonaat, basisch zinkcarbonaat of zinksulfide, worden toegepast.

10 Neutrale of basische zinkcarboxylaten van een carbonzuur met 2 tot 22 C-atomen (zink-zepen), zoals bijvoorbeeld benzoaten of alkanolaten, bij voorkeur C₈-alkanolaten, stearaat, oleaat, laureaat, palmitaat, behenaat, versataat, hydroxystearaten en -oleaten, dihydroxystearaten, p-tert-butylbenzooat of (iso)octanoaat, hebben de voorkeur.
15 Stearaat, oleaat, versataat, benzooat, p-tert-butylbenzooat en 2-ethylhexanoaat hebben bijzondere voorkeur.

Naast de genoemde zinkverbindingen komen ook (an)organische aluminiumverbindingen, die een Al-O-binding bevatten, in aanmerking. Tot de toepasbare aluminiumverbindingen, die de voorkeur hebben, behoren
20 o.a. bij voorkeur aluminiumenolaten en aluminiumcarboxylaten. Voorbeelden van carboxylaat- en enolaatgroepen kunnen hierboven bij zink worden gevonden.

Voorbeelden van anorganische Al-verbindingen zijn aluminiumhydroxide en aluminiumfosfaten.

25 De beschreven metaalzepen resp. de mengsels daarvan kunnen in hoeveelheden van bijvoorbeeld 0,001 tot 10, doelmatig 0,01 tot 5, bij voorkeur 0,01 tot 3 gewichtsdelen, betrokken op 100 gewichtsdelen chloorhoudend polymeer, worden toegepast.

Ze kunnen ook als mengzouten (coprecipitaten) aanwezig zijn.

30 De stabilisatorcombinatie volgens de uitvinding kan samen met verdere toevoegsels, die voor de verwerking en stabilisatie van chloorhoudende polymeren gebruikelijk zijn, worden gebruikt, zoals b.v.

1. Stabilisatoren:

35 epoxiden en geëpoxydeerde vetzuuresters; fosfieten, thiofosfieten en thiofosfaten; polyolen; 1,3-dicarbonylverbindingen; mercaptocarbonzuuresters; dihydropyridinen; antioxidantia; beschermingsmiddelen tegen licht en UV-absorptiemiddelen; alkali- en aardalkalimetaal-

verbindingen; perchloraat-zouten; zeolieten; hydrotalcieten; dawsonieten;

2. verdere gebruikelijke PVC-toevoegsels, zoals b.v.
 glijmiddelen; weekmakers; middelen voor het modifieren van de slag-
 5 vastheid; verwerkingshulpmiddelen; blaasmiddelen; vulstoffen; anti-
 statica; biociden; anti-fogging-middelen; pigmenten en kleurstoffen;
 metaal-desactivatoren; vlamwerende middelen (zie daartoe "Handbook of
 PVC-Formulating" van E.J. Wickson, John Wiley & Sons, New York 1993).

Voorbeelden van dergelijke toevoegsels zijn bekend bij een des-
 10 kundige en kunnen in de vakliteratuur worden gevonden. Niet beperkend
 worden hier enkele van de bekende toevoegsels en verwerkingshulpmidde-
 len genoemd:

Fosfieten: organische fosfieten zijn bekende co-stabilisatoren voor
 chloor-houdende polymeren. Voorbeelden zijn trioctyl-, tridecyl-,
 15 tridodecyl-, tritridecyl-, tripentadecyl-, trioleyl-, tristearyl-,
 trifenyl-, trikresyl-, trisonylfenyl-, tris-2,4-tert-butylfenyl- of
 tricyclohexylfosfiet.

Verdere geschikte fosfieten zijn verschillend gemengde aryl-
 dialkyl- resp. alkyl diarylfosfieten, zoals fenyldioctyl-, fenyl-
 20 didecyl-, fenyldidodecyl-, fenylditridecyl-, fenylditetradecyl- fenyl-
 dipentadecyl-, octyldifenyl-, decyldifenyl-, undecyldifenyl-, dodecyl-
 difenyl-, tridecyldifenyl-, tetradecyldifenyl-, pentadecyldifenyl-,
 oleyldifenyl-, stearyldifenyl- en dodecylbis-2,4-di-tert-butylfenyl-
 fosfiet.

25 Verder kunnen ook fosfieten van verschillende di- resp. polyolen
 met voordeel worden toegepast: b.v. tetrafenyldipropyleenglycoldifos-
 fiet, polydipropyleenglycolfenylfosfiet, tetramethylolcyclohexanol-
 decyldifosfiet, tetramethylolcyclohexanolbutoxyethoxyethylidifosfiet,
 tetramethylolcyclohexanolnonylfenylidifosfiet, bisnonylfenyliditri-
 30 methylolpropaandifosfiet, bis-2-butoxyethyliditrimethylolpropaandifos-
 fiet, trishydroxyethylisocyanuraathexadecyltrifosfiet, didecylpenta-
 erythritoldifosfiet, distearylpentaerythritoldifosfiet, bis-2,4-di-
 tert-butylfenylpentaerythritoldifosfiet, alsmede mengsels van deze
 fosfieten en aryl/alkylfosfiet-mengsels met de statistische samenstel-
 35 ling $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{12,13}H_{25,27})_{1,5}$ of $[C_8H_{17}-C_6H_4-O]_2P[iso-C_8H_{17}]$ of
 $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{9,11}H_{19,23})_{1,5}$. De organische fosfieten kunnen in een
 hoeveelheid van bijvoorbeeld 0,01 tot 10, doelmatig 0,05 tot 5 en in
 het bijzonder 0,1 tot 3 gewichtsdelen, betrokken op 100 gewichtsdelen

PVC, worden toegepast.

Polyolen: Als verbindingen van dit type komen bijvoorbeeld in aanmerking: pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, bis-trimethylolpropan, trimethylolethaan, bistrimethylolethaan, tri-
 5 methylolpropan, sorbitol, maltitol, isomaltitol, lactitol, lycasine, mannitol, lactose, leucrose, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, palatinitol, tetramethylolcyclohexanol (TMCH), tetramethylolcyclopentanol, tetramethylolcyclopyranol, glycerol, diglycerol, polyglycerol, thio-diglycerol of 1-O-alfa-D-glycopyranosyl-D-mannitoldihydraat alsmede
 10 polyvinylalcohol en cyclodextrinen. Daarbij hebben TMCH en de disacchardidealcoholen de voorkeur.

De polyolen kunnen in een hoeveelheid van bijvoorbeeld 0,01 tot 20, doelmatig 0,1 tot 20 en in het bijzonder 0,1 tot 10 gewichtsdelen, betrokken op 100 gewichtsdelen PVC, worden toegepast.

15 1,3-dicarbonylverbindingen: voorbeelden van 1,3-dicarbonylverbindingen zijn acetylaceton, butanoylaceton, heptanoylaceton, stearoylaceton, palmitoylaceton, lauroylaceton, 7-tert-nonylthioheptaandion-2,4, benzoylaceton, dibenzoylmethaan, lauroylbenzoylmethaan, palmitoylbenzoylmethaan, stearoylbenzoylmethaan, isooctylbenzoylmethaan, 5-hydroxy-
 20 capronylbenzoylmethaan, tribenzoylmethaan, bis(4-methylbenzoyl)-methaan, benzoyl-p-chloorbenzoylmethaan, bis(2-hydroxybenzoyl)methaan, 4-methoxybenzoylbenzoylmethaan, bis(4-methoxybenzoyl)methaan, 1-benzoyl-1-acetylnonaan, benzoylacetylphenylmethaan, stearoyl-4-methoxybenzoylmethaan, bis(4-tert-butylbenzoyl)methaan, benzoylformylmethaan,
 25 benzoylphenylacetylmethaan, bis(cyclohexanoyl)methaan, di(pivaloyl)-methaan, acetazijnzuur-methylester, -ethylester, -hexylester, -octylester, -dodecylester of -octadecylester, benzoylazijnzuur-ethylester, -butylester, -2-ethylhexylester, -dodecylester of -octadecylester, stearoylazijnzuur-ethyl-, -propyl-, -butyl-, -hexyl- of -octylester en
 30 dehydraceetzuur alsmede de zink-, alkalimetaal-, aardalkalimetaal- of aluminiumzouten daarvan. De 1,3-dicarbonylverbindingen kunnen in een hoeveelheid van bijvoorbeeld 0,01 tot 10, doelmatig 0,01 tot 3 en in het bijzonder 0,01 tot 2 gewichtsdelen, betrokken op 100 gewichtsdelen PVC, worden toegepast.

35 Thiofosfieten en thiofosfaten: met thiofosfieten resp. thiofosfaten bedoelt men verbindingen van het algemene type $(RS)_3P$, $(RS)_3P=O$ resp. $(RS)_3P=S$, welke in de octrooischriften DE 2809492, EP 090770 en EP 573394 worden beschreven. Voorbeelden zijn: trithiohexylfosfiet, tri-

thiooctylfosfiet, trithiolaurylfosfiet, trithiobenzylfosfiet, trithiofosforigzuurtris[carboxyisooctyloxy]methylester, trithiofosforzuur-S,S,S-tris[carboisooctyloxy]methylester, trithiofosforzuur-S,S,S-tris-[carbo-2-ethylhexyloxy]methylester, trithiofosforzuur-S,S,S-tris-1-[carbohexyloxy]ethylester, trithiofosforzuur-S,S,S-tris-1-[carbo-2-ethylhexyloxy]ethylester, trithiofosforzuur-S,S,S-tris-2-[carbo-2-ethylhexyloxy]ethylester.

De thiofosfieten resp. thiofosfaten kunnen doelmatig in een hoeveelheid van 0,01 tot 20, bij voorkeur 0,1 tot 5, in het bijzonder 0,1 tot 1% in het chloor-houdende polymeer aanwezig zijn.

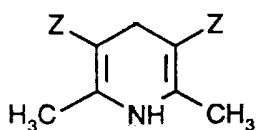
Mercaptocarbonzuuresters: voorbeelden van deze verbindingen zijn: ester van thioglycolzuur, thioappelzuur, mercaptopropionzuur, van de mercaptobenzoëzuren resp. van thiomelkzuur, welke in FR 2459816, EP 90748, FR 2552440 en EP 365483 worden beschreven. De mercaptocarbonzuuresters omvatten ook de desbetreffende polyolesters resp. de partiële esters daarvan.

Ze kunnen doelmatig in een hoeveelheid van 0,01 tot 10, bij voorkeur 0,1 tot 5, in het bijzonder 0,1 tot 1% in het chloor-houdende polymeer aanwezig zijn.

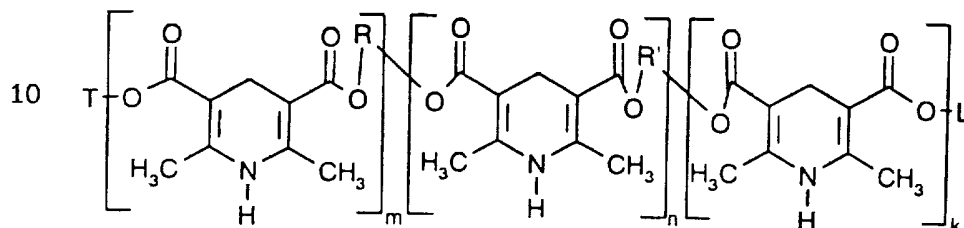
Epoxyden en geëpoxydeerde vetzuuresters: De stabilisatorcombinatie volgens de uitvinding kan bovendien ten minste een geëpoxydeerde vetzuurester bevatten. Daarvoor komen vooral ester van vetzuren uit natuurlijke bronnen, zoals sojaolie of raapolie, in aanmerking.

De epoxyverbindingen worden in hoeveelheden vanaf bijvoorbeeld 0,1 deel, betrokken op 100 gewichtsdelen van de samenstelling, doelmatig in een hoeveelheid van 0,1 tot 30, bij voorkeur 0,5 tot 25 gewichtsdelen toegepast. Verdere voorbeelden zijn geëpoxydeerd polybutadieen, geëpoxydeerde lijnzaadolie, geëpoxydeerde visolie, geëpoxydeerd talg, methylbutyl- of 2-ethylhexylepoxystearaat, tris(epoxypropyl)isocyanuraat, geëpoxydeerde ricinusolie, geëpoxydeerde zonnebloemolie, 3-fenoxy-1,2-epoxypropan, bisfenol-A-diglycidylether, vinylcyclohexeendi-epoxide, dicyclopentadieendi-epoxide en 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexaancarboxylaat. Als epoxyden komen ook bisfenol-A- en bisfenol-F-derivaten, die b.v. in het Zuidafrikaanse octrooischrift ZA-2600/94 worden beschreven, in aanmerking.

Dihydropyridinen en polydihydropyridinen: als monomere dihydropyridinen komen verbindingen, die b.v. in FR 2039496, EP 2007, EP 362012 en EP 24754 worden beschreven, in aanmerking. Verbindingen met de formule



- 5 waarbij Z CO_2CH_3 , $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CO}_2^{\text{n}}\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ of $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-^{\text{n}}\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ voorstelt, hebben de voorkeur. Als polydihydropyridinen komen vooral verbindingen met de volgende formule in aanmerking



- 15 waarbij T ongesubstitueerd C_{1-12} alkyl voorstelt,
 L dezelfde betekenissen heeft als T,
 m en n getallen van 0 tot 20 betekenen,
 k 0 of 1 is,
 R en R' onafhankelijk van elkaar ethyleen, propyleen, butyleen of een
 20 alkyleen- of cycloalkyleenbismethyleengroep van het type
 $-(\text{C}_p\text{H}_{2p}-\text{X})_t\text{C}_p\text{H}_{2p}-$ zijn,
 p 2 tot 8 is,
 t 0 tot 10 is,
 X zuurstof of zwavel voorstelt.

- 25 Dergelijke verbindingen worden nader beschreven in EP 0286887.

De (poly)dihydropyridinen kunnen doelmatig in een hoeveelheid van 0,001 tot 5 en in het bijzonder 0,005 tot 1 gewichtsdeel, betrokken op het polymeer, in het chloor-houdende polymeer worden toegepast.

- 30 Thiodiethyleenbis[5-methoxycarbonyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3-carboxylaat] heeft bijzondere voorkeur.

- Alkali- en aardalkalimetaalverbindingen: daarmee bedoelt men in hoofdzaak de carboxylaten van de hierboven beschreven zuren, maar ook de desbetreffende oxiden resp. hydroxiden, carbonaten of basische carbonaten. Er komen ook mengsels daarvan met organische zuren in aanmerking. Voorbeelden zijn NaOH, KOH, CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , MgCO_3 , dolomiet, huntiet, alsmede Na-, K-, Ca- of Mg-zouten van vetzuren.

Bij aardalkalimetaal- en Zn-carboxylaten kunnen ook de adducten

daarvan met MO of M(OH)_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}$ of Zn), zogenaamde "overbased" verbindingen, worden toegepast.

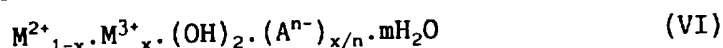
Bij voorkeur worden naast de stabilisatorcombinatie volgens de uitvinding alkalimetaal-, aardalkalimetaal- en/of aluminiumcarboxylaten, zoals b.v. Na- , K- , Ca- of aluminiumstearaten, toegepast.

Perchloraat-zouten: voorbeelden zijn die met de formule $\text{M(ClO}_4)_n$, waarbij M Li , Na , K , Mg , Ca , Ba , Zn , Al , Ce of La voorstelt. De index n is overeenkomstig de waardigheid van M 1, 2 of 3. De perchloraatzouten kunnen met alcoholen of etheralcoholen zijn gecomplexeerd. Het desbetreffende perchloraat kan daarbij in verschillende gebruikelijke toedoeningsvormen worden toegepast; b.v. als zout of waterige oplossing aangebracht op een dragermateriaal, zoals PVC , Ca-silikaat , zeolieten of hydrotalciet, of door een chemische reactie van hydrotalciet met perchloorzuur worden gewonnen.

De perchloraten kunnen in een hoeveelheid van bijvoorbeeld 0,001 tot 5, doelmatig 0,01 tot 3, met bijzondere voorkeur 0,01 tot 2 gewichtsdelen, betrokken op 100 gewichtsdelen PVC , worden toegepast.

Hydrotalcieten en zeolieten: de chemische samenstelling van deze verbindingen is bekend voor een deskundige, b.v. uit de octrooischriften DE 3843581, US 4000100, EP 062813, WO 93/20135.

Verbindingen uit de reeks van de hydrotalcieten kunnen met de algemene formule VI,



worden beschreven,

waarbij

M^{2+} = een of meer metalen uit de groep van Mg , Ca , Sr , Zn of Sn is,

M^{3+} = Al of B is,

A^n een anion met de valentie n voorstelt,

n een getal van 1-2 is,

$0 < x \leq 0,5$ is,

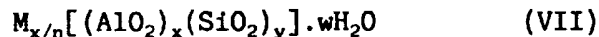
m een getal van 0-20 is.

Bij voorkeur is

$\text{A}^n = \text{OH}^-$, ClO_4^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\overset{\text{COO}^-}{\text{HSO}_4^-}$, COO^- , $(\text{CHOHCOO})_2^{2-}$, $(\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}$, $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$, HPO_3^{2-} of HPO_4^{2-} .

Voorbeelden van hydrotalcieten zijn $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 8-9\text{H}_2\text{O}$ en $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$.

Verbindingen uit de reeks van de zeolieten (alkalimetaal- resp. aardalkalimetaalalumosilikaten) kunnen met de algemene formule (VII)



worden beschreven,

5 waarbij n de lading van het kation is;

M een element uit de eerste of tweede hoofdgroep, zoals Li, Na, K, Mg, Ca, Sr of Ba, of Zn is,

y:x een getal van 0,8 tot 15, bij voorkeur 0,8 tot 1,2; en

w een getal van 0 tot 300, bij voorkeur 0,5 tot 30 zijn.

- 10 De structuren kunnen bijvoorbeeld in de "Atlas of Zeolite" van W.M. Meier en D.H. Olson, Butterworth-Heinemann, derde druk, 1992, worden gevonden. Voorbeelden van zeolieten zijn natriumalumosilikaten met de formules $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$ [zeoliet A], $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 2NaX \cdot 7,5H_2O$, X = OH, halogeen, ClO_4 [sodaliet];
- 15 $Na_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$; $Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$; $Na_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80} \cdot 16H_2O$; $Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 16H_2O$; $Na_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384} \cdot 250H_2O$ [zeoliet Y]; $Na_{86}Al_{86}Si_{106}O_{384} \cdot 264H_2O$ [zeoliet X]; of de door gedeeltelijke resp. volledige uitwisseling van de Na-atomen door Li-, K-, Mg-, Ca-, Sr- of Zn-atomen weergegeven zeolieten, zoals $(Na,K)_{10}Al_{10}Si_{22}O_{64} \cdot 20H_2O$;
- 20 $Ca_{4,5}Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 30H_2O$; $K_9Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$.

Verdere geschikte zeolieten zijn:

$Na_2 \cdot Al_2O_3 \cdot (2 \text{ tot } 5)SiO_2 \cdot (3,5 \text{ tot } 10)H_2O$ [zeoliet P]

$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot (3,5-10)H_2O$ (zeoliet MAP)

of de door gedeeltelijke resp. volledige uitwisseling van de Na-atomen

25 door Li-, K- of H-atomen weergegeven zeolieten, zoals

$(Li,Na,K,H)_{10}Al_{10}Si_{22}O_{64} \cdot 20H_2O$, $K_9Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$,

$K_4Al_4Si_4O_{16} \cdot 6H_2O$ [zeoliet K-F], $Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$ zeoliet D, zoals in Barrer et al., J. Chem. Soc. 1952, 1561-71 en in US 2950952 beschreven.

30 Verder komen de volgende zeolieten in aanmerking:

K-offretiet, zoals in EP-A-400961 beschreven; zeoliet R, zoals in GB 841812 beschreven; zeoliet LZ-217, zoals in US 4503023 beschreven; Ca-vrije zeoliet LZ-218, zoals in US 4333859 beschreven; zeoliet T, zeoliet LZ-220, zoals in US 4503023 beschreven; $Na_3K_6Al_9Si_{27}O_{72} \cdot 21H_2O$ [zeoliet L]; zeoliet LZ-211, zoals in US 4503023 beschreven; zeoliet LZ-212, zoals in US 4503023 beschreven; zeoliet O, zeoliet LZ-217, zoals in US 4503023 beschreven; zeoliet LZ-219, zoals in US 4503023 beschreven; zeoliet Rho, zeoliet LZ-214, zoals in US 4503023 beschreven;

zeoliet ZK-19, zoals in Am. Mineral. 54 1607 (1969) beschreven; zeoliet W (K-M), zoals in Barrer et al., J. Chem. Soc. 1956, 2882, beschreven; $\text{Na}_{30}\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192} \cdot 98\text{H}_2\text{O}$ [zeoliet ZK-5, zeoliet Q].

Met bijzondere voorkeur worden zeoliet P-typen met de formule IV
 5 toegepast, waarbij x 2 tot 5 en y 3,5 tot 10 zijn, met zeer bijzondere voorkeur zeoliet MAP met de formule IV, waarbij x 2 en y 3,5 tot 10 zijn. In het bijzonder gaat het om zeoliet NaP, d.w.z. M is Na. Deze zeoliet komt in het algemeen voor in de varianten NaP-1, NaP-2 en NaP-3, die zich door hun kubische, tetragonale of orthorhombische structuur onderscheiden (R.M. Barrer, B.M. Munday, J. Chem. Soc. A 1971, 2909-14). De bereiding van zeoliet P-1 en P-2 wordt ook in de hiervoor
 10 genoemde literatuur beschreven. Zeoliet P-3 is volgens deze zeer zeldzaam en derhalve nauwelijks van praktisch belang. De structuur van zeoliet P-1 komt overeen met de uit de bovengenoemde Atlas of Zeolite
 15 Structures bekende Gismondiet-structuur. In meer recente literatuur (EP-A-384070) wordt onderscheid gemaakt tussen kubisch (zeoliet B of P_c) en tetragonaal (zeoliet P_t) zeoliet van het P-type. Daar worden ook nieuwere zeolieten van het P-type met Si:Al-verhoudingen kleiner dan 1,07:1 genoemd. Hierbij gaat het om zeolieten met de aanduiding MAP of
 20 MA-P voor "Maximum Aluminium P". Zeoliet P kan afhankelijk van het bereidingsproces kleine hoeveelheden andere zeolieten bevatten. Zeer zuiver zeoliet P is in WO 94/26662 beschreven.

In het kader van de uitvinding kunnen ook die uit fijne deeltjes bestaande, niet in water oplosbare natriumalumosilikaten worden ge-
 25 bruikt, die bij aanwezigheid van in water oplosbare anorganische of organische dispergeermiddelen werden neergeslagen en gekristalliseerd. Deze kunnen op willekeurige wijze vóór of tijdens de precipitatie resp. kristallisatie in het reactiemengsel worden gebracht.

Na-zeoliet A en Na-zeoliet P hebben de voorkeur.

30 De hydrotalcieten en zeolieten kunnen van nature voorkomende mineralen of synthetisch bereide verbindingen zijn.

De hydrotalcieten en/of zeolieten kunnen in hoeveelheden van bijvoorbeeld 0,1 tot 50, doelmatig 0,1 tot 10 en in het bijzonder 0,1 tot 5 gewichtsdelen, betrokken op 100 gewichtsdelen halogeenhoudend
 35 polymeer, worden toegepast.

Alkalimetaalalumocarbonaten (dawsonieten); deze verbindingen kunnen door de formule



worden weergegeven, waarbij M H, Li, Na, K, $Mg_{1/2}$, $Ca_{1/2}$, $Sr_{1/2}$ is; Z CO_2 , SO_2 , $(Cl_2O_7)_{1/2}$, B_4O_6 , S_2O_2 (thiosulfaat) of C_2O_2 (oxalaat) is; m, als M $Mg_{1/2}$ of $Ca_{1/2}$ is, een getal tussen 1 en 2, in alle andere gevallen een getal tussen 1 en 3 is; n een getal tussen 1 en 4 is; o een
 5 getal tussen 2n en 4 is; en p een getal tussen 0 en 30 is.

De toepasbare almozout-verbindingen met de formule (V) kunnen van nature voorkomende mineralen of synthetisch bereide verbindingen zijn. De metalen kunnen voor een deel tegen elkaar zijn uitgewisseld. De genoemde almozout-verbindingen zijn kristallijn, gedeeltelijk
 10 kristallijn of amorf of kunnen als gedroogde gel aanwezig zijn. De almozout-verbindingen kunnen ook in zeldzamere, kristallijne modificaties aanwezig zijn. Een werkwijze voor de bereiding van dergelijke verbindingen wordt in EP 394670 weergegeven. Voorbeelden voor van nature voorkomende almozout-verbindingen zijn indigiriet, tunisiet,
 15 alumohydrotalciet, para-alumohydrotalciet, strontiodresseriet en hydrostrontiodresseriet. Verdere voorbeelden van almozout-verbindingen zijn kaliumalumocarbonaat $\{(K_2O).(Al_2O_3).(CO_2)_2.2H_2O\}$, natriumalumothiosulfaat $\{(Na_2O).(Al_2O_3).(S_2O_2)_2.2H_2O\}$, kaliumalumosulfiet $\{(K_2O).(Al_2O_3).(SO_2)_2.2H_2O\}$, calciumalmooxalaat
 20 $\{(CaO).(Al_2O_3).(C_2O_2)_2.5H_2O\}$, magnesiumalumotetraboraat $\{(MgO).(Al_2O_3).(B_4O_6)_2.5H_2O\}$, $\{([Mg_{0,2}Na_{0,6}]_2O).(Al_2O_3).(CO_2)_2.4,1H_2O\}$, $\{([Mg_{0,2}Na_{0,6}]_2O).(Al_2O_3).(CO_2)_2.4,3H_2O\}$ en $\{([Mg_{0,3}Na_{0,4}]_2O).(Al_2O_3).(CO_2)_{2,2}.4,9H_2O\}$.

De gemengde almozout-verbindingen kunnen aan de hand van als
 25 zodanig bekende werkwijzen door kationenuitwisseling, bij voorkeur uit de alkalialmozout-verbindingen, of door combinatie-precipitatie (zie bijvoorbeeld US 5055284) worden verkregen.

Almozout-verbindingen met de bovenstaande formule, waarbij M Na of K is; Z CO_2 , SO_2 of $(Cl_2O_7)_{1/2}$ is; m 1-3 is; n 1-4 is; o 2-4 is en p
 30 0-20 is, hebben de voorkeur. Z is met bijzondere voorkeur CO_2 .

Verder hebben verbindingen de voorkeur, die door de volgende formules worden weergegeven:

$M_2O.Al_2O_3.(CO_2)_2.pH_2O$ (Ia), $(M_2O)_2.(Al_2O_3)_2.(CO_2)_2.pH_2O$ (Ib),
 $M_2O.(Al_2O_3)_2.(CO_2)_2.pH_2O$ (Ic), waarbij M een metaal zoals Na, K, $Mg_{1/2}$,
 35 $Ca_{1/2}$, $Sr_{1/2}$ of $Zn_{1/2}$ is en p een getal van 0 tot 12 is.

Natriumalumodihydroxycarbonaat (DASC) en de homologe kaliumverbinding (DAPC) hebben bijzondere voorkeur.

De Dawsonieten kunnen in een hoeveelheid van bijvoorbeeld 0,01

tot 50, doelmatig 0,1 tot 10, met bijzondere voorkeur 0,1 tot 5 gewichtsdelen, betrokken op 100 gewichtsdelen halogeen-houdend polymeer, worden toegepast.

De stabilisatorcombinatie volgens de uitvinding kan samen met
5 verdere toevoegsels, die voor de verwerking en stabilisatie van chloor-houdende polymeren gebruikelijk zijn, worden toegepast, zoals b.v.:

Antioxidantia: als zodanig komen bijvoorbeeld in aanmerking:

1. Gealkyleerde monofenolen, bijvoorbeeld 2,6-di-tert-butyl-4-
10 methylfenol, 2-butyl-4,6-dimethylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethyl-
fenol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-isobutyl-
fenol, 2,6-dicyclopentyl-4-methylfenol, 2-(α -methylcyclohexyl)-4,6-di-
methylfenol, 2,6-dioctadecyl-4-methylfenol, 2,4,6-tricyclohexylfenol,
2,6-di-tert-butyl-4-methoxymethylfenol, 2,6-dinonyl-4-methylfenol,
15 2,4-dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyl-
heptadec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)fenol en
mengsels daarvan.
2. Alkylthiomethylfenolen, bijvoorbeeld 2,4-dioctylthiomethyl-6-tert-
butylfenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-methylfenol, 2,4-dioctylthio-
20 methyl-6-ethylfenol, 2,6-didodecylthiomethyl-4-nonylfenol.
3. Hydrochinonen en gealkyleerde hydrochinonen, bijvoorbeeld 2,6-di-
tert-butyl-4-methoxyfenol, 2,5-di-tert-butylhydrochinon, 2,5-di-tert-
amylhydrochinon, 2,6-difenyl-4-octadecyloxyfenol, 2,6-di-tert-butyl-
hydrochinon, 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-di-tert-butyl-4-
25 hydroxyanisol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylstearaat, bis(3,5-di-
tert-butyl-4-hydroxyfenyl)adipaat.
4. Tocoferolen, bijvoorbeeld α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -
tocoferol en mengsels daarvan (vitamine E).
5. Gehydroxyleerde thiodifenylethers, bijvoorbeeld 2,2'-thiobis(6-
30 tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-thiobis(4-octylfenol), 4,4'-thiobis(6-
tert-butyl-3-methylfenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-2-methylfenol),
4,4'-thiobis(3,6-di-sec-amylfenol), 4,4'-bis(2,6-dimethyl-4-hydroxy-
fenyl)disulfide.
6. Alkylideen-bisfenolen, bijvoorbeeld 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-
35 4-methylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-ethylfenol), 2,2'-
methyleenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)fenol], 2,2'-methyleen-
bis(4-methyl-6-cyclohexylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-nonyl-4-methyl-
fenol), 2,2'-methyleenbis(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-

ethylideenbis(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-ethylideenbis(6-tert-butyl-4-isobutylfenol), 2,2'-methyleenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylfenol], 2,2'-methyleenbis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol], 4,4'-methyleenbis(2,6-di-tert-butylfenol), 4,4'-methyleenbis(6-tert-butyl-2-methylfenol), 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butaan, 2,6-bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butaan, 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-3-n-dodecylmercaptobutaan, ethyleenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyfenyl)butyraat], bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyclopentadieen, bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylfenyl]-tereftalaat, 1,1-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyfenyl)butaan, 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propaan, 2,2-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-4-n-dodecylmercaptobutaan, 1,1,5,5-tetra(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)pentaan.

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

8. Gehydroxybenzyleerde malonaten, bijvoorbeeld dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonaat, dioctadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonaat, didodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonaat, di[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonaat.

9. Aromatische hydroxybenzyl-verbindingen, bijvoorbeeld 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzeen, 1,4-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzeen, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)fenol.

10. Triazine-verbindingen, bijvoorbeeld 2,4-bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat, 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanuraat, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-

tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat.

11. Benzylfosfonaten, bijvoorbeeld dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, di-octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, 5 fosfonaat, di-octadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylfosfonaat, het Calciumzout van de monoethylester van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonzuur.
12. Acylaminofenolen, bijvoorbeeld 4-hydroxylaurinezuuranilide, 4-hydroxystearinezuuranilide, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)-carbaminezuur-octylester.
13. Esters van β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 15 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.
- 20 14. Esters van β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, 25 N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.
15. Esters van β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octanol, 30 octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan. 35
16. Esters van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylazijnzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-pro-

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

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

Eventueel kan ook een mengsel van antioxidantia met een verschillende structuur worden toegepast.

De antioxidantia kunnen in een hoeveelheid van bijvoorbeeld 0,01 tot 10, doelmatig 0,05 tot 10 en in het bijzonder 0,05 tot 5 gewichtsdelen, betrokken op 100 gewichtsdelen PVC, worden toegepast.

UV-absorptiemiddelen en beschermingsmiddelen tegen licht: voorbeelden daarvan zijn:

1. 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazolen, zoals bijvoorbeeld 2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-benzotriazool, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-4'-octoxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, mengsel van 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)fenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-fenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool en 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2,2'-methyleenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazool-2-yl-fenol]; het omesteringsproduct van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxy-

carbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]benzotriazool met polyethyleenglycol 300; $[RCH_2CH_2COO(CH_2)_3]_2$ met $R = 3'$ -tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazool-2-ylfenyl.

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

3. Esters van eventueel gesubstitueerde benzoëzuren, zoals bijvoorbeeld 4-tert-butylfenylsalicylaet, fenylsalicylaet, octylfenylsalicylaet, dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, benzoylresorcinol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2,4-di-tert-butylfenylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-hexadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-octadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2-methyl-4,6-di-tert-butylfenylester.

4. Acrylaten, zoals bijvoorbeeld α -cyaan- β,β -difenylacrylzuur-ethyl-ester resp. -isooctylester, α -carbomethoxykaneelzuur-methylester, α -cyaan- β -methyl-p-methoxykaneelzuur-methylester resp. -butylester, α -carbomethoxy-p-methoxykaneelzuur-methylester, N-(β -carbomethoxy- β -cyaanvinyl)-2-methylindoline.

5. Nikkelverbindingen, zoals bijvoorbeeld nikkelcomplexen van 2,2'-thiobis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenol], zoals het 1:1- of het 1:2-complex, eventueel met extra liganden, zoals n-butylamine, triethanolamine of N-cyclohexyldiethanolamine, nikkel-dibutyldithiocarbamaat, nikkelzouten van de monoalkyl-esters, b.v. de methyl- of ethyl-ester, van 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylfosfonzuur, nikkelcomplexen van ketoxims, zoals van 2-hydroxy-4-methylfenylundecylketoxim, nikkelcomplexen van 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazool, eventueel met extra liganden.

6. Sterisch gehinderde aminen, zoals bijvoorbeeld bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacaet, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinaet, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacaet, n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonzuur-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, het condensatieproduct van 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine en barnsteenzuur, het condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-tert-octylamino-2,6-dichloor-1,3,5-s-triazine, tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetaet, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butaantetraoaet, 1,1'-(1,2-ethaandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stear-

- ryloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonaat, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacaat, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinaat, het condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-morfolino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine, het condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, het condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion.
- 15 7. Oxaalzuurdiamiden, zoals bijvoorbeeld 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyl-oxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxaalamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilide en het mengsel daarvan met 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyloxanilide, mengsels van o- en p-methoxy- alsmede van o- en p-ethoxy-di-gesubstitueerde oxaniliden.
- 20 8. 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen, zoals bijvoorbeeld 2,4,6-tris-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(4-methylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(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.
- 30

Het stabilisatormengsel volgens de uitvinding met alkalimetaal- of aardalkalimetaalcarboxylaten, in het bijzonder calciumcarboxylaten, met aluminiumcarboxylaten, met 1,3-dicarbonylverbindingen, met dihydropyridinen, met fosfieten of combinaties van deze stoffen heeft de voorkeur.

35

Weekmakers: als organische weekmakers komen bijvoorbeeld die uit de volgende groepen in aanmerking:

A) Ftaalzuuresters:

Voorbeelden van dergelijke weekmakers zijn dimethyl-, diethyl-, dibutyl-, dihexyl-, di-2-ethylhexyl-, di-n-octyl-, diisooctyl-, diisononyl-, diisodecyl-, diisotridecyl-, dicyclohexyl-, dimethylcyclohexyl-, dimethylglycol-, dibutylglycol-, benzylbutyl- en difenylftalaat alsmede mengsels van ftalaten, zoals C₇₋₉- en C₉₋₁₁-alkylftalaten van in hoofdzaak lineaire alcoholen, C₆₋₁₀-n-alkylftalaten en C₈₋₁₀-n-alkylftalaten. Daarbij hebben dibutyl-, dihexyl-, di-2-ethylhexyl-, di-n-octyl-, diisooctyl-, diisononyl-, diisodecyl-, diisotridecyl- en benzylbutylftalaat alsmede de genoemde mengsels van alkylftalaten de voorkeur. Bijzondere voorkeur hebben di-2-ethylhexyl-, diisononyl- en diisodecylftalaat, die ook onder de gebruikelijke afkortingen DOP (dioctylftalaat, di-2-ethylhexylftalaat), DINP (diisononylftalaat, DIDP (diisodecylftalaat) bekend zijn.

B) Esters van alifatische dicarbonsuren, in het bijzonder esters van adipine-, azelaïne- en sebacinezuur.

Voorbeelden van dergelijke weekmakers zijn di-2-ethylhexyladipaat, diisooctyladipaat (mengsel), diisononyladipaat (mengsel), diisodecyladipaat (mengsel), benzylbutyladipaat, benzyl-octyladipaat, di-2-ethylhexylazelaat, di-2-ethylhexylsebacaat en diisodecylsebacaat (mengsel). Di-2-ethylhexyladipaat en diisooctyladipaat hebben de voorkeur.

C) Trimellietzuuresters,

bijvoorbeeld tri-2-ethylhexyltrimellietaat, triisodecyltrimellietaat (mengsel), triisotridecylmellietaat, triisooctyltrimellietaat (mengsel) alsmede tri-C₆₋₈-alkyl-, tri-C₆₋₁₀-alkyl-, tri-C₇₋₉-alkyl- en tri-C₉₋₁₁-alkyltrimellietaten. De laatstgenoemde trimellietaten ontstaan door verestering van trimellietzuur met de desbetreffende alkanolmengsels. Trimellietaten die de voorkeur hebben zijn tri-2-ethylhexyltrimellietaat en de genoemde trimellietaten van alkanolmengsels. Gebruikelijke afkortingen zijn TOTM (trioctyltrimellietaat, tri-2-ethylhexyltrimellietaat), TIDTM (triisodecyltrimellietaat) en TITDTM (triisotridecyltrimellietaat).

D) Epoxy-weekmakers

In hoofdzaak zijn dat geëpoxydeerde onverzadigde vetzuren, zoals b.v. geëpoxydeerde sojabonenolie.

E) Polymeer-weekmakers

De meest gebruikelijke uitgangsmaterialen voor de bereiding van de polyester-weekmakers zijn: dicarbonzuren, zoals adipine-, ftaal-, azelaïne- en sebacinezuur; diolen, zoals 1,2-propaandiol, 1,3-butaandiol, 1,4-butaandiol, 1,6-hexaandiol, neopentylglycol en diethyleenglycol.

F) Fosforzuuresters

Voorbeelden van dergelijke fosforzuuresters zijn tributylfosfaat, tri-2-ethylbutylfosfaat, tri-2-ethylhexylfosfaat, trichloorethylfosfaat, 2-ethylhexyldifenylfosfaat, kresyldifenylfosfaat, trifenylfosfaat, trikresylfosfaat en trixylenylfosfaat. Tri-2-ethylhexylfosfaat alsmede Reofos 50 en 95 (van de firma FMC) hebben de voorkeur.

G) Gechloreerde koolwaterstoffen (paraffinen)

15 H) Koolwaterstoffen

I) Monoesters, b.v. butyloleaat, fenoxylethyloleaat, tetrahydrofurfuryloleaat en alkylsulfonzuuresters.

J) Glycolesters, b.v. diglycolbenzoaten.

Definities en voorbeelden van weekmakers uit de groepen A) tot en met J) kunnen aan de volgende handboeken worden ontleend:

"Taschenbuch der Kunststoffadditive", uitgever R. Gächter en H. Müller, Carl Hanser Verlag, 1989, hoofdstuk 5, blz. 341-442.

"PVC Technology", uitgever W.V. Titow, vierde druk, Elsevier Publishers, 1984, hoofdstuk 6, bladzijden 147-180.

25 Er kunnen ook mengsels van verschillende weekmakers worden toegepast.

De weekmakers kunnen in een hoeveelheid van bijvoorbeeld 5 tot 120, doelmatig 10 tot 100 gewichtsdel, betrokken op 100 gewichtsdel PVC, worden toegepast.

30 Als glijmiddelen komen bijvoorbeeld in aanmerking: montaanwas, vetzuuresters, PE-wassen, amide-wassen, chloorparaffinen, glycerol-esters of aardalkalimetaalzepen resp. glijmiddelen op silikonenbasis, zoals in EP 225261 beschreven. In "Taschenbuch der Kunststoffadditive", uitgever R. Gächter en H. Müller, Carl Hanser Verlag, derde druk, 35 1989, bladzijden 478-488, zijn ook bruikbare glijmiddelen beschreven.

Vulstoffen: vulstoffen ("Handbook of PVC-Formulating" van E.J. Wickson, John Wiley & Sons, New York 1993, blz. 393-449) en versterkende middelen ("Taschenbuch der Kunststoffadditive", uitgever R.

Gächter en H. Müller, Carl Hanser Verlag, derde druk, 1989, bladzijden 549-615) kunnen b.v. zijn: calciumcarbonaat, dolomiet, wollastoniet, magnesiumoxide, magnesiumhydroxide, silikaten, glasvezels, talk, kaolien, krijt, mica, metaaloxiden en -hydroxiden, roet of grafiet. Krijt
5 heeft de voorkeur.

Pigmenten: geschikte stoffen zijn bekend bij een deskundige. Voorbeelden van anorganische pigmenten zijn TiO_2 , roet, Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , $(Ti,Ba,Sb)_2O_3$, Cr_2O_3 , spinellen zoals kobalt-blauw en kobalt-groen, $Cd(S,Se)$, ultramarijnblauw. TiO_2 , ook in micro-fijn gemaakte vorm,
10 heeft de voorkeur. Organische pigmenten zijn b.v. azo-pigmenten, ftaalcyanine-pigmenten, chinacridon-pigmenten, peryleen-pigmenten, pyrrolopyrrool-pigmenten en antrachinon-pigmenten. Verdere bijzonderheden kunnen in het "Handbook of PVC Formulating", E.J. Wickson, John Wiley & Sons, New York 1993, blz. 449-474, worden gevonden.

15 Voorbeelden van de te stabiliseren chloor-houdende polymeren of de gerecyclede producten daarvan zijn: polymeren van vinylchloride, vinylharsen, die vinylchloride-eenheden in de structuur bevatten, zoals copolymeren van vinylchloride en vinylesters van alifatische zuren, in het bijzonder vinylacetaat, copolymeren van vinylchloride
20 met esters van acryl- en methacrylzuur en met acrylonitril, copolymeren van vinylchloride met dieen-verbindingen en onverzadigde dicarbonzuren of de anhydriden daarvan, zoals copolymeren van vinylchloride met diethylmaleaat, diethylfumaraat of maleïnezuuranhydride, na-gechloreerde polymeren en copolymeren van vinylchloride, copolymeren
25 van vinylchloride en vinylideenchloride met onverzadigde aldehyden, ketonen en andere verbindingen, zoals acroleïne, crotonaldehyd, vinylmethylketon, vinylmethylether, vinylisobutylether en dergelijke; polymeren van vinylideenchloride en copolymeren daarvan met vinylchloride en andere polymeriseerbare verbindingen; polymeren van vinylchloor-
30 acetaat en dichloordivinylethers; gechloreerde polymeren van vinylacetaat, gechloreerde polymere esters van acrylzuur en α -gesubstitueerd acrylzuur; polymeren van gechloreerde styrenen, bijvoorbeeld dichloorstyreen; gechloreerde rubber; gechloreerde etheenpolymeren; polymeren en na-gechloreerde polymeren van chloorbutadieen en de co-
35 polymeren daarvan met vinylchloride, gechloreerde natuur- en synthetische rubbers, alsmede mengsels van de genoemde polymeren met elkaar of met andere polymeriseerbare verbindingen.

In het kader van deze uitvinding bedoelt men met PVC ook copoly-

meren met polymeriseerbare verbindingen, zoals acrylonitril, vinylacetaat of ABS, waarbij het om suspensie-, massa- of emulsie-polymeren kan gaan. PVC-homopolymeer in combinatie met polyacrylaten heeft ook de voorkeur.

- 5 Verder worden de entpolymeren van PVC met EVA, ABS en MBS omvat. Substraten die de voorkeur hebben zijn ook mengsels van de hiervoor genoemde homo- en copolymeren, in het bijzonder vinylchloride-homopolymeren, met andere thermoplastische of/en elastomere polymeren, in het bijzonder mengsels met ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, 10 PMMA, EDPM en polylactonen.

Suspensie- en massa-polymeren, alsmede emulsie-polymeren hebben de voorkeur.

Als chloor-houdend polymeer heeft polyvinylchloride, in het bijzonder als suspensie-polymeer en massa-polymeer, bijzondere voorkeur.

- 15 Verder komen voor de stabilisatie in het kader van deze uitvinding ook in het bijzonder gerecyclede chloor-houdende polymeren in aanmerking, waarbij het hierbij om de hierboven nader beschreven polymeren gaat, die door de verwerking, het gebruikt of de opslag een beschadiging hebben opgelopen. Gerecyceld PVC heeft bijzondere voor- 20 keur. In de gerecyclede materialen kunnen ook kleine hoeveelheden vreemde stoffen aanwezig zijn, zoals b.v. papier, pigmenten, lijm, die vaak moeilijk te verwijderen zijn. Deze vreemde stoffen kunnen ook van het contact met diverse stoffen tijdens het gebruikt of de opwerking afkomstig zijn, zoals b.v. brandstofresten, lak-componenten, metaal- 25 sporen en initiator-resten.

De toepassing van het stabilisatormengsel gebeurt op een voor de deskundige bekende wijze.

- Het stabilisatormengsel kan b.v. ook samen met gebruikelijke toevoegsels vóór de eigenlijke toepassing vormgevend tot bijvoorbeeld 30 een granulaat of extrudaat of tot een pasta worden verwerkt.

- Een verder onderwerp van de onderhavige uitvinding is de toepassing van het hiervoor beschreven stabilisatormengsel - ook als granulaat, extrudaat of pasta, ook in verbinding met glijmiddelen (zogenoemd one-pack) - bij de stabilisatie van een halogeen-houdend polymeer of gerecycled polymeer. Voor de afzonderlijke stabilisatoren 35 alsmede het halogeen-houdende polymeer zelf gelden de hiervoor toegelichte voorkeuren, en daarnaast kan bovendien een van de hiervoor beschreven verdere bestanddelen worden toegepast.

Het stabilisatormengsel kan op bekende wijze aan het polymeer worden toegevoegd, waarbij men de genoemde stabilisatoren en eventueel verdere toevoegsels onder toepassing van bekende inrichtingen, zoals mengers, kneders, extrudeerinrichtingen, molens en dergelijke, met het
 5 halogeen-houdende polymeer mengt. Hierbij kunnen de stabilisatoren afzonderlijk of als mengsel of ook in de vorm van zogenaamde stamsamenstellingen worden toegevoegd. De uitvinding heeft dus ook betrekking op een werkwijze voor het stabiliseren van een halogeen-houdend polymeer, welke wordt gekenmerkt doordat men de stabilisatorcomponen-
 10 ten en eventueel verdere toevoegsels onder toepassing van inrichtingen, zoals kalanders, mengers, kneders, extrudeerinrichtingen en dergelijke, met het PVC mengt.

De uitvinding heeft ook betrekking op de aldus gestabiliseerde, het stabilisatormengsel volgens de uitvinding bevattende polymeer-
 15 samenstellingen. Deze kunnen op bekende wijze in de gewenste vorm worden gebracht. Dergelijke werkwijzen zijn bijvoorbeeld kalanderen, extruderen, spuitgieten, sinteren of spinnen, verder extrusie-blazen of een verwerking volgens de plastisol-werkwijze. De polymeersamenstellingen kunnen ook tot schuimstoffen worden verwerkt.

20 De uitvinding heeft ook betrekking op de toepassing van de gestabiliseerde polymeersamenstellingen voor de vervaardiging van uit halogeen-houdend polymeer te vervaardigen vormlichamen. De polymeersamenstellingen volgens de uitvinding zijn geschikt voor half harde en zachte recepturen, zoals b.v. voor zachte recepturen voor draadmantels
 25 en kabelisolaties. In de vorm van half harde recepturen zijn de polymeersamenstellingen volgens de uitvinding geschikt voor decoratiefoelies, schuimstoffen, landbouwfoelies, slangen, afdichtingsprofielen, bureaufoelies, geëxtrudeerde profielen en platen, vloerfoelies en platen, bekledingsmaterialen en kunstleer, alsmede crashpad-foelies
 30 (voor de toepassing op autobedrijf).

In de vorm van harde recepturen zijn de polymeersamenstellingen volgens de uitvinding geschikt voor holle lichamen (flessen), verpak-
 kingsfoelies (dieptrekfoelies), blaasfoelies, crashpad-foelies (auto's), buizen, schuimstoffen, zware profielen (vensterkozijnen),
 35 lichte wandprofielen, bouwprofielen, sidings, fittings en apparatuurbehuizingen (computers, huishoudelijke apparaten), alsmede andere spuitgietvoorwerpen.

Voorbeelden van de toepassing van de volgens de uitvinding gesta-

biliseerde polymeersamenstellingen als plastisol zijn kunstleer, vloeren, textielbekledingen, tapijten, coil-coatings en tectyl voor auto's.

Voorbeelden van sinter-toepassingen van de volgens de uitvinding
5 gestabiliseerde polymeersamenstellingen zijn slush, slush mould en coil-coatings.

De bereiding van de N-piperidinyltriazinen is bekend uit de literatuur (zie b.v. Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", deel VIII, blz. 233-237, SAUERSTOFFVERBINDUNGEN III, derde druk, Thieme
10 Verlag, Stuttgart 1952). Als uitgangsmateriaal voor de omzetting met verschillende N-piperidinyllaminen kan cyanuurchloride, diaminochloor-1,3,5-triazine of verschillend gesubstitueerde bisdialkylaminochloor-1,3,5-triazinen of dialkylamino- resp. alkylaminodichloor-1,3,5-triazinen worden toegepast.

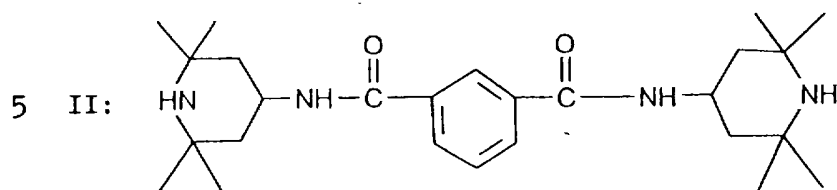
15 De volgende voorbeelden lichten de uitvinding verder toe zonder deze te beperken. Delen en procenten hebben, net als in de rest van de beschrijving, voor zover niet anders vermeld, betrekking op het gewicht.

20 Voorbeeld I: N,N'-bis[2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]oxamide

56,1 g (0,4 mol) oxaalzuur-diethylester wordt onder roeren langzaam met 156,3 g (0,8 mol) 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine gemengd, waarbij de aminolyse onder sterke warmte-ontwikkeling plaatsvindt. De temperatuur stijgt tot ongeveer 100°C. Na toevoeging van 150
25 ml xyleen wordt gedurende 18,5 uur bij 88-137°C ethanol afgedestilleerd. Vervolgens wordt het precipitaat in 1500 ml xyleen opgenomen, heet gefiltreerd en afgekoeld. De geprecipiteerde kristallen worden afgezogen en uit xyleen geherkristalliseerd.

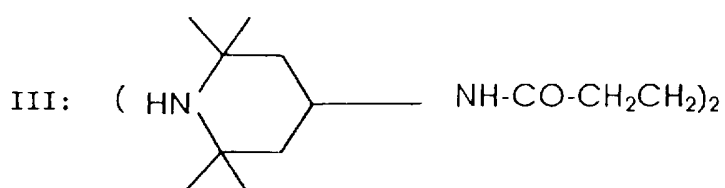
30 Opbrengst 120 g (82% van de theorie). Vlampunt 225-231°C.

De volgende producten (voorbeelden II-VIII) werden door omzetting van 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met de desbetreffende zuurchloriden resp. door de reactie van bis-2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1,6-hexaandiamine met aceetanhydride bereid:



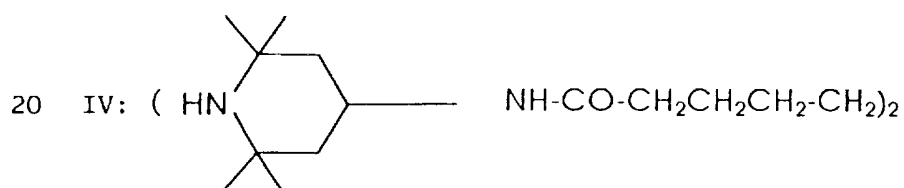
Vlampunt 273°C,
ontleedt;

10



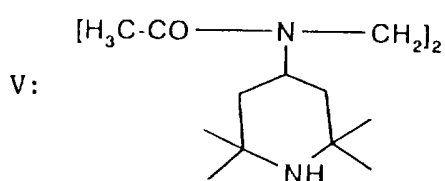
Vlampunt 217°C;

15



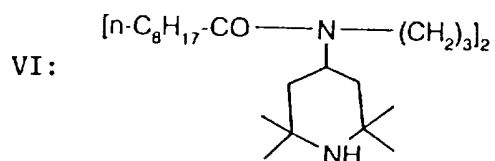
Vlampunt 145°C;

25

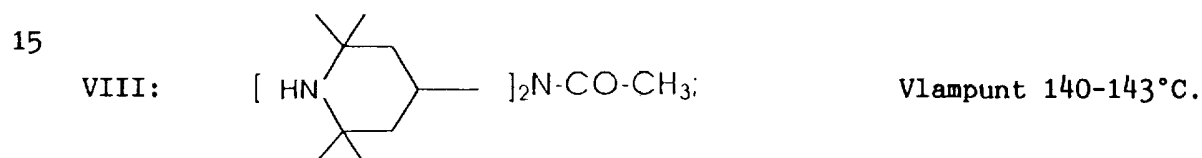
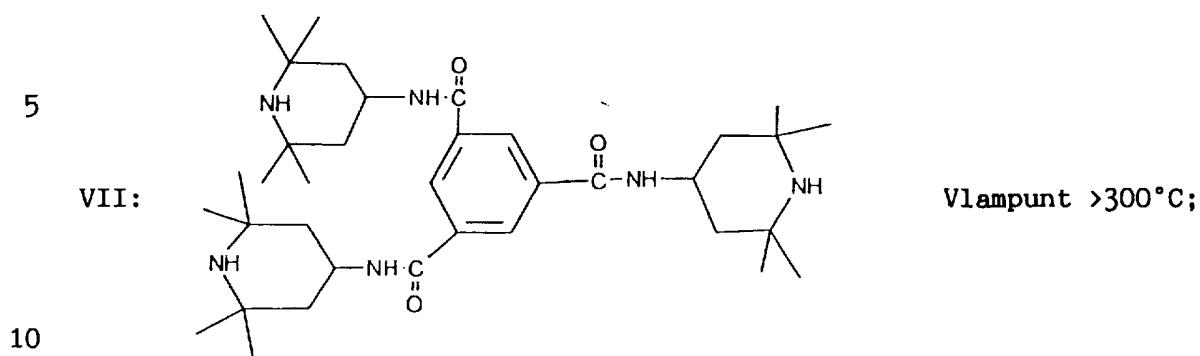


Vlampunt 197-199°C;

30



Vlampunt 79-81°C;



Voorbeeld IX: Voor de bereiding van de stabilisatoren I resp. II wordt een Zn/Ca-stearaat-mengsel 1,5 uur met behulp van een tuimelmenger intensief met een in de handel verkrijgbaar β -diketon (stabilisator I) en verder met de piperidine-verbinding V in de verhouding 8:2:1,5 (stabilisator II) gemengd. Van deze stabilisatormengsels wordt desbetreffend 1,0 deel (stabilisator I) resp. 1,15 delen (stabilisator II) met 100 delen S-PVC (K-waarde 70) en 21 delen van een mengsel van dioctylftalaat/geëpoxydeerde sojaolie en een in de handel verkrijgbaar vloeibaar arylalkylfosfiet gemengd en 5 minuten bij 190°C op een mengwals geplastificeerd. Uit de aldus verkregen foelies (dikte 0,2 mm) worden testmonsters gesneden en bij 180°C in een Mathis-Thermo-Takter gedurende de in de onderstaande tabel A weergegeven periode thermisch belast. Vervolgens wordt de geelheidsindex (YI) volgens ASTM-1925-70 bepaald.

Hoe lager de gevonden YI-waarde, des te werkzamer verhindert het stabilisatorsysteem het vergelen en dus het beschadigen van het materiaal. De thermische stabiliteit op de lange duur van het gestabili-

seerde polymeer kan aan het plotselinge optreden van een sterke verkleuring worden herkend. Een stabilisator is des te werkzamer, hoe langer deze verkleuring onder thermische belasting wordt vertraagd.

Hitte-test: YI van de testlichamen bij 180°C

5

Tabel A

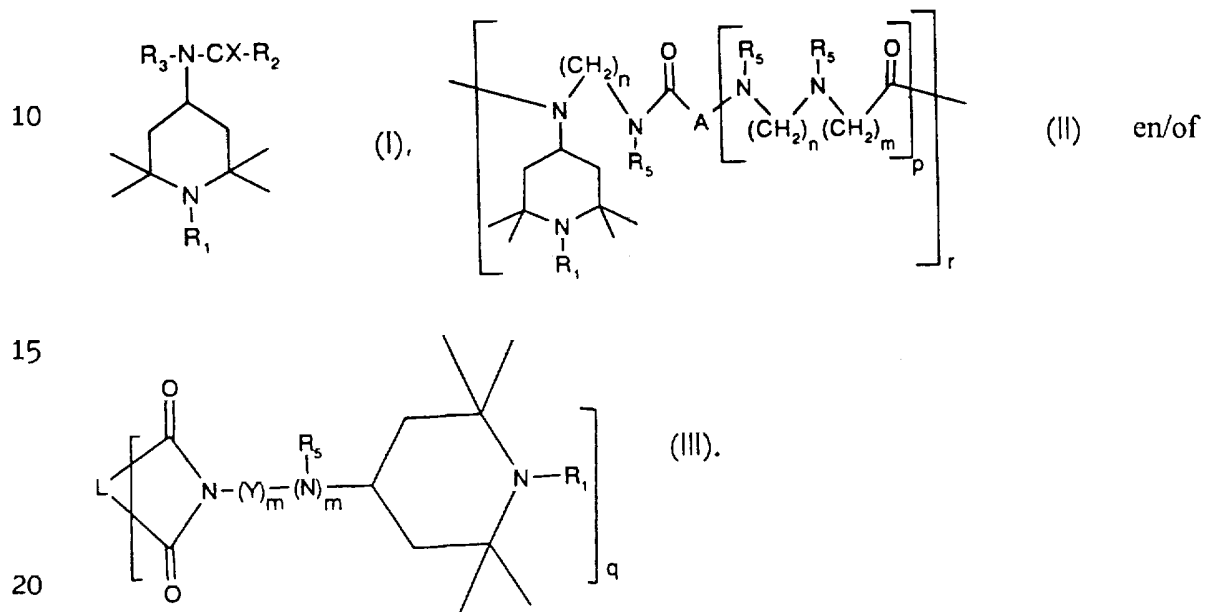
10

Stabili- sator	Co-toevoegsel	Testduur [min]					Tijdstip van afbreken [min]
		0	6	12	24	48	
I	-	5,1	5,4	5,3	zwart	zwart	17
II	verbinding V	5,7	6,0	6,5	7,9	12,8	70

Conclusies

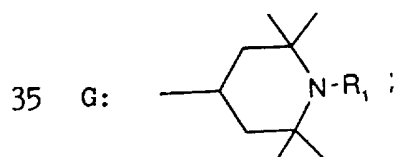
1. Stabilisatorcombinatie voor halogeen-houdende polymeren, bevattende

- 5 A) ten minste een zinkcarboxylaat
B) ten minste een verbinding met de formule



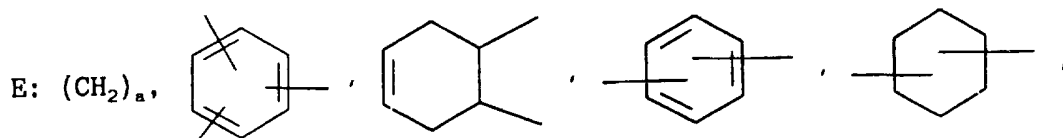
waarin

- 25 X: O of S;
a: 0 tot 8; b: 2 tot 12; c: 1 of 2; k: 2 tot 6;
R₁: H of C₁-C₈ alkyl, C₃-C₈ alkenyl, C₇-C₉ fenylalkyl of C₅-C₈ cycloalkyl;
R₂: C₁-C₈ alkyl, -NH₂, R₃NG-, R₄-O-, [R₃-NG-CX]_cE-,
30 (C₁-C₄ alkyl)₂N(CH₂)_k-CX-, fenyl of met OH, C₁-C₄ alkoxy of C₁-C₄ alkyl gesubstitueerd fenyl,



R_3 : H, C_1 - C_8 alkyl, C_3 - C_8 alkenyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, R_2 -CX-NG-(CH_2) $_b$,
 $(C_1$ - C_4 alkyl) $_2$ N(CH_2) $_k$ - of G;
 R_4 : C_1 - C_4 alkyl, cyclohexyl of benzyl;

5



10

-CH=CH-, -CH(OH)-CH(OH)-, -CH $_2$ -CH(OH)- of -NH(CH_2) $_b$ NH-;

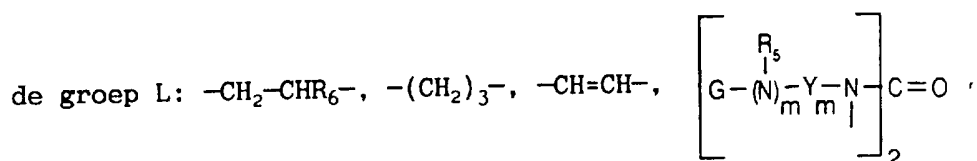
A: -(CH_2) $_m$ -, >CO-, -(CH_2) $_d$ -CO- of -NH(CH_2) $_n$ -CO-

m: 0 of 1; n: 2 tot 12; p: 0 of 1; d: 1 tot 8; q: 1 of 2; r: 2 tot 50;

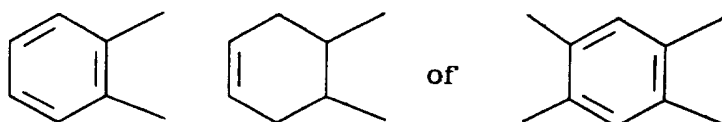
waarbij, als p 0 is, A: >CO-, -(CH_2) $_m$ -, -(CH_2) $_d$ -CO-, -NH(CH_2) $_n$ -CO-

15 als p 1 is, A: -(CH_2) $_m$ - is,

20



25



of

betekent,

R_5 : H, C_1 - C_8 alkyl, C_3 - C_8 alkenyl, C_5 - C_8 cycloalkyl of G;

30 R_6 : H, C_1 - C_{12} alkyl;

Q: -O- of >NH en

Y: -CH $_2$ -CH(OH)-CH $_2$ - zijn.

35

2. Stabilisatorcombinatie volgens conclusie 1, waarin

X: 0 of S;

a: 0 tot 4; b: 2 tot 6; c: 1 of 2; k: 2 of 3;

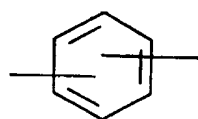
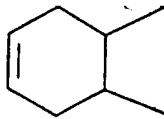
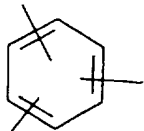
R_1 : H of C_1 - C_8 alkyl;

R_2 : C_1 - C_8 alkyl, $-NH_2$, R_3-NG- , $[R_3-NG-CX]_cE-$ of $(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2N(CH_2)_k-CX-$;

R_3 : H, C_1 - C_8 alkyl, $R_2-CX-NG-(CH_2)_b$, $(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2N(CH_2)_k-$ of $-G$;

5

E: $-(CH_2)_a-$,



$-CH=CH-$ of

10 $-NH(CH_2)_bNH-$;

R_5 : H, C_1 - C_8 alkyl of G;

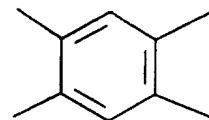
A: $-CO-$, $-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_d-CO-$ of $-NH(CH_2)_n-CO-$;

m: 0 of 1; n: 2 tot 6; p: 0 of 1; d: 1 tot 4; q: 1 of 2; r: 2 tot 50;

waarbij, als p 0 is, A: $-CO-$, $-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_d-CO-$ of $-NH(CH_2)_n-CO-$,

15 als p 1 is, A: $-(CH_2)_m-$ is,

de groep L: $-CH_2-CHR_6-$, $-(CH_2)_3-$, $\left[G-\underset{\substack{| \\ R_5}}{\underset{\substack{| \\ m}}{N}}-\underset{\substack{| \\ m}}{Y}-N-\right]_2 C=O$ of



20

betekent,

R_6 : H of C_1 - C_{12} alkyl;

Y: $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ en

25 Q: $-O-$ of $>NH$ zijn.

3. Stabilisatorcombinatie volgens conclusie 1, waarin

X: 0;

30 a: 0 tot 4; b: 2 tot 6; c: 1;

R_1 : H of C_1 - C_8 alkyl;

R_2 : $[R_3-NG-CX]_cE-$;

R_3 : H, C_1 - C_8 alkyl, $R_2-CX-NG-(CH_2)_b$ of G;

E: $(CH_2)_a$ of $-NH-(CH_2)_bNH-$;

35 R_5 : G;

A: $-(CH_2)_m-$;

m: 0 of 1; n: 2 tot 6; p: 0; q: 1 of 2; r: 2 tot 50;

de groep L: $-CH_2-CHR_6-$, $-(CH_2)_3-$ of $-CH=CH-$ betekent,

R₆: H;

Y: -CH₂-CH(OH)-CH₂- en

Q: >NH zijn.

5

4. Stabilisatorcombinatie volgens conclusie 1, die bovendien alkalimetaal- en/of aardalkalimetaalverbindingen en/of aluminiumverbindingen bevat.

10 5. Stabilisatorcombinatie volgens conclusie 1, die bovendien calciumcarboxylaten bevat.

6. Stabilisatorcombinatie volgens conclusie 1, die bovendien aluminiumcarboxylaten bevat.

15

7. Stabilisatorcombinatie volgens conclusie 1, die bovendien ten minste een verdere stof uit de groep van de epoxiden en geëpoxydeerde vetzuuresters, fosfieten, thiofosfieten en thiofosfaten, polyolen, 1,3-dicarbonylverbindingen, mercaptocarbonzuuresters, dihydropyridinen, antioxidantia, beschermingsmiddelen tegen licht en UV-absorptiemiddelen, alkalimetaal- en aardalkalimetaalverbindingen, perchloraatzouten, zeolieten, hydrotalcieten of dawsonieten bevat.

20 8. Samenstelling of product met daarin een halogeen-houdend polymer meer en de stabilisatorcombinatie volgens conclusie 1.

9. Werkwijze voor het stabiliseren van halogeen-houdende polymeren, met het kenmerk, dat men hieraan een stabilisatorcombinatie volgens conclusie 1 toevoegt.



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 133878

NL 1005608

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
D, X	EP 0 488 951 A (CIBA GEIGY AG) 3 Juni 1992 (1992-06-03) * bladzijde 4, regel 36 - bladzijde 5, regel 8; conclusies 1,4,5,9,11,17; voorbeelden *	1,2,7-9	C08K5/3435 C08K5/098 C08L57/08
A	EP 0 432 096 A (CIBA GEIGY AG) 12 Juni 1991 (1991-06-12) * conclusies 1,3,9; voorbeelden *	1,4,5,7	
A	FR 2 074 871 A (SANKYO CO) 8 Oktober 1971 (1971-10-08) * bladzijde 8, alinea 3; conclusies 1,3; voorbeeld 5 *	1,3,4,7	
A	EP 0 421 933 A (CIBA GEIGY AG) 10 April 1991 (1991-04-10) * conclusies 1,4-6,11,17-20; voorbeelden; tabellen *	1,4,5,7	
A	EP 0 446 171 A (CIBA GEIGY AG) 11 September 1991 (1991-09-11) * conclusies 1-4,12; voorbeeld 16; tabellen *	1,4,5,7	Onderzochte gebieden van de techniek
A	EP 0 488 950 A (CIBA GEIGY AG) 3 Juni 1992 (1992-06-03)	1,4,5,7	C08K
X	* bladzijde 16, regel 45 - bladzijde 18, regel 30; conclusies 1-4,6,10,17,18 *	1	
A	EP 0 570 337 A (CIBA GEIGY AG) 18 November 1993 (1993-11-18)	1,4,5,7	
X	* bladzijde 18, regel 1 - bladzijde 21, regel 25; conclusies 1,4,5,20,21 *	1	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op			
Plaats van onderzoek		Datum waarop het onderzoek werd voltooid	Vooronderzoeker (EOB)
'S-GRAVENHAGE		16 December 1999	Engel, S
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR		T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document	
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			

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

NO 133878
NL 1005608

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

16-12-1999

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 0488951 A	03-06-1992	CA 2056580 A	31-05-1992
		DE 59108223 D	31-10-1996
		JP 4332746 A	19-11-1992
		US 5244949 A	14-09-1993
EP 0432096 A	12-06-1991	CA 2031436 A	07-06-1991
		JP 3190967 A	20-08-1991
FR 2074871 A	08-10-1971	CH 553838 A	13-09-1974
		DE 2040975 A	10-02-1972
		GB 1318559 A	31-05-1973
		NL 7011773 A, B	12-07-1971
		US 3684765 A	15-08-1972
EP 0421933 A	10-04-1991	CA 2026899 A	07-04-1991
		DE 59010370 D	18-07-1996
		JP 3126746 A	29-05-1991
EP 0446171 A	11-09-1991	CA 2037676 A	09-09-1991
		JP 4363350 A	16-12-1992
EP 0488950 A	03-06-1992	CA 2056565 A	31-05-1992
		DE 59106533 D	26-10-1995
		JP 4332747 A	19-11-1992
		US 5283273 A	01-02-1994
EP 0570337 A	18-11-1993	DE 59308266 D	23-04-1998
		ES 2115744 T	01-07-1998
		JP 6049273 A	22-02-1994
		US 5350785 A	27-09-1994