

①9



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

①1 1014414

①2 C OCTROOI²⁰

②1 Aanvraag om octrooi: 1014414

②2 Ingediend: 17.02.2000

⑤1 Int.Cl.⁷

C09K15/30, C07D211/94,
C07D491/113, C08K5/3435,
C08L69/00, C07F7/18, C08F26/06,
C09K15/30, C08K5/3492, C07D401/14

③0 Voorrang:
25.02.1999 US 257711
20.05.1999 US 315704

④1 Ingeschreven:
28.08.2000 I.E. 2000/11

④7 Dagtekening:
17.07.2001

④5 Uitgegeven:
03.09.2001 I.E. 2001/09

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

⑦2 Uitvinder(s):
James Peter Galbo te Wingdale, New York (US)
Gerald Anthony Capocci te Greenwich,
Connecticut (US)
Nancy Nase Cliff te Ringwood, New Jersey (US)
Robert Edward Detlefsen te Putnam Valley, New
York (US)
Michael Peter Difazio te Mobile, Alabama (US)
Ramamathan Ravichandran te Nanuet, New
York (US)
Peter Shelsey Solera te Suffern, New York (US)
Henry Clanton Grace te Satsuma, Alabama (US)
Christopher Kuell te Danbury, Connecticut (US)

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

⑤4 Sterisch gehinderde aminen die zijn gesubstitueerd met hydroxylgroepen bevattende N-alkoxyresten.

⑤7 Sterisch gehinderde aminen die aan het N-atoom zijn gesubstitueerd met een -O-E-OH-rest zijn bijzonder effectief bij het stabiliseren van polyalkenen en autolaksamenstellingen tegen de schadelijke effecten van oxidatieve, thermische en actinische straling, waarbij de aanwezigheid van de OH-groep aan de verbindingen zorgt voor belangrijke eigenschappen die niet verkregen kunnen worden door de toepassing van normale -O-E-resten. Ze worden gewoonlijk bereid door het laten reageren van de overeenkomstige N-oxyilverbinding met een alcohol bij aanwezigheid van een peroxide of een organisch hydroperoxide en een katalytische hoeveelheid van een metaalzout of metaal-ligand-complex.

NL C 1014414

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.

Sterisch gehinderde aminen die zijn gesubstitueerd met hydroxylgroepen bevattende N-alkoxyresten

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op sterisch gehinderde amineverbindingen die aan het N-atoom zijn gesubstitueerd met N-alkoxyresten die een tot drie hydroxylgroepen bevatten. Deze materialen zijn bijzonder effectief bij het stabiliseren van polyalkenen, in het bijzonder thermoplastische polyalkenen, tegen de schadelijke effecten van oxidatieve, thermische en actinische straling. De verbindingen zijn ook effectief bij het stabiliseren van door zuur gekatalyseerde en bij omgevingstemperatuur geharde bekledingssystemen.

Door S.Nigam et al., J. Chem. Soc., Trans. Faraday Soc. 1. 1976, 72, 2324 en door K.-D. Asmus et al., Int. J. Radiat. Biol., 1976, 29, 211 is vermeld dat 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en 4-oxo-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine zijn gebruikt voor het invangen van rond koolstof gecentreerde resten die zijn gevormd uit methanol, ethanol, isopropanol en sec-butanol.

In het Amerikaanse octrooischrift 5627248 en EP-A2-135280 worden respectievelijk difunctionele en monofunctionele levende vrije radikaal-polymerisatie-initiatoren beschreven, waarvan enkele sterisch gehinderde amine-ethers bevatten die zijn gesubstitueerd met hydroxylgroepen. Deze verbindingen verschillen qua structuur en eigenschappen aanzienlijk van de onderhavige verbindingen.

In EP-A1-427672 en het Amerikaanse octrooischrift 4972009 worden respectievelijk hydroxylamine- en nitronstructuren vermeld, maar niet toegelicht, waarvan enkele met C₁-C₄ hydroxyalkoxy gesubstitueerde 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-derivaten bevatten. Dergelijke structuren vallen buiten de omvang van de onderhavige uitvinding.

In het Amerikaanse octrooischrift 5204473 worden met N-hydrocarbyloxy gesubstitueerde sterisch gehinderde amine-derivaten beschreven die uitsluitend worden bereid uit organische verbindingen die alleen koolstof- en waterstofatomen bevatten. Dergelijke verbindingen verschillen qua structuur behoorlijk van de onderhavige verbindingen.

In het Amerikaanse octrooischrift 5004770 worden sterisch gehinderde amineverbindingen beschreven die aan het N-atoom zijn gesubstitueerd met alkoxyresten, welke alkoxygroepen zelf ongesubstitueerd zijn. Deze verbindingen zijn in het bijzon-

der bruikbaar in polymeren, waaronder polybutadieen, polystyreen, ABS, polyacetal, polyamide, polyester, polyurethaan en polycarbonaat.

In het Amerikaanse octrooischrift 5096950 worden ook sterisch gehinderde amineverbindingen beschreven die aan het N-atoom gesubstitueerd zijn met alkoxyresten, welke alkoxygroepen zelf ongesubstitueerd zijn. Deze verbindingen blijken
5 bruikbaar te zijn in polyalkenen.

De onderhavige verbindingen zijn met N-alkoxy gesubstitueerde derivaten van 2,2,6,6-tetra-alkylpiperidinen, waarbij de alkoxygroep gesubstitueerd is met een tot drie hydroxylgroepen. De onderhavige verbindingen omvatten tevens derivaten van de
10 2,2,6,6-tetra-alkylpiperidinen met N-alkoxybruggen, waarbij de alkoxyrest, die gesubstitueerd is met een tot drie hydroxylgroepen, wordt gedeeld door twee sterisch gehinderde amine-moleculen. De vrije hydroxylresten van deze verbindingen kunnen reageren met carbonzuren, zuurchloriden of esters zodat enkelvoudige esters of polyesters worden gevormd, of met isocyanaten, waarbij urethanen of polyurethanen worden ge-
15 vormd.

De onderhavige verbindingen zijn, vanwege hun lage basiciteit die wordt gedeeld door de enkelvoudige ongesubstitueerde N-alkoxyverbindingen die worden vermeld in de twee hierboven genoemde octrooischriften, van bijzonder belang bij de stabilisatie van polyalkenen en autolaksamenstellingen, waar de activiteit van de meer basische
20 sterisch gehinderde amine-stabilisatoren significant verminderd is vanwege de interactie met het polymeersubstraat of het zure katalytische systeem dat nodig is voor het harden van een dergelijk substraat.

Voorbeelden van polyalkeensamenstellingen waarbij de onderhavige verbindingen effectief zijn omvatten vlamwerende polyalkenen waarbij zure resten van de
25 ontleding van de gehalogeneerde vlamwerende middelen sterisch gehinderde aminen die geen N-OR-groep bevatten deactiveren, foelies voor kassen en dekfoelies voor de landbouw, waarbij zure resten van pesticiden de activiteit van "normale" sterisch gehinderde amine-stabilisatoren beïnvloeden, en in thermoplastische polyalkenen, waarbij pigmentinteracties met basische sterisch gehinderde amine-stabilisatoren het verven
30 van de substraatoppervlakken beïnvloeden. Voorbeelden van bekledingssamenstellingen waarbij de onderhavige verbindingen effectief zijn omvatten met melamine verknoopte thermohardende acrylharsen, die worden gehard onder toepassing van sterke zuren die een interactie aangaan met basische sterisch gehinderde amine-stabilisatoren.

De onderhavige verbindingen zijn tevens effectief in acrylische alkyd- of polyesterharsen met isocyaan- verknopingsmiddelen, en in epoxyharsen met carbonzuur-, anhydride- of amine-verknopingsmiddelen.

Aldus worden de huidige verbindingen met voordeel toegepast in samenstellingen die tevens costabilisatoren, vlamwerende middelen (b.v. tris(3-broom-2,2-bis-(broommethyl)propyl)fosfaat, decabroomdifenyloxyde, ethyleenbis(tetrabroomftaalimide) of ethyleenbis(dibroomnorbornaandicarboximide)), katalysatoren (b.v. zuren zoals tolu eensulfonzuur, metaal-droogmiddelen of aminen), vulmiddelen bevatten, of in landbouwtoepassingen waarbij pesticiden in contact komen met het gestabiliseerde polymeer. De voorkeur heeft een samenstelling waarbij component (a) polypropeen, polyetheen, thermoplastisch polyalkeen (TPO), ABS of polystyreen met een grote slagvastheid (HIPS) is en component (b) een effectief synergistisch mengsel is van

(i) een verbinding met de formule (1) tot (30); en

(ii) een vlamwerend middel dat wordt gekozen uit de groep die bestaat uit de gehalogeneerde fosfor-, boor-, silicium- en antimoonverbindingen, metaalhydroxiden, metaalhydraten, metaaloxiden en mengsels daarvan.

Terwijl de in de Amerikaanse octrooischriften 5004770 en 5096950 beschreven ongesubstitueerde N-OR-verbindingen ook goed presteren in de in de bovenstaande paragraaf beschreven samenstellingen verschillende de onderhavige verbindingen significant qua zowel structuur als prestatie ten opzichte van de verbindingen uit de stand der techniek vanwege de aanwezigheid van de een tot drie vrije hydroxylgroepen die aanwezig zijn aan de N-alkoxyrest. Deze hydroxylgroepen in de onderhavige verbindingen verlenen de verbindingen superieure antistatische eigenschappen, verenigbaarheid in meer polaire milieus zoals op polyurethaan gebaseerde autolaksystemen op waterbasis en bij het stabiliseren van geverfde thermoplastische alkeenstructuren voor auto's.

De onderhavige verbindingen zijn in het bijzonder geschikt voor

(a) het verschaffen van een superieure verenigbaarheid in polycarbonaten en polycarbonaat/ABS-mengsels vergeleken met de N-OE-verbindingen uit de stand der techniek; en

(b) het verschaffen van een superieure verenigbaarheid in polyesters en polyamiden vergeleken met de N-OE-verbindingen volgens de stand der techniek.

De onderhavige uitvinding heeft de volgende doelen, namelijk:

1014414

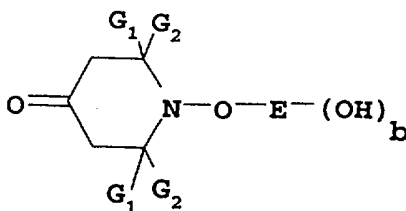
1. nieuwe verbindingen met op de 1-plaats van het sterisch gehinderde amine een rest -O-E-OH, waarbij de OH-groep belangrijke eigenschappen verschaft;

2. samenstellingen die zijn gestabiliseerd met de hierboven beschreven nieuwe verbindingen; en

5 3. een werkwijze voor de synthese van de nieuwe verbindingen.

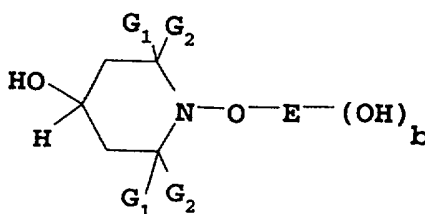
De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe verbindingen met met 1-alkoxy gesubstitueerde sterisch gehinderde amine-derivaten waarbij de alkoxyrest gesubstitueerd is met een tot drie hydroxylgroepen, zoals is weergegeven in de formules (1) tot en met (15); of op nieuwe verbindingen met sterisch gehinderde amine-derivaten met 1-alkoxybruggen, waarbij de alkoxyrest, die is gesubstitueerd met een tot drie hydroxylgroepen, wordt gedeeld door twee sterisch gehinderde amine-moleculen, zoals wordt weergegeven in de formules (16) tot en met (28); of op oligomere of polymere sterisch gehinderde amine-moleculen die zijn bereid uit de reactie van dialkylesters of isocyanaten met met hydroxy gesubstitueerde N-alkoxy-derivaten van 4-hydroxy-2,2,6,6-tetra-alkylpiperidine zoals weergegeven met de formule (29); of op enkelvoudige diester- of urethaanderivaten van met hydroxy gesubstitueerde N-alkoxy-derivaten van 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine zoals weergegeven met de formule (30)

20



(1)

25

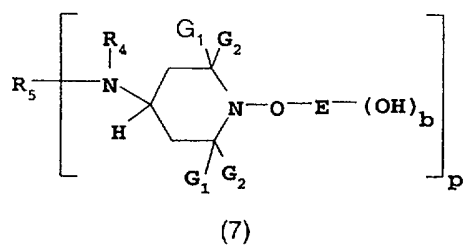


(2)

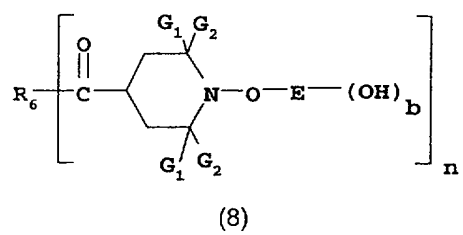
30



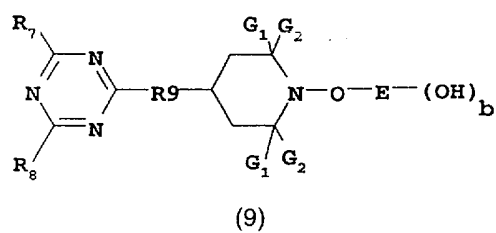
5



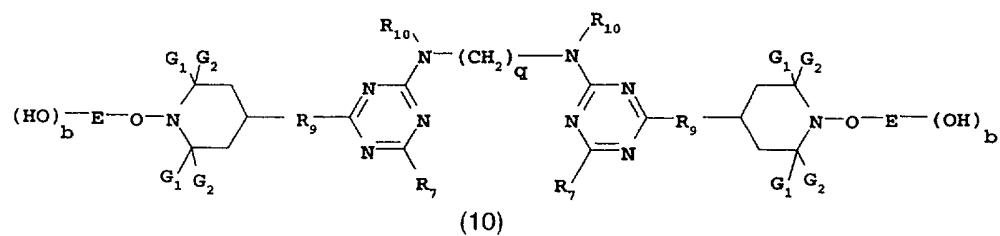
10



15

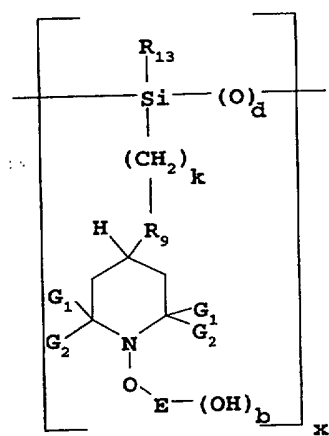
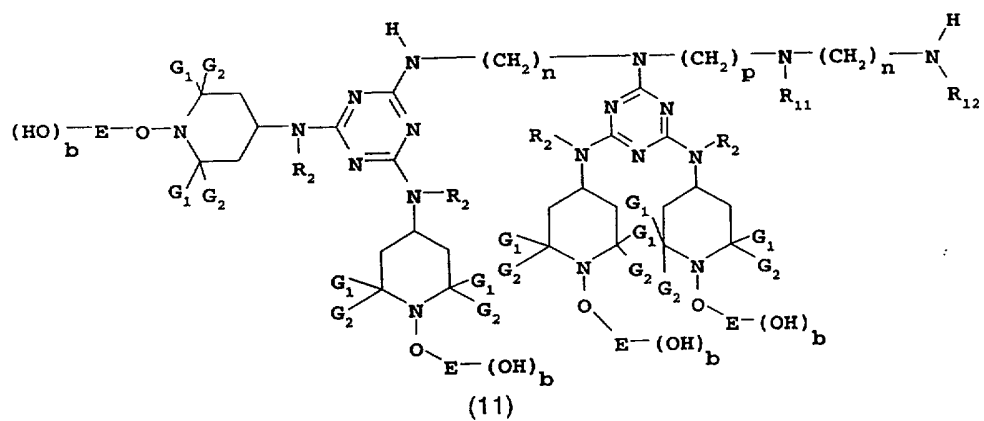


20

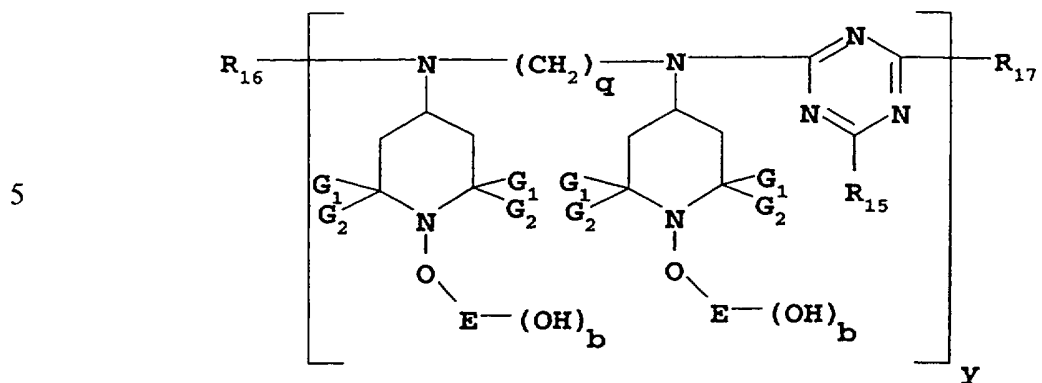


25

30

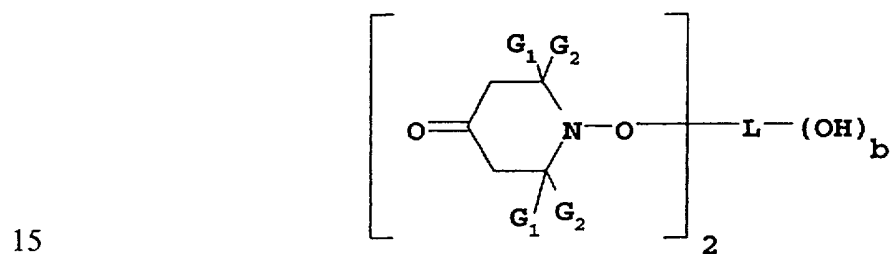






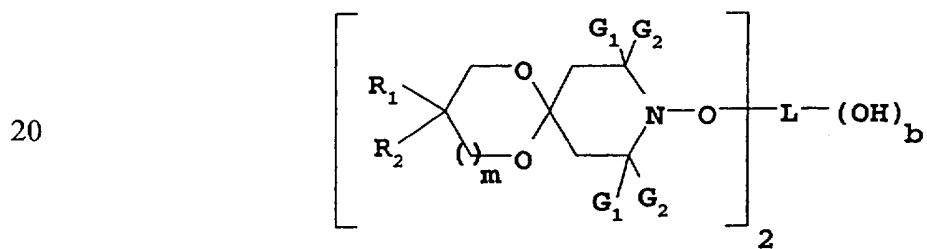
(15)

10



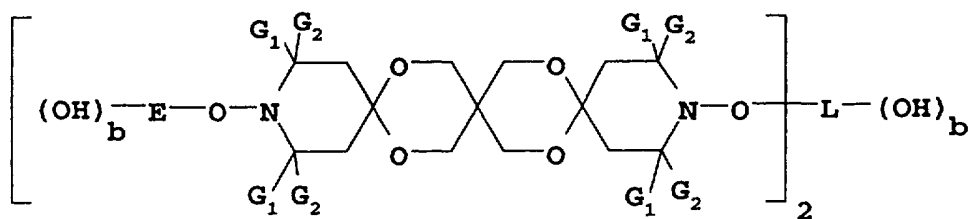
(16)

15



(17)

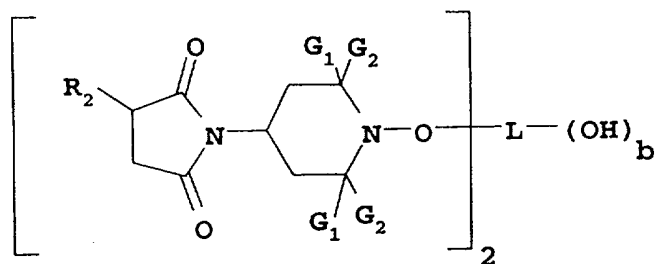
25



(18)

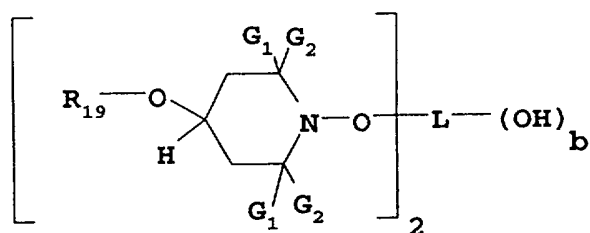
10

5



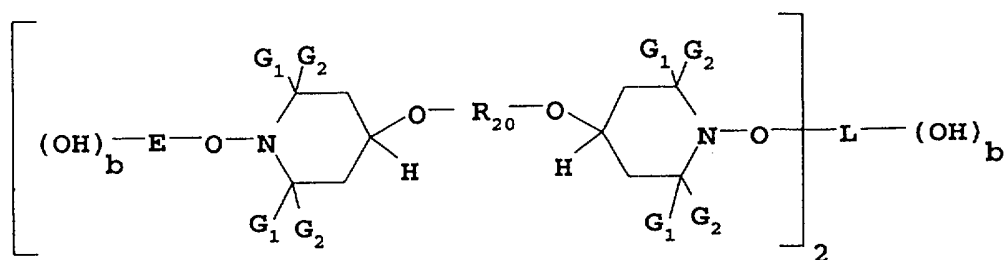
(19)

10



(20)

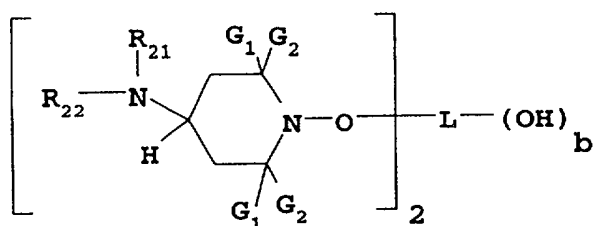
15



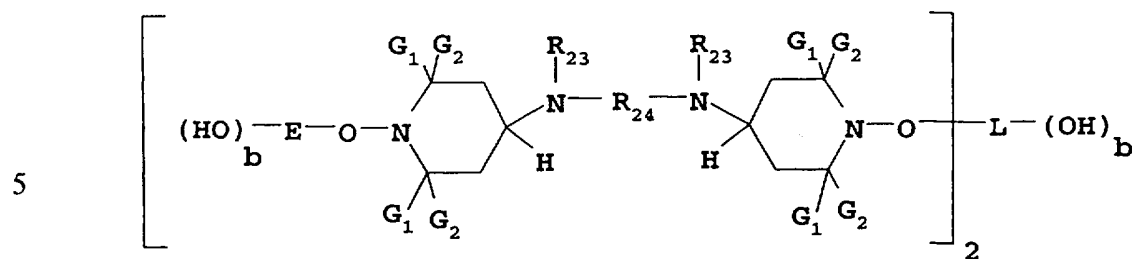
20

(21)

25

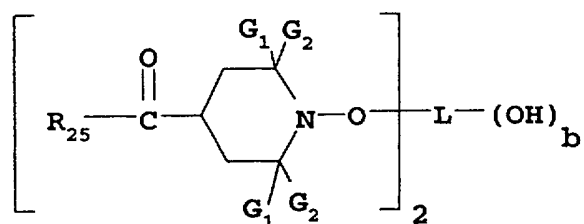


(22)



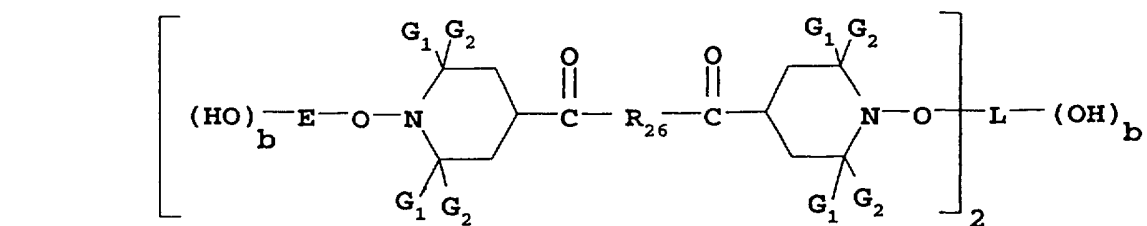
(23)

10



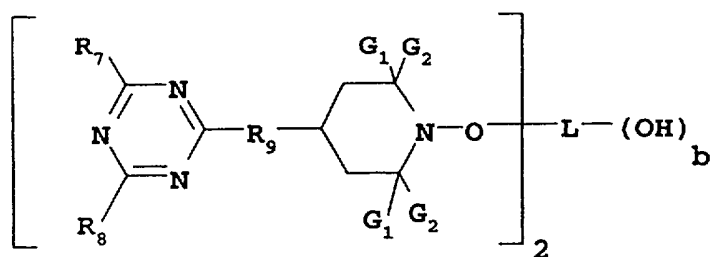
(24)

15



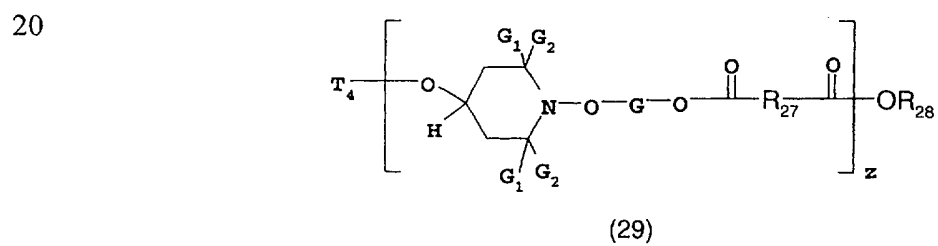
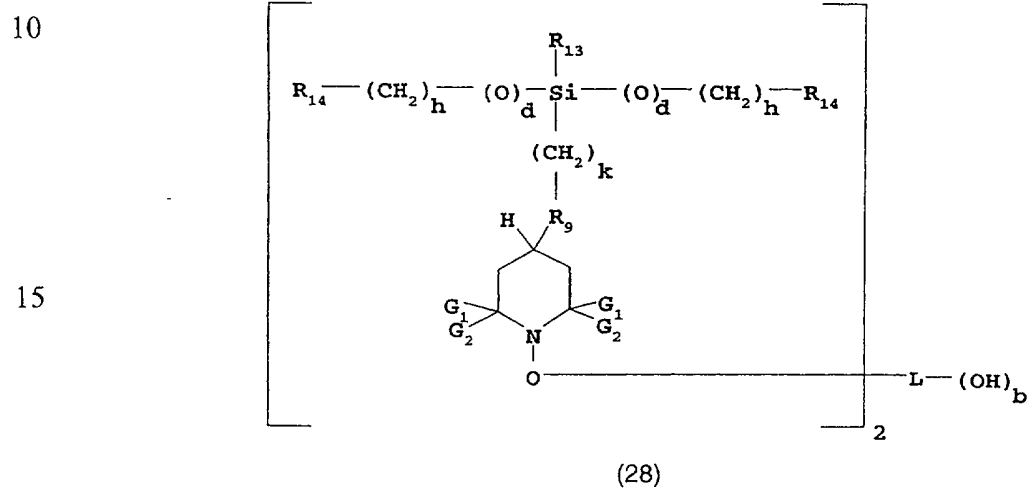
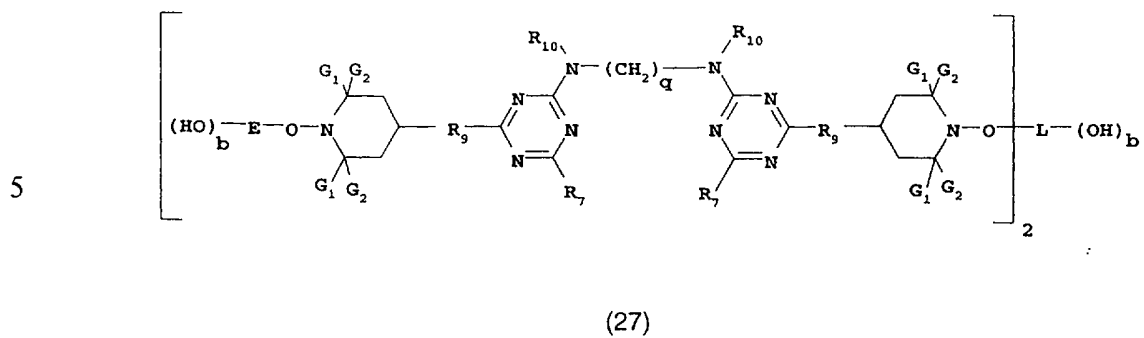
(25)

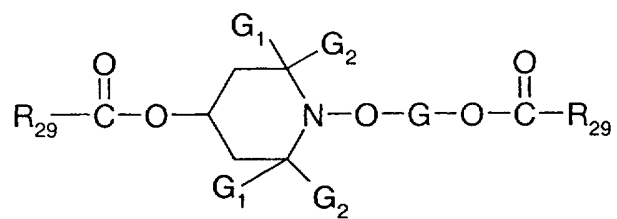
25



(26)

30





(30)

10

15

20

25

30

waarbij

G_1 en G_2 onafhankelijk van elkaar alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen zijn, of G_1 en G_2 samen pentamethyleen zijn; bij voorkeur zijn G_1 en G_2 ieder methyl;

E recht of vertakt alkyleen met 1 tot 18 koolstofatomen, cycloalkyleen met 5 tot 18 koolstofatomen, cycloalkenyleen met 5 tot 18 koolstofatomen, recht of vertakt alkyleen met 1 tot 4 koolstofatomen dat is gesubstitueerd met fenyl of met fenyl dat is gesubstitueerd met een of twee alkylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen is;

b 1, 2 of 3 is, met dien verstande dat b niet groter kan zijn dan het aantal koolstofatomen in E of L, en als b 2 of 3 is, iedere hydroxylgroep gebonden is aan een ander koolstofatoom van E of L; de twee sterisch gehinderde aminegroepen zijn in het algemeen, maar niet altijd, gebonden aan twee verschillende koolstofatomen van L;

in ieder van de formules (1) tot en met (15)

m 0 of 1 is;

R_1 waterstof, hydroxyl of hydroxymethyl is;

R_2 waterstof, alkyl met 1 tot 12 koolstofatomen of alkenyl met 2 tot 12 koolstofatomen is;

n 1 tot 4 is;

als n 1 is,

R_3 alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen, alkoxycarbonylalkyleencarbonyl met 4 tot 18 koolstofatomen, alkenyl met 2 tot 18 koolstofatomen, glycidyl, 2,3-dihydroxypropyl, met 2-hydroxy of 2-(hydroxymethyl) gesubstitueerd alkyl met 3 tot 12 koolstofatomen waarbij de alkylgroep is onderbroken door zuurstof, een acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch carbonzuur of carbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een acylrest van een cycloalifatisch carbonzuur of carbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen, of een acylrest van een aromatisch zuur met 7 tot 15 koolstofatomen is;

als n 2 is,

R_3 alkyleen met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een cycloalifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen, of een tweewaardige acylrest van een aromatisch dicarbonzuur met 8 tot 15 koolstofatomen is;

als n 3 is,

R₃ een driewaardige acylrest van een alifatisch, onverzadigd alifatisch of cycloalifatisch tricarbonzuur of tricarbamidezuur met 6-18 koolstofatomen, of een driewaardige acylrest van een aromatisch tricarbonzuur of tricarbamidezuur met 9-18 koolstofatomen is, of R₃ een driewaardige acylrest van een tris(alkylcarbamidezuur)-derivaat
 5 van cyaanuurzuur met 12-24 koolstofatomen, zoals 1,3,5-tris[6-carboxyaminohexyl]-2,4,6-trioxo-s-triazine is;

als n 4 is, R₃ een vierwaardige acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch tetracarbonzuur, in het bijzonder 1,2,3,4-butaantetracarbonzuur, 1,2,3,4-but-2-eencarbonzuur, 1,2,3,5-pentaantetracarbonzuur en 1,2,4,5-pentaantetracarbonzuur, is,
 10 of R₃ een vierwaardige acylrest van een aromatisch tetracarbonzuur met 10 tot 18 koolstofatomen is;

p 1 tot 3 is,

R₄ waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen of acyl met 2 tot 6 koolstofatomen is;

15 als p 1 is,

R₅ waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen, een acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch carbonzuur of carbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een acylrest van een cycloalifatisch carbonzuur of carbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen, een acylrest van een aromatisch carbonzuur met 7 tot 15 koolstofatomen is, of R₄
 20 en R₅ samen -(CH₂)₅CO-, ftaloyl of een tweewaardige acylrest van maleïnezuur zijn;

als p 2 is,

R₅ alkyleen met 2 tot 12 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een cycloalifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen of een tweewaardige acylrest van een aromatisch dicarbonzuur met 8 tot 15 koolstofatomen is;
 25

als p 3 is,

R₅ een driewaardige acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch tricarbonzuur met 6 tot 18 koolstofatomen of een driewaardige acylrest van een aromatisch tricarbonzuur met 9 tot 15 koolstofatomen is;
 30

als n 1 is,

R₆ alkoxy met 1 tot 18 koolstofatomen, alkenyloxy met 2 tot 18 koolstofatomen, -NH-alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen of -N(alkyl)₂ met 2 tot 36 koolstofatomen is,

als n 2 is,

R₆ alkyleendioxy met 2 tot 18 koolstofatomen, alkenyleendioxy met 2 tot 18 koolstofatomen, -NH-alkyleen-MH- met 2 tot 18 koolstofatomen of -N(alkyl)-alkyleen-N(alkyl)- met 2 tot 18 koolstofatomen is, of R₆ 4-methyl-1,3-fenyleendiamino is,

als n 3 is,

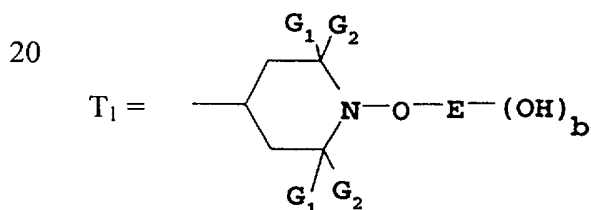
R₆ een driewaardige alkoxyrest van een verzadigde of onverzadigde alifatische triol met 3 tot 18 koolstofatomen is,

als n 4 is,

R₆ een vierwaardige alkoxyrest van een verzadigde of onverzadigde alifatische tetraol met 4 tot 18 koolstofatomen is,

R₇ en R₈ onafhankelijk van elkaar chloor, alkoxy met 1 tot 18 koolstofatomen, -O-T₁, amino dat is gesubstitueerd met 2-hydroxyethyl, -NH(alkyl) met 1 tot 18 koolstofatomen, -N(alkyl)T₁ met alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen of -N(alkyl)₂ met 2 tot 36 koolstofatomen zijn,

R₉ een tweewaardig zuurstofatoom is, of R₉ een tweewaardig stikstofatoom is dat is gesubstitueerd met ofwel waterstof, alkyl met 1 tot 12 koolstofatomen ofwel T₁



25 R₁₀ waterstof of methyl is,

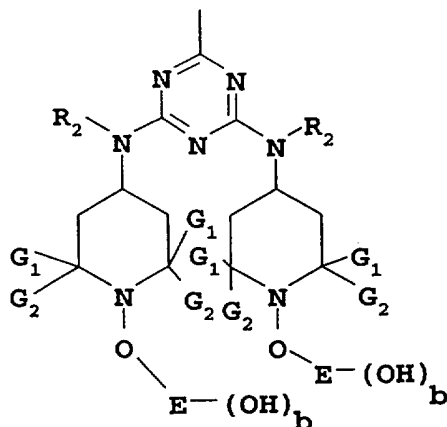
q 2 tot 8 is,

R₁₁ en R₁₂ onafhankelijk van elkaar waterstof of de groep T₂ zijn

$T_2 =$

5

10



R_{13} waterstof, fenyl, recht of vertakt alkyl met 1 tot 12 koolstofatomen, alkoxy met 1 tot 12 koolstofatomen, recht of vertakt alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen dat is gesubstitueerd met fenyl, cycloalkyl met 5 tot 8 koolstofatomen, cycloalkenyl met 5 tot 8 koolstofatomen, alkenyl met 2 tot 12 koolstofatomen, glycidyl, allyloxy, recht of vertakt hydroxyalkyl met 1 tot 4 koolstofatomen of silyl of silyloxy dat drie keer onafhankelijk is gesubstitueerd met waterstof, met fenyl, met alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen of met alkoxy met 1 tot 4 koolstofatomen is;

R_{14} waterstof of silyl dat drie keer onafhankelijk is gesubstitueerd met waterstof, met fenyl, met alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen of met alkoxy met 1 tot 4 koolstofatomen is;

d 0 of 1 is;

h 0 tot 4 is;

k 0 tot 5 is;

x 3 tot 6 is;

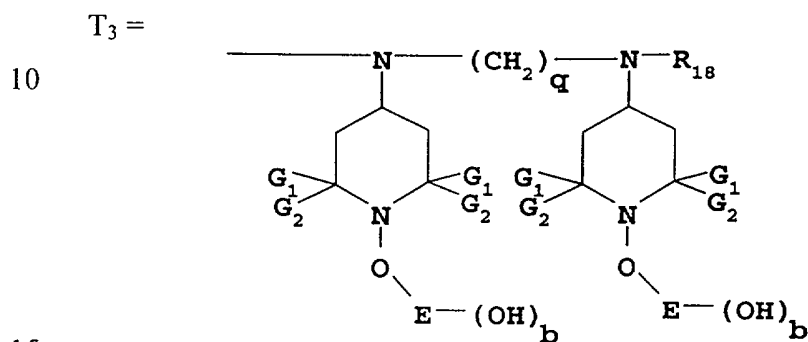
y 1 tot 10 is;

z een zodanig geheel getal is, dat de verbinding een molecuulgewicht heeft van 1000 tot 4000 g/mol (= atomeenheden, amu),

R_{15} morfolino, piperidino, 1-piperiziny, alkylamino met 1 tot 8 koolstofatomen, in het bijzonder vertakt alkylamino met 3 tot 8 koolstofatomen zoals tert-octylamino, -N(alkyl) T_1 met alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen of -N(alkyl) $_2$ met 2 tot 16 koolstofatomen is,

R_{16} waterstof, acyl met 2 tot 4 koolstofatomen, carbamoyl dat is gesubstitueerd met alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen, s-triazinyl dat een keer met chloor en een keer met R_{15} is gesubstitueerd, of s-triazinyl dat twee keer met R_{15} is gesubstitueerd is, met dien verstande dat de twee R_{15} -substituenten verschillend kunnen zijn;

5 R_{17} chloor, amino dat is gesubstitueerd met alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen of met T_1 , $-N(\text{alkyl})T_1$ met alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen, $-N(\text{alkyl})_2$ met 2 tot 16 koolstofatomen of de groep T_3 is



R_{18} waterstof, acyl met 2 tot 4 koolstofatomen, carbamoyl dat is gesubstitueerd met alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen, s-triazinyl dat twee is gesubstitueerd met $-N(\text{alkyl})_2$ met 2 tot 16 koolstofatomen of s-triazinyl dat twee keer is gesubstitueerd met $-N(\text{alkyl})T_1$ met alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen is;

20

L recht of vertakt alkyleen met 1 tot 18 koolstofatomen, cycloalkyleen met 5 tot 8 koolstofatomen, cycloalkenyleen met 5 tot 8 koolstofatomen, alkenyleen met 3 tot 18 koolstofatomen, recht of vertakt alkyleen met 1 tot 4 koolstofatomen dat is gesubstitueerd met fenyl of met fenyl dat is gesubstitueerd met een of twee alkylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen is,

25

in de formules (16) tot en met (28) R_1 , R_2 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{13} , R_{14} , d, h, k, m, q en T_1 dezelfde betekenissen hebben als in de formules (1) tot en met (15);

R_{19} waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen, alkenyl met 2 tot 18 koolstofatomen, glycidyl, 2,3-dihydroxypropyl, met 2-hydroxy of 2-(hydroxymethyl) gesubstitueerd alkyl met 3 tot 12 koolstofatomen, waarbij de alkylgroep is onderbroken door zuurstof, een acylrest van een alifatisch of onverzadigd aliftisch carbonzuur of carbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een acylrest van een cycloalifatisch carbonzuur

30

of carbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen, een acylrest van een aromatisch zuur met 7 tot 15 koolstofatomen is;

5 R_{20} alkyleen met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een cycloalifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen of een tweewaardige acylrest van een aromatisch dicarbonzuur met 8 tot 15 koolstofatomen is;

R_{21} waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen of acyl met 2 tot 6 koolstofatomen is;

10 R_{22} waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen, een acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch carbonzuur of carbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een acylrest van een cycloalifatisch carbonzuur of carbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen, een acylrest van een aromatisch zuur met 7 tot 15 koolstofatomen is, of R_4 en R_5 samen $-(CH_2)_5CO-$, ftaloyl of een tweewaardige acylrest van maleïnezuur zijn;

15 R_{23} waterstof, alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen of acyl met 2 tot 6 koolstofatomen is;

R_{24} alkyleen met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een cycloalifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen of een tweewaardige acylrest van een aromatisch dicarbonzuur met 8 tot 15 koolstofatomen is;

R_{25} alkoxy met 1 tot 18 koolstofatomen, alkenyloxy met 2 tot 18 koolstofatomen, $-NH$ -alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen of $-N(alkyl)_2$ met 2 tot 36 koolstofatomen is,

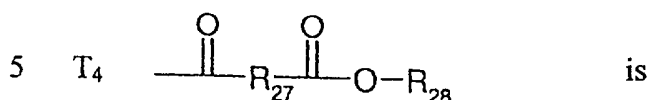
25 R_{26} alkyleendioxy met 2 tot 18 koolstofatomen, alkenyleendioxy met 2 tot 18 koolstofatomen, $-NH$ -alkyleen- $NH-$ met 2 tot 18 koolstofatomen, $-N(alkyl)$ -alkyleen- $N(alkyl)-$ met 3 tot 18 koolstofatomen is,

in de formules (29) en (30) G een rond koolstof gecentreerde direct is die is verkregen uit een primaire, secundaire of tertiaire alcohol $G-OH$, waarbij

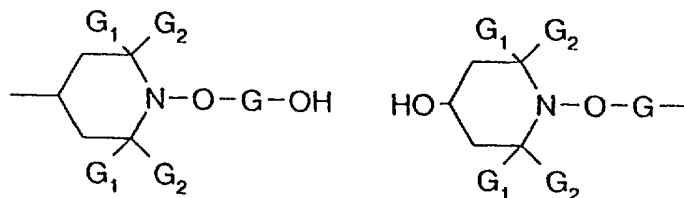
z is zoals hierboven gedefinieerd en

30 G recht of vertakt alkyleen met 1 tot 18 koolstofatomen, cycloalkyleen met 5 tot 8 koolstofatomen, cycloalkenyleen met 5 tot 8 koolstofatomen, alkenyleen met 3 tot 18 koolstofatomen, recht of vertakt alkyleen met 1 tot 4 koolstofatomen dat is gesubstitueerd met fenyl of met fenyl dat is gesubstitueerd met een of twee alkylgroepen met 1

tot 4 koolstofatomen is, met dien verstande, dat in de formule (29) opeenvolgende sterisch gehinderde amineresten op ofwel een kop-kop- ofwel een kop-staart-manier georiënteerd kunnen zijn; T₄ waterstof is of



R₂₇ recht of vertakt alkyleen met 1 tot 18 koolstofatomen, cycloalkyleen of cycloalkenyleen met 5 tot 8 koolstofatomen, fenyleen of -NH-alkyleen-NH- met 2 tot 18 koolstofatomen, waaronder 5-amino-1-aminomethyl-1,3,3-trimethylcyclohexaan en
10 -NH-xylyleen-NH-, is;



R₂₈ alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen;

of is,

15

R₂₉ recht of vertakt alkyl of -NH-alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen of -NH-cycloalkyl met 5 tot 8 koolstofatomen is; en verder met dien verstande, dat in de formules (1) en (2), als b 1 is, E geen methyl, ethyl, 2-propyl of 2-methyl-2-propyl is en dat alleen voor de verbindingen als zodanig, maar niet voor de samenstellingen geldt
20 dat (i) in formule (2) de groep -E(OH)_b niet 1-fenyl-2-hydroxyethyl is, wanneer G₁ en G₂ beide methyl zijn en (ii) in formule (1) de groep -E(OH)_b niet hydroxymethyl, hydroxyethyl en 2-hydroxy-2-methyl-propyl is, wanneer G₁ en G₂ beide methyl zijn.

Bij voorkeur zijn G₁ en G₂ ieder methyl.

Bij voorkeur is b in de formules (1) tot en met (28) 1 of 2, met de meeste voor-
25 keur 1.

Van bijzonder technisch belang zijn verbindingen met de formule (1) en (2) als b 1 is en E methyleen, ethyleen, 2-propyleen of 2-methyl-2-propyleen is.

Als b 1 is zijn E-OH en L-OH respectievelijk een rond koolstof gecentreerde rest of direct die bij voorkeur wordt gevormd uit 2-methyl-2-propanol, 2-propanol, 2,2-dimethyl-1-propanol, 2-methyl-2-butanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-
30 hexanol, 1-nonanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-octadecanol, 2-butanol, 2-pentanol, 2-ethyl-1-hexanol, cyclohexanol, cyclo-octanol, allylalcohol, fenethylalcohol of 1-fenyl-

1-ethanol; met de meeste voorkeur worden E-OH en L-OH gevormd uit 2-methyl-2-propanol of cyclohexanol.

Als b 2 is zijn E-OH en L-OH respectievelijk een rond koolstof gecentreerde rest of direct die bij voorkeur wordt gevormd uit 1,2-ethaandiol, 1,2-propaandiol, 1,3-propaandiol, 1,2-butaandiol, 1,3-butaandiol, 1,4-butaandiol, 2,2-dimethyl-1,3-propaandiol, 1,2-cyclohexaandiol, 1,3-cyclohexaandiol of 1,4-cyclohexaandiol; met de meeste voorkeur worden E-OH en L-OH gevormd uit 1,4-butaandiol, 2,2-dimethyl-1,3-propaandiol, 1,2-cyclohexaandiol, 1,3-cyclohexaandiol of 1,4-cyclohexaandiol.

Als b 3 is zijn E-OH en L-OH respectievelijk een rond koolstof gecentreerde rest of direct die wordt gevormd uit glycerol, 1,1,1-tris(hydroxymethyl)methaan, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl-1,3-propaandiol, 1,2,4-butaantriol of 1,2,6-hexaantriol; met de meeste voorkeur worden E-OH en L-OH gevormd uit glycerol, 1,1,1-tris(hydroxymethyl)methaan, 2-ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propaandiol.

Bij voorkeur wordt -G-O- in de formules (29) en (30) gevormd uit ethanol, fenethylalcohol, cyclohexanol of 2-methyl-2-propanol (= tert-butylalcohol).

Bij voorkeur is m in de formule (3) o, is R_1 waterstof of hydroxymethyl en is R_2 waterstof; of is m 1, is R_1 hydroxy of hydroxymethyl en is R_2 waterstof, methyl of ethyl.

Bij voorkeur is R_2 in de formule (2) waterstof of dodecyl.

Bij voorkeur is n in de formule (6) 1-3, en als n 1 is, is R_3 allyl, glycidyl, acryloyl, methacryloyl, octadecanoyl, hexadecanoyl, tetradecanoyl, methoxycarbonylpropionyl, methoxycarbonylbutyryl, methoxycarbonylpentanoyl of methoxycarbonylnonanoyl; of als n 2 is, is R_3 succinyl, glutaryl, adipoyl, sebacoyl, 1,6-hexaandicarbamoyl, cis- of trans-5-carbamoyl-1-(carbamoylmethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexaan of toluene-2,4-dicarbamoyl; of als n 3 is, is R_3 1,3,5-tris(6-carbamoylhexyl)-2,4,6-trioxo-2-triazine.

Bij voorkeur is p in de formule (7) 1 of 2, en als p 1 is, is R_4 waterstof en is R_5 butyl; of zijn R_4 en R_5 samen de tweewaardige acylrest van maleïnezuur; of als p 2 is, is R_4 waterstof of acetyl en is R_5 1,6-hexaandiyl.

Bij voorkeur is n in de formule (8) 1 of 2, en als n 1 is, is R_6 ethoxy, 6-methyl-1-heptyloxy, ethylamino, butylamino of octylamino; of als n 2 is, is R_6 1,2-ethaandioxy, 1,4-butaandioxy, ethyleendiamino, hexamethyleendiamino of 4-methyl-1,3-fenyleendiamino.

Bij voorkeur zijn R_7 en R_8 in de formule (9) onafhankelijk van elkaar chloor, octylamino, tert-octylamino of amino dat is gesubstitueerd met T_1 en ethyl, butyl of dodecyl; en is R_9 een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met ethyl, butyl of dodecyl.

5 Bij voorkeur is q in de formule (10) 2, 4 of 6, is R_7 chloor, octylamino, octadecylamino of amino dat is gesubstitueerd met T_1 en ethyl, butyl of dodecyl; en is R_{10} waterstof.

Bij voorkeur is n in de formule (11) 3, is p 2, is R_2 ethyl, butyl of dodecyl; en is een van de resten R_{11} of R_{12} T_2 en is de ander waterstof.

10 Bij voorkeur is k in de formule (12) 3, is R_9 een tweewaardig zuurstofatoom of een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met ethyl, butyl of dodecyl, is R_{13} waterstof of methyl en als d 0 is, is x 5 of 6 en als d 1 is, is x 3 of 4.

Bij voorkeur is d in de formule (13) 0 of 1, is h 0-2, is k 0 of 3, is y 1-8, is R_9 een tweewaardig zuurstofatoom of een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met
15 ethyl, butyl of dodecyl, is R_{13} waterstof, methyl, ethyl, methoxy of ethoxy en is R_{14} waterstof of trimethylsilyl.

Bij voorkeur is R_9 in de formule (14) een tweewaardig zuurstofatoom, is R_{10} waterstof of methyl, is m 0 en is z een zodanig geheel getal, dat het molecuulgewicht van de verbinding 1500-3000 amu bedraagt.

20 Bij voorkeur is q in de formule (15) 6, is y 1-7, is R_{15} tert-octylamino, morfolino, amino dat is gesubstitueerd met T_1 en butyl, dat eveneens kan worden aangeduid als T_1 -butylamino, is R_{16} waterstof, acetyl, ethylcarbamoyl, 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazinyl, 2,4-bis(diethylamino)-s-triazinyl, s-triazinyl dat twee keer is gesubstitueerd met T_1 -butylamino of s-triazinyl dat een keer is gesubstitueerd met diethylamino of dibutyl-
25 amino en een keer met T_1 -butylamino, is R_{17} dibutylamino, diethylamino, T_1 -butylamino of is R_{17} T_3 , waarbij R_{18} acetyl of ethylcarbamoyl is.

Bij voorkeur is m in de formule (17) 0, is R_1 waterstof of hydroxymethyl en is R_2 waterstof; of is m 1, is R_1 hydroxy of hydroxymethyl en is R_2 waterstof of methyl.

Bij voorkeur is R_2 in de formule (19) waterstof of dodecyl.

30 Bij voorkeur is R_{19} in de formule (20) waterstof, allyl, acryloyl, methacryloyl, octadecanoyl of hexadecanoyl.

Bij voorkeur is R_{20} in de formule (21) succinyl, glutaryl, adipoyl, sebacoyl, 1,6-hexaandicarbamoyl of cis- of trans-5-carbamoyl-1-(carbamoylmethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexaan.

Bij voorkeur is R_{21} in de formule (22) waterstof en is R_{22} waterstof of butyl; of
5 zijn R_{21} en R_{22} samen een tweewaardige acylrest van maleïnezuur.

Bij voorkeur is R_{23} in de formule (23) waterstof of acetyl en is R_{24} ethyleen of hexamethyleen.

Bij voorkeur is R_{25} in de formule (24) ethoxy, 6-methyl-1-heptyloxy, ethylamino, butylamino of octylamino.

10 Bij voorkeur is R_{26} in de formule (25) 1,2-ethaandioxy, 1,4-butaandioxy, ethyleendiamino of hexamethyleendiamino.

Bij voorkeur zijn R_7 en R_8 in de formule (26) onafhankelijk van elkaar chloor, octylamino, tert-octylamino, octadecylamino, T_1 -ethylamino, T_1 -butylamino of T_1 -dodecylamino en is R_9 een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met ethyl,
15 butyl of dodecyl.

Bij voorkeur is q in de formule (27) 2, 4 of 6, is R_7 chloor, octylamino, octadecylamino, T_1 -ethylamino, T_1 -butylamino of T_1 -dodecylamino en is R_{10} waterstof.

Bij voorkeur is d in de formule (28) 0 of 1, is h 0-2, is k 0 of 3, is R_9 een tweewaardig zuurstofatoom of een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met
20 ethyl, butyl of dodecyl, is R_{13} waterstof, methyl, ethyl, methoxy of ethoxy en is R_{14} waterstof of trimethylsilyl.

Bij voorkeur is R_{27} in de formule (29) ethyleen, trimethyleen, tetramethyleen, octamethyleen, 1,6-diaminohexaan of 5-amino-1-aminomethyl-1,3,3-trimethylcyclohexaan; is z een zodanig geheel getal dat het molecuulgewicht van de verbinding 1500-
25 3000 amu bedraagt, is R_{28} methyl of ethyl en is G ethyleen, 1,2-cyclohexaandiyl, 1,3-cyclohexaandiyl, 1,4-cyclohexaandiyl, $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-$ of $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$.

Bij voorkeur is R_{29} in de formule (30) pentadecyl, heptadecyl, butylamino of cyclohexylamino.

Andere voorkeursuitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding zijn de ver-
30 bindingen met de formules (1) tot en met (30) waarbij E-OH, L-OH en G-O- worden gevormd uit 2-methyl-2-propanol (= tert-butylalcohol) of cyclohexanol.

Met de meeste voorkeur is R_3 in de formule (6), als n 1 is, acryloyl, methacryloyl, glycidyl, octadecanoyl, hexadecanoyl, methoxycarbonylpropionyl, methoxycarbonyl-

butyryl, methoxycarbonylpentanoyl of methoxycarbonylnonanoyl; of als n 2 is, is R₃ succinyl, glutaryl, adipoyl, sebacoyl, 1,6-hexaandicarbamoyl of cis- of trans-5-carbamoyl-1-(carbamoylmethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexaan of toluen-2,4-dicarbamoyl; of als n 3 is, is R₃ 1,3,5-tris(6-carbamoylhexyl)-2,4,6-trioxo-s-triazine.

- 5 Met de meeste voorkeur is p in de formule (7) 1 of 2, en als p 1 is, is R₄ waterstof en is R₅ waterstof of butyl; of als p 2 is, is R₄ waterstof en is R₅ 1,6-hexaandiyl.

Met de meeste voorkeur is R₇ in de formule (9) chloor, octylamino of T₁-butylamino, is R₈ chloor of T₁-butylamino en is R₉ een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met butyl.

- 10 Met de meeste voorkeur is q in de formule (10) 6, is R₇ T₁-butylamino; en is R₁₀ waterstof.

Met de meeste voorkeur is n in de formule (11) 3, is p 2 en is een van de resten R₁₁ of R₁₂ T₂ en is de ander waterstof.

- 15 Met de meeste voorkeur is k in de formule (12) 3, is R₉ een tweewaardig zuurstofatoom, is R₁₃ waterstof of methyl en is d 0, is x 5 of 6, en als d 1 is, is x 3 of 4.

Met de meeste voorkeur is d in de formule (13) 0 of 1, is h 0-2, is k 0 of 3, is y 1-8, is R₉ een tweewaardig zuurstofatoom, is R₁₃ waterstof, methyl, ethyl, methoxy of ethoxy en is R₁₄ waterstof of trimethylsilyl.

- 20 Met de meeste voorkeur is q in de formule (15) 6, is y 1-7, is R₁₅ T₁-butylamino, is R₁₆ waterstof, acetyl, ethylcarbamoyl, 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazinyl, 2,4-bis(diethylamino)-s-triazinyl, s-triazinyl dat twee keer is gesubstitueerd met T₁-butylamino of s-triazinyl dat een keer is gesubstitueerd met diethylamino of dibutylamino en een keer met T₁-butylamino, is R₁₇ dibutylamino, diethylamino, T₁-butylamino of is R₁₇ T₃, waarbij R₁₈ acetyl of ethylcarbamoyl is.

- 25 Met de meeste voorkeur is R₁₉ in de formule (20) waterstof, octadecanoyl of hexadecanoyl.

Met de meeste voorkeur is R₂₁ in de formule (22) waterstof en is R₂₂ waterstof of butyl.

- 30 Met de meeste voorkeur is R₂₃ in de formule (23) waterstof en is R₂₄ hexamethyleen.

Met de meeste voorkeur is R₇ in de formule (26) chloor, octylamino of T₁-butylamino, is R₈ chloor of T₁-butylamino en is R₉ een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met butyl.

Met de meeste voorkeur is q in de formule (27) 6, is R₇ T₁-butylamino en is R₉ een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met butyl.

Met de meeste voorkeur is R₂₇ in de formule (29) ethyleen, trimethyleen, tetramethyleen of octamethyleen, is z een zodanig geheel getal dat het molecuulgewicht van
5 de verbinding 1500 tot 2000 amu bedraagt en is R₂₈ methyl.

Met de meeste voorkeur is R₂₉ in de formule (30) pentadecyl of heptadecyl.

Andere voorkeursuitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding zijn de verbindingen met de formules (1) tot en met (30) waarbij E-OH, L-OH en G-O- worden gevormd uit 2-methyl-2-propanol (= tert-butylalcohol).

10 Verbindingen met de formule (6) die bijzondere voorkeur hebben zijn die als n 1 is, R₃ acryloyl, methacryloyl, glycidyl, octadecanoyl, hexadecanoyl, methoxycarbonylpropionyl, methoxycarbonylbutyryl of methoxycarbonylpentanoyl is en als n 2 is, R₃ succinyl, glutaryl, adipoyl of sebacoyl is.

Verbindingen met de formule (7) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waarbij
15 R₄ waterstof is, en als p 1 is, R₅ waterstof of butyl is, of als p 2 is, R₅ hexamethyleen is.

Verbindingen met de formule (9) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waarbij R₇ chloor, octylamino of T₁-butylamino is, R₈ T₁-butylamino is en R₉ een tweewaardig stikstofatoom is dat is gesubstitueerd met butyl.

Verbindingen met de formule (10) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waar-
20 bij q 6 is, R₇ T₁-butylamino is en R₁₀ waterstof is.

Verbindingen met de formule (11) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waar-
bij n 3 is, p 2 is, een van de resten R₁₁ of R₁₂ T₂ is en de ander waterstof is.

Verbindingen met de formule (12) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waar-
bij d 1 is, k 3 is, x 3 of 4 is, R₉ een tweewaardig zuurstofatoom is en R₁₃ methyl is.

25 Verbindingen met de formule (13) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waar-
bij k 3 is, y 4-8 is, R₉ een tweewaardig zuurstofatoom is, R₁₃ waterstof of methyl is, d en h 0 zijn, R₁₄ waterstof is, of d 1 is en h 0 is en R₁₄ trimethylsilyl is.

Verbindingen met de formule (14) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waar-
bij m 0 is, R₉ een tweewaardig zuurstofatoom is, R₁₀ waterstof of methyl is en z een
30 zodanig geheel getal is dat het molecuulgewicht van de verbinding 1500-3000 amu bedraagt.

Verbindingen met de formule (15) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waar-
bij q 6 is, y 1-7 is, R₁₅ T₁-butylamino is, R₁₆ waterstof, acetyl, ethylcarbamoyl, 2,4-

bis(dibutylamino)-s-triazinyl, 2,4-bis(diethylamino)-s-triazinyl, s-triazinyl dat twee keer is gesubstitueerd met T₁-butylamino of s-triazinyl dat een keer is gesubstitueerd met diethylamino of dibutylamino en keer met met T₁-butylamino is, R₁₇ dibutylamino, diethylamino of T₃ is, waarbij R₁₈ acetyl of ethylcarbamoyl is.

5 Verbindingen met de formule (20) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waarbij R₁₉ waterstof, octadecanoyl of hexadecanoyl is.

Verbindingen met de formule (21) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waarbij R₂₀ succinyl, glutaryl, adipoyl of sebacoyl is.

10 Verbindingen met de formule (30) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waarbij R₂₉ heptadecyl is.

De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op een polymeersamenstelling of een registratiemateriaal (a) dat een effectieve stabiliserende hoeveelheid bevat van een of meer verbindingen die worden gekozen uit de verbindingen met de formule (1) tot en met formule (3) zoals hierboven beschreven (b), waaronder verbindingen met de
15 formules (1) en (2) als b 1 is en E methyl, ethyl, 2-propyl of 2-methyl-2-propyl is. In het algemeen bedragen effectieve stabiliserende hoeveelheden van een verbinding volgens de uitvinding 0,01 tot 10 gew.%, in het bijzonder 0,05 tot 5 gew.%, gebaseerd op component (a), van de stabilisator van component (b).

20 Bij voorkeur is het te stabiliseren organische materiaal een natuurlijk, halfsynthetisch of synthetisch polymeer of een kleurfotografisch materiaal, in het bijzonder een thermoplastisch polymeer of een bekledingssamenstelling.

Met de meeste voorkeur is het polymeer een polyalkeen, in het bijzonder een thermoplastisch polyalkeen dat bruikbaar is in autolakken en toepassingen op auto-mobielgebied of een op urethaan gebaseerde autolak.

25 De verbindingen volgens de uitvinding vertonen een superieure hydrolyse-stabiliteit, stabiliteit bij hanteren en bewaren alsook een goede weerstand tegen extraheren als ze aanwezig zijn in een gestabiliseerde samenstelling.

In het algemeen omvatten organische materialen die gestabiliseerd kunnen worden

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

dichtheid (HDPE), polyetheen met hoge dichtheid en een hoog molecuulgewicht (HDPE-HMW), polyetheen met hoge dichtheid en een ultrahoog molecuulgewicht (HDPE-UHMW), polyetheen met gemiddelde dichtheid (MDPE), polyetheen met lage dichtheid (LDPE), lineair polyetheen met lage dichtheid (LLDPE), (VLDPE) en
 5 (ULDPE).

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

- a) radikaal-polymerisatie (gewoonlijk onder hoge druk en bij verhoogde temperatuur).
 10
- b) katalytische polymerisatie, waarbij een katalysator wordt gebruikt die gewoonlijk een of meer metalen uit de groepen IVb, Vb, VIb of VIII van het Periodiek Systeem bevat. Deze metalen hebben gewoonlijk een of meer liganden, zoals oxiden, halogeniden, alcoholaten, esters, ethers, aminen, alkylgroepen, alkenyl-
 15 groepen en/of arylgroepen, die ofwel een π - of een σ -coördinatie kunnen hebben. Deze metaalcomplexen kunnen in de vrije vorm zijn of ze kunnen zijn gefixeerd op dragers, zoals bijvoorbeeld op geactiveerd magnesiumchloride, titaan(III)chloride, aluminiumoxide of siliciumoxide. Deze katalysatoren kunnen oplosbaar of onoplosbaar zijn in het polymerisatie-medium. De katalysatoren
 20 kunnen als zodanig bij de polymerisatie actief zijn of er kunnen verdere activeermiddelen worden gebruikt, zoals bijvoorbeeld metaalalkylen, metaalhydriden, metaalalkylhalogeniden, metaalalkyloxiden of metaalalkyloxanen, waarbij deze metalen elementen zijn van de groepen Ia, IIa en/of IIIa van het Periodiek Systeem. De activeermiddelen kunnen bijvoorbeeld met verdere ester-, ether-,
 25 amine- of silylether-groepen zijn gemodificeerd. Deze katalysator-systemen worden gewoonlijk als Phillips-, Standard Oil Indiana-, Ziegler(-Natta)-, TNZ (DuPont)-, metallocen- of Single-Site-katalysatoren (SSC) aangeduid.

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

3. Copolymeren van mono- en dialkenen met elkaar of met andere vinylmonomeren, zoals bijvoorbeeld etheen/propeen-copolymeren, lineair polyetheen met lage dicht-

heid (LLDPE) en mengsels daarvan met polyetheen met lage dichtheid (LDPE), propeen/buteen-1-copolymeren, propeen/isobuteen-copolymeren, etheen/buteen-1-copolymeren, etheen/hexeen-copolymeren, etheen/methylpenteen-copolymeren, etheen/hepteen-copolymeren, etheen/octeen-copolymeren, propeen/butadieen-copolymeren, isobuteen/isopreen-copolymeren, etheen/alkylacrylaat-copolymeren, etheen/alkylmethacrylaat-copolymeren, etheen/vinylacetaat-copolymeren en de copolymeren daarvan met koolmonoxide of etheen/acrylzuur-copolymeren en de zouten (ionomeren) daarvan, alsook terpolymeren van etheen met propeen en een diene, zoals hexadieen, dicyclopentadieen of ethylideennorborneen; verder mengsels van dergelijke copolymeren met elkaar en met polymeren die onder 1) zijn genoemd, bijvoorbeeld polypropeen/etheen-propeen-copolymeren, LDPE/etheen-vinylacetaat-copolymeren (EVA), LDPE/etheen-acrylzuur-copolymeren (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA en alternerende of statistisch opgebouwde polyalkeen/koolmonoxide-copolymeren en mengsels daarvan met andere polymeren, zoals bijvoorbeeld polyamiden.

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

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

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

7. Entcopolymeren van styreen of α -methylstyreen, zoals bijvoorbeeld styreen aan polybutadieen, styreen aan polybutadieen-styreen- of polybutadieen-acrylonitril-copolymeren; styreen en acrylonitril (of methacrylonitril) aan polybutadieen; styreen, acrylonitril en methylmethacrylaat aan polybutadieen; styreen en maleïnezuuranhydride aan polybutadieen; styreen, acrylonitril en maleïnezuuranhydride of maleïmide aan polybutadieen; styreen en maleïmide aan polybutadieen; styreen en alkylacrylaten resp. alkylmethacrylaten aan polybutadieen; styreen en acrylonitril aan etheen/propeen/diene-terpolymeren; styreen en acrylonitril aan polyalkylacrylaten of polyalkylmeth-

acrylaten, styreen en acrylonitril aan acrylaat/butadien-copolymeren, alsook mengsels daarvan met de copolymeren die onder 6) zijn genoemd, die bijvoorbeeld bekend staan als ABS-, MBS-, ASA- of AES-polymeren.

8. Halogeen bevattende polymeren, zoals bijvoorbeeld polychloropreen, gechlorreerde rubbers, het gechlorreerde en gebromeerde copolymeer van isobuteen-isopreen (halogeenbutylrubber), gechlorreerd of gesulfochlorreerd polyetheen, copolymeren van etheen en gechlorreerd etheen, epichloorhydrine-homo- en copolymeren, in het bijzonder polymeren van halogeen bevattende vinylverbindingen, zoals bijvoorbeeld polyvinylchloride, polyvinylideenchloride, polyvinylfluoride, polyvinylideenfluoride, alsook copolymeren daarvan, zoals vinylchloride/vinylideenchloride, vinylchloride/vinylacetaat of vinylideenchloride/vinylacetaat.

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

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

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

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

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

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

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

16. Polyamiden en copolyamiden die zijn afgeleid van diaminen en dicarbonzuren en/of van aminocarbonzuren of de overeenkomende lactamen, zoals polyamide-4, polyamide-6, polyamide-6/6, -6/10, -6/9, -6/12, -4/6, -12/12, polyamide-11, polyamide-12, aromatische polyamiden die uitgaan van m-xyleen, diamine en adipinezuur; polyamiden die zijn bereid uit hexamethyleendiamine en iso- en/of tereftaalzuur en eventueel een elastomeer als modificeermiddel, bijvoorbeeld poly-2,4,4-trimethylhexamethyleentereftaalamide of poly-m-fenyleenisoftaalamide; en tevens blokcopolymeren van de hiervoor genoemde polyamiden met polyalkenen, alkeen-copolymeren, ionome-
 5 ren of chemisch gebonden of geënte elastomeren; of met polyethers, zoals b.v. met
 10 polyethyleenglycol, polypropyleenglycol of polytetramethyleenglycol; alsook met EPDM of ABS gemodificeerde polyamiden of copolyamiden; alsmede tijdens de verwerking gecondenseerde polyamiden ("RIM-polyamide-systemen").

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

15 18. Polyester die zijn afgeleid van dicarbonzuren en diolen en/of van hydroxycarbonzuren of de overeenkomende lactonen, zoals polyethyleentereftalaat, polybutyleentereftalaat, poly-1,4-dimethylolcyclohexaantereftalaat, polyhydroxybenzoaten, alsook blok-copolyetheresters die zijn afgeleid van polyethers met hydroxyl-eindgroepen; verder polyester die zijn gemodificeerd met polycarbonaten of MBS.

20 19. Polycarbonaten en polyestercarbonaten.

20. Polysulfonen, polyethersulfonen en polyetherketonen.

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

25 22. Drogende en niet drogende alkydharsen.

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

30 24. Verknoopbare acrylharsen die zijn afgeleid van gesubstitueerde acrylzuur-esters, zoals bijvoorbeeld van epoxyacrylaten, urethaanacrylaten of polyesteracrylaten.

25. Alkydharsen, polyesterharsen en acrylaatharsen die zijn verknoopt met melamineharsen, ureumharsen, isocyanaten, isocyanuraten, polyisocyanaten of epoxyhar-

sen.

26. Verknoopte epoxyharsen die zijn afgeleid van alifatische, cycloalifatische, heterocyclische of aromatische glycidylverbindingen, bijvoorbeeld producten van diglycidylethers van bisfenol-A en bisfenol-F, die zijn verknoopt met gebruikelijke
5 hardingsmiddelen, zoals bijvoorbeeld anhydriden of aminen, met of zonder versnellers.

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

10 28. Mengsels (polyblends) van de hiervoor genoemde polymeren, zoals bijvoorbeeld PP/EPDM, polyamide/EPDM of ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTB/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylaten, POM/thermoplastisch PUR, PC/thermoplastisch PUR, POM/acrylaat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 en copolymeren, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS of PBT/PET/PC.

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

30. Waterige emulsies van natuurlijke of synthetische rubbers, zoals b.v. natuurrubber-latex of latices van gecarboxyleerde styreen/butadieen-copolymeren.

31. Polysiloxanen zoals de zachte, hydrofiele polysiloxanen die bijvoorbeeld worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4259467; en de harde polyorganosiloxanen die bijvoorbeeld worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift
25 4355147.

32. Polyketiminen in combinatie met onverzadigde acrylische polyacetoacetaatharsen of met onverzadigde acrylharsen. De onverzadigde acrylharsen omvatten de urethaanacrylaten, polyetheracrylaten, vinyl- of acrylcopolymeren met onverzadigde
30 zijgroepen en de geacryleerde melaminen. De polyketiminen worden bij aanwezigheid van een zuur-katalysator uit polyaminen en ketonen bereid.

33. Onder invloed van straling hardende samenstellingen die ethenisch onverzadigde monomeren of oligomeren en een meervoudig onverzadigd alifatisch oligomeer bevatten.

34. Epoxymelamineharsen zoals licht-stabiele epoxyharsen die zijn verknoopt met een epoxy-functionele, co-veretherde melaminehars met een hoog gehalte vaste stof, zoals LSE-4103 (Monsanto).

In het algemeen worden de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding toegepast in een hoeveelheid van ongeveer 0,01 tot ongeveer 5 gew.% van de gestabiliseerde samenstelling, hoewel dit afhankelijk van het desbetreffende substraat en de toepassing varieert. Een voordelig traject is ongeveer 0,05 tot ongeveer 3%, in het bijzonder 0,05 tot ongeveer 1%.

De stabilisatoren volgens de onderhavige uitvinding kunnen eenvoudig volgens gebruikelijke technieken, in ieder geschikt stadium vóór de vervaardiging van gevormde voorwerpen daaruit, in de organische polymeren worden opgenomen. Bijvoorbeeld kan de stabilisator goed worden gemengd met het polymeer in droge poedervorm, of kan een suspensie of emulsie van de stabilisator worden gemengd met een oplossing, suspensie of emulsie van het polymeer. De verkregen gestabiliseerde samenstellingen volgens de uitvinding kunnen eventueel ook ongeveer 0,01 tot ongeveer 5 gew.%, bij voorkeur ongeveer 0,025 tot ongeveer 2 gew.% en in het bijzonder ongeveer 0,1 tot ongeveer 1 gew.% van verschillende gebruikelijke toevoegsels, zoals de materialen die hieronder worden vermeld, of mengsels daarvan bevatten.

1. Antioxidantia

1.1 Gealkyleerde monofenolen, bijvoorbeeld 2,6-di-tert-butyl-4-methylfenol, 2-tert-butyl-4,6-dimethylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylfenol, 2,6-dicyclopentyl-4-methylfenol, 2-(α -methylcyclohexyl)-4,6-dimethylfenol, 2,6-dioctadecyl-4-methylfenol, 2,4,6-tricyclohexylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methoxymethylfenol, lineaire of in de zijketen vertakte nonylfenolen, zoals b.v. 2,6-dinonyl-4-methylfenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)fenol en mengsels daarvan.

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

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

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

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

1.6 Alkylideen-bisfenolen, bijvoorbeeld 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-ethylfenol), 2,2'-methyleenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)fenol], 2,2'-methyleenbis(4-methyl-6-cyclohexylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-nonyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleenbis(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-ethylideenbis(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-ethylideenbis(6-tert-butyl-4-isobutylfenol), 2,2'-methyleenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylfenol], 2,2'-methyleenbis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol], 4,4'-methyleenbis(2,6-di-tert-butylfenol), 4,4'-methyleenbis(6-tert-butyl-2-methylfenol), 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butaan, 2,6-bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butaan, 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-3-n-dodecylmercaptobutaan, ethyleenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyfenyl)butyraat], bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyclopentadien, bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylfenyl]tereftalaat, 1,1-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyfenyl)butaan, 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propaan, 2,2-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-4-n-dodecylmercaptobutaan, 1,1,5,5-tetra(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)pentaan.

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

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

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

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

1.11 Benzylfosfonaten, bijvoorbeeld dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylfosfonaat, het Ca-zout van de monoethylester van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonzuur.

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

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

1.14 Esters van β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentyl-

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

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

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

- 15 1.17 Amiden van β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur, zoals b.v.
 20 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)hydrazide, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl]propionyloxy)ethyl]oxamide (Naugard[®] XL-1, geleverd door Uniroyal).

1.18 Ascorbinezuur (vitamine C).

- 25 1.19 Amine-antioxidantia, zoals b.v. N,N'-diisopropyl-p-fenyleendiamine, N,N'-di-sec-butyl-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1-methylheptyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-dicyclohexyl-p-fenyleendiamine, N,N'-difenyl-p-fenyleendiamine, N,N'-di(nafty-2)-p-fenyleendiamine, N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-(1-methylheptyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-cyclohexyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, 4-(p-tolueensulfamoyl)-difenylamine, N,N'-dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-fenyleendiamine, difenylamine, N-allyldifenylamine, 4-isopropoxydifenylamine, N-fenyl-1-naftyamine, N-(4-tert-octyl-

fenyl)-1-naftylamine, N-fenyl-2-naftylamine, geoctyleerd difenylamine, b.v. p,p'-di-tert-octyldifenylamine, 4-n-butylaminofenol, 4-butyrylaminofenol, 4-nonanoylaminofenol, 4-dodecanoylaminofenol, 4-octadecanoylaminofenol, di(4-methoxyfenyl)amine, 2,6-di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylfenol, 2,4'-diaminodifenylmethaan, 4,4'-di-aminodifenylmethaan, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 1,2-di[(2-methylfenyl)amino]ethaan, 1,2-di(fenylamino)propaan, (o-tolyl)biguanide, di[4-(1',3'-dimethylbutyl)fenyl]amine, tert-geoctyleerd N-fenyl-1-naftylamine, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde nonyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde dodecyl-
 10 difenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde isopropyl/isohexyldifenyl-aminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyldifenylaminen, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, fenothiazine, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octylfenothiazinen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-octylfenothiazinen, N-allylfenothiazine, N,N,N',N'-tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-een,
 15 N,N-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)hexamethyleendiamine, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ol.

2. UV-absorptiemiddelen en beschermingsmiddelen tegen licht

2.1 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazolen, zoals bijvoorbeeld 2-(2'-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'-octyloxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-
 25 di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-fenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)-5-chloor-benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-
 30 ethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2,2'-

methyleenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazool-2-ylfenol]; het omesteringsproduct van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]-2H-benzotriazool met polyethyleenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ - met $R = 3'$ -tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazool-2-ylfenyl, 2-[2'-hydroxy-3'-(α,α -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl]benzotriazool; 2-[2'-hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α -dimethylbenzyl)fenyl]benzotriazool.

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

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

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

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

2.6 Sterisch gehinderde aminen, zoals bijvoorbeeld bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacaat, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinaat, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacaat, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacaat, n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonzuur-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)ester, het condensatieproduct van 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine en barnsteen zuur, lineaire of cyclische condensatieproducten van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-tert-octylamino-2,6-

- dichloor-1,3,5-s-triazine, tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetaat, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butaantetracarboxylaat, 1,1'-(1,2-ethaan-diyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyl-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, lineaire of cyclische condensatieproducten 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, een mengsel van 4-hexadecyloxy- en 4-stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, een condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-cyclohexylamino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine, een condensatieproduct van 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan en 2,4,6-trichloor-1,3,5-triazine, alsmede 4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (CAS Reg. nr. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, 2-undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decaan, een reactieproduct van 7,7,9,9-tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decaan en epichloorhydrine, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)oxycarbonyl-2-(4-methoxyfenyl)etheen, N,N'-bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine, diester van 4-methoxymethyleenmalonzuur met 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-hydroxypiperidine, poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxaan, reactieproduct van maleïnezuuranhydride- α -alkeen-copolymeer met 2,2,6,6-tetramethyl-4-aminopiperidine of 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-aminopiperidine.
- 2.7 Oxaalzuurdiamiden, zoals bijvoorbeeld 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyloxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilide en het mengsel daarvan met 2-ethoxy-2'-ethyl-

5,4'-di-tert-butoxanilide, mengsels van o- en p-methoxy- alsmede van o- en p-ethoxy-di-gesubstitueerde oxaniliden.

2.8 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen, zoals bijvoorbeeld 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(4-methylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)fenyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-methoxyfenyl)-4,6-difenyl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)fenyl]-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxyfenyl)-4-(4-methoxyfenyl)-6-fenyl-1,3,5-triazine, 2-{2-hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]-fenyl}-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine.

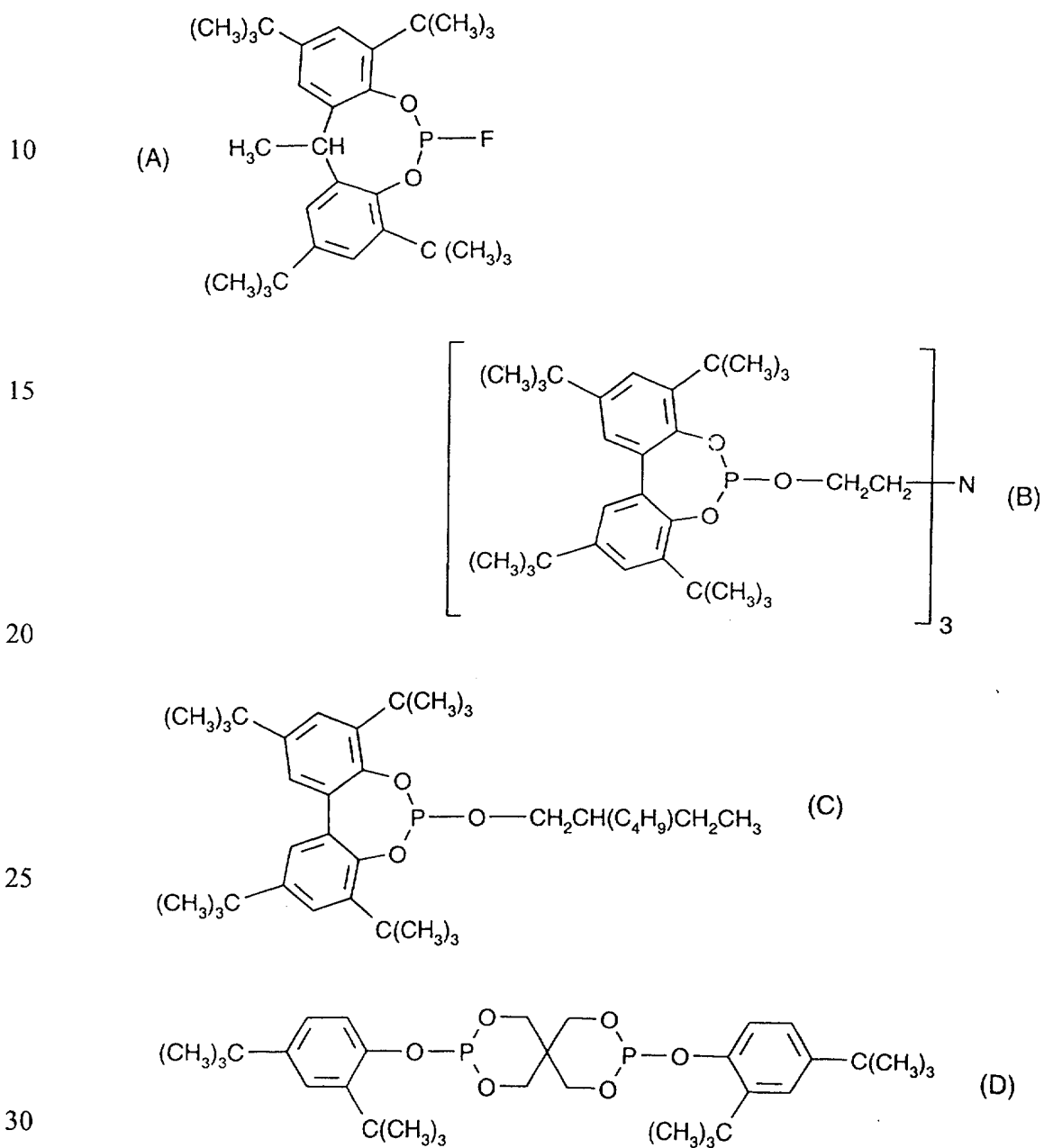
3. Metaal-desactivatoren, zoals bijvoorbeeld N,N'-difenyloxamide, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazool, bis(benzylideen)-oxalyldihydrazide, oxanilide, isoftaloyldihydrazide, sebacylbisfenylhydrazide, N,N'-diacetyl adipoyldihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)oxalyldihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)thiopropionylhydrazide.

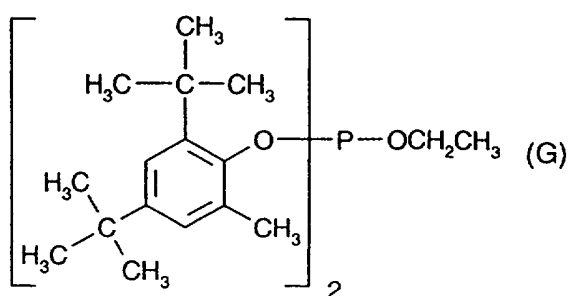
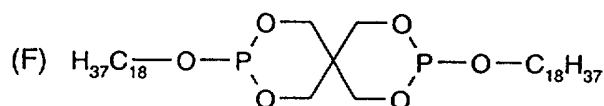
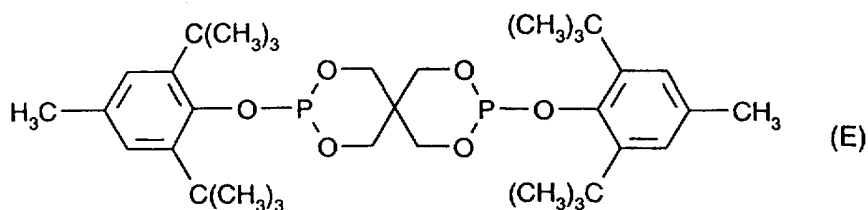
4. Fosfieten en fosfonieten, zoals bijvoorbeeld trifenyfosfiet, difenylalkylfosfieten, fenyldialkylfosfieten, tris(nonylfenyl)fosfiet, trilaurylfosfiet, trioctadecylfosfiet, distearyl-pentaerythritoldifosfiet, tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, diisodecylpentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, diisodecyloxy-pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4,6-tris(tert-butylfenyl)-pentaerythritoldifosfiet, tristearylsorbitoltrifosfiet, tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)methylfosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-

6-methylfenyl)ethylfosfiet, 6-fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, 2,2',2''-nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfiet], 2-ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfiet, 5-butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylfenoxy)-1,3,2-dioxafosfiraan.

5 De volgende fosfieten hebben bijzondere voorkeur:

tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet (Irgafos® 168, Ciba-Geigy), tris(nonylfenyl)fosfiet,





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

6. Nitronen, zoals bijvoorbeeld N-benzyl-alfa-fenylnitron, N-ethyl-alfa-methylnitron, N-octyl-alfa-heptylnitron, N-lauryl-alfa-undecylnitron, N-tetradecyl-alfa-tridecylnitron, N-hexadecyl-alfa-pentadecylnitron, N-octadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-hexadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-octadecyl-alfa-pentadecylnitron, N-heptadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-octadecyl-alfa-hexadecylnitron, nitronen die zijn afgeleid van N,N-dialkylhydroxylamine dat is bereid uit gehydrogeneerd talgvetamine.

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

8. Peroxide vernietigende verbindingen, zoals bijvoorbeeld esters van β -thiodipropionzuur, bijvoorbeeld de lauryl-, stearyl-, myristyl- of tridecylesters, mercaptobenzimidazool of het zink-zout van 2-mercaptobenzimidazool, zink-dibutyldithio-

carbamaat, dioctadecyldisulfide, pentaerythritol-tetrakis(β -dodecylmercapto)propionaat.

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

5 10. Basische co-stabilisatoren, zoals bijvoorbeeld melamine, polyvinylpyrrolidon, dicyaandiamide, triallylcyanuraat, ureum-derivaten, hydrazine-derivaten, aminen, polyamiden, polyurethanen, alkalimetaal- en aardalkalimetaalzouten van hogere vetzuren, bijvoorbeeld Ca-stearaat, Zn-stearaat, Mg-behenaat, Mg-stearaat, Na-ricinoleaat en K-palmitaat, antimoonpyrocatecholaat of zinkpyrocatecholaat.

10 11. Kiemvormende middelen, zoals bijvoorbeeld anorganische stoffen, zoals b.v. talk, metaaloxiden zoals titaandioxide of magnesiumoxide, fosfaten, carbonaten of sulfaten van bij voorkeur aardalkalimetalen; organische verbindingen zoals mono- of polycarbonzuren, alsmede de zouten daarvan, zoals b.v. 4-tert-butylbenzoëzuur, adipinezuur, difenylazijnzuur, natriumsuccinaat of natriumbenzoaat; polymeren, zoals b.v.
15 ionogene copolymeren ("ionomeren"). 1,3:2,4-bis(3',4'-dimethylbenzylideen)sorbitol, 1,3:2,4-di(paramethyldibenzylideen)sorbitol en 1,3:2,4-di(benzylideen)sorbitol hebben bijzondere voorkeur.

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

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

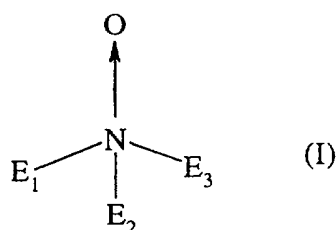
25 14. Benzofuranonen resp. indolinonen, zoals bijvoorbeeld degene die zijn beschreven in US-A-4325863, US-A-4338244, US-A-5175312, US-A-5216052, US-A-5252643, DE-A-4316611, DE-A-4316622, DE-A-4316876, EP-A-0589839 of EP-A-0591102, of 3-[4-(2-acetoxyethoxy)fenyl]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 5,7-di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)fenyl]benzofuran-2-on, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]fenyl)benzofuran-2-on], 5,7-di-tert-butyl-3-(4-ethoxyfenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-acetoxy-3,5-dimethylfenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-dimethyl-4-pivaloyloxyfenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,4-dimethylfenyl)-
30

5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(2,3-dimethylfenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on.

15 15. Amineoxiden, bijvoorbeeld de amineoxide-derivaten die zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 5844029 en 5880191, didecylmethyleamineoxide, tri-
decylamineoxide, tridodecylamineoxide en trihexadecylamineoxide. In de Amerikaanse
octrooischriften 5844029 en 5880191 wordt de toepassing beschreven van verzadigde
koolwaterstof-amineoxiden met betrekking tot de stabilisatie van thermoplastische har-
sen. Er wordt beschreven dat de thermoplastische samenstellingen verder een stabili-
sator of een mengsel van stabilisatoren kan bevatten die worden gekozen uit fenolische
10 antioxidantia, sterisch gehinderde amine licht-stabilisatoren, ultraviolet licht-absorp-
tiemiddelen, organische fosforverbindingen, alkalimetaalzouten van vetzuren en thio-
synergisten. Het eveneens toepassen van amineoxiden met andere stabilisatoren met
betrekking tot het stabiliseren van polyalkenen wordt niet weergegeven.

De amineoxide-costabilisatoren hebben de formule (I)

15



20

waarbij

E₁ en E₂ onafhankelijk van elkaar recht of vertakt alkyl met 6 tot 36 koolstofatomen,
25 aryl met 6 tot 12 koolstofatomen, aralkyl met 7 tot 36 koolstofatomen, alkaryl met 7 tot
36 koolstofatomen, cycloalkyl met 5 tot 36 koolstofatomen, alkycycloalkyl met 6 tot 36
koolstofatomen of cycloalkylalkyl met 6 tot 36 koolstofatomen zijn;

E₃ recht of vertakt alkyl met 1 tot 36 koolstofatomen, aryl met 6 tot 12 koolstofatomen,
aralkyl met 7 tot 36 koolstofatomen, alkaryl met 7 tot 36 koolstofatomen, cycloalkyl
30 met 5 tot 36 koolstofatomen, alkycycloalkyl met 6 tot 36 koolstofatomen of cycloalkyl-
alkyl met 6 tot 36 koolstofatomen is; met dien verstande, dat ten minste een van de
groepen E₁, E₂ en E₃ een koolstof-waterstof-binding bevat; en

- waarbij de alkyl-, aralkyl-, alkaryl-, cycloalkyl-, alkycycloalkyl- en cycloalkylalkylgroepen onderbroken kunnen zijn door een tot zestien -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -COO-, -OCO-, -CO-, -NE₄-, -CONE₄- en -NE₄CO-groepen, of waarbij de alkyl-, aralkyl-, alkaryl-, cycloalkyl-, alkycycloalkyl- en cycloalkylalkylgroepen gesubstitueerd kunnen zijn met
- 5 een tot zestien groepen die worden gekozen uit -OE₄, -SE₄, -COOE₄, -OCOE₄, -COE₄, -N(E₄)₂, -CON(E₄)₂, -NG₄COE₄ en 5 en 6 leden tellende ringen die de -C(CH₃)(CH₂R_x)NL₁(CH₂R_x)(CH₃)C- groep bevatten of waarbij de alkyl-, aralkyl-, alkaryl-, cycloalkyl-, alkycycloalkyl- en cycloalkylalkylgroepen zowel zijn onderbroken door als gesubstitueerd met de hierboven genoemde groepen; en
- 10 waarbij
- E₄ onafhankelijk waterstof of alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen is;
- R_x waterstof of methyl, bij voorkeur waterstof is;
- L₁ een rechte of vertakte C₁₋₃₀ alkylrest, een -C(O)R₃₀-rest, waarbij R₃₀ een rechte of vertakte C₁₋₃₀ alkylgroep is, of een -OR₃₀-rest, waarbij R₃₀ een rechte of vertakte C₁₋₃₀
- 15 alkylgroep is, is; en
- waarbij de arylgroepen gesubstitueerd kunnen zijn met een tot drie halogeenatomen, alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen, alkoxy met 1 tot 8 koolstofatomen of combinaties daarvan.

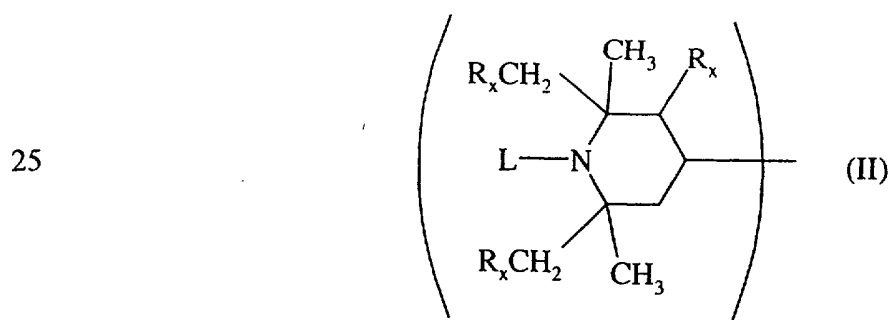
- Een voorkeursstructuur van de formule (I) is die waarbij E₁ en E₂ onafhankelijk
- 20 van elkaar benzyl of gesubstitueerd benzyl zijn. Het is ook mogelijk dat E₁, E₂ en E₃ dezelfde groep zijn. E₁ en E₂ zijn ook bij voorkeur alkylgroepen met 8 tot 26 koolstofatomen en met de meeste voorkeur alkylgroepen met 10 tot 26 koolstofatomen en E₃ is bij voorkeur een alkylgroep met 1 tot 22 koolstofatomen en met de meeste voorkeur methyl of gesubstitueerd methyl. Ook omvatten amineoxiden die de voorkeur hebben
- 25 die waarbij E₁, E₂ en E₃ dezelfde alkylgroepen met 6 tot 36 koolstofatomen zijn. Bij voorkeur zijn alle hiervoor genoemde resten voor E₁, E₂ en E₃ verzadigde koolwaterstofresten of verzadigde koolwaterstofresten die ten minste een van de hiervoor genoemde -O-, -S-, -SO-, -CO₂-, -CO- of -CON-resten bevatten. Bij deskundigen zullen andere bruikbare resten voor E₁, E₂ en E₃ bekend zijn zonder dat wordt afgeweken van
- 30 de onderhavige uitvinding.

De verzadigde amineoxiden kunnen ook poly(amineoxiden) omvatten. Met poly(amineoxide) bedoelt men tertiaire amineoxiden die ten minste twee tertiaire amineoxiden per molecuul bevatten. Illustratieve poly(amineoxiden), ook

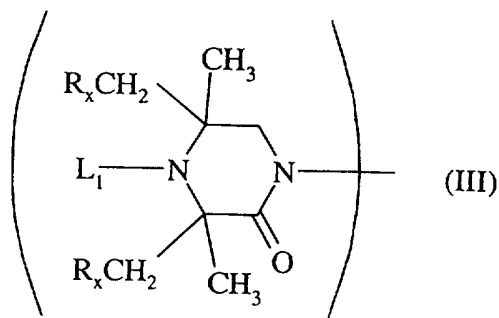
"poly(tertiaire amineoxiden)" genoemd, omvatten de tertiaire amineoxide-analogen van alifatische en alicyclische diaminen zoals bijvoorbeeld 1,4-diaminobutaan; 1,6-diaminohexaan; 1,10-diaminodecaan; en 1,4-diaminocyclohexaan, en op aromatische verbindingen gebaseerde diaminen zoals bijvoorbeeld diaminoantrachinonen en diaminoisolen.

Ook opgenomen zijn tertiaire amineoxiden die zijn verkregen uit oligomeren en polymeren van de hiervoor genoemde diaminen. Bruikbare amineoxiden omvatten tevens amineoxiden die zijn gebonden aan polymeren, bijvoorbeeld polyalkenen, polyacrylaten, polyesters, polyamiden, polystyrenen en dergelijke. Als het amineoxide gebonden is aan een polymeer kan het gemiddelde aantal amineoxiden per polymeer sterk variëren omdat niet alle polymeerketens een amineoxide hoeven te bevatten. Alle hiervoor genoemde amineoxiden kunnen eventueel ten minste een -O-, -S-, -SO-, -CO₂-, -CO- of -CONE₄- rest bevatten. In een voorkeursuitvoeringsvorm bevat ieder tertiair amineoxide van het polymere tertiaire amineoxide een C₁-rest.

De groepen E₁, E₂ en E₃ van de formule (I) kunnen zijn gebonden aan een molecuul die een sterisch gehinderd amine bevat. Sterisch gehinderde aminen zijn bekend uit de stand der techniek en het amineoxide volgens de onderhavige uitvinding kan op iedere manier en structuurplaats van het sterisch gehinderde amine aan het sterisch gehinderde amine zijn gebonden. Bruikbare sterisch gehinderde aminen omvatten, als ze een onderdeel zijn van een verbinding van het amineoxide-co-toevoegsel,, die met de algemene formules (II) en (III):



5



10 waarbij L_1 en R_x zijn zoals hierboven beschreven. Ook omvat worden amineoxiden die meer dan een sterisch gehinderd amine en meer dan een verzadigd amineoxide per molecuul bevatten. Het sterisch gehinderde amine kan zijn gebonden aan een poly(tertiar amineoxide) of zijn gebonden aan een polymeersubstraat, zoals hierboven is besproken.

15 De costabilisatoren, met uitzondering van de bij 11 vermelde benzofuranonen, worden bijvoorbeeld toegevoegd in concentraties van 0,01 tot 10%, ten opzichte van het totale gewicht van het te stabiliseren materiaal.

Andere voorkeurssamenstellingen omvatten, naast de componenten (a) en (b), verdere toevoegsels, in het bijzonder fenolische antioxidantia, licht-stabilisatoren of
20 verwerkingsstabilisatoren.

Toevoegsels die bijzondere voorkeur hebben zijn fenolische antioxidantia (onderdeel 1 van de lijst), sterisch gehinderde aminen (onderdeel 2.6 van de lijst), fosfieten en fosfonieten (onderdeel 4 van de lijst) en peroxide vernietigende verbindingen (onderdeel 5 van de lijst).

25 Extra toevoegsels (stabilisatoren) die ook bijzondere voorkeur hebben zijn benzofuran-2-onen, die bijvoorbeeld zijn beschreven in US-A-4325863, US-A-4338244 of US-A-5175312.

De fenolische antioxidant die van bijzonder belang is wordt gekozen uit de groep die bestaat uit n-octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamaat, neopentaa-
30 tetrayl-tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamaat), di-n-octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat, thiodiethyleen-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamaat), 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzeen, 3,6-dioxaoctamethyleen-bis(3-

methyl-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamaat), 2,6-di-tert-butyl-p-kresol, 2,2'-ethylideen-bis(4,6-di-tert-butylfenol), 1,3,5-tris(2,6-dimethyl-4-tert-butyl-3-hydroxybenzyl)isocyanuraat, 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylfenyl)butaan, 1,3,5-tris[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)ethyl]isocyanuraat, 3,5-di(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)mesitol, hexamethyleen-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamaat), 1-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-3,5-di(octylthio)-s-triazine, N,N'-hexamethyleen-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide, calcium-bis(ethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat), ethyleen-bis[3,3-di(3-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)butyraat], octyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetaat, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazide en N,N'-bis[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)ethyl]oxamide.

De fenolische antioxidant die de meeste voorkeur heeft is neopentaantetrayl-tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamaat), n-octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamaat, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzeen, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat, 2,6-di-tert-butyl-p-kresol of 2,2'-ethylideen-bis(4,6-di-tert-butylfenol).

De sterisch gehinderde amineverbinding die van bijzondere belang is wordt gekozen uit de groep die bestaat uit bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)sebacaat, di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonaat, 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)nitrilotriacetaat, 1,2-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3-oxopiperazine-4-yl)ethaan, 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxodispiro[5.1.1.2]heneicosaan, het polycondensatieproduct van 2,4-dichloor-6-tert-octylamino-s-triazine en 4,4'-hexamethyleenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine), het polycondensatieproduct van 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine en barnsteen zuur, het polycondensatieproduct van 4,4'-hexamethyleenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine) en 1,2-dibroomethaan, tetrakis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-1,2,3,4-butaantetracarboxylaat, tetrakis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)-1,2,3,4-butaantetracarboxylaat, het polycondensatieproduct van 2,4-dichloor-6-morfolino-s-triazine en 4,4'-hexamethyleenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine), N,N',N'',N'''-tetrakis[(4,6-bis(butyl-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)amino-s-triazine-2-yl)-1,10-diamino-4,7-diazadecaan, het

polycondensatieproduct van 2,4-dichloor-6-morfolino-s-triazine en 4,4'-hexamethyleenbis(amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine), gemengd [2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecaan)diethyl]-1,2,3,4-butaantetracarboxylaat, gemengd [1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecaan)diethyl]-1,2,3,4-butaantetracarboxylaat, octamethyleen-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-carboxylaat), 4,4'-ethyleenbis(2,2,6,6-tetramethylpiperazine-3-on), N-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl-n-dodecylsuccinimide, N-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl-n-dodecylsuccinimide, N-1-acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl-n-dodecylsuccinimide, 1-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, di(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat, di(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)succinaat, 1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine, poly{[6-tert-octylamino-s-triazine-2,4-diyl][2-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)imino-hexamethyleen-[4-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)imino]}, 2,4,6-tris[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-n-butylamino]-s-triazine, 2-(2-hydroxyethylamino)-4,6-bis{N-[1-(cyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino-s-triazine}, het oligomeer van N-{[2-(N-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine-4-yl}-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-1,6-hexaandiamine dat is beëindigd met 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazine-6-yl, N,N',N''-tris{2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine, N,N',N'''-tris{2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine en N,N',N'',N'''-tetrakis{2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine; N,N',N''-tris{2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine, N,N',N'''-tris{2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine, N,N',N'',N'''-tetrakis{2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine, het oligomeer van N-{2-[(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine-4-yl}-N,N'-bis(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-1,6-hexaandiamine dat is beëindigd met 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazine-6-yl of het con-

densatieproduct van 2-morfolino-4,6-dichloor-s-triazine met N,N'-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)-1,6-hexaandiamine.

De sterisch gehinderde amineverbinding die de meeste voorkeur heeft is bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)-
 5 sebacaat, di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-
 butylmalonaat, het polycondensatieproduct van 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-
 4-hydroxypiperidine en barnsteenzuur, het polycondensatieproduct van 2,4-dichloor-6-
 tert-octylamino-s-triazine en 4,4'-hexamethyleenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidi-
 10 ne), N,N',N'',N'''-tetrakis[(4,6-bis(butyl(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)amino)-s-
 triazine-2-yl)]-1,10-diamino-4,7-diazadecaan, di(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperi-
 dine-4-yl)sebacaat, di(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)succinaat, 1-
 octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine, poly{[6-tert-octylamino-s-triazine-
 2,4-diyl][2-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)imino-hexamethyleen-
 [4-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)imino] of 2,4,6-tris[N-(1-cyclo-
 15 hexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-n-butylamino]-s-triazine.

De onderhavige samenstelling kan bovendien andere UV-absorptiemiddelen be-
 vatten die worden gekozen uit de groep die bestaat uit de s-triazinen, de oxaniliden, de
 hydroxybenzofenonen, de benzoaten en de α -cyaanacrylaten.

In het bijzonder kan de onderhavige samenstelling bovendien een effectieve sta-
 20 biliserende hoeveelheid bevatten van ten minste een andere 2-hydroxyfenyl-2H-benzo-
 triazool; een ander tris-aryl-s-triazine; of een sterisch gehinderd amine of mengsels
 daarvan.

Bij voorkeur wordt de 2-hydroxyfenyl-2H-benzotriazool gekozen uit de groep die
 bestaat uit

- 25 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylfenyl)-2H-benzotriazool;
 2-[2-hydroxy-3,5-di(α,α -dimethylbenzyl)fenyl]-2H-benzotriazool;
 2-[2-hydroxy-3-(α,α -dimethylbenzyl)-5-tert-octylfenyl]-2H-benzotriazool;
 2-{2-hydroxy-3-tert-butyl-5-[2-(omega-hydroxy-
 octa(ethyleenoxy)carbonyl)ethyl]fenyl}-2H-benzotriazool; en
 30 2-{2-hydroxy-3-tert-butyl-5-[2-(octyloxy)carbonyl)ethyl]fenyl}-2H-benzotriazool.

Bij voorkeur kan de 2-hydroxyfenyl-2H-benzotriazool ook worden gekozen uit
 de groep die bestaat uit

- (a) 5-trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylfenyl)-2H-benzotriazool;

- (b) 5-trifluormethyl-2-(2-hydroxy-5-tert-octylfenyl)-2H-benzotriazool;
- (c) 5-trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-octylfenyl)-2H-benzotriazool;
- (d) 2,2'-methyleenbis[6-(5-trifluormethyl-2H-benzotriazool-2-yl)-4-tert-octylfenol];
- (e) methyleen-2-[4-tert-octyl-6-(2H-benzotriazool-2-yl)fenol]-2'-[4-tert-octyl-6-(5-tri-
5 fluormethyl-2H-benzotriazool-2-yl)fenol];
- (f) 3-(5-trifluormethyl-2H-benzotriazool-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrokaneelzuur;
- (g) methyl-3-(5-trifluormethyl-2H-benzotriazool-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocin-
namaanat;
- (h) isooctyl-3-(5-trifluormethyl-2H-benzotriazool-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyhydro-
10 cinnamaanat;
- (i) 5-trifluormethyl-2-[2-hydroxy-5-(3-hydroxypropyl)fenyl]-2H-benzotriazool;
- (j) 5-trifluormethyl-2-[2-hydroxy-5-(3-acryloyloxypropyl)fenyl]-2H-benzotriazool;
- (k) 5-trifluormethyl-2-[2-hydroxy-5-(3-methacryloyloxypropyl)fenyl]-2H-benzotri-
azool;
- 15 (l) 5-trifluormethyl-2-[2-hydroxy-5-(3-acrylaminopropyl)fenyl]-2H-benzotriazool;
- (m) 5-trifluormethyl-2-[2-hydroxy-5-(3-methacrylaminopropyl)fenyl]-2H-benzotri-
azool;
- (n) 5-trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-butylfenyl)-2H-benzotriazool;
- (o) 5-trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-nonylfenyl)-2H-benzotriazool;
- 20 (p) 5-trifluormethyl-2-[2-hydroxy-3- α -cumyl-5-(2-hydroxyethyl)fenyl]-2H-benzotri-
azool;
- (q) 5-trifluormethyl-2-[2-hydroxy-3- α -cumyl-5-(3-hydroxypropyl)fenyl]-2H-benzotri-
azool;
- (r) 5-trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylfenyl)-2H-benzotriazool;
- 25 (s) 5-trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylfenyl)-2H-benzotriazool;
- (t) 5-trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3-dodecyl-5-methylfenyl)-2H-benzotriazool;
- (u) 5-trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-(3-hydroxypropyl)fenyl)-2H-benzotri-
azool;
- (v) 5-trifluormethyl-2-[2-hydroxy-3-tert-butyl-5-(2-hydroxyethyl)fenyl]-2H-benzotri-
30 azool;
- (w) 5-trifluormethyl-2-[2-hydroxy-5-(2-hydroxyethyl)fenyl]-2H-benzotriazool;
- (x) 5-trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylfenyl)-2H-benzotriazool;
- (y) 5-fluor-2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylfenyl)-2H-benzotriazool;

- (z) 5-butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylfenyl)-2H-benzotriazool;
- (aa) 5-butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylfenyl)-2H-benzotriazool;
- (bb) 5-butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-octylfenyl)-2H-benzotriazool; en
- (cc) 5-fenylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylfenyl)-2H-benzotriazool.

5 Bij voorkeur wordt het andere tris-aryl-s-triazine gekozen uit de groep die bestaat uit

- 2,4-bis(2,4-dimethylfenyl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-s-triazine;
- 2,4-difenyl-6-(2-hydroxy-4-hexyloxyfenyl)-s-triazine;
- 2,4-bis(2,4-dimethylfenyl)-6-[2-hydroxy-4-(3-do/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-
- 10 fenyl]-s-triazine; en
- 2-(2-hydroxyethylamino)-4,6-bis[N-butyl-N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-4-yl)amino]-s-triazine.

Andere volgens de uitvinding te stabiliseren materialen zijn registratiematerialen. Met dergelijke materialen bedoelt men bijvoorbeeld de materialen die worden beschre-

15 ven in Research Disclosure 1990, 31429 (bladzijden 474-480) voor fotografische reproductie- en andere reprografische technieken.

De nieuwe registratiematerialen omvatten bijvoorbeeld die voor voor druk gevoelige kopieersystemen, microcapsule-fotokopieersystemen, voor warmte gevoelige kopieersystemen, fotografisch materiaal en inkjetdrukken.

20 Het nieuwe fotografische materiaal kan een zwart-wit- of een kleurfotografisch materiaal zijn; kleurfotografisch materiaal heeft de voorkeur. Verdere details met betrekking tot de structuur van kleurfotografisch materiaal, en de componenten die toegepast kunnen worden in het nieuwe materiaal, kunnen onder andere worden gevonden in US-A-5538840, kolom 27, regel 25, tot kolom 106, regel 16, en in de daarin geciteerde publicaties; deze passages van US-A-5538840 dienen hierin als ingelast te wor-

25 den beschouwd. Het toepassen van de nieuwe verbindingen is in hoofdzaak zoals in deze referentie is beschreven voor UV-absorptiemiddelen of sterisch gehinderde amine-stabilisatoren. Andere belangrijke componenten, in het bijzonder koppelaars, worden beschreven in US 5578437.

30 De acrylharslakken die volgens de onderhavige uitvinding tegen licht, vocht en zuurstof gestabiliseerd kunnen worden zijn gebruikelijke acrylhars-moffellakken of thermohardende harsen, waaronder acryl/melamine-systemen die bijvoorbeeld worden beschreven in H. Kittel, "Lehrbuch and Beschichtungen", volume 1, deel 2, op bladzij-

den 735 en 742 (Berlijn 1972), "Lackkunstharze" (1977) van H. Wagner en H.F. Sarx, op bladzijden 229-238, en in S. Paul, "Surface Coatings; Science and Technology", (1985).

De polyesterlakken die gestabiliseerd kunnen worden tegen de werking van licht en vocht zijn gebruikelijke moffellakken die b.v. in H. Wagner en H.F. Sarx, op. cit., op bladzijden 86-99 worden beschreven.

De alkydharslakken die volgens de onderhavige uitvinding gestabiliseerd kunnen worden tegen de werking van licht en vocht zijn de gebruikelijke moffellakken die in het bijzonder voor het bekleden van auto's (afwerklak voor auto's) worden gebruikt, zoals bijvoorbeeld lakken op basis van alkyd/melamine-harsen en alkyd/acryl/melamine-harsen (zie H. Wagner en H.F. Sarx, "Lackkunstharze" (1977), bladzijden 99-123). Andere verknopingsmiddelen omvatten glycolurilharsen, al dan niet geblokkeerde isocyanaten of epoxyharsen. Andere lakken die gestabiliseerd kunnen worden omvatten die met verknoopbare functionaliteiten zoals carbamaat en siloxaan.

De volgens de uitvinding gestabiliseerde lakken zijn geschikt voor zowel metalieke aflaklagen als aflaklagen met een vaste schakering, in het bijzonder in het geval van retoucheeraflaklagen, alsook verschillende coil-coat-toepassingen. De volgens de uitvinding gestabiliseerde lakken worden bij voorkeur op gebruikelijke wijze volgens twee werkwijzen aangebracht, ofwel via de enkelvoudige bekledingswerkwijze ofwel via de werkwijze van het aanbrengen van twee bekledingen. Bij de laatste werkwijze wordt eerst de pigment bevattende basisbekleding aangebracht en vervolgens wordt daarop een dekbekleding van blanke lak aangebracht.

Hoewel in deze aanvraag veel nadruk wordt gelegd op door zuur gekatalyseerde moffellakken dient tevens te worden opgemerkt dat de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding toepasbaar zijn voor gebruik in niet door zuur gekatalyseerde thermohardende harsen zoals epoxy-, epoxy-polyester-, vinyl-, alkyd-, acryl- en polyesterharsen, die eventueel zijn gemodificeerd met silicium, isocyanaten of isocyanuraten. De epoxy- en epoxy-polyesterharsen worden verknoopt met gebruikelijke verknopingsmiddelen zoals zuren, zuuranhydriden, aminen en dergelijke. Dienovereenkomstig kan het epoxide worden toegepast als het verknopingsmiddel voor verschillende acryl- of polyesterharssystemen die zijn gemodificeerd door de aanwezigheid van reactieve groepen in de skeletstructuur.

De hoeveelheid van de onderhavige stabilisator die wordt toegepast bedraagt 0,1 tot 5 gew.%, gebaseerd op het oplosmiddelvrije bindmiddel, bij voorkeur 0,5 tot 2 gew.%. De bindmiddelen kunnen worden opgelost of gedispergeerd in gebruikelijke organisch oplosmiddelen of in water of kunnen oplosmiddelvrij zijn.

- 5 Indien toegepast in uit twee lagen bestaande aflaklagen kunnen de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding worden opgenomen in de blanke lak of zowel in de blanke lak als in de gepigmenteerde basislak.

Voor het verkrijgen van een maximale licht-stabiliteit kan het voordelig zijn tegelijkertijd ook andere gebruikelijke licht-stabilisatoren toe te passen. Voorbeelden zijn
10 UV-absorptiemiddelen van het benzofenon-, benzotriazool-, acrylzuur-derivaat-, oxalanilide-, aryl-s-triazine- of metaal bevattende type (b.v. organische nikkelverbindingen). In uit twee bekledingslagen bestaande systemen kunnen deze additionele licht-stabilisatoren aan de blanke lak en/of aan de gepigmenteerde basislak worden toegevoegd.

- 15 Als dergelijke combinaties van stabilisatoren worden toegepast bedraagt de som van alle licht-stabilisatoren 0,2 tot 20 gew.%, bij voorkeur 0,5 tot 5 gew.%, gebaseerd op de filmvormende hars.

Als in water oplosbare, met water mengbare of in water dispergeerbare bekledingen worden gewenst worden ammoniumzouten van zuurgroepen die aanwezig zijn
20 in de hars gevormd. Poederlaksamenstellingen kunnen worden bereid door het laten reageren van glycidylmethacrylaat met geselecteerde alcoholcomponenten.

Tevens wordt aangenomen dat de onderhavige verbindingen bijzonder waardevol zouden kunnen zijn bij toepassing met in water oplosbare inkt en verwante polaire georiënteerde toepassingen, waar de aanwezigheid van de OH-rest voor een betere verenigbaarheid en eigenschappen, die verband houden met dergelijke waterige milieus, zou zorgen.
25

De onderhavige verbindingen zijn ook bruikbaar bij de stabilisatie van door zuur gekatalyseerde thermohardende harsen die worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 5112890, waarvan de relevante delen hierin als ingelast dienen te worden
30 beschouwd.

Deze harsen worden toegepast in gebakken email of moffellakken. Het is bekend dat sterisch gehinderde amine-licht-stabilisatoren werkzaam zijn bij het stabiliseren van een reeks van organische substraten, waaronder polymeren, tegen de schadelijke effec-

ten van zuurstof en licht. Dergelijke sterisch gehinderde amine-licht-stabilisatoren zijn toegepast bij de stabilisatie van door verwarmen verknoopbare metallieke alkyd- of acrylmofoellakken (zie het Amerikaanse octrooischrift 4426472) en bij het stabiliseren van door zuur gekatalyseerde mofoellakken op basis van heet verknoopbare acrylpoly-
 5 ester- of alkydharsen (zie de Amerikaanse octrooischriften 4344876 en 4426471). Geen van de sterisch gehinderde amine-licht-stabilisatoren van deze octrooischriften hebben structuren met een O-gesubstitueerde hydroxylgroep die direct aan het N-atoom van het sterisch gehinderde amine is gesubstitueerd. De onderhavige verbindingen hebben een dergelijke substitutie en zijn bovendien zelfs minder basisch dan de NOR-verbindingen
 10 die worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 5112890, zoals blijkt uit het onderhavige uitvoeringsvoorbeeld CXIV.

In hun industriële toepassingen worden emailles met een hoog gehalte vaste stof op basis van verknoopbare acryl-, polyester-, urethaan- of alkydharsen gehard met een extra zuur-katalysator. Licht-stabilisatoren die een basische stikstofgroep bevatten vol-
 15 doen in het algemeen niet bij deze toepassing. De vorming van een zout tussen de zuur-katalysator en de licht-stabilisator leidt tot onverenigbaarheid of onoplosbaarheid en precipitatie van het zout en tot een verminderd hardingsniveau en tot een verminderde beschermende werking tegen licht en een slechte weerstand tegen vocht.

De door zuur gekatalyseerde thermohardende emailles moeten worden gestabili-
 20 seerd zodat ze aanvaardbaar functioneren in de uiteindelijke toepassingen. De stabilisatoren die worden toegepast zijn sterisch gehindrede aminen, bij voorkeur die, die aan het N-atoom zijn gesubstitueerd met een inerte blokkerende groep teneinde de precipitatie van het basische amine met de zuur-katalysator met een daarmee gepaard gaande vertraging van het harden te voorkomen, eventueel in combinatie met de hierboven
 25 beschreven UV-absorptiemiddelen.

De stabilisatoren zijn nodig voor het verlenen van een groter behoud van de duurzaamheid voor de geharde emailles (zoals gemeten met de 20° glans, onderscheid van het beeld, scheuren of krijtvorming); de stabilisatoren moeten het harden niet ver-
 30 tragen (normaal mofoellen voor aflaklagen voor auto's bij 121 °C; en weinig mofoelherstel bij 82°C), zoals gemeten door middel van de hardheid, hechting, weerstand tegen oplosmiddel en weerstand tegen vocht; de email mag niet geel verkleuren tijdens het harden en verdere kleurverandering bij de blootstelling aan licht dient te worden ge-
 minimaliseerd; de stabilisatoren moeten oplosbaar zijn in de organische oplosmiddelen

die gewoonlijk worden gebruikt bij bekledingstoepassingen, zoals methylamylketon, xyleen, n-hexylacetaat, alcohol en dergelijke.

De onderhavige sterisch gehinderde amine-licht-stabilisatoren aan het N-atoom door een O-gesubstitueerde rest die een vrije hydroxylgroep bevat vervullen al deze
5 eisen en verschaffen, alleen of in combinatie met een UV-absorptiemiddel, een buitengewone lichtstabiliserende bescherming voor de geharde, door zuur gekatalyseerde thermohardende emailles.

De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op harssystemen die volledig gehard kunnen worden onder omgevingsomstandigheden. Toepasbare harsen omvatten
10 bijvoorbeeld alkyd-, acryl-, polyester- en epoxideharsen, zoals beschreven in S. Paul, "Surface Coatings: Science and Technology" (1985), bladzijden 70-310. Verschillende acryl- en gemodificeerde acrylharsen worden beschreven in H. Kittel, "Lehrbuch der Lacke und der Beschichtungen", volume 1, deel 2, op bladzijden 735 en 742 (Berlijn 1972), en in "Lackkunstharze" (1977) van H. Wagner en H.F. Sarx, op. cit., op bladzijden
15 229-238. Gebruikelijke verknoopbare polyesterharsen die gestabiliseerd kunnen worden tegen de werking van licht en vocht worden b.v. beschreven in H. Wagner en H.F. Sarx, op. cit., op bladzijden 86-99. De niet gemodificeerde en gemodificeerde alkydharsen die gestabiliseerd kunnen worden zijn gebruikelijke harsen die worden gebruikt in de handel, onderhouds- en auto-aflaklagen. Dergelijke bekledingen zijn
20 bijvoorbeeld gebaseerd op alkydharsen, alkyd/acrylharsen en alkyd/siliciumharsen (zie H. Wagner en H.F. Sarx, op. cit., bladzijden 99-123), die eventueel zijn verknoopt met isocyanaten of epoxyharsen.

Daarnaast worden verschillende acryllak-bekledingssamenstellingen beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4162249. Andere acryl/alkydharsen met polyisocya-
25 naat-toevoegsels worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4471083; en acrylharsen die ofwel amino-ester-zijgroepen ofwel glycidylgroepen bevatten worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4525521.

De bij omgevingsomstandigheden geharde bekledingen die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen zijn geschikt voor zowel metallieke aflakbekledingen
30 als aflakbekleidngen met een vaste schakering, in het bijzonder in het geval van retoucheeraflaklagen. De lakken die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen worden bij voorkeur op gebruikelijke wijze volgens twee werkwijzen aangebracht, ofwel via de enkelvoudige bekledingswerkwijze ofwel via de werkwijze van het aan-

brengen van twee bekledingen. Bij de laatste werkwijze wordt eerst de pigment bevattende basisbekleding aangebracht en vervolgens wordt daarop een dekbekleding van blanke lak aangebracht. Bij toepassing in de uit twee lagen bestaande aflaklagen kan de onderhavige sterisch gehinderde amineverbinding worden opgenomen in de blanke lak of zowel in de blanke lak als in de gepigmenteerde basislak.

De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op slijtvaste bekledingssamenstellingen die geschikt zijn als bekleding op polycarbonaten. Dergelijke bekledingen, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 5214085, omvatten een silylacrylaat, waterig colloïdaal siliciumdioxide, een fotoinitiator en eventueel een polyfunctioneel acrylaat alsook UV-absorptiemiddelen. Dergelijke bekledingen zorgen voor weerstand na een langdurige blootstelling aan zonlicht buitenshuis, vocht, een thermische cyclus die vergeling veroorzaakt, delaminering en de vorming van microscheurtjes en een afnemende transparantie.

Verwante sterisch gehinderde amine-stabilisatoren zijn afzonderlijk en in combinatie met UV-absorptiemiddelen toegepast teneinde de eigenschappen van onder omgevingsomstandigheden geharde bekledingssystemen te verbeteren. Ongeacht dergelijke verbeteringen is er nog steeds behoefte aan het verder vertragen van de oxidatie en afbraak onder invloed van licht van dergelijke onder omgevingsomstandigheden geharde systemen, waarbij een toegenomen effectiviteit door het in stand houden van de fysieke integriteit van de bekledingen wordt verschaft. Een dergelijke effectiviteit kan tot uiting komen door het voorkomen van bros worden, scheuren, corrosie, erosie, verlies van glans, krijtvorming en vergelen van de bekleding.

Thans is bepaald dat de hiervoor genoemde verbeteringen bereikt kunnen worden door de substitutie van het N-atoom van de sterisch gehinderde aminen met een -OR-rest en door de toepassing van dergelijke derivaten in onder omgevingsomstandigheden geharde bekledingssystemen, zoals wordt geleerd in het Amerikaanse octrooischrift 5124378, waarvan de relevante gedeelten hierin als ingelast dienen te worden beschouwd. De onderhavige verbindingen zijn zelfs minder basisch dan de verbindingen van US 5124378 en zijn uitermate geschikt voor dit doel. In het bijzonder wordt de fysieke integriteit van de bekledingen in grotere mate in stand gehouden met een significante afname van het verlies van glans en vergelen. Dienovereenkomstig heeft de onderhavige uitvinding betrekking op de toepassing van de onderhavige NOR-verbindingen, waarbij de R-rest verder is gesubstitueerd met een hydroxylgroep, eventueel

samen met andere stabilisatoren, voor het stabiliseren van onder omgevingsomstandigheden geharde bekledingen op basis van alkydharsen; thermohardende acrylharsen, acrylalkydverbindingen; acrylalkyd- of polyesterharsen die eventueel zijn gemodificeerd met silicium, isocyanaten, isocyanuraten, ketiminen of oxazolidinen; en epoxideharsen die zijn verknoopt met carbonzuren, anhydriden, polyaminen of mercaptanen; en acryl- en polyesterharssystemen die in het skelet zijn gemodificeerd met reactieve groepen en die zijn verknoopt met epoxiden; tegen de schadelijke effecten van licht, vocht en zuurstof.

De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op door elektrodepositie aangebrachte bekledingen die zijn aangebracht op metaalsubstraten, waarbij daarop verschillende deklagen aangebracht kunnen zijn. Het opnemen van de onderhavige verbindingen in de E-bekleding zorgt voor weerstand tegen delaminering van de E-bekledingen. De primaire harsen in de E-bekledingen zijn acryl- of epoxyharsen. Deze E-bekledingen worden beschreven in EP-A1-0576943.

De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op onder invloed van UV geharde bekledingssystemen waarbij onverzadigde acrylharsen, polyurethaanacrylaten, epoxyacrylaten, polyesteracrylaten, onverzadigde polyester/styreenharsen en silylacrylaten worden toegepast.

20 Poederlakken

De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op poederlakformuleringen die weerstand vereisen tegen afbraak onder invloed van licht. Harssystemen die toepasbaar zijn omvatten glycidalmethacrylaat- of -acrylaat-functionele acrylharsen of acrylhybriden, die zijn verknoopt met dizuren of anhydriden; zuur- of anhydride-functionele acryl- of polyesterharsen die zijn verknoopt met TGIC; hydroxy-functionele acryl- of polyesterharsen die zijn verknoopt met isocyanaten. De gestabiliseerde bekleding kan en enkelvoudige laag zijn die is aangebracht op een substraat, of kan een blanke lak zijn die is aangebracht op een basisbekleding op waterbasis of oplosmiddelbasis.

De gestabiliseerde bekleding kan ook een UV-absorptiemiddel bevatten, dat bestaat uit een van de hiervoor genoemde verbindingen.

Onder invloed van straling geharde systemen

De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op onder invloed van straling geharde bekledingssystemen. Deze systemen bestaan uit:

- 5 a. ethenisch onverzadigde polymeriseerbare verbindingen
- b. ten minste een fotoinitiator
- c. een of meer van de onderhavige stabiliserende verbindingen.

De bekledingssamenstelling kan ook een UV-absorberende stabilisator omvatten, die wordt weergegeven door een van de genoemde klassen.

- 10 De bekleding kan ook pigmenten of andere kleurstoffen omvatten die zijn ontworpen voor het verschaffen van opaciteit of esthetische eigenschappen.

- 15 De ethenisch onverzadigde polymeriseerbare verbindingen kunnen een of meer dan een alkenische dubbele bindingen bevatten. Het kunnen verbindingen met een laag molecuulgewicht (monomeren) of verbindingen met een hoog molecuulgewicht (oligomeren) zijn.

- 20 Gebruikelijke voorbeelden van monomeren die een dubbele binding bevatten zijn alkyl- of hydroxyalkylacrylaten of -methacrylaten, bijvoorbeeld methyl-, ethyl-, butyl-, 2-ethylhexyl- en 2-hydroxyethylacrylaat, isobornylacrylaat en methyl- en ethylmethacrylaat. Andere voorbeelden van deze monomeren zijn acrylonitril, acrylamide, methacrylamide, N-gesubstitueerde (meth)acrylamiden, vinylesters zoals vinylacetaat, vinylethers zoals isobutylvinylether, styreen, alkylstyrenen, halogeenstyrenen, N-vinylpyrrolidon, vinylchloride en vinylideenchloride.

- 25 Voorbeelden van monomeren die meer dan een dubbele binding bevatten zijn ethyleenglycoldiacrylaat, propyleenglycoldiacrylaat, neopentylglycoldiacrylaat, hexamethyleenglycoldiacrylaat, bisfenol-A-diacrylaat, 4,4'-bis(2-acryloyloxyethoxy)-difenylpropaan, trimethylolpropaantriacrylaat, pentaerythritoltriacrylaat en -tetraacrylaat, pentaerythritoldivinylether, vinylacrylaat, divinylbenzeen, divinylsuccinaat, diallylfmetaat, triallylfosfaat, triallylisocyanuraat of tris(2-acryloylethyl)isocyanuraat. Voorbeelden van meervoudig onverzadigde verbindingen met een hoog molecuulgewicht (oligomeren) zijn geacryleerde epoxyharsen, geacryleerde polyethers, geacryleerde polyurethanen en geacryleerde polyesteresters. Andere voorbeelden van onverzadigde oligomeren zijn onverzadigde polyesterharsen, die gewoonlijk worden bereid uit maleïnezuur, ftaalzuur en een of meer diolen en die een molecuulgewicht hoger dan
- 30

ongeveer 500 hebben. Onverzadigde oligomeren van dit type staan ook bekend als pre-polymeren.

Gebruikelijke voorbeelden van onverzadigde verbindingen zijn esters van ethenisch onverzadigde carbonzuren en polyolen of polyepoxiden, en polymeren die ethenisch onverzadigde groepen bevatten in de keten of in zijgroepen, waaronder onverzadigde polyesters, polyamiden en polyurethanen en copolymeren daarvan, polybutadieen en butadieen-copolymeren, polyisopreen en isopreen-copolymeren, polymeren en copolymeren die (meth)acrylgroepen bevatten in zijketens, als ook mengsels van een of meer dan een van dergelijke polymeren.

Illustratieve voorbeelden van onverzadigde carbonzuren zijn acrylzuur, methacrylzuur, crotonzuur, itaconzuur, kaneelzuur, onverzadigde vetzuren zoals linoleenzuur of oliezuur. Acryl- en methacrylzuur hebben de voorkeur.

Geschikte polyolen zijn aromatische en bij voorkeur alifatische en cycloalifatische polyolen. Aromatische polyolen zijn gewoonlijk hydrochinon, 4,4'-dihydroxydifenyl, 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan, alsook novolakken en kresolen. Polyepoxiden omvatten die op basis van de genoemde polyolen, bij voorkeur op basis van de aromatische polyolen en epichloorhydrine. Andere geschikte polyolen zijn polymeren en copolymeren die hydroxylgroepen in de polymeerketen of in zijgroepen bevatten, zoals bijvoorbeeld polyvinylalcohol en copolymeren daarvan of hydroxyalkylpolymethacrylaten of copolymeren daarvan. Andere geschikte polyolen zijn oligo-esters die hydroxyleindgroepen bevatten.

Illustratieve voorbeelden van alifatische en cycloalifatische polyolen zijn alkyleendiolen met bij voorkeur 2 tot 12 koolstofatomen, waaronder ethyleenglycol, 1,2- of 1,3-propaandiol, 1,2-, 1,3- of 1,4-butaandiol, pentaandiol, hexaandiol, octaandiol, dodecaandiol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, polyethyleenglycolen met een moleculgewicht van bij voorkeur 200 tot 1500, 1,3-cyclopentaandiol, 1,2-, 1,3- of 1,4-cyclohexaandiol, 1,4-dihydroxymethylcyclohexaan, glycerol, tris(β -hydroxyethyl)amine, trimethylethaan, trimethylolpropan, pentaerythritol, dipentaerythritol en sorbitol.

De polyolen kunnen gedeeltelijk of volledig veresterd zijn met een of met verschillende onverzadigde carbonzuren, in welk geval de vrije hydroxylgroepen van de partiële esters gemodificeerd, bijvoorbeeld veretherd, of versterd kunnen worden met andere carbonzuren.

Illustratieve voorbeelden van esters zijn: trimethylolpropaantriacrylaat, trimethylolethaantriacrylaat, trimethylolpropaantrimethacrylaat, trimethylolethaantrimethacrylaat, tetramethyleenglycoldimethacrylaat, triethyleenglycoldimethacrylaat, tetraethyleenglycoldiacrylaat, pentaerythritoldiacrylaat, pentaerythritoltriacrylaat, pentaerythritoltetra-acrylaat, dipentaerythritoldiacrylaat, dipentaerythritoltriacrylaat, dipentaerythritoltetra-acrylaat, dipentaerythritolpentacrylaat, dipentaerythritolhexacrylaat, tripentaerythritooctacrylaat, pentaerythritoldimethacrylaat, pentaerythritoltrimethacrylaat, dipentaerythritoldimethacrylaat, dipentaerythritoltetramethacrylaat, tripentaerythritooctamethacrylaat, pentaerythritoldiitaconaat, dipentaerythritoltrisitaconaat, dipentaerythritolpentaitaconaat, dipentaerythritolhexaitaconaat, ethyleenglycoldiacrylaat, 1,3-butaandioldiacrylaat, 1,3-butaandioldimethacrylaat, 1,4-butaandioldiitaconaat, sorbitoltriacrylaat, sorbitoltetra-acrylaat, met pentaerythritol gemodificeerd triacrylaat, sorbitoltetramethacrylaat, sorbitolpentacrylaat, sorbitolhexacrylaat, oligo-ester-acrylaten en -methacrylaten, glyceroldi- en -triacrylaat, 1,4-cyclohexaandi-
 15 acrylaat, bisacrylaten en bismethacrylaten van polyethyleenglycol met een molecuulgewicht van 200 tot 1500, of mengsels daarvan. Polyfunctionele monomeren en oligomeren zijn bijvoorbeeld verkrijgbaar bij UCB Chemicals, Smyrna, Georgia, en Sartomer, Exton, Pennsylvania.

Geschikte ethenisch onverzadigde polymeriseerbare verbindingen zijn ook de
 20 amiden van identieke of verschillende onverzadigde carbonzuren van aromatische, cycloalifatische en alifatische polyaminen met bij voorkeur 2 tot 6, meer in het bijzonder 2 tot 4 aminogroepen. Voorbeelden van dergelijke polyaminen zijn ethyleendiamine, 1,2- of 1,3-propyleendiamine, 1,2-, 1,3- of 1,4-butyleendiamine, 1,5-pentyleendiamine, 1,6-hexyleendiamine, octyleendiamine, dodecyleendiamine, 1,4-diaminocyclohexaan, isofo-
 25 rondiamine, fenyleendiamine, bisfenyleendiamine, bis(β -aminoethyl)ether, diethyleentriamine, triethyleentetramine, bis(β -aminoethoxy)ethaan of bis(β -aminopropoxy)ethaan. Andere geschikte polyaminen zijn polymeren en copolymeren die extra aminogroepen in de zijketen kunnen bevatten en oligoamiden die amino-eindgroepen bevatten.

30 Voorbeelden van dergelijke onverzadigde amiden zijn: methyleenbisacrylamide, 1,6-hexamethyleenbisacrylamide, diethyleentriaminetrismethacrylamide, bis(methacrylamidopropoxy)ethaan, β -methacrylamidoethylmethacrylaat, N-[(β -hydroxyethoxy)ethyl]acrylamide.

Geschikte onverzadigde polyesters en polyamiden worden gewoonlijk verkregen uit maleïnezuur en diolen of diaminen. Maleïnezuur kan gedeeltelijk worden vervangen door andere dicarbonsuren zoals fumaarzuur, itaconzuur, citraconzuur, mesaconzuur of chloormaleïnezuur. Voor het beheersen van de reactiviteit van de polyester en voor het

5 beïnvloeden van de verknopingsdichtheid en dus de producteigenschappen is het mogelijk naast de onverzadigde dicarbonsuren verschillende hoeveelheden verzadigde dicarbonsuren, zoals ftaalzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur, tetrahydroftaalzuur, barnsteen-
 steenzuur of adipinezuur, toe te passen. de onverzadigde polyesters kunnen samen met ethenisch onverzadigde comonomeren zoals styreen worden toegepast. De polyesters

10 en polyamiden kunnen ook worden verkregen uit dicarbonsuren en ethenisch onverzadigde diolen of diaminen, in het bijzonder uit die met lange ketens die gewoonlijk 6 tot 20 koolstofatomen bevatten. Polyurethanen zijn gewoonlijk die, die worden verkregen uit verzadigde of onverzadigde diisocyanaten en onverzadigde en verzadigde diolen.

Geschikte polyesteracrylaten of geacryleerde polyesters worden verkregen door

15 het laten reageren van oligomeren, gewoonlijk epoxiden, urethanen, polyethers of polyesters, met acrylaten zoals hydroxyethylacrylaat of hydroxypropylacrylaat.

Polybutadieen en polyisopreen en copolymeren daarvan zijn bekend. Geschikte comonomeren omvatten alkenen zoals etheen, propen, buteen, hexeen, (meth)-acrylaten, acrylonitril, styreen of vinylchloride. Polymeren die (meth)acrylaatgroepen

20 in de zijketen bevatten zijn ook bekend. Dit kunnen gewoonlijk reactieproducten zijn van op novolak gebaseerde epoxyharsen met (meth)acrylzuur, homo- of copolymeren van polyvinylalcohol of de hydroxyalkylderivaten daarvan die zijn veresterd met (meth)acrylzuur of homo- en copolymeren van (meth)acrylaten die zijn veresterd met hydroxyalkyl(meth)acrylaten.

25 Monomeren die de voorkeur hebben zijn gewoonlijk alkyl- of hydroxyalkylacrylaten of -methacrylaten, styreen, ethyleenglycoldiacrylaat, propyleenglycoldiacrylaat, neopentylglycoldiacrylaat, hexamethyleenglycoldiacrylaat of bisfenol-A-diacrylaat, 4,4'-bis(2-acryloyloxyethoxy)difenylpropaan, trimethylolpropaantriacrylaat, pentaerythritoltriacrylaat of -tetra-acrylaat, bij voorkeur acrylaten, styreen, hexa-

30 methyleenglycol of bisfenol-A-diacrylaat, 4,4'-bis(2-acryloyloxyethoxy)difenylpropaan of trimethylolpropaantriacrylaat.

Meervoudig onverzadigde verbindingen (oligomeren) die bijzondere voorkeur hebben zijn polyesteracrylaten of onverzadigde polyesterharsen die worden bereid uit

maleïnezuur, fyumaarzuur, ftaalzuur en een of meer dan een diol, en die gewoonlijk een molecuulgewicht hebben van ongeveer 500 tot 3000.

Onverzadigde carbonzuren die de voorkeur hebben zijn acrylzuur en methacrylzuur.

5 De fotopolymeriseerbare verbindingen worden afzonderlijk of in ieder gewenst mengsel toegepast. Het heeft de voorkeur mengsels van polyol(meth)acrylaten te gebruiken.

Er kunnen ook bindmiddelen aan de onverzadigde fotopolymeriseerbare verbindingen worden toegevoegd. Het toevoegen van bindmiddelen is in het bijzonder nuttig
10 als de fotopolymeriseerbare verbindingen vloeistoffen of viskeuze stoffen zijn. De hoeveelheid bindmiddel kan 5-95, bij voorkeur 10-90 en met de meeste voorkeur 40-90 gewichtsprocent bedragen, gebaseerd op het gewicht van de volledige samenstelling. De keuze van het bindmiddel zal afhangen van het toepassingsgebied en de daarvoor gewenste eigenschappen, zoals het vermogen van de samenstellingen om ontwikkeld te
15 worden in waterige en organische oplosmiddelsystemen, hechting aan substraten en gevoeligheid voor zuurstof.

Geschikte bindmiddelen zijn gewoonlijk polymeren met een molecuulgewicht van ongeveer 5000 tot 2.000.000, bij voorkeur 10.000 tot 1.000.000. Illustratieve voorbeelden zijn: homo- en copolymeren van acrylaten en methacrylaten, waaronder co-
20 polymeren van methylmethacrylaat/ethylacrylaat/methacrylzuur, poly(alkylmethacrylaten), poly(alkylacrylaten); cellulose-esters en -ethers zoals celluloseacetaat, celluloseacetobutyrat, methylcellulose, ethylcellulose; polyvinylbutyral, polyvinylformal, gecycliseerde rubber, polyethers zoals polyethyleenoxide, polypropyleenoxide, polytetrahydrofuran; polystyreen, polycarbonaat, polyurethaan, gechlloreerde poly-
25 alkenen, polyvinylchloride, copolymeren van vinylchloride/vinylideenchloride, copolymeren van vinylideenchloride met acrylonitril, methylmethacrylaat en vinylacetaat, polyvinylacetaat, copoly(etheen/vinylacetaat), polymeren zoals polycaprolactam en poly(hexamethyleenadipamide), polyesters zoals poly(ethyleenglycoltereftalaat) en poly(hexamethyleenglycolsuccinaat).

30 De onverzadigde verbindingen kunnen ook worden toegepast in een mengsel met niet-fotopolymeriseerbare filmvormende componenten. Deze componenten kunnen fysiek drogende polymeren of oplossingen daarvan in organische oplosmiddelen, bijvoorbeeld nitrocellulose of celluloseacetobutyrat, zijn. De fotopolymeriseerbare on-

verzadigde monomeren kunnen een component zijn van een met vrije radicalen, ionisch hardend mengsel, zoals een met vrije radicalen, kationisch hardend mengsel. Ook van belang zijn systemen die zowel thermisch als door licht geïnduceerde hardingscycli, zoals worden toegepast bij poederlakken, laminaten, bepaalde hechtmiddelen en vormvolgende bekledingen, ondergaan.

Mengsels van een prepolymer met meervoudig onverzadigde monomeren die bovendien nog een onverzadigd monomeer bevatten worden vaak toegepast in verfsystemen. Het prepolymer bepaalt in dit geval in hoofdzaak de eigenschappen van de verffilm en door het prepolymer te variëren kan een deskundige de eigenschappen van de geharde film beïnvloeden. Het meervoudig onverzadigde monomeer werkt als verknopingsmiddel dat de verffilm onoplosbaar maakt. Het enkelvoudig onverzadigde monomeer werkt als reactief verdunningsmiddel met behulp waarvan de viscositeit wordt verlaagd zonder dat een oplosmiddel moet worden gebruikt. Verder zijn de eigenschappen van de geharde samenstelling, zoals hardingssnelheid, verknopingsdichtheid en oppervlakte-eigenschappen, afhankelijk van de keuze van het monomeer.

Onverzadigde polyesterharsen worden gewoonlijk samen met een enkelvoudig monomeer, bij voorkeur met styreen, in tweecomponentsystemen toegepast.

Binaire elektron-rijke/electron-arme monomeersystemen worden vaak toegepast in dikke gepigmenteerde bekledingen. Bijvoorbeeld worden vinyl ether/onverzadigde polyester-systemen toegepast in poederlakken en worden styreen/onverzadigde polyester-systemen toegepast in gelbekledingen.

Een voorkeurswerkwijze is die waarbij de ethenisch onverzadigde polymeriseerbare verbindingen een mengsel zijn van (i) ten minste een oligomere verbinding en (ii) ten minste een monomeer.

Een interessante werkwijze is die waarbij de ethenisch onverzadigde polymeriseerbare verbindingen een mengsel zijn van (i) onverzadigde polyesters, in het bijzonder die welke worden bereid uit maleïnezuur, fumarzuur en/of ftaalzuur en een of meer dan een diol, en die een molecuulgewicht hebben van 500 tot 3000, en (ii) acrylaten, methacrylaten of styreen of combinaties daarvan.

Een belangrijke werkwijze is tevens die waarbij de ethenisch onverzadigde polymeriseerbare verbindingen een mengsel zijn van (i) onverzadigde polyesters en (ii) acrylaten of methacrylaten of combinaties daarvan.

Een andere interessante werkwijze is die waarbij de ethenisch onverzadigde polymeriseerbare verbindingen een mengsel zijn van (i) onverzadigde polyester-acrylaten en (ii) acrylaten of methacrylaten of combinaties daarvan.

5 Synthese van verbindingen

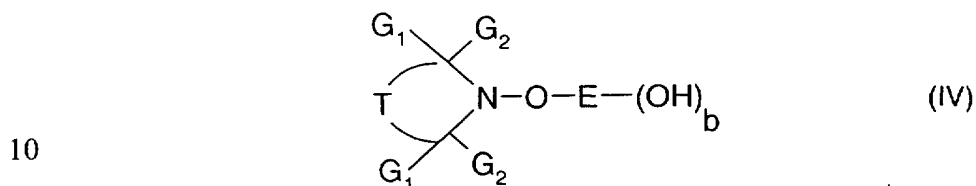
De onderhavige verbindingen kunnen worden bereid door de reactie van tributyltinhydride en een met halogeen gesubstitueerde alcohol waarbij rond koolstof gecentreerde radicalen worden geproduceerd die worden ingevangen door nitroxylverbindingen.

De onderhavige verbindingen kunnen ook worden bereid door het koppelen van een N-oxyl bevattend sterisch gehinderd amine met een rond koolstof gecentreerd radikaal dat is geproduceerd door de fotochemische of thermische ontleding van een perester of dialkylperoxide bij aanwezigheid van een alcohol. De hierboven beschreven brug-verbindingen kunnen worden gevormd als twee nitroxylradikalen koppelen met dezelfde oplosmiddelmolecuul, in het bijzonder als de hoeveelheid oplosmiddel wordt verminderd.

De voorkeurswerkwijze voor de bereiding van de onderhavige verbindingen is het laten reageren van een N-oxyl bevattend sterisch gehinderd amine met een rond koolstof gecentreerd radikaal dat is geproduceerd door het mengen van een waterige of alcoholische oplossing van een metaalion zoals Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} of Cu^{+} en een peroxide zoals tert-butylhydroperoxide of waterstofperoxide bij aanwezigheid van een alcohol-oplosmiddel bij een temperatuur van 20-80°C. Bijzonder effectief is de combinatie van ijzer(II)chloride, ijzer(III)chloride of ijzersulfaat, in het bijzonder ijzer(II)chloride, of ijzer(III)chloride, en waterstofperoxide. Water kan aan het begin van de reactie aan de alcohol worden toegevoegd om de oplosbaarheid van het metaalzout te verbeteren of om een alcohol, die vast is bij de reactietemperatuur, op te lossen. Een ligand, zoals 2,2'-dipyridyl, 2,2':6',2''-terpyridyl, kan aan het reactiemengsel worden toegevoegd. Twee nitroxylradikalen kunnen soms met dezelfde oplosmiddelmolecuul koppelen, waarbij verbindingen met een brug, die worden beschreven in enkele van de hiervoor weergegeven formules, worden geproduceerd. De vorming van verbindingen met een brug is gunstiger als de hoeveelheid oplosmiddel wordt verminderd.

Enkele van de onderhavige, met hydroxylgesubstitueerde N-alkoxyverbindingen kan men laten reageren met monofunctionele of difunctionele esters, zuren of zuurchloriden of isocyanaten, zodat polymere ester- of urethaanderivaten worden gevormd.

- 5 Dus een ander doel van de uitvinding is een werkwijze voor de synthese van de met N-(hydroxyalkoxy) gesubstitueerde sterisch gehinderde aminen met de formule IV



waarbij

- 15 G_1 en G_2 onafhankelijk van elkaar alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen zijn, of G_1 en G_2 samen pentamethyleen zijn;

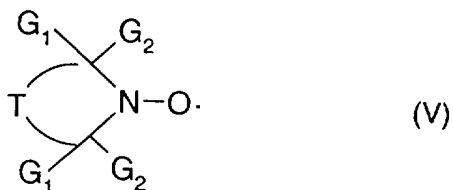
T een tweewaardige organische rest is die vereist is voor het voltooien van een vijf of zes leden tellende ring die het stikstofatoom van het sterisch gehinderde amine en twee quaternaire koolstofatomen die zijn gesubstitueerd met G_1 en G_2 bevat;

- 20 E een $(b+1)$ -waardige alkyleenrest met 2 tot 18 koolstofatomen, een alkenyleenrest met 3 tot 19 koolstofatomen, een cycloalkyleenrest met 5 tot 12 koolstofatomen, een cycloalkenyleenrest met 5 tot 12 koolstofatomen of een alkyleenrest met 2 tot 4 koolstofatomen, die is gesubstitueerd met fenyl of met fenyl dat is gesubstitueerd met een of twee alkylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, is; en

- 25 b 1, 2 of 3 is; met dien verstande, dat b niet groter kan zijn dan het aantal verzadigde koolstofatomen in E, en als b 2 of 3 is, iedere hydroxylgroep aan een ander koolstofatoom in E is gebonden;

welke werkwijze omvat

- het laten reageren van een N-oxyl bevattend sterisch gehinderd amine met de
30 formule V



met een alcohol met de formule VI



bij aanwezigheid van een peroxide of organisch hydroperoxide en een katalytische hoeveelheid van een metaalzout of metaal-ligand-complex.

De N-oxylverbindingen met de formule V kunnen worden bereid door het laten reageren van het overeenkomstige N-H bevattende sterisch gehinderde amine met waterstofperoxide en natriumwolframaat, zoals door E.G. Rozantsev et al., in Synthesis, 1971, 192, is beschreven; of met tert-butylhydroperoxide en molybdeen (VI), zoals wordt geleerd in het Amerikaanse octrooischrift 4691015.

Meer in het bijzonder omvat de onderhavige werkwijze het laten reageren van een mengsel van 5 tot 100 mol van de alcohol met de formule VI, 1 tot 15 mol waterstofperoxide of organisch hydroperoxide en 0,001 tot 0,5 mol metaalzout of metaal-ligand-complex per mol N-oxylverbinding met de formule V. De reactie wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur in het traject van 20° tot 100°C.

De alcohol heeft twee functies, namelijk als reagens en als oplosmiddel voor de reactie. Er kan een mengsel van producten worden verkregen als de alcohol niet-equivalente koolstof-waterstof-bindingen bevat die reactief zijn bij de onderhavige werkwijze. Bijvoorbeeld kan tert-butylalcohol slechts een product geven, terwijl tert-amylalcohol drie verschillende reactieproducten kan geven. Er kan een co-oplosmiddel worden toegepast als de alcohol vast is bij de reactietemperatuur of als het metaalzout of metaal-ligand-complex niet goed oplosbaar is in de alcohol. Gebruikelijke co-oplosmiddelen zijn water, methanol en ethyleenglycol.

Bij de onderhavige werkwijze wordt in hoofdzaak een minder dan stoichiometrische hoeveelheid, gebaseerd op peroxide, van een zout van een overgangsmetaal of een metaal-ligand-complex gebruikt, waarbij het metaal wordt gekozen uit de groepen IVA, VA, VIIA, VIIIA of IB (overgangsmetalen, metalen met het laagste gewicht in deze groepen zijn Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) van het Periodiek Systeem. IJzer(II), ijzer(III), koper(I) en koper(II) zijn de meeste effectieve katalysatoren. Het metaal kan de vorm hebben van een eenvoudig zout zoals een metaalchloride of -sulfaat, een metaalzout van een organisch zuur zoals azijnzuur, of een metaaloxide dat tevens een kation kan bevatten uit groep IA of IIA van het Periodiek Systeem, zoals natriummetavana-
 10 daat. Het metaal kan ook een complex vormen met een ligand zoals 2,2'-dipyridyl, ethyleendiaminetetra-azijnzuur of het dinatriumzout daarvan, trifenylfosfienoxide, of het anion van acetylaceton. Deze metaal-ligand-complexen zijn in de handel verkrijgbaar of kunnen in situ worden gevormd door het mengen van een metaalzout met de ligand. De hoeveelheid ligand kan minder zijn dan de hoeveelheid die nodig is voor het
 15 volledig complexeren van het metaal op basis van zijn oxidatietoestand. Het metaalzout of metaal-ligand-complex kan worden gebonden aan een vaste drager zoals silikagel, zodat dit kan worden teruggewonnen en hergebruikt.

Een anorganisch zuur of sulfonzuur kan in een hoeveelheid van maximaal een mol per mol nitroxylresten aan het reactiemengsel worden toegevoegd.

20 De onderhavige werkwijze kan worden uitgevoerd aan de lucht of onder een inerte atmosfeer zoals stikstof of argon.

Er zijn verscheidene variaties van de onderhavige werkwijze. Een variatie omvat de toevoeging van een oplossing van waterig waterstofperoxide of organisch hydroperoxide aan een mengsel van het N-oxyl bevattende sterisch gehinderde amine, de alcohol en het co-oplosmiddel (indien toegepast) en zuur (indien toegepast) en metaalzout of metaal-ligand-complex dat op de gewenste temperatuur voor de reactie is gebracht. De juiste temperatuur wordt in stand gehouden door het regelen van de snelheid waarmee peroxide wordt toegevoegd en/of door het toepassen van een verwarmings- of koelbad. Nadat het peroxide is toegevoegd wordt het reactiemengsel geroerd totdat de
 25 N-oxyl-uitgangsverbinding met de formule V is verdwenen of niet langer wordt omgezet in de verbinding met de formule IV. De reactie kan het beste worden gevolgd door dunne-laag-chromatografie, gaschromatografie of vloeistofchromatografie. Tijdens het verlopen van de reactie kunnen extra hoeveelheden metaalzout of metaal-

ligand-complex worden toegevoegd. Nadat de aanvankelijke peroxide-charge is toegevoegd aan het reactiemengsel kan druppelsgewijs meer peroxide worden toegevoegd teneinde de reactie te voltooien.

Een tweede variatie van de onderhavige werkwijze is het gelijktijdig toevoegen van afzonderlijke oplossingen van het peroxide en de nitroxylverbinding aan een mengsel van de alcohol, het co-oplosmiddel (indien toegepast), het zuur (indien toegepast) en het metaalzout of metaal-ligand-complex. De nitroxylverbinding kan worden opgelost in water of het alcoholische oplosmiddel dat wordt gebruikt bij de reactie. Een gedeelte van de nitroxylverbinding kan vóór het begin van het toevoegen van het peroxide aan het reactiemengsel worden toegevoegd en de volledige hoeveelheid van de nitroxylverbinding dient voor het voltooien van het toevoegen van het peroxide te worden toegevoegd.

Een andere variant van de onderhavige werkwijze omvat het gelijktijdig toevoegen van afzonderlijke oplossingen van het peroxide en van de waterige of alcoholische oplossing van het metaalzout of metaal-ligand-complex aan een mengsel van de nitroxylverbinding, de alcohol, het co-oplosmiddel (indien toegepast) en het zuur (indien toegepast). Een gedeelte van het metaal kan vóór het begin van het toevoegen van het peroxide aan het reactiemengsel worden toegevoegd.

Nog een andere variatie van de onderhavige werkwijze is het gelijktijdig toevoegen van afzonderlijke oplossingen van het peroxide, van de waterige of alcoholische oplossing van de nitroxylverbinding en van een waterige of alcoholische oplossing van het metaalzout of metaal-ligand-complex aan de alcohol, het co-oplosmiddel (indien toegepast) en het zuur (indien toegepast). Een gedeelte van de nitroxylverbinding en/of het metaalzout of metaal-ligand-complex kan vóór het begin van het toevoegen van het peroxide aan het reactiemengsel worden toegevoegd. De volledige hoeveelheid van de nitroxylverbinding dient voor het voltooien van het toevoegen van het peroxide te worden toegevoegd.

Als zuur wordt gebruikt bij de reactie kan het zuur in een keer aan het begin van de reactie worden toegevoegd, of kan een gedeelte van het zuur worden toegevoegd aan het begin van de reactie en kan de rest tijdens het verlopen van de reactie worden toegevoegd; of kan al het zuur tijdens het verlopen van de reactie worden toegevoegd. Een gedeelte van het zuur of al het zuur kan worden gemengd met het metaalzout als het metaalzout als oplossing tijdens het verlopen van de reactie wordt toegevoegd.

Als een metaal-ligand-complex in situ wordt bereid worden het metaalzout en de ligand het meest effectief vóór het in contact brengen met de nitroxylverbinding gemengd.

Aan het einde van de reactie dient resterend peroxide voorzichtig te worden ontleed voordat de producten worden geïsoleerd.

Voorkeurswerkwijzen

G_1 en G_2 in de formules (IV) en (V) zijn bij voorkeur methyl. T is bij voorkeur 2-hydroxy-1,3-propaandiyl of 2-oxo-1,3-propaandiyl.

Als b 1 is, is -E(OH) een rond koolstof gecentreerde rest die bij voorkeur wordt gevormd uit 2-methyl-2-propanol (= tert-butylalcohol), 2-propanol, 2,2-dimethyl-1-propanol, 2-methyl-2-butanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-nonanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-octadecanol, 2-butanol, 2-pentanol, 2-ethyl-1-hexanol, 2-octanol, cyclohexanol, cyclo-octanol, allylalcohol, fenethylalcohol of 1-fenyl-1-ethanol; en wordt -E(OH) met de meeste voorkeur gevormd uit 2-methyl-2-propanol (= tert-butylalcohol) of cyclohexanol.

Als b 2 is, is -E(OH)₂ een rond koolstof gecentreerde rest die bij voorkeur wordt gevormd uit 1,2-propaandiol, 1,3-propaandiol, 1,2-butaandiol, 1,4-butaandiol, 2,2-dimethyl-1,3-propaandiol, 2,5-dimethyl-2,5-hexaandiol, 1,2-cyclohexaandiol, 1,3-cyclohexaandiol of 1,4-cyclohexaandiol; en wordt -E(OH)₂ met de meeste voorkeur gevormd uit 1,4-butaandiol, 2,2-dimethyl-1,3-propaandiol, 1,2-cyclohexaandiol, 1,3-cyclohexaandiol of 1,4-cyclohexaandiol.

Als b 3 is, is -E(OH)₃ een rond koolstof gecentreerde rest die bij voorkeur wordt gevormd uit 1,1,1-tris(hydroxymethyl)ethaan, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propaandiol, 1,2,4-butaantriol of 1,2,6-hexaantriol; en wordt -E(OH)₃ met de meeste voorkeur gevormd uit 1,1,1-tris(hydroxymethyl)ethaan of 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propaandiol.

b is bij voorkeur 1 of 2; met de meeste voorkeur 1.

Voorkeursproducten van de onderhavige werkwijze zijn de hierboven beschreven verbindingen met de formule (1) tot en met (30).

Bij voorkeur zijn de peroxiden waterstofperoxide, de additieverbinding van ureum en waterstofperoxide, tert-butylhydroxperoxide, tert-amylhydroperoxide en

cumeenhydroperoxide. Met meer voorkeur zijn de peroxiden waterstofperoxide en de additieverbinding van ureum en waterstofperoxide; en met de meeste voorkeur waterstofperoxide.

Het waterstofperoxide kan een 15 tot 50 gew.-%'s oplossing in water, bij voorkeur
 5 een 30 tot 50 gew.-% oplossing in water zijn.

Bij voorkeur worden de metalen gekozen uit de groepen IVA, VA, VIIA, VIIIA en IB van het Periodiek Systeem. Meer voorkeur hebben ijzer(II), ijzer (III), koper(I), koper(II), kobalt(II), kobalt(III), mangaan(II), mangaan(III), vanadium(II), vanadium(III), cerium(III) en titaan(III). De meeste voorkeur hebben ijzer(II), ijzer(III),
 10 koper(I) en koper(II).

Bij voorkeur zijn de tegenionen voor de bovenstaande metalen chloride, sulfaat, acetylacetaat (acac), acetaat, citraat, oxalaat, nitraat, perchloraat, cyanide, hydroxide, fosfaat, pyrofosfaat en oxide.

Bij voorkeur zijn de liganden voor de bovenstaand emetalen 2,2'-dipyridyl,
 15 2,2':6,2"-terpyridyl, 1,10-fenantroline, ethyleendiaminetetra-azijnzuur, ethyleendiaminetetra-azijnzuur-dinatriumzout, pyridine, picolinezuur, 2-pyrazinecarbonzuur, aromatische diimininen die worden gevormd door reactie van aniline of gesubstitueerde anilinen met 1,2-diketonen zoals 2,3-butaandion, en trifenylfosfienoxide.

Bij voorkeur zijn de metaalzouten ijzer(II)chloride, ijzer (III)chloride, ijzer(III)-
 20 acetylacetaat, ijzer(III)fosfaat, ijzer(III)pyrofosfaat, ijzer(II)fosfaat, ijzer(II)sulfaat, ijzer(III)sulfaat, ijzer(II)acetaat, ijzer(III)citraat, ijzer(II)oxalaat, ijzer(III)oxalaat, ijzer(III)nitraat, ijzer(II)perchloraat, ijzer(III)perchloraat, koper(I)chloride, koper(II)-chloride, koper(I)sulfaat, mangaanchloride, natriummetavanadaat, titaan(II)chloride, vanadium(II)chloride en vanadium(III)chloride. De metaalzouten die de meeste
 25 voorkeur hebben zijn ijzer(II)chloride, ijzer(III)chloride, ijzer(III)acetylacetaat, ijzer(III)fosfaat, ijzer(III)pyrofosfaat, ijzer(II)fosfaat, ijzer(II)sulfaat, ijzer(III)sulfaat en koper(II)sulfaat.

Bij voorkeur zijn de metaal-ligand-complexen die uit ijzer(II)-, ijzer(III)-, koper(I)- of koper(II)zouten en 2,2'-dipyridyl, trifenylfosfienoxide, ethyleendiamine-
 30 tetra-azijnzuur of ethyleendiaminetetra-azijnzuur-dinatriumzout. Met de meeste voorkeur zijn de metaal-ligand-complexen die uit ijzer(II)chloride of ijzer(III)chloride en 2,2'-dipyridyl.

Bij voorkeur zijn de zuren zoutzuur, zwavelzuur, methaansulfonzuur, oxaalzuur, trifluorazijnzuur, polyfosforzuur en fosforzuur; met de meeste voorkeur is het zuur methaansulfonzuur, polyfosforzuur of fosforzuur.

De hoeveelheid alcohol-oplosmiddel die de voorkeur heeft voor de onderhavige werkwijze hangt in enige mate af van het relatieve aantal reactieve waterstofatomen van het alcohol-reagens en de sterisch gehinderde aminenitroxylverbinding. De reactie wordt gewoonlijk uitgevoerd met een verhouding van 5 tot 100 mol oplosmiddel per mol nitroxylresten, waarbij de voorkeursverhouding 10 tot 50 mol per mol nitroxylresten bedraagt en de verhouding die de meeste voorkeur heeft 10 tot 30 mol oplosmiddel per mol nitroxylresten is. Er kan een co-oplosmiddel aanwezig zijn, dat bij voorkeur wordt gekozen uit water, methanol, ethyleenglycol of mengsels daarvan.

De voorkeurshoeveelheid waterstof of organisch hydroperoxide bedraagt 1 tot 20 mol per mol nitroxylresten, waarbij de hoeveelheid die meer voorkeur heeft 1 tot 5 mol peroxide per mol nitroxylresten bedraagt en de hoeveelheid die de meeste voorkeur heeft 1 tot 3 mol peroxide per mol nitroxylresten bedraagt.

De voorkeurshoeveelheid metaalzout of metaal-ligand-complex bedraagt 0,01 tot 0,5 molequivalent per mol nitroxylresten, waarbij een hoeveelheid van 0,001 tot 0,05 mol metaalzout of metaal-ligand-complex per mol nitroxylresten de meeste voorkeur heeft.

Als een zuur wordt toegepast bij de onderhavige werkwijze bedraagt de voorkeurshoeveelheid zuur 0,01 tot 1 molequivalent per mol nitroxylresten, waarbij een hoeveelheid van 0,01 tot 0,5 molequivalent zuur per mol nitroxylresten de meeste voorkeur heeft.

De reactie wordt gewoonlijk uitgevoerd bij 20° tot 100°C; bij voorkeur bij 60° tot 100°C.

De volgende voorbeelden zijn alleen voor illustratieve doeleinden en dienen te worden opgevat als een beperking voor de onderhavige uitvinding. Kamertemperatuur heeft betrekking op een temperatuur in het traject van 20-25°C.

Afkortingen:

30	v	volumedelen
	w	gewichtsdelen
	¹ Hnmr	kernmagnetische resonantie (NMR) van ¹ H
	m/z	massaspectrometrie (atoomeenheden)

amu molecuulgewicht in g/mol (= atomeenheden)

Voorbeelden PI-P illustreren de nieuwe werkwijze voor het bereiden van de verbindingen volgens de uitvinding. Voorbeeld PI illustreert de toepassing van ijzer(III)-chloride bij de onderhavige werkwijze.

5

Voorbeeld PI

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- 10 Een oplossing van 9,4 g (140 mmol) 50% waterig waterstofperoxide dat is gemengd met 20 ml tert-butylalcohol wordt in vier uur bij 45-50°C aan een mengsel van 3,44 g (20,0 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 0,125 g (0,77 mmol) watervrij ijzer(III)chloride, 30 ml tert-butylalcohol en 10 ml water toegevoegd. Vervolgens wordt de temperatuur 19 uur op 45-50°C gehouden. Analyse door middel
- 15 van gaschromatografie toont dat minder dan 1% van de nitroxyl-uitgangsverbinding aanwezig is.

Voorbeeld PII toont het hergebruiken van een metaalkatalysator op een vaste drager.

20

Voorbeeld PII

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- 25 2,2'-dipyridyl (0,16 g, 1,0 mmol) en 2,54 g (0,80 mmol) 5% ijzer(III)chloride op silikagel worden met elkaar gemengd in 30 ml tert-butylalcohol dat is verwarmd tot 45°C. Aan het mengsel worden 3,44 g (20,0 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en 10 ml water toegevoegd. Een oplossing van 9,4 g (138 mmol) 50% waterig waterstofperoxide dat is gemengd met 20 ml tert-butylalcohol wordt in vier uur
- 30 bij 45-50°C aan het reactiemengsel toegevoegd. De temperatuur wordt 30 minuten op 45-50°C gehouden. Analyse door middel van gaschromatografie toont dat de nitroxyl-uitgangsverbinding volledig heeft gereageerd en meer dan 90% van de titelverbinding heeft gevormd.

De silikagel wordt afgescheiden door filtratie en het bovenstaande experiment wordt herhaald met behulp van de teruggewonnen silikagel. Nadat in 4,5 uur vrijwel alle peroxide is toegevoegd aan het reactiemengsel toont gaschromatografie dat nog steeds 36% van de nitroxyl-uitgangsverbinding aanwezig is. Nadat het reactiemengsel
 5 nog eens 19 uur op 45-50°C is verwarmd is nog slechts 5% van de nitroxyl-uitgangsverbinding aanwezig.

Voorbeeld PIII

10 Reactie van 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met isopropylalcohol

2,2'-dipyridyl (0,156 g, 1 mmol) wordt bij 40°C toegevoegd aan een mengsel van 0,20 g (1 mmol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat in 30 ml isopropylalcohol. Aan dit mengsel worden 3,44 g (20 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en 10 ml
 15 water toegevoegd. Een oplossing van 9,4 g (138 mmol) 50% waterig waterstofperoxide in 20 ml isopropylalcohol wordt in zeven uur bij 40-45°C aan het bovenstaande mengsel toegevoegd. Het ruwe reactiemengsel wordt afgekoeld en men laat het reageren met 0,5 g natriumboorhydride. Gaschromatografie/massaspectrometrie-analyse geeft aan dat een grote component van het reactiemengsel 4-hydroxy-1-(2-hydroxypropoxy)-
 20 2,2,6,6-tetramethylpiperidine ($m/z = 231$) is.

Voorbeeld PIV

Reactie van 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on met tert-amylalcohol

25

2,2'-dipyridyl (0,078 g, 0,50 mmol) wordt bij 25°C toegevoegd aan een mengsel van 0,99 g (5,0 mmol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat in 150 ml tert-amylalcohol. Aan dit mengsel worden 0,2 g tetrabutylammoniumchloride en 17,2 g (101 mmol) 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on toegevoegd. Een oplossing van 29,5 g (434 mmol)
 30 50% waterig waterstofperoxide wordt in drie uur bij 25-30°C aan het bovenstaande mengsel toegevoegd. Er wordt een waterige oplossing van natriumsulfiet toegevoegd om de peroxiden te ontleden. Het reactiemengsel wordt grondig geëxtraheerd met ethylacetaat, waarbij 23,4 g van een oranje olie wordt verkregen. Gaschromatografie/

massaspectrometrie-analyse geeft aan dat de olie drie grote reactieproducten bevat in een verhouding van vrijwel 2:2:1 (oppervlakte-procent). De drie producten komen overeen met de reactie van de nitroxyl-uitgangsverbinding met ieder van de mogelijke koolstofradikalen die worden gevormd uit tert-amylalcohol.

5

Voorbeeld PV

Reactie van 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on met 1-butanol

10 De werkwijze van voorbeeld PIV wordt herhaald met 150 ml n-butylalcohol in plaats van tert-amylalcohol. Opwerken van het reactiemengsel geeft 19,2 g oranje olie. Gaschromatografie/massaspectrometrie-analyse geeft aan dat drie van de componenten van het productmengsel overeenkomen met de reactie van de nitroxyl-uitgangsverbinding met radicalen die worden gevormd door de verwijdering van waterstof uit 1-
15 butanol.

Voorbeeld PVI

Reactie van 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on met neopentylglycol

20

De werkwijze van voorbeeld PIV wordt herhaald met een mengsel van 400 ml 2,2-dimethyl-1,3-propaandiol (= neopentylglycol) en 55 ml water in plaats van tert-amylalcohol. Opwerken van het reactiemengsel geeft 14,0 g bruine olie.

25 Voorbeeld PVII

Reactie van 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on met 2-octanol

De werkwijze van voorbeeld PIV wordt herhaald met een mengsel van 150 ml 2-
30 octanol in plaats van tert-amylalcohol. Het peroxide wordt in een periode van zes uur bij 25-30°C toegevoegd en het reactiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd. Opwerken van het reactiemengsel geeft 19,4 g oranje olie. Gaschromatografie/massaspectrometrie-analyse geeft aan dat vijf van de componenten van het product-

mengsel overeenkomen met de reactie van de nitroxyl-uitgangsverbinding met radicalen die worden gevormd door de verwijdering van waterstof uit 2-octanol.

Voorbeelden PVIII-PXII geven de toepassing weer van een anorganisch zuur met verschillende ijzerzouten bij de onderhavige werkwijze.

5

Voorbeeld PVIII

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- 10 Een oplossing van 17,2 g (100 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine dat is opgelost in 40 ml water en driekwart van een oplossing van 25,0 g (0,37 mol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in drie uur bij 40°C toegevoegd aan een mengsel 1,12 g (4,0 mmol) ijzer(II)sulfaat-heptahydraat, 25 ml water, 0,5 ml 98% zwavelzuur en 200 ml tert-butylalcohol. Aan het einde van het toevoegen
- 15 van nitroxyl worden 0,145 g (0,5 mmol) ijzer(II)sulfaat-heptahydraat, 0,1 ml 98% zwavelzuur en 1-2 ml water aan het reactiemengsel toegevoegd. Het resterende kwart van de peroxide-oplossing wordt in een uur bij 40°C toegevoegd. Een uur later wordt druppelsgewijs een oplossing van 2,9 g (40 mmol) 50% waterig waterstofperoxide aan het reactiemengsel toegevoegd. Na nog eens 1,3 uur wordt in een portie een oplossing
- 20 van 0,14 g (0,5 mmol) ijzer(II)sulfaat-heptahydraat, 0,15 ml 98% zwavelzuur en 1-2 ml water toegevoegd. Het reactiemengsel wordt nog eens 40 minuten bij 40°C geroerd. Nadat de peroxiden zijn ontleed met natriumsulfiet wordt het reactiemengsel met natriumhydroxide en natriumboorhydride behandeld en geconcentreerd. Het residu wordt opgelost in ethylacetaat en door silikagel geleid, waarbij 20,5 g (opbrengst 84%)
- 25 van de titelverbinding als witte vaste stof wordt verkregen.

Voorbeeld PIX

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

30

Een oplossing van 34,5 g (200 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine dat is opgelost in 75 ml water en een oplossing van 49,5 g (0,73 mol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in zeven uur bij 40°C aan een mengsel

van 1,61 g (8,1 mmol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat, 50 ml water, 1,6 ml 37% zoutzuur en 390 ml tert-butylalcohol toegevoegd. Ongeveer vier uur na het begin van het toevoegen wordt een oplossing van 0,22 g (1,1 mmol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat, 0,2 ml 37% zoutzuur en 1-2 ml water aan het reactiemengsel toegevoegd. Het reactiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd. De reactie wordt vervolgens voltooid door het toevoegen van een oplossing van 0,11 g (0,55 mmol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat, 0,1 ml 37% zoutzuur en 1-2 ml water en een oplossing van 5,8 g 85 mmol) 50% waterig waterstofperoxide terwijl het reactiemengsel wordt verwarmd op 40°C. Het reactiemengsel wordt gefiltreerd teneinde de vaste stoffen te verwijderen, afgeschikt met natriumsulfiet, behandeld met natriumhydroxide en natriumboorhydride en geconcentreerd. Het residu wordt opgelost in ethylacetaat en door silikagel geleid, waarbij 42,6 g (opbrengst 87%) van de titelverbinding als witte vaste stof wordt verkregen.

15 Voorbeeld PX

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Een oplossing van 17,2 g (100 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine dat is opgelost in 50 ml water en een oplossing van 25,3 g (0,37 mol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in 3-3,5 uur bij 40°C toegevoegd aan een mengsel van 0,27 g (1,0 mmol) ijzer(III)chloride-hexahydraat, 25 ml water, 1,1 ml 37% zoutzuur en 200 ml tert-butylalcohol. Ongeveer twee uur na het begin van het toevoegen wordt 0,5 ml 37% zoutzuur aan het reactiemengsel toegevoegd. Nadat het toevoegen van het peroxide is voltooid wordt 1,2 ml 37% zoutzuur toegevoegd en wordt het reactiemengsel 3,5 uur op 40-50°C verwarmd. Het reactiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd. De reactie wordt voltooid door het toevoegen van twee porties van 0,3 ml 37% zoutzuur terwijl het reactiemengsel 5,5 uur op 45°C wordt verwarmd. Opwerken vindt plaats als in voorbeeld PIX en geeft 21,5 g (opbrengst 88%) van de titelverbinding als witte vaste stof. Gaschromatografie laat zien dat het product een zuiverheid heeft van meer dan 96%.

Voorbeeld PXI

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- 5 Een oplossing van 17,2 g (100 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine dat is opgelost in 40 ml water en driekwart van een oplossing van 25,0 g (0,37 mol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in 2,5 uur bij 40°C aan een mengsel van 1,46 g (4,1 mmol) ijzer(III)acetylacetaat, 25 ml water, 0,5 ml 98% zwavelzuur en 200 ml tert-butylalcohol toegevoegd. Aan het einde van het toevoegen
- 10 van nitroxyl wordt 0,18 g (0,5 mmol) ijzer(III)acetylacetaat aan het reactiemengsel toegevoegd. Het resterende kwart van de peroxide-oplossing wordt in een uur bij 40°C toegevoegd. Na twee uur verwarmen laat gaschromatografie zien dat minder dan 10% nitroxylverbinding resteert in het reactiemengsel. Zwavelzuur (0,3 ml) en een oplossing van 4,9 g (72 mmol) 50% waterig waterstofperoxide worden bij 40°C aan het reactie-
- 15 mengsel toegevoegd en het reactiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd. Opwerken als in voorbeeld PIX geeft 18,1 g (opbrengst 74%) van de titelverbinding als witte vaste stof.

Voorbeeld PXII

20

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- Als de werkwijze van voorbeeld PXI wordt herhaald zonder het toevoegen van zwavelzuur is 1,5 uur nadat het toevoegen van het peroxide is voltooid nog steeds 69%
- 25 van de nitroxyl-uitgangsverbinding aanwezig. Dit in vergelijking met slechts 10% nitroxylverbinding die resteert op vergelijkbare tijdstippen zoals blijkt uit voorbeeld PXI.

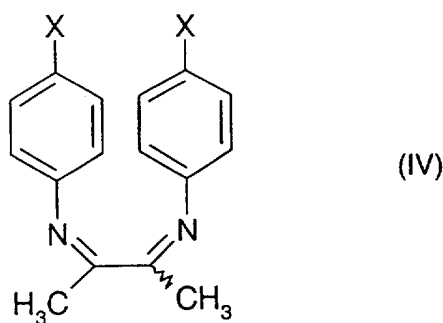
Voorbeeld PXIII

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on

- 5 Een oplossing van 23,6 g (347 mmol) 50% waterig waterstofperoxide wordt in 7,5 uur toegevoegd aan een mengsel van 17,0 g (100 mmol) 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on, 0,994 g (5 mmol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat, 1 ml 37% zoutzuur, 360 ml tert-butylalcohol en 120 ml water. Het reactiemengsel wordt verzadigd met kaliumchloride en de waterige laag wordt geëxtraheerd met tert-butylalcohol. De
- 10 samengevoegde organische lagen worden geconcentreerd tot een oranje olie. De olie wordt opgelost in dichloormethaan en gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met 4:1 (v/v) hexaan;ethylacetaat. De verkregen gele olie wordt gekristalliseerd waarbij 8,3 g van een witte vaste stof die smelt bij 57-60°C wordt verkregen. Het geïsoleerde product wordt geïnjecteerd in een gaschromatograaf en heeft dezelfde retentietijd als
- 15 een authentiek monster van de titelverbinding.

Voorbeelden PXIV, PXV en PXVI illustreren het effect van verschillende liganden met de formule (IV)

20



25

op de vorming van de verbinding van voorbeeld PXIII.

Voorbeeld PXIV

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on

- 5 Aan een mengsel van 0,994 g (5 mmol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat en 150 ml tert-butylalcohol worden bij 35°C achtereenvolgens 1,18 g (5,0 mmol) N,N'-(1,2-dimethyl-1,2-ethaandiylideen)bis(benzeenamine), waarbij X in de formule IV waterstof is, en 17,0 g (100 mmol) 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on toegevoegd. Een oplossing van 47,5 g (700 mmol) 50% waterig waterstofperoxide dat is gemengd met
- 10 60 ml tert-butylalcohol wordt in acht uur bij 35-40°C aan het bovenstaande mengsel toegevoegd. Het reactiemengsel wordt nog 16 uur bij 40°C geroerd. Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat minder dan 4% van de nitroxyl-uitgangsverbinding aanwezig is. Vaste stoffen worden verwijderd door filtratie en men laat het filtraat reageren met waterig natriumsulfiet om de overmaat peroxide te ontleden. Het
- 15 reactiemengsel wordt grondig geëxtraheerd met ethylacetaat waarbij, na concentreren, 21,4 g ruw product wordt verkregen dat, gebaseerd op gaschromatografie, meer dan 93% van de titelverbinding bevat.

Voorbeeld PXV

20

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on

- Voorbeeld PXIV wordt herhaald met behulp van 1,48 g (5 mmol) N,N'-(1,2-dimethyl-1,2-ethaandiylideen)bis(4-methoxybenzeenamine), waarbij X in de formule IV
- 25 methoxy is, in plaats van N,N'-(1,2-dimethyl-1,2-ethaandiylideen)bis(benzeenamine), waarbij X in de formule IV waterstof is. Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat 3% van de nitroxyl-uitgangsverbinding aanwezig is aan het einde van de reactietijd. Na opwerken geeft het reactiemengsel 17,7 g van een oranje materiaal dat 97% van de titelverbinding bevat, zoals blijkt uit gaschromatografie.

30

Voorbeeld PXVI

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on

- 5 Voorbeeld PXIV wordt herhaald met behulp van 5 mmol N,N'-(1,2-dimethyl-1,2-ethaandiylideen)bis(4-chloorbenzeenamine), waarbij X in de formule IV chloor is, in plaats van N,N'-(1,2-dimethyl-1,2-ethaandiylideen)bis(benzeenamine), waarbij X in de formule IV waterstof is.

10 Voorbeeld PXVII

4-benzoyloxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- Een oplossing van 18,4 g (0,27 mol) 50% waterig waterstofperoxide dat is ge-
 15 mengd met 50 ml tert-butylalcohol wordt in twee uur bij 60°C toegevoegd aan een mengsel van 24,9 g (0,090 mol) 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 7,13 g (0,036 mol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat, 3,7 g (0,030 mol) picolinezuur en 150 ml tert-butylalcohol. De reactietemperatuur wordt vijf uur op 60°C gehouden nadat het toevoegen van het peroxide is voltooid. Het reactiemengsel wordt gefiltreerd om vaste
 20 stoffen te verwijderen en het filtraat wordt 30 minuten met 1 liter van een 10% van een waterige natriumsulfietoplossing geroerd om de overmaat peroxide te ontleden. De waterige oplossing wordt drie keer met dichloormethaan geëxtraheerd en de samengevoegde organische lagen worden gedroogd boven watervrij magnesiumsulfaat en tenslotte tot een oranje olie geconcentreerd. Zuivering door flitschromatografie over
 25 silicagel met 4:1 (v/v) hexaan:ethylacetaat geeft 12,0 g van een amberkleurige olie. Volgens NMR- en massaspectrometrie-analyse wordt bevestigd dat het product de titelverbinding is.

Voorbeeld PXVIII toont het effect van het weglaten van picolinezuur in voorbeeld PXVII.

Voorbeeld PXVIII

4-benzoyloxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- 5 Een oplossing van 20,4 g (0,30 mol) 50% waterig waterstofperoxide dat is gemengd met 25 ml tert-butylalcohol wordt in drie uur bij 40°C toegevoegd aan een mengsel van 27,6 g (0,10 mol) 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 7,13 g (0,036 mol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat en 115 ml tert-butylalcohol toegevoegd. De reactietemperatuur wordt twintig uur nadat het toevoegen van het peroxide is voltooid op 40°C gehouden. Het ruwe reactiemengsel wordt gezuiverd door
- 10 flitschromatografie over silikagel, waarbij 16,2 g van de titelverbinding wordt verkregen.

Voorbeeld PXIX

15

Reactie van bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat met neopentylalcohol

- Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld PXVIII
- 20 aan een mengsel van bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat en ijzer(II)chloride in neopentylalcohol toegevoegd.

Voorbeeld PXX

- 25 Reactie van 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met neopentylglycol

Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld PXVIII aan een mengsel van 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)chloride in neopentylglycol toegevoegd.

30

Voorbeeld PXXI

Reactie van 4-octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-piperidine met tert-amylalcohol

- 5 Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld PXVIII aan een mengsel van 4-octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)chloride in tert-amylalcohol toegevoegd.

Voorbeeld PXXII

10

Reactie van 4-octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-piperidine met tert-butylalcohol

- Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld PXVIII aan een mengsel van 4-octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en
15 ijzer(II)chloride in tert-butylalcohol toegevoegd.

Voorbeeld PXXIII

Reactie van 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met propyleenglycol

20

Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld PXVIII aan een mengsel van 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)-chloride-tetrahydraat in propyleenglycol toegevoegd.

25 Voorbeeld PXXIV

Reactie van 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on met trimethyleenglycol

- Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld PXVIII
30 aan een mengsel van 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in trimethyleenglycol toegevoegd.

Voorbeeld PXXV

Reactie van bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat met 2-propanol

- 5 Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld PXVIII aan een mengsel van bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in 2-propanol toegevoegd.

Voorbeeld PXXVI

10

Reactie van 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met 1,4-butaandiol

- Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld PXVIII aan een mengsel van 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)-chloride-tetrahydraat in 1,4-butaandiol toegevoegd.
- 15

Voorbeeld PXXVII

Reactie van 4-hexyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met pinacol

20

Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld PXVIII aan een mengsel van 4-hexyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)-chloride-tetrahydraat toegevoegd.

25 Voorbeeld PXXVIII

Reactie van 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met 2-ethyl-1-hexanol

- Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld PXVIII aan een mengsel van 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)-chloride-tetrahydraat in 2-ethyl-1-hexanol toegevoegd.
- 30

Voorbeelden PXXXVIII-PXLVII tonen de effectiviteit van verschillende metalen bij de onderhavige werkwijze.

Voorbeeld PXXXVIII

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

5

Een oplossing van 50% waterig waterstofperoxide wordt met een snelheid van ongeveer 100 mmol per uur en tegelijkertijd wordt een oplossing van 17,2 g (100 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine dat is opgelost in 40-45 ml water met een snelheid van 35-50 mmol per uur toegevoegd aan een mengsel van metaalzout, zuur indien toegepast, 25 ml water en 200 ml tert-butylalcohol, welke op een temperatuur van 35-45°C wordt gehouden. Het reactiemengsel wordt op 35-45°C gehouden nadat alle reagentia zijn toegevoegd, en in sommige gevallen wordt het reactiemengsel een nacht bij kamertemperatuur geroerd. de reactie wordt gevolgd door middel van gaschromatografie. De resultaten worden weergegeven in de onderstaande tabel.

15

Tabel A

Vorming van 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine onder toepassing van waterstofperoxide en verschillende metalen

20

	<u>mol% metaal^a</u>	<u>mol% zuur^a</u>	<u>mol H₂O₂^b</u>	<u>opbrengst^c</u>
	4% CoCl ₂	10% HCl	2,9	3%
	11% MnCl ₂	10% HCl	3,6	16%
	4% NaVO ₃	geen	1,5	<1%
25	4% CeCl ₃	geen	1,5	<1%
	4% TiCl ₃	60% HCl	3,5	2%
	4% VCl ₂	10% HCl	2,2	1%
	4% VCl ₃	10% HCl	3,6	6%

(a) mol per mol nitroxyl-uitgangsmateriaal;

30 (b) mol peroxide toegevoegd aan het reactiemengsel per mol nitroxyl-uitgangsmateriaal; en

(c) gaschromatografische opbrengsten op basis van het geïntegreerde oppervlak van de titelverbinding met betrekking tot het totale oppervlak van alle sterisch gehinderde amine-componenten die aanwezig zijn in het reactiemengsel.

5 Voorbeeld PXXXIX

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on

Een oplossing van 1,0 g (15 mmol) 50% waterig waterstofperoxide in 5 ml tert-butylalcohol wordt in 30 minuten bij 60°C toegevoegd aan een mengsel van 0,5 g (2,9 mmol) 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on, 0,1 g (0,16 mmol) N,N'-bis(3,5-di-tert-butylsalicylideen)-1,2-cyclohexaandiaminomangaan(II)chloride (Jacobsen's katalysator) en 10 ml tert-butylalcohol. Het reactiemengsel wordt een nacht bij 60°C geroerd. Gaschromatografie laat zien dat 2,5% van de titelverbinding aanwezig is in het reactiemengsel.

Voorbeeld PXL

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on

20

De werkwijze van voorbeeld PXXXIX wordt herhaald met behulp van 0,25 g (1,05 mmol) kobalt(II)chloride-hexahydraat in plaats van de Jacobsen-katalysator. Gaschromatografie laat zien dat 9% van de titelverbinding aanwezig is in het reactiemengsel.

25

Voorbeeld PXLI

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

30

Een oplossing van 0,25 g (1,0 mmol) koper(II)sulfaat-pentahydraat in 5 ml water wordt toegevoegd aan een oplossing van 0,16 g (1,0 mmol) 2,2'-dipyridyl in 120 ml tert-butylalcohol. Aan deze oplossing wordt 8,6 g (50 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine toegevoegd. Een oplossing van 13,6 g (200 mmol) 50% waterig

waterstofperoxide dat is gemengd met 13 ml tert-butylalcohol wordt druppelsgewijs in drie uur bij 23-40°C aan het reactiemengsel toegevoegd. Vervolgens wordt het mengsel 72 uur bij omgevingstemperatuur geroerd. Gaschromatografie laat zien dat 9% van de titelverbinding in het reactiemengsel aanwezig is.

5

Voorbeeld PXLII

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- 10 Een oplossing van 34,5 g (200 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine dat is opgelost in 75 ml water en een oplossing van 48,1 g (0,71 mol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in zes uur bij 35-45°C toegevoegd aan een mengsel van 0,79 g (8,0 mmol) koper(I)chloride, 50 ml water, 1,6 ml 37% zoutzuur en 400 ml tert-butylalcohol. Het reactiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur
- 15 geroerd. Het reactiemengsel wordt verwarmd op 40-45°C en behandeld met in totaal 1,78 g koper(I)chloride, 4,4 ml 37% zoutzuur en 85 g (1,25 mol) 50% waterig waterstofperoxide zodat de resterende nitroxylverbinding volledig reageert. Opwerken volgens de werkwijze van voorbeeld PIX geeft 38,6 g van een geelbruine vaste stof die 88% van de titelverbinding bevat, gebaseerd op gaschromatografische analyse.

20

Voorbeeld PXLIII

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- 25 Een oplossing van 17,2 g (100 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine dat is opgelost in 50 ml water en een oplossing van 31,5 g (0,46 mol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in drie respectievelijk 4,5 uur bij 35-50°C aan een mengsel van 0,69 g (4,0 mmol) koper(II)chloride-dihydraat, 25 ml water, 0,8 ml zoutzuur en 200 ml tert-butylalcohol toegevoegd. Het reactiemengsel wordt op een
- 30 temperatuur van 45-50°C gehouden en behandeld met in totaal 0,32 g koper(II)chloride-dihydraat, 0,6 ml 37% zoutzuur en 35,5 g (0,52 mol) 50% waterig waterstofperoxide zodat de resterende nitroxylverbinding volledig reageert. Opwerken volgens

de werkwijze van voorbeeld PIX geeft 17,1 g van een gebroken witte vaste stof die 90% van de titelverbinding bevat, gebaseerd op gaschromatografische analyse.

Voorbeeld PXLIV

5

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Een oplossing van 17,2 g (100 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine dat is opgelost in 50 ml water en een oplossing van 29,3 g (0,43 mol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in drie respectievelijk 4,25 uur bij 35-50°C aan een mengsel van 1,0 g (4,0 mmol) koper(II)sulfaat-pentahydraat, 25 ml water, 0,6 ml 98% zwavelzuur en 200 ml tert-butylalcohol toegevoegd. Het reactiemengsel wordt op 45-50°C gehouden en behandeld met in totaal 0,44 g koper(II)sulfaat-pentahydraat, 0,4 ml 98% zwavelzuur en 6,7 g (98 mmol) 50% waterig waterstofperoxide voor het volledig laten reageren van de resterende nitroxylverbinding. Opwerken volgens de werkwijze van voorbeeld PIX geeft 19,1 g van een witte vaste stof die 95% van de titelverbinding bevat, gebaseerd op gaschromatografische analyse.

Voorbeeld PXLV

20

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Een oplossing van 7,4 g (109 mmol) 50% waterig waterstofperoxide in 10 ml water wordt druppelsgewijs in vijf uur bij 43-60°C toegevoegd aan een mengsel dat is bereid door het achtereenvolgens toevoegen van 5 ml water, 0,5 ml ijsazijnzuur, 60 ml tert-butylalcohol en een oplossing van 5,4 g (31,4 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in 5 ml water aan 0,166 g (0,95 mmol) ijzer(II)acetaat. Vervolgens wordt bij 60°C een verse oplossing van 4,4 g (65 mmol) 50% waterig waterstofperoxide en 4 ml water aan het reactiemengsel toegevoegd. Het mengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd.

Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat het reactiemengsel 52% van de titelverbinding en 41% uitgangsmateriaal dat niet heeft gereageerd bevat, gebaseerd op het oorspronkelijke nitroxylgehalte.

Voorbeeld PXLVI

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

5

De werkwijze van voorbeeld PIX wordt herhaald met behulp van een mengsel van ijzer(II)chloride en ijzer(III)chloride.

Voorbeeld PXLVII

10

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

De werkwijze van voorbeeld PIX wordt herhaald met behulp van een mengsel van ijzer(III)chloride en ijzerpoeder in plaats van ijzer(II)chloride.

15

Voorbeelden PXLVIII en PXLIX tonen de reactie waarbij tert-butylhydroperoxide wordt gebruikt in plaats van waterstofperoxide.

Voorbeeld PXLVIII

20

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Een oplossing van 5,2 g (30 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine dat is opgelost in 20 ml water en een oplossing van 7,8 g (61 mmol) 70% waterig tert-butylhydroperoxide worden gelijktijdig in een uur bij 35-50°C aan een mengsel van 0,33 g (1,2 mmol) ijzer(III)chloride-hexahydraat, 8 ml water, 0,2 ml 37% zoutzuur en 60 ml tert-butylalcohol toegevoegd. Het reactiemengsel wordt een uur na het toevoegen op 45°C gehouden en wordt vervolgens drie dagen bij kamertemperatuur geroerd. Gaschromatografie laat zien dat 3% van de titelverbinding aanwezig is in het reactiemengsel.

30

Voorbeeld PXLIX

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- 5 De werkwijze van voorbeeld PXLVIII wordt herhaald met behulp van ijzer(II)-chloride in plaats van ijzer(III)chloride.

Voorbeeld PL

- 10 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Bij dit voorbeeld wordt de additieverbinding gebruikt die wordt gevormd uit ureum en waterstofperoxide in plaats van 50% waterig waterstofperoxide.

- 15 Er worden een oplossing van 52,2 g (555 mmol) ureum-waterstofperoxide-additieverbinding die is opgelost in 75 ml water en een oplossing van 3 ml geconcentreerd zwavelzuur dat is opgelost in 20 ml water bereid. Porties van beide oplossingen worden gelijktijdig in twee uur bij een temperatuur van 40°C aan een mengsel van 0,17 g (61 mmol) ijzer(II)sulfaat-heptahydraat, 34,75 g (202 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 410 ml tert-butylalcohol en 70 ml water toegevoegd. Er
- 20 wordt een vers portie van 0,485 g ijzer(II)sulfaat-heptahydraat toegevoegd en het reactiemengsel wordt 16 uur bij 45°C geroerd. De resterende peroxide- en zuur-oplossingen worden gelijktijdig in zeven uur bij 45°C aan het reactiemengsel toegevoegd. Er wordt geconcentreerd zwavelzuur (1,8 ml) toegevoegd en het mengsel wordt 64 uur bij kamertemperatuur geroerd. Nadat het reactiemengsel 6,5 uur op 45-50°C is verwarmd
- 25 worden 1,8 ml geconcentreerd zwavelzuur en 0,101 g ijzer(II)sulfaat-heptahydraat toegevoegd. Vervolgens wordt het reactiemengsel 16 uur op 45°C verwarmd teneinde de nitroxylconcentratie tot minder dan 1% van zijn oorspronkelijke waarde te verlagen. Het reactiemengsel wordt opgewerkt volgens een werkwijze die overeenkomt met de werkwijze die si beschreven in voorbeeld XX, waarbij 38,1 g (opbrengst 77%) product
- 30 als witte vaste stof wordt verkregen.

Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat het reactieproduct ongeveer 94% van de titelverbinding bevat.

Voorbeeld PLI

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

5 Voorbeelden LI-LIV tonen het effect van verschillende zuren op de onderhavige werkwijze.

Een oplossing van 17,2 g (100 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in 35 ml water en een oplossing van 23,3 g (342 mmol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in 2,5 uur respectievelijk 6,5 uur aan een mengsel van
 10 0,527 g (3,0 mmol) ijzer(II)acetaat, 20 ml water, 2,3 g trifluorazijnzuur en 200 ml tert-butylalcohol, welke op 43°C wordt gehouden, toegevoegd. tegen het einde van het toevoegen van het peroxide wordt een oplossing van 0,347 g (2,0 mmol) ijzer(II)acetaat en 1,25 g trifluorazijnzuur in 5 ml water aan het mengsel toegevoegd. Vervolgens wordt in
 15 90 minuten een vers portie van 5,1 g (75 mmol) 50% waterig waterstofperoxide toegevoegd en wordt het reactiemengsel 15 uur bij 42-45°C geroerd. Het reactiemengsel wordt opgewerkt volgens een werkwijze die overeenkomt met de werkwijze die is beschreven in voorbeeld PIX, waarbij 17,5 g (opbrengst 71%) product als witte vaste stof wordt verkregen.

Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat het reactieproduct ongeveer 92% van de titelverbinding bevat.
 20

Voorbeeld PLII

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

25

Een oplossing van 17,2 g (100 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in 35 ml water en een oplossing van 31,6 g (464 mmol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in 2,5 uur respectievelijk 15 uur aan een mengsel van
 30 0,561 g (3,1 mmol) ijzer(II)oxalaat-dihydraat, 20 ml water, 1,26 g oxaalzuur-dihydraat en 200 ml tert-butylalcohol, welke op 43-65°C wordt gehouden, toegevoegd. Nadat het peroxide is toegevoegd wordt het reactiemengsel zeven uur bij 50-60°C geroerd. Aan het reactiemengsel worden oxaalzuur-dihydraat (1,26 g) en 0,380 g (2,2 mmol) ijzer(II)oxalaat-dihydraat toegevoegd en er wordt nog zeven uur bij 65-80°C geroerd.

Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat het reactiemengsel ongeveer 86% van de titelverbinding en minder dan 4% van het uitgangsmateriaal omvat, gebaseerd op het gehalte aan sterisch gehinderd amine.

5 Voorbeeld PLIII

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Een oplossing van 17,2 g (100 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in 35 ml water en een oplossing van 23,4 g (344 mmol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in 2,5 uur respectievelijk 6 uur aan een mengsel van 0,563 g (2,0 mmol) ijzer(II)sulfaat-heptahydraat, 10 ml water, 1,3 ml methaansulfonzuur en 200 ml tert-butylalcohol, welke op 45°C wordt gehouden, toegevoegd. Het reactiemengsel wordt twee uur nadat het toevoegen van het peroxide is voltooid bij 45°C ge-
15 roerd.

Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat het reactiemengsel 85% van de titelverbinding en minder dan 2% van het uitgangsmateriaal omvat, gebaseerd op het gehalte aan sterisch gehinderd amine.

20 Voorbeeld PLIV

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Een oplossing van 46,5 g (270 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in 120,5 g tert-butylalcohol en 108 ml water en een oplossing van 37,4 g (550
25 mmol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in 3 respectievelijk 11,5 uur toegevoegd aan een mengsel van 3,5 g (12,9 mmol) ijzer(III)chloride-heptahydraat, 32 ml water, 1,3 g 85% fosforzuur en 292 ml tert-butylalcohol, welke op 80°C wordt gehouden. Het reactiemengsel wordt 30 minuten na het voltooiën van het toevoegen van
30 het peroxide op 80°C gehouden.

Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat minder dan 1% van de nitroxyl-uitgangsverbinding resteert. De overmaat peroxide wordt vernietigd door natriumsulfiet en het ruwe product wordt gefiltreerd en behandeld met natriumboorhydri-

de in 14 molair waterig natriumhydroxide, waarbij een opbrengst van 71% van de titelverbinding wordt verkregen, zoals geanalyseerd door middel van gaschromatografie.

Voorbeeld PLV

5

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Dit voorbeeld laat zien dat een oplossing van het metaalzout druppelsgewijs in de loop van de reactie aan het reactiemengsel kan worden toegevoegd.

10

Een oplossing van 1,62 g (8,1 mmol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat, 2 ml 37% zoutzuur en 50 ml water en een oplossing van 35,7 g (525 mmol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in 13 respectievelijk 16 uur toegevoegd aan een mengsel van 34,5 g (200 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in 100 water en 400 ml tert-butylalcohol, welke op een temperatuur van 38-45°C wordt gehouden.

15

Het reactiemengsel wordt gedurende acht uur na het voltooiën van het toevoegen van het peroxide verwarmd op 40-45°C.

Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat het reactiemengsel 86% van de titelverbinding en minder dan 5% van de nitroxyl-uitgangsverbinding bevat.

20

Voorbeeld PLVI

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Voorbeelden LVI-LVII tonen het effect van het verhogen van de reactietemperatuur.

25

Een oplossing van 2 ml 98% zwavelzuur in 30 ml water en een oplossing van 27,1 g (398 mmol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in 5,5 uur aan een oplossing van 0,119 g (0,43 mmol) ijzer(II)sulfaat-heptahydraat, 70 ml water, 34,6 g (201 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en 410 ml tert-butylalcohol, welke op een temperatuur van 43-45°C wordt gehouden, toegevoegd. Het reactiemengsel wordt gedurende 20 uur na het voltooiën van het toevoegen van het peroxide op 45°C verwarmd.

30

Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat het reactiemengsel 73% van de titelverbinding en 18% van de nitroxyl-uitgangsverbinding bevat.

Voorbeeld PLVII

5

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Een oplossing van 27,7 g (407 mmol) 50% waterig waterstofperoxide en 90% van een oplossing van 2,2 ml 98% zwavelzuur in 30 ml water worden gelijktijdig in
10 5,25 respectievelijk 6,5 uur aan een oplossing van 0,115 g (0,41 mmol) ijzer(II)sulfaat-heptahydraat, 70 ml water, 34,6 g (201 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en 410 ml tert-butylalcohol, welke op een temperatuur van 63-68°C wordt gehouden, toegevoegd. Alle peroxide is na 6,5 uur verbruikt.

Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat het reactiemengsel 76%
15 van de titelverbinding en 12% van de nitroxyl-uitgangsverbinding bevat.

Voorbeeld PLVIII

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

20

Een oplossing van 10,0 g (58,1 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in 20 ml water en een oplossing van 15 g (220 mmol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in 1,5 respectievelijk 7 uur toegevoegd aan een oplossing van 0,394 g (1,77 mmol) ijzer (III)fosfaat-tetrahydraat, 13 ml water en 120 ml tert-butylalcohol, welke op een temperatuur van 63-81°C wordt gehouden. Het reactiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd. Er wordt een vers portie van
25 1,0 g (15 mmol) 50% waterig waterstofperoxide toegevoegd en het reactiemengsel wordt 24 uur bij 80°C geroerd teneinde de hoeveelheid nitroxylverbinding tot minder dan 1,5% van de oorspronkelijke hoeveelheid te verminderen. De overmaat peroxide
30 wordt ontleed met natriumsulfiet.

Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat het reactiemengsel minder dan ongeveer 89% bevat van de titelverbinding, gebaseerd op het totale gehalte aan sterisch gehinderd amine.

1014414

Voorbeeld PXLIX

4-hydroxy-1-(2-hydroxyl-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

5

Een oplossing van 10,1 g (58,7 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in 30 ml water en een oplossing van 16,3 g (240 mmol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in 2 repectievelijk 6 uur toegevoegd aan een oplossing van 1,31 g (1,76 mmol) ijzer(III)pyrofosfaat, 20 ml water en 120 ml tert-butylalcohol, welke op een temperatuur van 60-79°C wordt gehouden. Het reactiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd. Aan het reactiemengsel wordt een oplossing van 15 ml tert-butylalcohol, 0,34 g (0,46 mmol) ijzer(III)pyrofosfaat en 3,8 g (56 mmol) 50% waterig waterstofperoxide toegevoegd. Vervolgens wordt het mengsel tien uur op 75-80°C verwarmd. De overmaat peroxide wordt ontleed met natriumsulfiet. Het reactiemengsel wordt opgewerkt volgens een werkwijze die overeenkomt met de werkwijze die is beschreven in voorbeeld PIX, waarbij 10,2 g (opbrengst 71%) product als witte vaste stof wordt verkregen, hetgeen volgens gaschromatografische analyse overeenkomt met de titelverbinding.

20 Voorbeeld PLX

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Dit voorbeeld illustreert het effect van het samenvoegen van twee verschillende metaalzouten bij de onderhavige werkwijze.

Een oplossing van 0,13 g (0,52 mmol) koper(II)sulfaat-pentahydraat, 1 ml 98% zwavelzuur en 15 ml water en een oplossing van 13,6 g (9200 mmol) 50% waterig waterstofperoxide worden gelijktijdig in 3,5 respectievelijk 4,25 uur toegevoegd aan een oplossing die is bereid door het toevoegen van 17,4 g (101 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in 50 ml water aan een mengsel van 0,14 g (0,50 mmol) ijzer(II)sulfaat-heptahydraat, 10 ml water en 200 ml tert-butylalcohol. Het reactiemengsel wordt tijdens het toevoegen op een temperatuur van 40-45°C gehouden en wordt vervolgens een nacht bij kamertemperatuur geroerd.

Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat 77% van de uitgangsverbinding is omgezet in de titelverbinding.

Voorbeeld PLXI

5

Mengsel van bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-adipaat en bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-glutaraat

- 10 Een oplossing van 159 g (2,34 mol) 50% waterig waterstofperoxide wordt bij een temperatuur van 40°C druppelsgewijs toegevoegd aan een mengsel van 168,4 g van een mengsel van bis[1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]adipaat en bis[1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]glutaraat dat is bereid uit DBE-3[®] (tweebasische ester, DuPont, met ongeveer 9:1 dimethyladipaat:dimethylglutaraat), 2,03 g (7,5 mmol)
- 15 ijzer(III)chloride-hexahydraat, 1,5 ml 37% zoutzuur, 1,9 ml tert-butylalcohol en 262 ml water. Na een totale reactietijd van 30 uur wordt de temperatuur verhoogd tot 70°C en wordt in zes uur een oplossing van 71 g (1,04 mol) 50% waterig waterstofperoxide aan het mengsel toegevoegd. Nadat het mengsel 13 uur bij 65°C is geroerd wordt in zes uur nog een portie van 71 g 50% waterig waterstofperoxide toegevoegd en wordt het meng-
- 20 sel 17 uur bij 65°C geroerd. De overmaat peroxide wordt ontleed met natriumsulfiet. Het mengsel wordt gefiltreerd om vaste stoffen te verwijderen en het grootste gedeelte van de tert-butylalcohol en het water worden verwijderd door codestillatie met heptaan. Het residu wordt geëxtraheerd met ethylacetaat en de oplossing wordt gewassen met een verzadigde oplossing van natriumchloride. Het oplosmiddel wordt afgedampt en
- 25 het residu wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met hexaan/ethylacetaat waarbij 84,1 g van een witte vaste stof die smelt bij 131,5-133°C wordt verkregen. Er wordt tevens een tweede hoeveelheid van 16,3 g van een witte vaste stof die smelt bij 128-130°C verkregen.

- 30 NMR-analyse laat zien dat de structuur van de witte vaste stof overeenkomt met het verwachte adipaat/glutaraat-reactieproduct.

Voorbeeld PLXII

Mengsel van bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-
adipaat en bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-
5 glutaraat

De werkwijze die wordt weergegeven in voorbeeld PLXI wordt herhaald met
behulp van een mengsel van bis[1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]adipaat en
bis[1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]glutaraat dat is bereid uit DBE-2[®] (twee-
10 basische ester, DuPont, met ongeveer 3:7 dimethyladipaat:dimethylglutaraat) in plaats
van bis[1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]adipaat en bis[1-oxyl-2,2,6,6-tetra-
methylpiperidine-4-yl]glutaraat dat is bereid uit DBE-3[®] dat is beschreven in voorbeeld
PLXI.

15 Voorbeeld PLXIII

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Een oplossing van 34,6 g (201 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
20 ridine in 50 ml water en een oplossing van 25,2 g (370 mmol) 50% waterig waterstof-
peroxide worden glijktijdig in vier respectievelijk acht uur toegevoegd aan een mengsel
van 1,12 g (4,0 mmol) ijzer(II)sulfaat-heptahydraat, 20 ml water en 1 ml methaan-
sulfonzuur en 400 ml tert-butylalcohol, welke op 80-85°C wordt gehouden. Tijdens het
toevoegen van het peroxide wordt een oplossing van 0,506 g (1,8 mmol) ijzer(II)sul-
25 faat-heptahydraat en 0,3 ml methaansulfonzuur in 2 ml water aan het reactiemengsel
toegevoegd. Het mengsel wordt 30 minuten nadat het peroxide is toegevoegd op een
temperatuur van 80-85°C verwarmd. Gaschromatografie laat zien dat minder dan 1%
van de nitroxyl-uitgangsverbinding resteert. Het reactiemengsel wordt opgewerkt vol-
gens een werkwijze die overeenkomt met de werkwijze van voorbeeld PIX, waarbij
30 40,8 g van een witte vaste stof wordt verkregen die volgens gaschromatografische
analyse 98% van de titelverbinding bevat.

Andere voorbeelden waarin de nieuwe verbindingen worden geïllustreerd zijn de
volgende:

Voorbeeld I

Reactie van 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on met cyclohexanol

5

Een oplossing van 55 g (0,49 mol) 30% waterig waterstofperoxide wordt druppelsgewijs in een periode van 4,25 uur toegevoegd aan een mengsel van 23,5 g (0,14 mol) 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on en 4,0 g (0,020 mol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat in 14 g (0,14 mol) cyclohexanol en 150 g cyclohexaan. De reactietemperatuur wordt tijdens het toevoegen op ongeveer 40°C gehouden. Het reactiemengsel wordt drie uur nadat het toevoegen van het peroxide is voltooid op een temperatuur van 40°C geroerd. Een tweede portie van 30% waterig waterstofperoxide (10 g, 0,09 mol) wordt toegevoegd en het reactiemengsel wordt zeven uur op 40°C verwarmd. Nadat het mengsel is afgekoeld tot kamertemperatuur wordt natriumsulfiet (5 g) toegevoegd. De reactietemperatuur wordt gedurende een uur zorgvuldig op 60°C gebracht teneinde de overmaat peroxide te ontleden. Tijdens het afkoelen wordt de organische laag afgescheiden, boven watervrij magnesiumsulfaat gedroogd en geconcentreerd, waarbij 22,6 g van een bruine olie wordt verkregen. De olie wordt opgelost in cyclohexaan en met cyclohexaan en vervolgens met 1:2 (v/v) ethanol/cyclohexaan door silikagel geleid, waarbij 16,5 g van een gele olie wordt verkregen.

10
15
20

Analyse door middel van gaschromatografie en massaspectrometrie laat zien dat het product een mengsel is dat ten minste vier isomeren van 1-(hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on bevat.

25 Voorbeeld II

Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]]sebacaat

Een oplossing van 73 g (0,64 mol) 30% waterig waterstofperoxide wordt druppelsgewijs in een periode van 3,5 uur aan een mengsel van 30,0 g (0,059 mol) bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat en 4,7 g (0,024 mol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat in 150 g tert-butylalcohol en 6 g water toegevoegd. De reactietemperatuur wordt tijdens het toevoegen van het peroxide op ongeveer 40°C gehouden. Het reactie-

- mengsel wordt gedurende vier uur nadat het toevoegen is voltooid bij 40 °C geroerd. Het reactiemengsel wordt verdund met 150 g ethylacetaat. Er wordt een oplossing van 100 g van een 20% oplossing van natriumsulfiet in water toegevoegd en het reactiemengsel wordt 1,5 uur bij 45-60 °C geroerd teneinde de overmaat peroxide te ontleden.
- 5 De waterige laag wordt geëxtraheerd met 100 g ethylacetaat en de samengevoegde organische lagen worden gewassen met 200 g 5% zwavelzuur. Het oplosmiddel wordt afgedampt, waarbij 39,4 g van een lichtgele vloeistof wordt verkregen die wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met een mengsel van 4:1:5 delen (volume) ethylacetaat:isopropanol:hexaan, waarbij 19,1 g (opbrengst 49%) van de titelverbinding
- 10 als lichtgele olie wordt verkregen.

$^1\text{Hnmr}$ (CDCl_3): $\delta = 3,65$ ppm (4H, - NOCH_2 -)

Voorbeeld III

- 15 Reactie van bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat met cyclohexanol

Een oplossing van 70 g (0,62 mol) 30% waterig waterstofperoxide wordt druppelsgewijs in 2,75 uur toegevoegd aan een mengsel van 32,4 g (0,063 mol) bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat en 5,0 g (0,025 mol) ijzer(II)chloride-tetra-

20 hydraat in 100 g cyclohexanol. De reactietemperatuur wordt tijdens het toevoegen op 40-45 °C gehouden. Het reactiemengsel wordt vervolgens vijf uur bij 40 °C geroerd en gedurende deze tijd wordt vers 50% waterig waterstofperoxide (5,0 g, 0,074 mol) in twee gelijke porties aan het reactiemengsel toegevoegd. De volgende dag wordt het reactiemengsel op 40 °C verwarmd, wordt nog een portie 50% waterig waterstofperoxide

25 (2,5 g, 0,037 mol) toegevoegd en wordt het mengsel nog vijf uur op 40 °C gehouden. Een oplossing van 100 g 20% waterig natriumsulfiet wordt aan het mengsel toegevoegd en de reactietemperatuur wordt 45 minuten op 70 °C gehouden teneinde de overmaat waterstofperoxide te ontleden. De samengevoegde organische lagen worden geconcentreerd waarbij 151 g ruw product wordt verkregen. Er wordt water toegevoegd

30 en de resterende cyclohexanol wordt verwijderd door stoomdestillatie. De resterende 50 g ruw product wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met een mengsel van 10:1:10 delen ethylacetaat:ethanol:hexaan, waarbij 32,9 g olie wordt verkregen.

NMR-analyse laat zien dat de olie bis[1-(trans-2-hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]sebacaat bevat naast andere structuurisomeren van de sebacaatverbinding.

5 Voorbeeld IV

Reactie van 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met cyclohexanol

Een oplossing van 50 g (0,74 mol) 50% waterig waterstofperoxide wordt druppelsgewijs in een periode van 1,75 uur toegevoegd aan een mengsel van 35,0 g (0,20 mol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en 10,0 g (0,050 mol) ijzer(II)-chloride-tetrahydraat in 100 g cyclohexanol. De reactietemperatuur wordt tijdens het toevoegen op ongeveer 4-45°C gehouden. Nadat het toevoegen van het peroxide is voltooid wordt het reactiemengsel vijf uur bij 40°C geroerd. Het mengsel wordt afgekoeld tot kamertemperatuur en er wordt een oplossing van 100 g 20% waterig natriumsulfiet toegevoegd. Het reactiemengsel wordt voorzichtig gedurende een uur op 60°C verwarmd teneinde de overmaat peroxide te ontleden. Nadat aceton is toegevoegd aan de organische laag wordt het ruwe productmengsel gefiltreerd teneinde vaste stoffen te verwijderen en wordt het filtraat geconcentreerd. Er wordt water toegevoegd en de resterende cyclohexanol wordt verwijderd door stoomdestillatie. Het ruwe product wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met 2:1 (v/v) hexaan/ethylacetaat, waarbij 36,3 g van een gele olie wordt verkregen.

Analyse door middel van massaspectrometrie laat zien dat de olie een mengsel is van isomeren van 1-(hydroxycyclohexyloxy)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en 1-(dihydroxycyclohexyloxy)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine.

Voorbeeld V

Reactie van 2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino-6-chloors-triazine met cyclohexanol

Een oplossing van 30 g (0,44 mol) 50% waterig waterstofperoxide wordt in een periode van 2 uur bij een temperatuur van 40-45°C toegevoegd aan een mengsel van

39,4 g (0,070 mol) 2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino-6-chloor-s-triazine en 7,0 g (0,035 mol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat in 150 g cyclohexanol. Het reactiemengsel wordt gedurende tien uur nadat het toevoegen van het peroxide is voltooid bij 40°C geroerd en gedurende deze tijd wordt nog eens een portie van 19 g
 5 (0,28 mol) 50% waterig waterstofperoxide toegevoegd. Nog een portie van 50% waterig waterstofperoxide (25 g, 0,37 mol) wordt toegevoegd terwijl het reactiemengsel vier uur op 50-65°C wordt verwarmd. Het reactiemengsel wordt een uur bij 60°C met een oplossing van 100 g 20% waterig natriumsulfiet behandeld teneinde het resterende peroxide te ontleden. De organische laag wordt geconcentreerd tot een bruine olie, die drie
 10 keer met cyclohexaan en een keer met ethylacetaat wordt geëxtraheerd. De samengevoegde extracten worden geconcentreerd, waarbij 43,4 g van een gele vaste stof wordt verkregen.

Voorbeeld VA

15

2,4-bis{N-[1-(trans-2-hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino}-6-(2-hydroxyethyl)amino-s-triazine

Het in voorbeeld V verkregen product laat men reageren met ethanolamine en een
 20 oplossing van natriumhydroxide. Het ruwe reactiemengsel wordt verdund met ethylacetaat en gewassen met water. De waterige laag wordt geëxtraheerd met ethylacetaat en de samengevoegde organische lagen worden geconcentreerd. Het residu wordt opgelost in ethylacetaat en er wordt cyclohexaan toegevoegd. Er wordt een bruine olie verwijderd. De resterende oplossing wordt geconcentreerd, waarbij 13,7 g ruw product
 25 wordt verkregen. Het ruwe product wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met 2:1 (v/v) ethylacetaat/hexaan en vervolgens 8:1 (v/v) ethylacetaat/methanol, waarbij 6,4 g van een gele olie wordt verkregen. De olie wordt opgelost in ethanol en een uur bij 60°C met ontkleurende koolstof behandeld. De vaste stoffen worden verwijderd door filtratie en het oplosmiddel wordt afgedampt, waarbij 6,5 g van een gebroken
 30 witte vaste stof die smelt bij 67-80°C wordt verkregen.

NMR-analyse laat zien dat de vaste stof de titelverbinding, naast een mengsel van hydroxycyclohexyloxy- en dihydroxycyclohexyloxy-structuurisomeren, bevat.

Voorbeeld VI

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- 5 Een oplossing van 50,7 g (0,75 mol) 50% waterig waterstofperoxide dat is gemengd met 25 ml tert-butylalcohol wordt in twee uur bij 50°C toegevoegd aan een mengsel van 25,8 g (0,15 mol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 8,95 g (0,045 mol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat en 110 ml tert-butylalcohol. Het reactiemengsel wordt vervolgens zes uur op 50°C gehouden en gevolgd door middel van gaschromatografie. Er wordt nog eens 17,7 g (0,26 mol) 50% waterstofperoxide toegevoegd en het reactiemengsel wordt twee uur op 50°C verwarmd teneinde de nitroxyl-uitgangsverbinding volledig te laten reageren. Het reactiemengsel wordt gefiltreerd om de vaste stoffen te verwijderen en het filtraat wordt verdund met water. De tert-butylalcohol-water-oplossing wordt drie keer met dichloormethaan geëxtraheerd en de waterige laag wordt grondig geëxtraheerd met ethylacetaat, waarbij 7,4 g van de titelverbinding wordt verkregen. De samengevoegde organische lagen worden een keer met verzadigd natriumchloride gewassen, boven watervrij magnesiumsulfaat gedroogd en geconcentreerd, waarbij 21,7 g oranje olie wordt verkregen. De oranje olie wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met 3:2 heptaan:ethylacetaat, waarbij nog een 12,4 g van de titelverbinding en 4,2 g van een verbinding met dezelfde retentietijd bij gaschromatografie als een echt monster van 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on worden verkregen.

Voorbeelden VIA tot en met VID illustreren het effect van het toevoegen van een ligand bij de in voorbeeld VI beschreven werkwijze.

25

Voorbeeld VIA

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- 30 IJzer(II)chloride-tetrahydraat (0,99 g, 5,0 mmol) wordt toegevoegd aan 400 ml tert-butylalcohol, welke op 40°C is verwarmd. Het mengsel wordt 15 minuten geroerd en er wordt 0,78 g (5,0 mmol) 2,2'-dipyridyl aan de oplossing in tert-butylalcohol toegevoegd. Vervolgens wordt de oplossing vijf minuten geroerd en er wordt 17,2 g (100

mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine toegevoegd. In een periode van 10 uur wordt bij 40-45°C een oplossing van 49 g (0,72 mol) 50% waterig waterstofperoxide, dat is gemengd met 100 ml tert-butylalcohol, aan het reactiemengsel toegevoegd. Vervolgens wordt nog eens 6 g (0,088 mol) 50% waterig waterstofperoxide
 5 toegevoegd terwijl het reactiemengsel vier uur op 45°C wordt verwarmd totdat de nitroxyl-uitgangsverbinding heeft gereageerd. Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat het reactiemengsel 6 oppervlakte-% 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on, vergeleken met 22 oppervlakte-% in voorbeeld VI, bevat. De vaste stoffen worden verwijderd door filtratie en nadat 1,5 g natriumboor-
 10 hydride is toegevoegd wordt het filtraat een uur geroerd. Het filtraat wordt verdund met water en het mengsel wordt grondig geëxtraheerd met ethylacetaat. Het extract wordt geconcentreerd, waarbij 24,2 g van een lichte geelbruine kristallijne vaste stof wordt verkregen, die bij gaschromatografie dezelfde retentietijd heeft als een echt monster van de titelverbinding. In een overeenkomstig experiment wordt het eindproduct ver-
 15 scheidene malen uit heptaan herkristalliseerd, waarbij 16,9 g (opbrengst 69%) van de titelverbinding die smelt bij 127-131°C wordt verkregen.

Voorbeeld VIB

20 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Een oplossing van 32,3 g (475 mmol) 50% waterig waterstofperoxide dat is gemengd met 35 ml tert-butylalcohol wordt in zes uur bij 45-50°C toegevoegd aan een mengsel dat is bereid door het achtereenvolgens toevoegen van 0,362 g (1,2 mmol)
 25 ethyleendiaminetetra-azijnzuur, 55 ml tert-butylalcohol en 17,2 g (100 mmol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine aan een oplossing van 0,80 g (4 mmol) ijzer(II)chloride dat is opgelost in 5 ml water. Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat 15% van de nitroxyl-uitgangsverbinding resteert aan het einde van het toevoegen van het peroxide. Het reactiemengsel wordt een uur bij 45-50°C en ver-
 30 volgens 72 uur bij 25°C geroerd om de reactie te voltooien. Analyse door middel van gaschromatografie laat zien dat het reactiemengsel een verhouding van 7 delen van de titelverbinding ten opzichte van 1 deel 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on bevat.

Voorbeeld VIC

5 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

De werkwijze van voorbeeld VIB wordt herhaald met behulp van trifenylfosfienoxide in plaats van ethyleendiaminetetra-azijnzuur.

Voorbeeld VID

10

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

De werkwijze van voorbeeld VIB wordt herhaald met behulp van ethyleendiaminetetra-azijnzuur-dinatriumzout in plaats van ethyleendiaminetetra-azijnzuur.

15

Voorbeeld VII

Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]adipaat

20

Waterig waterstofperoxide wordt bij 30-50°C toegevoegd aan een mengsel van bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)adipaat en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in tert-butylalcohol. De overmaat peroxide wordt ontleed met een oplossing van natriumsulfiet in water. De organische laag wordt geconcentreerd en het ruwe product wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel, waarbij de titelverbinding

25

Voorbeeld VIII

Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]glutaraat

30

Waterig waterstofperoxide wordt bij 30-50°C toegevoegd aan een mengsel van bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)glutaraat en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in tert-butylalcohol. De overmaat peroxide wordt ontleed met een oplossing van na-

triumsulfiet in water. De organische laag wordt geconcentreerd en het ruwe product wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel, waarbij de titelverbinding wordt verkregen.

5 Voorbeeld IX

Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]succinaat

10 Waterig waterstofperoxide wordt bij 30-50°C toegevoegd aan een mengsel van bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)succinaat en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in tert-butylalcohol. De overmaat peroxide wordt ontleed met een oplossing van natriumsulfiet in water. De organische laag wordt geconcentreerd en het ruwe product wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel, waarbij de titelverbinding wordt verkregen.

15

Voorbeeld X

Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]sebacaat

20 Waterig waterstofperoxide wordt bij 30-50°C toegevoegd aan een mengsel van bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in fenethylalcohol. De overmaat peroxide wordt ontleed met een oplossing van natriumsulfiet in water. De organische laag wordt geconcentreerd en het ruwe product wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel, waarbij de titelverbinding
25 wordt verkregen.

Voorbeeld XI

30 2,4-bis{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino}-6-chloor-s-triazine

Een totaal van 40 g (0,59 mol) 50% waterig waterstofperoxide wordt in vijf uur in twee porties aan een mengsel van 43,2 g (0,076 mol) 2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-

tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino-6-chloor-s-triazine en 7,0 g (0,035 mol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat in 150 g tert-butylalcohol en 15 g water toegevoegd. Er wordt nog een portie van 50% waterig waterstofperoxide (3 g, 0,044 mol) aan het reactiemengsel toegevoegd terwijl de temperatuur 2,25 uur op 40-45°C wordt gehouden.

- 5 Het reactiemengsel wordt verdund met 100 g ethylacetaat. Er wordt een oplossing van 100 g 20% waterig natriumsulfiet toegevoegd en het reactiemengsel wordt een uur op 60°C verwarmd teneinde het resterende peroxide te ontleden. De waterige laag wordt geëxtraheerd met ethylacetaat en de samengevoegde organische lagen worden geconcentreerd. Het ruwe product wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met 1:1 (v/v) hexaan/ethylacetaat, waarbij 54,1 g van de titelverbinding wordt verkregen.

Voorbeeld XII

- 15 2,4-bis{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino}-6-(2-hydroxyethyl)amino-s-triazine

- De titelverbinding wordt volgens de reactie van het tussenproduct dat is bereid in voorbeeld XI met ethanolamine en natriumhydroxide bereid. De waterige laag wordt verwijderd en de resterende laag wordt geëxtraheerd met cyclohexaan. Het oplosmiddel wordt bij verminderde druk afgedampt en het ruwe product wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met 1:2 (v/v) hexaan/ethylacetaat, waarbij 4,1 g van de titelverbinding als een witte vaste stof die smelt bij 110-120°C wordt verkregen.

¹Hnmr (CDCl₃): δ = 3,54 ppm (q, 2H, NCH₂); 3,59 ppm (s, 4H, NOCH₂).

25

Voorbeeld XIII

Reactie van het product van voorbeeld XI met N,N'-bis(3-aminopropyl)ethyleendiamine

30

Men laat het in voorbeeld XI bereide product in een molverhouding van 3:1 reageren met N,N'-bis(3-aminopropyl)ethyleendiamine. het productmengsel omvat N,N',N''-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-

4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine en N,N',N'''-tris-{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine.

5 Voorbeeld XIV

2,4-bis{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino}-6-octylamino-s-triazine

- 10 De reactie van de in voorbeeld XI bereide verbinding met een overmaat octylamine geeft de titelverbinding als een gebroken wit glas dat smelt bij 68-86 °C.

Voorbeeld XV

- 15 N,N'-bis{4,6-bis{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino}-s-triazine-2-yl)-1,6-diaminohexaan

De titelverbinding wordt bereid door reactie van de in voorbeeld XI bereide verbinding met hexamethyleendiamine.

20

Voorbeeld XVI

Reactie van 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met tert-butylalcohol

- 25 Een oplossing van 50% waterig waterstofperoxide wordt bij 30-60 °C toegevoegd aan een mengsel van 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)-chloride-tetrahydraat in tert-butylalcohol. De overmaat peroxide wordt ontleed met waterig natriumsulfiet. De organische laag wordt geconcentreerd en het ruwe product wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel, waarbij een monster wordt
- 30 verkregen van 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine.

Voorbeeld XVIB

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ylmethacrylaat

- 5 De titelverbinding wordt bereid door reactie van de in voorbeeld XVIA bereide verbinding met methylmethacrylaat.

Voorbeeld XVII

10 4-allyloxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- Een suspensie van 8,4 g (0,21 mol) 60% natriumhydride in aardolie wordt bij 50°C in porties aan een oplossing van 49,1 g (0,20 mol) van de in voorbeeld XVIA verkregen verbinding in 500 ml watervrije diglyme toegevoegd. Vervolgens wordt al-
- 15 lylbromide (20,8 ml, 29,1 g, 0,24 mol) in verscheidene uren aan het reactiemengsel toegevoegd en wordt het mengsel 7 uur bij 50°C geroerd. Het reactiemengsel wordt afgekoeld en afgeschikt met een oplossing van 2N zoutzuur. Na het toevoegen van een verzadigde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat voor het neutraliseren van de overmaat zuur wordt de organische laag geconcentreerd, waarbij 47,5 g (opbrengst
- 20 83%) van de titelverbinding, welke een gele olie is, wordt verkregen.

Voorbeeld XVIII

4-(2,3-epoxypropoxy)-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

25

De titelverbinding wordt bereid door reactie van de in voorbeeld XVIA bereide verbinding met epichloorhydrine.

Voorbeeld XIX

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl-3-[[[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yloxy]carbonyl]amino]-methyl}-3,5,5-trimethylcyclohexylcarbamaat

De titelverbinding wordt bereid door reactie van de in voorbeeld XVIA bereide verbinding met 5-isocynaat-1-(isocynaatmethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexaan (= isoforondiisocynaat).

Voorbeeld XX

Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-1,6-hexaan-dicarbamaat

De titelverbinding wordt bereid door reactie van de in voorbeeld XVIA bereide verbinding met hexamethyleendiisocynaat.

Voorbeeld XXA

Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-tolueen-2,4-dicarbamaat

De titelverbinding wordt bereid door reactie van de in voorbeeld XVIA bereide verbinding met tolueen-2,4-diisocynaat.

Voorbeeld XXB

1,3,5-tris {[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yloxy]-carbonylaminohexyl}-2,4,6-trioxo-s-triazine

5

De titelverbinding wordt bereid door reactie van de in voorbeeld XVIA bereide verbinding met 1,3,5-tris[6-isocyanaathexyl]-2,4,6-trioxo-s-triazine (DESMODUR® N-3390).

10 Voorbeeld XXI

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ylacrylaat

De titelverbinding wordt bereid door reactie van de in voorbeeld XVIA bereide
15 verbinding met methylacrylaat.

Voorbeeld XXII

2,4,6-tris {N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-butylamino}-s-triazine
20

Een oplossing van 40 g (0,35 mol) 30% waterig waterstofperoxide wordt in 1,25 uur toegevoegd aan een mengsel van 11,7 g (0,011 mol) 2,4,6-tris[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine en 3,0 g (0,015 mol) ijzer(II)chloride-tetrahydraat in 100 g tert-butylalcohol en 9 g water. De reactietemperatuur wordt
25 tijdens het toevoegen van het peroxide op 60-65°C gehouden. Twee gelijke porties (2 g, 0,29 mol) van 50% waterig waterstofperoxide worden aan het reactiemengsel toegevoegd terwijl de temperatuur 9,5 uur op 60°C wordt gehouden. Nadat het reactiemengsel is verdund met ethylacetaat en afgekoeld tot kamertemperatuur wordt een
30 oplossing van 100 g 20% waterig natriumsulfiet toegevoegd. Het reactiemengsel wordt een uur op 60°C verwarmd teneinde de overmaat peroxide te ontleden. De waterige laag wordt geëxtraheerd met ethylacetaat en de samengevoegde organische lagen worden geconcentreerd. Het ruwe product wordt gezuiverd door flitschromatografie

over silikagel met 2:1 (v/v) cyclohexaan/ethylacetaat, waarbij een materiaal wordt verkregen dat wordt getritureerd met 1:1 (v/v) cyclohexaan/aceton, waarbij 4,0 g van de titelverbinding als een witte vaste stof die smelt bij 172-176°C wordt verkregen.

5 Voorbeeld XXIIIA

Reactie van 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on met tert-butylalcohol

10 Waterig waterstofperoxide wordt bij 30-60°C toegevoegd aan een mengsel van 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on en ijzer(II)chloride in tert-butylalcohol. De overmaat peroxide wordt ontleed met waterig natriumsulfiet. De organische laag wordt geconcentreerd en het residu wordt gezuiverd door flitschromatografie, waarbij het gewenste 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on wordt verkregen.

15

Voorbeeld XXIIIB

4-butylamino-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

20 Een mengsel van butylamine, de in voorbeeld XXIIIA bereide verbinding en een katalytische hoeveelheid 5% platina op koolstof wordt bij 3 atmosfeer met behulp van een Parr-inrichting gehydrogeneerd. De katalysator wordt verwijderd door filtratie en het oplosmiddel wordt afgedampt, waarbij de titelverbinding wordt verkregen.

25 Voorbeeld XXIV

4-trimethylsilyloxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

30 Chloortrimethylsilaan (6,4 ml, 0,050 mol) wordt in 15 minuten bij 60°C toegevoegd aan een mengsel van 12,25 g (0,050 mol) van de in voorbeeld XVIIA verkregen verbinding, 8,5 ml triethylamine en 125 ml watervrije tetrahydrofuran. Het reactiemengsel wordt 2 uur bij 60°C en vervolgens 1 uur bij kamertemperatuur geroerd. Het oplosmiddel wordt afgedampt en het residu wordt verdeeld tussen water en dichloor-

methaan. De organische laag wordt gedroogd boven magnesiumsulfaat en geconcentreerd, waarbij 14,6 g (opbrengst 92%) van de titelverbinding als gele olie wordt verkregen.

5 Voorbeeld XXV

4-benzoyloxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

10 Een oplossing van 50% waterig waterstofperoxide wordt langzaam bij 30-60°C aan een mengsel van 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)-chloride-tetrahydraat in tert-butylalcohol toegevoegd. De overmaat peroxide wordt ontleed met een oplossing van natriumsulfiet in water. De organische laag wordt geconcentreerd en het residu wordt gezuiverd door flitschromatografie, waarbij de titelverbinding wordt verkregen.

15

Voorbeeld XXVI

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[3-(trimethylsilyl)propoxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

20

De titelverbinding wordt bereid door reactie van de in voorbeeld XVII bereide verbinding met trimethylsilaan en waterstofhexachloorplatinaat(IV) in isopropylalcohol.

25 Voorbeeld XXVIA

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[3-(diethylmethylsilyl)propoxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

30

Een mengsel van 28,5 g (0,10 mol) van de in voorbeeld XVII verkregen verbinding, 14,5 ml (0,10 mol) diethylmethylsilaan en 1 ml van een oplossing van 2% waterstofhexachloorplatinaat(IV) in isopropylalcohol wordt 4 uur onder terugvloei koeling gekookt. Het reactiemengsel wordt onder vacuüm gedestilleerd, waarbij een viskeuze,

lichtgele olie wordt verkregen. Massaspectroscopie laat zien dat het reactieproduct een moleculair ion heeft van 387, hetgeen overeenkomt met de vorming van de titelverbinding.

5 Voorbeeld XXVII

Tetrakis{3-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yloxy]-propyl}-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxaan

- 10 De titelverbinding wordt bereid door het gedurende 4 uur op 100°C verhitten van een mengsel van 30,3 g (0,106 mol) van de in voorbeeld XVII verkregen verbinding, 6,3 ml (0,026 mol) 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxaan en 1 ml van een 2% oplossing van waterstofhexachloorplatinaat(IV) in isopropylalcohol. Het reactiemengsel wordt afgekoeld en verdeeld tussen dichloormethaan en water. De organische laag wordt ge-
- 15 filtreerd en bij verminderde druk geconcentreerd, waarbij 31,7 g (opbrengst 98%) van de titelverbinding als viskeuze oranje olie wordt verkregen.

Voorbeeld XXVIII

- 20 Poly{[3-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yloxy]-propyl]methyl}silaan

- De titelverbinding wordt bereid door reactie van de in voorbeeld XVII bereide verbinding met poly(methylsilaan) en waterstofhexachloorplatinaat(IV) in isopropyl-
- 25 alcohol.

Voorbeeld XXIX

- Poly{[3-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yloxy]-
- 30 propyl]methyl}siloxaan, dat is beëindigd met trimethylsiloxy

De titelverbinding wordt bereid door het gedurende 1 uur op 100°C verhitten van een mengsel van 29,6 g (0,104 mol) van de in voorbeeld XVII verkregen verbinding,

6,8 g (0,004 mol) poly(methylhydrosiloxaan), dat is beëindigd met trimethylsiloxyl, gemiddeld molecuulgewicht 1700, en 1 ml van een 1% oplossing van waterstofhexachloorplatinaat(IV) in isopropylalcohol. De verkregen polymeermassa wordt gedeeltelijk opgelost in hete dichloormethaan en de suspensie wordt geëxtraheerd met heet
 5 water. De organische laag wordt geconcentreerd, waarbij 34,7 g van de titelverbinding als een witte, rubberachtige vaste stof wordt verkregen.

Analyse, berekend voor $C_{439,5}H_{910}N_{25,5}O_{103}Si_{27,5}$ ($n=25,5$ in het uitgangsmateriaal): C, 58,82; H, 10,21; N 3,97

Gevonden C, 59,62; H, 10,11; N 3,08

10

Voorbeeld XXX

Mengsel van bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-glutaraat en bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-
 15 adipaat

Een mengsel van de in voorbeeld XVIA bereide verbinding, DBE-2-dimethylester-mengsel (DuPont) en lithiumamide wordt onder terugvloei koeling gekookt in xyleen. Methanol wordt van het reactiemengsel afgedestilleerd. Het reactiemengsel
 20 wordt afgeschrikt met verdund anorganisch zuur en de organische laag wordt gewassen met water en gedroogd boven watervrij magnesiumsulfaat. De oplossing in xyleen wordt bij verminderde druk ingedampt, waarbij het mengsel van de titelverbindingen wordt verkregen.

25 Voorbeeld XXXA

Mengsel van bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-adipaat en bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-glutaraat

30

Een oplossing van 50% waterig waterstofperoxide wordt druppelsgewijs toegevoegd aan een mengsel van ijzer(III)chloride, waterig zoutzuur, water, tert-butylalcohol en bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)adipaat en bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetra-

- methylnpiperidine-4-yl)glutaraat, bereid uit DBE-3 dibasische ester (DuPont®). De overmaat peroxide wordt ontleed met een oplossing van natriumsulfiet in water. Het reactiemengsel wordt gefiltreerd en de oplosmiddelen worden afgedampt. Het residu wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met hexaan/ethylacetaat, waar-
 5 bij de titelverbinding als witte vaste stof met ene smeltpunt van 131,5-133°C wordt verkregen.

Voorbeeld XXXB

- 10 Mengsel van bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-glutaraat en bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-succinaat

- Als de werkwijze van voorbeeld XXX wordt herhaald met DBE-9, een mengsel
 15 van dimethylesters (DuPont), wordt het titelmengsel bereid.

Voorbeeld XXXI

- Reactie van bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat met neopentylalco-
 20 hol

- Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld XXV toe-
 gevoegd aan een mengsel van bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat en
 ijzer(II)chloride in neopentylalcohol.

25

Voorbeeld XXXII

Reactie van 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on met neopentylglycol

- 30 Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld XXV toe-
 gevoegd aan een mengsel van 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on en ijzer(II)-
 chloride in neopentylglycol.

Voorbeeld XXXIII

Reactie van 4-octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-piperidine met tert-amylalcohol

- 5 Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld XXV toegevoegd aan een mengsel van 4-octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)chloride in tert-amylalcohol.

Voorbeeld XXXIIIA

10

Reactie van 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met 2-methyl-2-butanol

- Een oplossing van 34,5 g (0,20 mol) 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in 50 ml water en een oplossing van 22,5 g 50% waterig waterstofperoxide worden
 15 bij 90-95°C toegevoegd aan een mengsel dat een totaal van 1,88 g ijzer(II)sulfaat-heptahydraat, 2,05 g methaansulfonzuur, 20 ml water en 450 ml 2-methyl-2-butanol (tert-amylalcohol) bevat. De reactie wordt voltooid in 6 uur. Het reactiemengsel wordt gefiltreerd teneinde vaste stoffen te verwijderen en het filtraat wordt geroerd met natriumsulfiet gevolgd door basisch natriumboorhydride. De waterige laag wordt verwijderd en
 20 de organische laag wordt geconcentreerd en gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met hexaan/ethylacetaat, waarbij 46,3 g van een gele olie wordt verkregen. Analyse door middel van gaschromatografie-massaspectroscopie laat zien dat het product een mengsel is van 3 belangrijke componenten, alle met een molecuulgewicht van 259, hetgeen overeenkomt met de additie van tert-amylalcohol aan de nitroxyl-uitgangsverbinding.
 25

Voorbeeld XXXIIIB

Omestering van het reactieproduct van voorbeeld XXXIIIA met methylstearaat

30

Een mengsel van 44,8 g (0,173 mol) van het in voorbeeld XXXIIIA verkregen reactieproduct, 47,1 g (0,158 mol) methylstearaat, 0,223 g lithiumamide en toluen wordt onder terugvloeiokoeling gekookt. Methanol wordt samen met een gedeelte van

de toluen uit het reactiemengsel afgedestilleerd. Het reactiemengsel wordt afgeschrikt met verdund azijnzuur en achtereenvolgens met water, een verdunde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat in water en een verzadigde oplossing van natriumchloride gewassen. De oplossing in toluen wordt gedroogd boven magnesiumsulfaat, gefiltreerd en geconcentreerd, waarbij een vaste stof wordt verkregen. Zuivering door flitschromatografie over silikagel met hexaan/ethylacetaat geeft 70,0 g van een gebroken witte vast product met een smeltpunt van 38-43°C.

Voorbeeld XXXIV

10

4-benzoyloxy-1-(2-hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Tributyltinhydride wordt druppelsgewijs toegevoegd aan een oplossing van 2-broomcyclohexanol en een overmaat 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in chloorbenzeen. Het mengsel wordt verwarmd teneinde de reactie te vereenvoudigen. Het ruwe reactiemengsel wordt met heptaan en vervolgens met heptaan/ethylacetaat over silikagel geleid, waarbij de titelverbinding als een mengsel van cis/trans-isomeren wordt verkregen.

20 Voorbeeld XXXV

4-hydroxy-1-(2-hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

De titelverbinding wordt bereid door het verwarmen van de in voorbeeld XXXIV bereide verbinding in een oplossing van kaliumhydroxide in methanol.

Voorbeeld XXXVI

Reactie van 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met propyleenglycol

30

Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld XXV toegevoegd aan een mengsel van 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in propyleenglycol.

Voorbeeld XXXVII

5 Reactie van 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met trimethyleenglycol

Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld XXV toegevoegd aan een mengsel van 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in trimethyleenglycol.

10 Voorbeeld XXXVIII

Bis[1-(2-hydroxyethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]sebacaat

15 Tributyltinhydride wordt druppelsgewijs toegevoegd aan een oplossing van 2-joodethanol en een overmaat bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat in chloorbenzeen. Het ruwe reactiemengsel wordt met heptaan en vervolgens met heptaan/ethylacetaat over silikagel geleid, waarbij de titelverbinding wordt verkregen.

Voorbeeld XXXIX

20

Reactie van bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat met isopropanol

25 Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld XXV toegevoegd aan een mengsel van bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in isopropanol.

Voorbeeld XL

30

Reactie van 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met 1,4-butaandiol

Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld XXV toegevoegd aan een mengsel van 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in 1,4-butaandiol.

Voorbeeld XLI

Reactie van 4-hexyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met pinacol

5

Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld XXV toegevoegd aan een mengsel van 4-hexyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in pinacol.

10 Voorbeeld XLII

Reactie van 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on met glycerol

15 Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld XXV toegevoegd aan een mengsel van 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on en ijzer(II)-chloride-tetrahydraat in glycerol.

Voorbeeld XLIII

20 Reactie van 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met 2-ethyl-1-hexanol

Waterig waterstofperoxide wordt volgens de werkwijze van voorbeeld XXV toegevoegd aan een mengsel van 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in 2-ethyl-1-hexanol.

25

Voorbeeld XLIV

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hexadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

30 Een mengsel van 12,11 g (49,4 mmol) van de in voorbeeld XVIA verkregen verbinding, 12,11 g (44,8 mmol) methylhexadecanoaat (methylpalmitaat), 0,76 g lithiumamide en toluen wordt onder terugvloei-coeling gekookt. Methanol wordt samen met een gedeelte van de toluen uit het reactiemengsel afgedestilleerd. Het reactiemengsel

wordt afgeschrikt met verdund azijnzuur en achtereenvolgens met waterig methanol, een verdunde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat in water en een verzadigde oplossing van natriumchloride gewassen. De oplossing in tolueen wordt gedroogd boven magnesiumsulfaat, gefiltreerd en geconcentreerd, waarbij een vaste stof wordt verkregen. Zuivering door flitschromatografie over silikagel met hexaan/ethylacetaat geeft 18 g van een vaste stof. Herkristallisatie uit methanol levert 10,7 g van de titelverbinding als witte vaste stof, smeltpunt 60-64°C.

Voorbeeld XLIVA

10

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-eicosanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Een mengsel van 8,40 g (34,2 mmol) van de in voorbeeld XVIA verkregen verbinding, 10,17 g (31,1 mmol) methyleicosanoaat, 0,35 g lithiumamide en tolueen wordt onder terugvloeiokoeling gekookt. Het reactiemengsel wordt afgeschrikt met verdund azijnzuur en achtereenvolgens met waterig methanol, een verdunde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat in water en een verzadigde oplossing van natriumchloride gewassen. De oplossing in tolueen wordt gedroogd boven magnesiumsulfaat, gefiltreerd en geconcentreerd, waarbij een vaste stof wordt verkregen die wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met hexaan/ethylacetaat, waarbij 9,9 g van de titelverbinding als witte vaste stof met een smeltpunt van 69-73°C wordt verkregen.

Voorbeels XLIVB

25 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-(2-ethylhexanoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Een mengsel van 51,6 g (0,210 mol) van de in voorbeeld XVIA verkregen verbinding, 30,6 g (0,193 mol) methyl-2-ethylhexanoaat, 1,26 g lithiumamide en tolueen wordt onder terugvloeiokoeling gekookt. Methanol wordt samen met een gedeelte van de tolueen uit het reactiemengsel afgedestilleerd. Het reactiemengsel wordt afgeschrikt met verdund azijnzuur en achtereenvolgens met waterig methanol, een verdunde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat in water en een verzadigde oplossing van natriumchloride gewassen. De oplossing in tolueen wordt gedroogd boven magnesiumsulfaat,

gefiltreerd en geconcentreerd, waarbij een gele vloeistof wordt verkregen. Zuivering door flitschromatografie over silikagel met hexaan/ethylacetaat geeft 51,0 g van de titelverbinding als lichtgele olie.

5 Voorbeeld XLIVC

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-dodecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Een mengsel van 72,7 g (0,297 mol) van de in voorbeeld XVIA verkregen ver-
 10 binding, 51,9 g (0,242 mol) methyl-dodecanoaat (methyllauraat), 0,43 g lithiumamide
 en toluen wordt onder terugvloei-cooling gekookt. Methanol wordt samen met een ge-
 deelte van de toluen uit het reactiemengsel afgedestilleerd. Het reactiemengsel wordt
 afgeschikt met verdund azijnzuur en achtereenvolgens met waterig methanol, een ver-
 dunde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat in water en een verzadigde oplossing
 15 van natriumchloride gewassen. De oplossing in toluen wordt gedroogd boven magne-
 siumsulfaat, gefiltreerd en geconcentreerd, waarbij een vaste stof wordt verkregen.
 Zuivering door flitschromatografie over silikagel met hexaan/ethylacetaat geeft 96,7 g
 van de titelverbinding als witte vaste stof, smeltpunt 46-8°C.

20 Voorbeeld XLV

Reactie van N,N',N'',N'''-tetrakis{2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-
 yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine met cyclohexanol

25 Men laat een mengsel van N,N',N'',N'''-tetrakis{2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetra-
 methylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine
 in cyclohexanol volgens de werkwijze van voorbeeld IV reageren met waterig water-
 stofperoxide en ijzer(II)chloride-tetrahydraat. Men krijgt een witte vaste stof die smelt
 bij 133-175°C.

30

Voorbeeld XLVI

Reactie van 2,4,6-tris[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine met cyclohexanol

5

Men laat een mengsel van 2,4,6-tris[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine in cyclohexanol volgens de werkwijze van voorbeeld IV reageren met waterig waterstofperoxide en ijzer(II)chloride-tetrahydraat. Men krijgt een lichtbruine olie.

10

Voorbeeld XLVII

Bis[1-(3-hydroxypropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]sebacaat

15

Tributyltinhydride wordt druppelsgewijs toegevoegd aan een oplossing van 3-broom-1-propanol en een overmaat bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-sebacaat in chloorbenzeen. Het mengsel wordt verwarmd teneinde de reactie te vereenvoudigen. Het ruwe reactiemengsel wordt met heptaan en vervolgens met heptaan/ethylacetaat over silikagel geleid, waarbij de titelverbinding wordt verkregen.

20

Voorbeeld XLVIII

Bis[1-(12-hydroxy-1-dodecyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]sebacaat

25

Tributyltinhydride wordt druppelsgewijs toegevoegd aan een oplossing van 12-broom-1-dodecanol en een overmaat bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-sebacaat in chloorbenzeen. Het mengsel wordt verwarmd teneinde de reactie te vereenvoudigen. Het ruwe reactiemengsel wordt met heptaan en vervolgens met heptaan/ethylacetaat over silikagel geleid, waarbij de titelverbinding wordt verkregen.

30

Voorbeeld XLIX

Bis[1-(2-hydroxypropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]sebacaat

- 5 Tributyltinhydride wordt druppelsgewijs toegevoegd aan een oplossing van 1-broom-2-propanol en een overmaat bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-sebacaat in chloorbenzeen. Het mengsel wordt verwarmd teneinde de reactie te vereenvoudigen. Het ruwe reactiemengsel wordt met heptaan en vervolgens met heptaan/ethylacetaat over silikagel geleid, waarbij de titelverbinding wordt verkregen.

10

Voorbeeld L

Reactie van het product van voorbeeld XI met N,N'-bis(3-aminopropyl)ethyleendiamine

15

- N,N'-bis(3-aminopropyl)ethyleendiamine en het in voorbeeld XI bereide product laat men in een molverhouding van 1:3,0 tot 1:3,5 reageren. Het productmengsel omvat N,N',N''-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine, N,N',N''-tris-
20 {2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine en N,N',N'',N'''-tetrakis{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine.

25 Voorbeeld LI

N,N',N'',N'''-tetrakis{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine

- 30 De titelverbinding wordt bereid door de additie van waterig waterstofperoxide aan een mengsel van N,N',N'',N'''-tetrakis{2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine, ijzer(II)-chloride en tert-butylalcohol volgens de werkwijze van voorbeeld 7.

Voorbeeld LIA

N,N',N'''-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine

De titelverbinding wordt bereid door de additie van waterig waterstofperoxide aan een mengsel van N,N',N'''-tris{2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine, ijzer(II)chloride en tert-butylalcohol volgens de werkwijze van voorbeeld 7.

Voorbeeld LIB

N,N',N''-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine

De titelverbinding wordt bereid door de additie van waterig waterstofperoxide aan een mengsel van N,N',N''-tris{2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine, ijzer(II)chloride en tert-butylalcohol volgens de werkwijze van voorbeeld 7.

Voorbeeld LII

Reactie van het product van voorbeeld XI met N,N'-bis(3-aminopropyl)ethyleendiamine

N,N'-bis(3-aminopropyl)ethyleendiamine en het in voorbeeld XI bereide product laat men in een molverhouding van 1:4,0 reageren. Het productmengsel omvat N,N',N''-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine, N,N',N'''-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine en N,N',N'',N'''-tetrakis-

{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-ethyleendiiminodipropylamine.

Voorbeeld LIIIA

5

2-{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino}-4,6-dichloor-s-triazine

De in voorbeeld XXIIIB bereide verbinding laat men bij 0°C reageren met een
10 equimolaire hoeveelheid cyanuurchloride en natriumwaterstofcarbonaat, waarbij de titelverbinding wordt verkregen.

Voorbeeld LIIIB

15 N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-1,6-hexaandiamine

De titelverbinding wordt bereid door hydrogenering bij 50 psi van de in voorbeeld XXIIIA verkregen verbinding, hexamethyleendiamine, methanol en een katalytische
20 hoeveelheid van 5% platina op koolstof.

Voorbeeld LIIIC

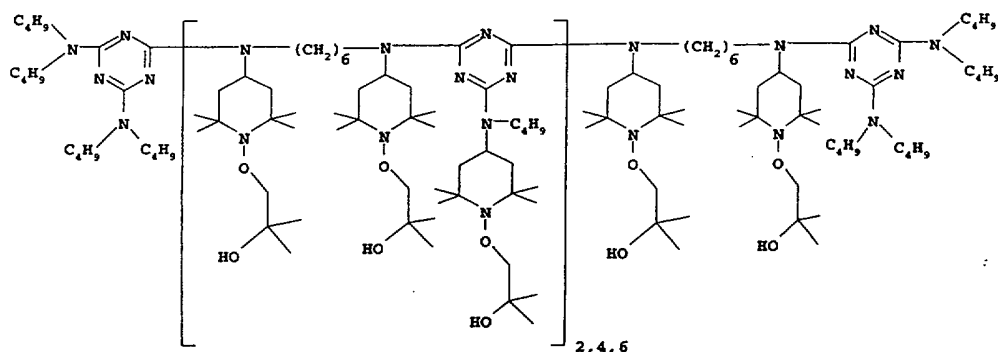
N,N'-bis{2-[N-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino}-4-chloor-s-triazine-6-yl}-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-1,6-hexaandiamine
25

De titelverbinding wordt bereid door reactie van de twee verbindingen die zijn bereid in de voorbeelden LIIIA en LIIIB in een molverhouding van 2:1 in xyleen bij
30 60-80°C met natriumhydroxide als zuur-acceptor.

Voorbeeld LIIID

Oligomeer van N-{2-[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-4-yl}-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-1,6-hexaandiamine dat is beëindigd met 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazine-6-yl

De in de voorbeelden LIIIB en LIIIC bereide verbindingen worden in een mol-verhouding van 2:1 in oplossing in xyleen bij 100-160°C met natriumhydroxide als zuur-acceptor met elkaar gemengd. Het reactiemengsel wordt vervolgens onder dezelfde omstandigheden met 2,4-bis(dibutylamino)-6-chloor-s-triazine behandeld, waarbij een oligomeerproduct wordt verkregen met een klein aantal (2, 4, 6, 8) zich herhalende eenheden die zijn beëindigd met de 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazine-6-ylresten, zoals blijkt uit de onderstaande structuur.



Voorbeeld LIV

Oligomeer van N-{2-[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-4-yl}-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-1,6-hexaandiamine dat is beëindigd met 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazine-6-yl

N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-1,6-hexaandiamine en N,N'-bis{2-[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-4-chloor-s-triazine-6-yl}-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-1,6-hexaandiamine worden in een molverhouding van 2:1 in xyleen bij 100-160°C met natriumhydroxide als zuur-acceptor met elkaar gemengd. Het reactiemengsel wordt vervolgens onder dezelfde omstandigheden met 2,4-bis(dibutylamino)-6-chloor-s-triazine behandeld. Het verkregen mengsel van oligomeren wordt verwarmd met tert-butylhydroperoxide en een katalytische hoeveelheid molybdeentrioxide in een inert oplosmiddel zoals 1,2-dichloorethaan zodat de overeenkomstige N-oxylverbindingen worden gevormd. Vervolgens wordt volgens de werkwijze van voorbeeld VII waterig waterstofperoxide aan het mengsel van de N-oxylverbindingen en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in tert-butylalcohol toegevoegd. Het eindproduct is een mengsel van oligomeren als in voorbeeld LIIID, hoewel de verhoudingen van de afzonderlijke componenten niet hetzelfde hoeven te zijn als in voorbeeld LIIID.

Voorbeeld LV

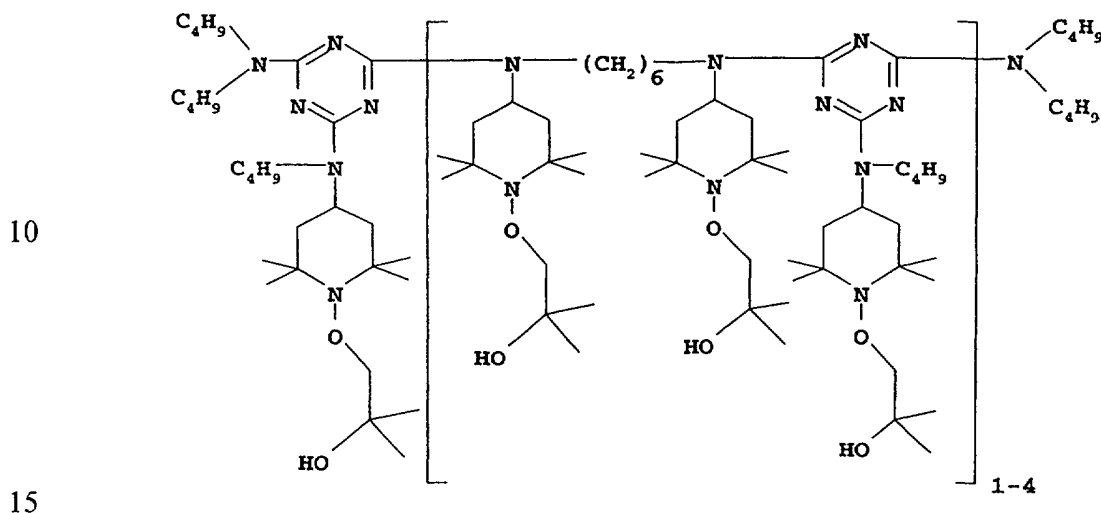
Oligomeer van N-{2-[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-4-yl}-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-1,6-hexaandiamine dat is beëindigd met 2-butylamino-4-{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino}-s-triazine-6-yl

30

De titelverbinding wordt bereid door het op 100-160°C verhitten van een mengsel van de verbindingen die zijn bereid in de voorbeelden LIIIA en LIIIB in een molverhouding van 1,33 tot 1,0 in xyleen onder toepassing van natriumhydroxide als zuur-

acceptor. Vervolgens wordt onder dezelfde omstandigheden dibutylamine aan het reactiemengsel toegevoegd teneinde de reactie te voltooien. Het product is een mengsel van oligomeren welke 1-4 zich herhalende eenheden bevatten, zoals blijkt uit de onderstaande structuur.

5



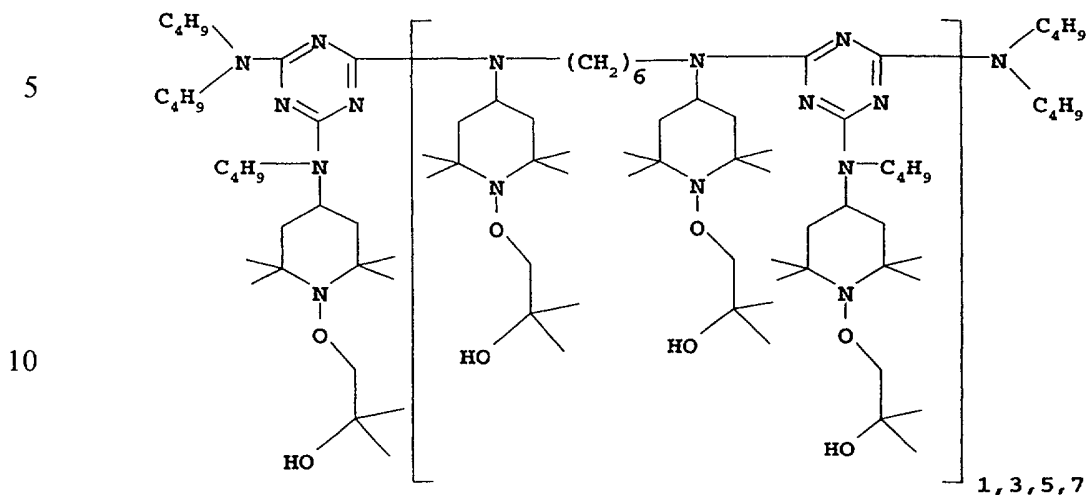
15

20 Voorbeeld LVI

Oligomeer van N-{2-[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-4-yl}-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-1,6-hexaandiamine dat is beëindigd met 2-butylamino-4-
 25 {N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino}-s-triazine-6-yl

De titelverbinding wordt bereid door het op 100-160°C verhitten van een mengsel van de verbindingen die zijn bereid in de voorbeelden LIIB en LIIC in een molverhouding van 0,5:1 in xyleen onder toepassing van natriumhydroxide als zuur-acceptor.
 30 Vervolgens wordt onder dezelfde omstandigheden dibutylamine aan het reactiemengsel toegevoegd teneinde de reactie te voltooien. Het product is een mengsel van oligome-

ren welke 1, 3, 5 en 7 zich herhalende eenheden bevatten, zoals blijkt uit de onderstaande structuur.



Voorbeeld LVII

Oligomeer van N-{2-[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-4-yl}-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-1,6-hexaandiamine dat is beëindigd met 2-butylamino-4-{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino}-s-triazine-6-yl

N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-1,6-hexaandiamine en N,N'-bis{2-[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-4-chloor-s-triazine-6-yl}-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-1,6-hexaandiamine worden in een molverhouding van 0,5:1 in xyleen bij 100-160°C met natriumhydroxide als zuur-acceptor met elkaar gemengd. Het reactiemengsel wordt vervolgens onder dezelfde omstandigheden met dibutylamine behandeld. Het verkregen mengsel van oligomeren wordt behandeld met tert-butylhydroperoxide en een katalytische hoeveelheid molybdeentrioxide in een inert oplosmiddel zoals 1,2-dichloorethaan zodat de overeenkomstige N-oxylverbindingen worden gevormd. Vervolgens wordt volgens de werkwijze van voorbeeld VII

waterig waterstofperoxide aan het mengsel van de N-oxylverbindingen en ijzer(II)-chloride-tetrahydraat in tert-butylalcohol toegevoegd. Het eindproduct is een mengsel van oligomeren als in voorbeeld LVI, hoewel de verhoudingen van de afzonderlijke componenten niet hetzelfde hoeven te zijn als in voorbeeld LVI.

5

Voorbeeld LVIII

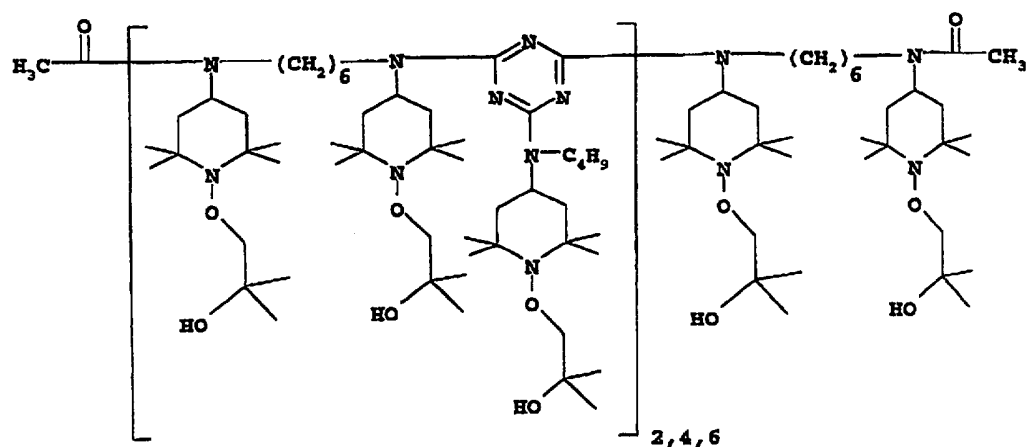
Oligomeer van N-{2-[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-4-yl}-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-1,6-hexaandiamine dat is beëindigd met acetyl

10

De verbindingen die zijn bereid in de voorbeelden LIIIB en LIIIC worden bij 100-160°C in een molverhouding van 2:1 in xyleen onder toepassing van natriumhydroxide als zuur-acceptor met elkaar gemengd. Nadat de reactie is voltooid wordt het reactiemengsel bij verminderde druk geconcentreerd. Bij kamertemperatuur wordt azijnzuuranhydride aan het reactiemengsel toegevoegd en vervolgens wordt het mengsel op 130°C verhit. Het ruwe mengsel wordt afgekoeld en geneutraliseerd met kaliumcarbonaat. Het reactiemengsel wordt bij verminderde druk geconcentreerd. Het product is een mengsel van oligomeren dat 2, 4 en 6 zich herhalende eenheden omvat, zoals blijkt uit de onderstaande structuur.

15

20



25

30

Voorbeeld LIX

Oligomeer van N-{2-[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]butylamino]-s-triazine-4-yl}-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-1,6-hexaandiamine dat is beëindigd met acetyl

Voorbeeld LIV wordt herhaald, behalve dat azijnzuuranhydride wordt gebruikt in plaats van 2,4-bis(dibutylamino)-6-chloor-s-triazine volgens de werkwijze van voorbeeld LVIII. Het eindproduct is een mengsel van oligomeren zoals beschreven in voorbeeld LVIII, hoewel de verhoudingen van de componenten niet hetzelfde hoeven te zijn als die van het in voorbeeld LVIII bereide product.

Voorbeeld LX

15

Poly[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ylmethacrylaat]

De titelverbinding wordt bereid uit de polymerisatie met vrije radicalen van de in voorbeeld XVIB verkregen verbinding. Het gemiddelde molecuulgewicht van het polymeer bedraagt 1500-3000 amu.

Voorbeeld LXI

25

Poly[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ylacrylaat]

De titelverbinding wordt bereid uit de polymerisatie met vrije radicalen van de in voorbeeld XXI verkregen verbinding. Het gemiddelde molecuulgewicht van het polymeer bedraagt 1500-3000 amu.

Voorbeeld LXII

1,4-bis(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-yloxy)-2-butanol

- 5 Tributyltinhydride wordt druppelsgewijs toegevoegd aan een oplossing van 1,4-dibroom-2-propanol en een overmaat 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in chloorbenzeen. Het mengsel wordt verwarmd teneinde de reactie te vereenvoudigen. Het ruwe reactiemengsel wordt met heptaan en vervolgens met heptaan/ethylacetaat over silikagale geleid, waarbij de titelverbinding wordt verkregen.

10

Voorbeeld LXIII

1,3-bis(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-yloxy)-2-propanol

- 15 Tributyltinhydride wordt druppelsgewijs toegevoegd aan een oplossing van 1,3-dibroom-2-propanol en een overmaat 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in chloorbenzeen. Het mengsel wordt verwarmd teneinde de reactie te vereenvoudigen. Het ruwe reactiemengsel wordt met heptaan en vervolgens met heptaan/ethylacetaat over silikagale geleid, waarbij de titelverbinding wordt verkregen.

20

Voorbeeld LXIV

2-hydroxy-2-methylpropaan-1,3-diylbis{[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]-(1-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat

25

De titelverbinding wordt door middel van hoge-druk-vloeistofchromatografie uit het in voorbeeld II verkregen ruwe reactieproduct geïsoleerd.

Voorbeeld LXV

1,3-bis(4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-yloxy)-2-methyl-2-propanol

- 5 Waterig waterstofperoxide wordt bij 30-50°C toegevoegd aan een mengsel van 4-octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en ijzer(II)chloride-tetrahydraat in tert-butylalcohol. De overmaat peroxide wordt ontleed met een oplossing van natriumsulfiet in water. De organische laag wordt geconcentreerd, waarbij een mengsel wordt verkregen dat 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetra-
- 10 methylpiperidine en de titelverbinding omvat. De titelverbinding wordt door middel van hoge-druk-vloeistofchromatografie uit het mengsel afgescheiden.

Voorbeeld LXVI

- 15 1,3-bis(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-yloxy)-2-methyl-2-propanol

De titelverbinding wordt door middel van hoge-druk-vloeistofchromatografie uit het in voorbeeld XVIA verkregen ruwe reactieproduct geïsoleerd.

- 20 Voorbeeld LXVII

1,3-bis(4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-yloxy)-2-methyl-2-propanol

- De titelverbinding wordt door middel van hoge-druk-vloeistofchromatografie uit
- 25 het in voorbeeld XXIIIA verkregen ruwe reactieproduct geïsoleerd.

Voorbeeld LXVIII

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ylhexanoaat

30

De titelverbinding wordt bereid door het onder terugvloei-cooling koken van een mengsel van methylhexanoaat, de in voorbeeld XVIA bereide verbinding, lithiumamide en xyleen, waarbij methanol door destillatie wordt verwijderd.

Voorbeeld LXIX

4-benzoyloxy-1-(2-hydroxyethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

5

Tributyltinhydride wordt druppelsgewijs toegevoegd aan een oplossing van 2-joodethanol en 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in chloorbenzeen. Het ruwe reactiemengsel wordt met heptaan en vervolgens met heptaan/ethylacetaat over silikagel geleid, waarbij de titelverbinding wordt verkregen.

10

Voorbeeld LXX

4-hydroxy-1-(2-hydroxyethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

15

De titelverbinding wordt bereid door het verwarmen van een oplossing in methanol van de in voorbeeld LXIX verkregen verbinding met kaliumhydroxide.

Voorbeeld LXXI

20 Poly[4-hydroxy-1-(2-hydroxyethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ylsuccinaat]

De titelverbinding wordt bereid door reactie van ongeveer equimolaire hoeveelheden dimethylsuccinaat en de in voorbeeld LXX bereide verbinding.

25 Voorbeeld LXXII

Poly[4-hydroxy-1-(2-hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ylsuccinaat]

30 De titelverbinding wordt bereid door reactie van ongeveer equimolaire hoeveelheden dimethylsuccinaat en de in voorbeeld XXXV bereide verbinding.

Voorbeeld LXXIII

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- 5 Een mengsel van methylstearaat, de in voorbeeld XVIA bereide verbinding en een katalytische hoeveelheid lithiumamide wordt onder terugvloei-koeling gekookt in xyleen. Methanol wordt afgedestilleerd uit het reactiemengsel. De reactie wordt afgeschrikt met verdund zuur. De organische laag wordt geconcentreerd en het ruwe product wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel, waarbij de titelverbinding
- 10 als witte vaste stof die smelt bij 51-56°C wordt verkregen.

Voorbeeld LXXIIIA

- 15 1-(4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-yloxy)-2-octadecanoyloxy-2-methylpropaan

- De titelverbinding wordt bereid door reactie van de in voorbeeld XVIA bereide verbinding met een overmaat methylstearaat en een katalytische hoeveelheid lithiumamide in xyleen.

20

Voorbeeld LXXIV

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-1-fenethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

- 25 De titelverbinding wordt bereid door het verwarmen van een oplossing in methanol van de in voorbeeld X verkregen verbinding met kaliumhydroxide.

Voorbeeld LXXV

Poly[4-hydroxy-1-(2-hydroxy-1-fenylethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ylsuccinaat]

5

De titelverbinding wordt bereid door reactie van ongeveer equimolaire hoeveelheden dimethylsuccinaat en de in voorbeeld LXXIV verkregen verbinding.

Voorbeeld LXXVI

10

Stabilisatie van thermoplastische alkenen

Gevormde testmonsters worden vervaardigd door spuitgieten van thermoplastische alkeen-(TPO)-pellets die pigmenten, een fosfiet, een fenolische antioxidans of hydroxylamine, een metaalstearaat, absorptiemiddelen voor ultraviolet licht of een sterisch gehinderde amine-stabilisator of een mengsel van een UV-absorptiemiddel en een sterisch gehinderde amine-stabilisator bevatten.

Gepigmenteerde TPO-pellets worden vervaardigd uit zuiver pigment of pigmentconcentraat, co-additieven en in de handel verkrijgbaar TPO door het mengen van de componenten in een Superior/MPM extrudeerinrichting met een enkele wormgang van 1" met een algemene schroef voor alle doeleinden (L/D 24:1) bij 400°F (200°C), afkoelen in een waterbad en pelletiseren. De verkregen pellets worden bij ongeveer 375°F (190°C) met behulp van een BOY 30M spuitgietmachine tot plakken van 2"x2" en 60 mil (0,006 inch) gevormd.

Gepigmenteerde TPO-formuleringen die bestaan uit polypropreen dat is gemengd met een rubber-modificeermiddel, waarbij het rubber-modificeermiddel een copolymeer is dat in situ heeft gereageerd of een gemengd product is dat copolymeren bevat van propreen en etheen met of zonder een ternaire component, zoals ethylideennorbornen, worden gestabiliseerd met een basisch stabilisatiesysteem dat bestaat uit een N,N-dialkylhydroxylamine of een sterisch gehinderde fenolische antioxidans met of zonder een organofosforverbinding.

Alle additief- en pigmentconcentraties in de uiteindelijke formulering worden weergegeven als gewichtsprocent op basis van de hars.

De formulering bevatte thermoplastische alkeenpellets en een of meer van de volgende componenten:

- 0,0 tot 2,0% pigment,
- 0,0 tot 50,0% talk,
- 5 0,0 tot 0,1% fosfiet,
- 0,0 tot 1,25% fenolische antioxidans,
- 0,0 tot 0,1% hydroxylamine,
- 0,05 tot 0,10% calciumstearaat,
- 0,0 tot 1,25% UV-absorptiemiddel,
- 10 0,0 tot 1,25% sterisch gehinderde amine-stabilisator.

De componenten worden vóór de extrusie en de vormgeving droog gemengd in een droogtrommel.

- Testplakken worden aangebracht in metalen frames en blootgesteld in een Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer bij een temperatuur van de zwarte achtergrond van
- 15 70°C, 0,55 W/m² bij 340 nanometer en een relatieve vochtigheidsgraad van 50% met afwisselende licht/donker-cycli en sproeien met water (Society of Automotive Engineers - SAE J 1960 Test Procedure). Monsters worden getest in intervallen van ongeveer 625 kilojoule door het uitvoeren van kleurmetingen met behulp van een spectrofotometer van Applied Color Systems in de reflectie-stand volgens ASTM D 2244-79.
- 20 De gegevens die zijn verzameld omvatten delta E-, L^{*}-, a^{*}- en b^{*}-waarden. Glansmetingen worden uitgevoerd met behulp van een BYK-Gardner Haze/Gloss Meter bij 60° volgens ASTM D 523.

UV-belichtingstest

25

- Testmonsters die zijn blootgesteld aan UV-straling vertonen een uitzonderlijke weerstand tegen afbraak onder invloed van licht wanneer ze zijn gestabiliseerd met licht-stabilisatorsystemen die een combinatie omvatten van 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylfenyl)-2H-benzotriazool (TINUVIN®328, Ciba), de verbinding van voorbeeld
- 30 LXXIII en N,N',N'',N'''-tetrakis[4,6-bis(butyl-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)-amino)-s-triazine-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecaan (CHIMASSORB®119, Ciba). Het controlemonster bestaat uit een stabilisatorformulering die gewoonlijk wordt toe-

gepast in de industrie voor het verlenen van UV-stabiliteit. Alle monsters bevatten een pigment, Pigment Red 177, en talk.

De hiervoor beschreven testplakken bevatten het volgende (alle concentraties in gewichtsprocent op basis van de hars):

- 5 Het polymeersubstraat is een in de handel verkrijgbaar polyalkeenmengsel POLYTROPE® TPP 518-01 (geleverd door A. Schulman Inc., Akron, Ohio).

Kleurpakket is 0,025% Red 3B -Pigment Red 177, C.I. #65300.

Iedere plak bevat:

0,2% TINUVIN® 328;

- 10 0,1% calciumstearaat en
15% talk.

De controleplakken bevatten verder

0,1% IRGANOX® B225 (50:50-mengsel van IRGANOX® 1010, Ciba (neopen-
taantetrayltetrakis(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylhydrocinnamaat) en IRGAFOS® 168,

- 15 Ciba [tris-(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet];

0,2% TINUVIN® 770, Ciba [bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat];

0,2% CHIMASSORB 944, Ciba [polycondensatieproduct van 4,4'-hexa-
methyleenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine) en 2,4-dichloor-6-tert-octylamino-
s-triazine].

- 20 De twee testplakken (NOR-1 en NOR-2) bevatten ieder 0,05% N,N-dialkyl-
hydroxylamine;

NOR-1 bevat verder

0,2% CHIMASSORB® 119 en

0,2% TINUVIN® 123, Ciba [bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-

- 25 sebacaat].

NOR-2 bevat verder

0,2% CHIMASSORB® 119 en

0,2% van de verbinding van voorbeeld LXXIII.

De resultaten van de UV-tests worden gegeven in de onderstaande tabel.

	<u>DE*</u>		<u>Glanswaarde</u>		<u>% glanswaarde</u>	
	0	3000	0	3000	0	3000
<u>Monster</u>	<u>kJ/m²</u>	<u>kJ/m²</u>	<u>kJ/m²</u>	<u>kJ/m²</u>	<u>kJ/m²</u>	<u>kJ/m²</u>
controle	0,0	4,7	66,6	5,4	100	8,1
NOR-1	0,0	4,0	65,5	16,9	100	25,8
NOR-2	0,0	3,8	64,9	45,3	100	69,8

De verbinding van voorbeeld LXXIII die aanwezig is in testplakken NOR-2 toont in het bijzonder een aanzienlijk verbeterd behoud van glans in vergelijking met het minder effectieve controlesysteem en is in feite ook effectiever dan een verwante sterisch gehinderde amine-verbinding (TINUVIN® 123) welke aanwezig is in testplakken NOR-1. De weerstand tegen kleurverandering bij blootstelling aan UV is eveneens verbeterd.

Polymeermengsels die een onverzadigde ternaire component bevatten, zoals EPDM-mengsels, hebben in het bijzonder voordeel van de hierboven beschreven efficiëntere licht-stabilisatorsystemen.

In alle gevallen tonen de tegen licht gestabiliseerde formuleringen een veel grotere weerstand tegen afbraak onder invloed van licht dan niet gestabiliseerde monsters die snel falen onder de hierboven weergegeven omstandigheden van de blootstelling aan UV-straling.

Voorbeeld LXXVII

Verfbare TPO

Gevormde testmonsters worden vervaardigd door spuitgieten van thermoplastische alkeen-(TPO)-pellets die de onderhavige verbindingen, pigmenten en andere co-additieven, zoals beschreven in voorbeeld LXXVI, bevatten.

De onder invloed van licht stabiele formuleringen worden geleverd met verfsystemen uit een verpakking en getest op TPO/verf-interacties. Vóór het verven worden de testmonsters eerst volgens GM998-4801 gewassen en 15 minuten bij 200°F (94°C) gewassen. Een de hechting bevorderen middel wordt in een droge filmdikte van 0,2-0,4

mil aangebracht. De monsters worden vijf minuten gedroogd voordat een basisbekleding van 1K in een filmdikte van 1,2-1,4 mil wordt aangebracht. De geverfde panelen worden drie minuten gedroogd, vervolgens wordt een blanke lak in een droge filmdikte van 1,2-1,5 mil aangebracht, gevolgd door tien minuten snel drogen en 30 minuten
5 moffelen in een oven bij 250°F (121°C).

De hechting van de verf wordt gemeten door middel van Aggressive Adhesion Testing (gedeponeerde testwerkwijze die wordt uitgevoerd bij Technical Finishing, Inc.) en TaberScuff. Geverfde panelen die meer dan 80% van de verf-aflaklaag behouden worden als aanvaardbaar beschouwd. Na de Aggressive Adhesion Testing worden
10 monsters met minder dan 5% verlies van verf als aanvaardbaar beschouwd.

De monsters worden getest teneinde de TPO/verf-interacties als volgt te evalueren:

15	<u>Formulering*</u>	<u>Taber Scuff Test</u>	<u>Aggressive</u>	<u>HALS</u>
			<u>Adhesion Test</u>	<u>pK_a</u>
	A	100% verwijderd	6% verlies (faalt)	9,1
	B	0% verwijderd	4% verlies (voldoet)	4,6
	C	0% verwijderd	3% verlies (voldoet)	4,0

20 Formulering A bevat 0,2% CHIMASSORB® 944, 0,2% TINUVIN® 328, 500 ppm calciumstearaat en 750 ppm N,N-dialkylhydroxylamine in TPO van reactor-kwaliteit.

A bevat tevens 0,2% bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat (TINUVIN® 770, pK_a van 9,1).

25 Formuleringen B en C bevatten 0,2% CHIMASSORB® 119, 0,2% TINUVIN® 328, 500 ppm calciumstearaat en 750 ppm N,N-dialkylhydroxylamine in TPO van reactor-kwaliteit.

B bevat tevens 0,2% bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat (TINUVIN® 123, pK_a van 4,6).

30 C bevat tevens 0,2% 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (verbinding van voorbeeld LXXIII, pK_a van 4,0).

De gegevens in de tabel geven aan dat, hoewel formulering A bij zowel de Taber Scuff als de Aggressive Adhesion Tests faalde, zowel formulering B als C slaagde voor

beide verf-hechttests. Zoals echter uit een inspectie van de pK_a -waarden blijkt geldt dat hoe lager de pK_a -waarde (minder basisch) voor de sterisch gehinderde testverbinding, des te minder verlies van verf het gevolg is bij deze Aggressive Adhesion Test. De onderhavige verbinding van voorbeeld LXXIII met een hydroxylrest heeft de laagste pK_a -waarde en heeft tevens het minste verlies van verf, zelfs beter dan de verbinding uit de stand der techniek waarbij geen hydroxylrest aanwezig is.

Voorbeeld LXXVIII

10 Stabilisatie van gevormde voorwerpen van polypropreen

Gevormde testmonsters worden vervaardigd door spuitgieten van polypropreenpellets die pigmenten, een fosfiet, een fenolische antioxidans of hydroxylamine, een metaalstearaat, absorptiemiddelen voor ultraviolet licht of sterisch gehinderde amine-
15 stabilisatoren of een mengsel van UV-absorptiemiddelen en sterisch gehinderde amine-stabilisatoren bevatten.

Gepigmenteerde polypropreenpellets worden bereid uit zuiver pigment of pigmentconcentraten, stabilisatoren, co-additieven en in de handel verkrijgbaar polypropreen door het mengen van de componenten in een Superior/MPM extrudeerinrichting met een enkele wormgang van 1" met een algemene schroef voor alle doeleinden
20 (L/D 24:1) bij 475°F (250°C), afkoelen in een waterbad en pelletiseren. De verkregen pellets worden bij ongeveer 475°F (250°C) met behulp van een BOY 30M spuitgietmachine tot plakken van 2"x2" en 60 mil (0,006 inch dik) gevormd.

Gepigmenteerde polypropreenformuleringen die bestaan uit polypropreenhomopolymeren of een polypropreen-copolymeer worden gestabiliseerd met een basisch stabilisatiesysteem dat bestaat uit een N,N-dialkylhydroxylamine of een sterisch gehinderde fenolische antioxidans met of zonder een organische fosforverbinding.
25

Alle additief- en pigmentconcentraties in de uiteindelijke formuleringen worden weergegeven als gewichtsprocent op basis van de hars.

30 De formuleringen bevatten polypropreenpellets en een of meer van de volgende componenten:

0,0% - 2,0% pigment,

0,0% - 50,0% talk,

- 0,0% - 50,0% calciumcarbonaat,
- 0,0% - 0,1% fosfiet,
- 0,0% - 1,25% fenolische antioxidans,
- 0,0% - 0,1% hydroxylamine,
- 5 0,05% - 0,10% calciumstearaat,
- 0,0% - 1,25% UV-absorptiemiddel,
- 0,0% - 1,25% sterisch gehinderde amine-stabilisator.

De componenten worden vóór de extrusie en de vormgeving droog gemengd in een droogtrommel.

- 10 Testplakken worden aangebracht in metalen frames en blootgesteld in een Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer bij een temperatuur van de zwarte achtergrond van 70°C, 0,55 W/m² bij 340 nanometer en een relatieve vochtigheidsgraad van 50% met afwisselende licht/donker-cycli en sproeien met water (Society of Automotive Engineers - SAE J 1960 Test Procedure). Monsters worden getest in intervallen van onge-
- 15 veer 625 kilojoule door het uitvoeren van kleurmetingen met behulp van een spectrofotometer van Applied Color Systems in de reflectie-stand volgens ASTM D 2244-79. De gegevens die zijn verzameld omvatten delta E-, L*- , a*- en b*-waarden. Glansmetingen worden uitgevoerd met behulp van een BYK-Gardner Haze/Gloss Meter bij 60° volgens ASTM D 523.

20

UV-belichtingstest

- Testmonsters die zijn blootgesteld aan UV-straling vertonen een uitzonderlijke weerstand tegen afbraak onder invloed van licht wanneer ze zijn gestabiliseerd met
- 25 licht-stabilisatorsystemen die een combinatie omvatten van Tinuvin 328, de verbinding van voorbeeld LXXIII en CGL 2020. CGL 2020 is een oligomeer van N-{[2-(N-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-s-triazine-4-yl}-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-1,6-hexaandiamine dat is beëindigd met 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazine-6-yl. Het controlemonster bestaat uit een stabilisatorformulering die gewoon-
- 30 lijk wordt toegepast in de industrie voor het verlenen van UV-stabiliteit. Alle monsters bevatten Pigment Red 177.

				DE*		Glanswaarde		% behoud van glans	
	Red 3B formuleringen			0 kJ/m ²	3000 kJ/m ²	0 kJ/m ²	3000 kJ/m ²	0 kJ/m ²	3000 kJ/m ²
	Verb. 1	Verb. 2	Verb. 3						
Controle	0,14% T 123	0,20% CGL 2020	0,2% Tin. 328	0	6,5	88%	24%	100%	28%
Vb. LXXIII	0,10% Vb. LXXIII	0,10% CGL 2020	0,1% Tin. 328	0	0,6	88%	77%	100%	88%
NOR 2	0,10% NOR 2	0,10% CGL 2020	0,1% Tin. 328	0	8,2	87%	13%	100%	14%

- Alle formuleringen worden basisch gestabiliseerd met 0,05% dialkylhydroxylamine in de uiteindelijke harsformulering.
- 5 • Het polymeersubstraat is een in de handel verkrijgbaar polypropeenhomopolymeer - Profax 6501 (leverancier Montell Polyolefins).
- Kleurpakket is 0,25% Red 3B - Pigment Red 177, C.I. #65300 in de uiteindelijke harsformulering.
- Iedere formulering bevat een hydroxyfenylbenzotriazool-UV-absorptiemiddel -
10 Tinuvin 328, 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylfenyl)-2H-benzotriazool.
- NOR 2 is bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)succinaat.
- Iedere formulering bevat 0,1% calciumstearaat.
- Monsters zijn 60 mil dikke, door spuitgieten verkregen plakken van 2"x2".
- UV-belichtingen worden uitgevoerd onder de omstandigheden van SAE J 1960 -
15 Exterior Automotive.

Alle additief- en pigmentconcentraties in de uiteindelijke formuleringen worden weergegeven als gewichtsprocent op basis van de hars.

De formulering die de onderhavige verbinding van voorbeeld LXXIII bevat toont in het bijzonder een aanzienlijk verbeterd behoud van glans in vergelijking met het min-

der effectieve controle-stabilisatorsysteem, zelfs bij een lagere totale concentratie. De weerstand tegen kleurverandering bij UV-belichting is eveneens significant verbeterd. De onderhavige verbinding van voorbeeld LXXIII is eveneens significant effectiever bij het in stand houden van het uiterlijk in vergelijking met een andere vaste stof N-O-R
 5 HALS (NOR 2) met een overeenkomstig molecuulgewicht bij gelijke concentraties.

In alle gevallen vertonen de tegen licht gestabiliseerde formuleringen een veel grotere weerstand tegen afbraak onder invloed van licht dan niet gestabiliseerde monsters die snel falen onder de hierboven weergegeven omstandigheden van UV-belichting.

10

Voorbeeld LXXIX

Polypropeenvezel

15 Vezelmonsters worden vervaardigd door het extruderen van polypropeen van vezelkwaliteit met de onderhavige verbinding, co-additieven en pigmenten. Gebruikelijke formuleringen bevatten de onderhavige verbindingen in hoeveelheden van 0,05 tot 2,0%, een metaalstearaat zoals calciumstearaat in een hoeveelheid van 0,05 tot 0,5%, pigmenten in een hoeveelheid van 0 tot 5%, UV-absorptiemiddelen in hoeveelheden
 20 van 0,05 tot 2,0%, fosfieten in hoeveelheden van 0 tot 0,1%, fenolische antioxidantia in hoeveelheden van 0 tot 1,25%, N,N-dialkylhydroxylaminen in hoeveelheden van 0 tot 0,1% en eventueel andere sterisch gehinderde aminen in hoeveelheden van 0 tot 2,0%. All additief- en pigmentconcentraties in de uiteindelijke formuleringen worden gegeven als gewichtsprocent op basis van de hars.

25 Pigmentconcentraten worden bereid uit zuiver pigment en polypropeen (PRO-FAX®, Hercules) door het mengen van de twee componenten in een menger met hoge afschuiving in een verhouding van 25% pigment en 75% hars, het persen van het verkregen hars/pigment-mengsel met behulp van een Wabash persgierinrichting (Model # 30-1515-4T3) tot een dun vel en het verdelen van het vel in fijne spaanders voor het
 30 dispergeren in polypropeen bij verlaagde concentraties. Daarnaast worden pigmentconcentraten verkregen als pigmentdispersies in een geschikte dragerhars voor erop volgend mengen in een vezel bij verlaagde concentraties.

Formuleringen die polypropreen, 0,05-0,1% fosfiet, 0-1,25% fenolische antioxidans, 0-0,1% dialkylhydroxylamine, 0,05-0,1% calciumstearaat, 0-1,25% UV-absorptiemiddel, 0-1,25% sterische gehinderd amine bevatten worden droog gemengd in een droogtrommel, geëxtrudeerd met behulp van een Superior/MPM extrudeerinrichting met een enkele wormgang van 1" met een algemene schroef voor alle doeleinden (L/D 24:1) bij 475°F (250°C), afgekoeld in een waterbad en gepelletiseerd. De verkregen pellets worden bij ongeveer 475°F (246°C) tot vezels gesponnen met behulp van een HILLS Research Fiber Extruder (Model # REM-3P-24) die is voorzien van een spinkop met 41 openingen in de delta configuratie. Het gesponnen trekproduct wordt gestrekt bij een trekverhouding van 3,2:1, waarbij een uiteindelijke denier van 615/41 wordt verkregen.

Vezelmonsters worden tot sokken gebreid met behulp van een Lawson-Hemphill Fiber Analysis Knitter, tot geschikte lengtes gesneden en blootgesteld in een Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-O-meter met een temperatuur van de zwarte achtergrond van 89°C, 0,55 W/m² bij 340 nanometer en een relatieve vochtigheidsgraad van 50% (Society of Automotive Engineers - SAE J 1885 Test Procedure).

De vezelmonsters worden getest door het uitvoeren van kleurmetingen met behulp van een spectrofotometer van Applied Color Systems in de reflectie-instelling volgens ASTM D 2244-79. Identieke, maar afzonderlijke, vezelmonsters worden onderzocht op katastrofaal falen en de tijd tot falen wordt opgetekend.

De monsters die de onderhavige verbindingen bevatten vertonen een goed stabilisatiegedrag tegen de schadelijke effecten van UV-licht.

Voorbeeld LXXX

25

Andere sokken van propeenvezels, zoals vervaardigd in voorbeeld LXXIX, worden bij 120°C in een Blue M-oven met gedwongen circulatie blootgesteld. Het falen wordt bepaald volgens de criteria die zijn weergegeven in voorbeeld LXXIX. Hoe langer het duurt dat het katastrofaal falen optreedt, des te effectiever het stabiliserende systeem is.

De sokken die de onderhavige verbindingen bevatten vertonen een goede thermische stabilisatie-werkzaamheid.

Voorbeeld LXXXI

Polyetheen van filmkwaliteit wordt droog gemengd met ongeveer 10 gew.% van de test-additieven, zoals de verbinding van voorbeeld LI, en vervolgens bij 200°C in de smelt tot "stamsamenstelling"-pellets gecompoundeerd. De volledig geformuleerde "stamsamenstelling"-pellets worden droog gemengd met polystyreenhars teneinde de gewenste uiteindelijke stabilisatorconcentraties te krijgen. Gebruikelijke formuleringen bevatten de onderhavige verbindingen in hoeveelheden van 0,05% tot 2,0%, een metaalstearaat zoals calciumstearaat in een hoeveelheid van 0,05% tot 0,5%, een fosfiet in een hoeveelheid van 0% tot 0,1%, een fenolische antioxidans in een hoeveelheid van 0% tot 1,25%, een N,N-dialkylhydroxylamine in een hoeveelheid van 0% tot 0,1% en eventueel een sterisch gehinderd amine in een hoeveelheid van 0% tot 2,0%. Deze gestabiliseerde, volledig geformuleerde hars wordt vervolgens bij 200°C met behulp van een DOLCI filmlijn tot een 150 micron dikke film geblazen.

De geblazen films worden volgens ASTM G26 in een Atlas Xenon-Arc Weatherometer met een bpt van 63°C, 0,35 W/m² bij 340 nm zonder sproeicyclus blootgesteld. De films worden periodiek getest op enige verandering van de rek met behulp van een Instron 112 trekbank. Falen bij deze test wordt bepaald door de waarneming van het verlies van het % rek in de film. Hoe langer het duurt dat dit verlies optreedt, des te effectiever het stabilisatorsysteem.

De films die het mengsel van de onderhavige verbindingen bevatten vertonen een goede licht-stabiliserende werkzaamheid.

Voorbeeld LXXXII

25

Polyetheen van filmkwaliteit wordt droog gemengd met ongeveer 10 gew.% van de test-additieven, zoals de verbinding van voorbeeld LI, zoals is beschreven in voorbeeld LXXXI, en vervolgens bij 200°C in de smelt tot volledig gefolmuleerde stamsamenstellingpellets gecompoundeerd. De stamsamenstellingpellets worden droog gemengd met de polyetheenhars om de uiteindelijke stabilisatorconcentratie te krijgen. De volledig geformuleerde hars wordt vervolgens bij 200°C met behulp van een DOLCI filmlijn tot een 150 micron dikke film geblazen.

De verkregen films worden op een kas op een ondergrond van gegalvaniseerd ijzer blootgesteld. De behandeling omvat het op regelmatige basis aanbrengen van pesticiden (d.w.z. natrium-N-methyldithiocarbamaat, VAPAM iedere zes maanden en SESMETRIN iedere maand). Het gedrag wordt gemeten door het volgen van het percentage resterende rek. Het falen wordt gedefinieerd als de tijd tot een 50% verlies van de oorspronkelijke rek.

De films die de onderhavige verbindingen bevatten vertonen een goede weerstand tegen pesticiden.

10 Voorbeeld LXXXIII

Stamsamenstellingpellets die zijn bereid zoals is beschreven in voorbeeld LXXXI worden droog gemengd in polyetheenhars teneinde de uiteindelijke stabilisatorconcentratie te krijgen. De volledig geformuleerde hars wordt vervolgens bij 200°C met behulp van een DOLCI filmlijn tot een 25 micron dikke film geblazen.

De verkregen films worden blootgesteld op de grond teneinde landbouwfilm-omstandigheden te simuleren. De behandeling omvat het gedurende drie dagen blootstellen aan methylbromide-ontsmettingsmiddel in een hoeveelheid van 60 g/m³. Het gedrag wordt gemeten door het volgen van de tijd tot het fysiek bros worden.

De films die de onderhavige verbindingen bevatten tonen een goede weerstand tegen ontsmettingsmiddelen.

Voorbeeld LXXXIV

Monsters van films voor kassen worden vervaardigd zoals is beschreven in voorbeeld LXXXI, maar bevatten naast de onderhavige verbindingen tevens een metaalstearaat of een metaaloxide. Gebruikelijke formuleringen bevatten 0,05 tot 2 gew.% van de onderhavige sterisch gehinderde aminen, 0,05 tot 0,5% van een metaalstearaat zoals calciumoxide en 0,05 tot 0,5% van een metaaloxide zoals zinkoxide of magnesiumoxide.

De werkzaamheid wordt gevolgd zoals is beschreven in voorbeeld LXXXII. De films die de onderhavige verbindingen bevatten vertonen een goede licht-stabiliteit.

Voorbeeld LXXXV

Een polypropreenvezel wordt vervaardigd zoals is beschreven in voorbeeld LXXIX. Naast de onderhavige verbindingen worden tevens geselecteerde gehalogeneerde vlamwerende middelen in de formulering opgenomen. De vlamwerende mid-
5 delen zijn tris(3-broom-2,2-bis(broommethyl)propyl)fosfaat, decabroomdifenyloxi-
de, ethyleenbis(tetrabroomftaalimide) of ethyleenbis(dibroomnorbornaandicarboximide).

Onder toepassing van de criteria voor licht-stabilisatie die zijn beschreven in voorbeeld LXXIX vertonen de sokken die zijn gebreid van de polypropreenvezel die de
10 onderhavige verbindingen bevat een goede licht-stabiliteit.

Voorbeeld LXXXVI

Polypropreen van vormgevingskwaliteit wordt droog gemengd met test-additieven
15 en vervolgens in de smelt tot pellets gecompoundeerd. Naast de onderhavige verbindingen zijn tevens geselecteerde vlamwerende middelen opgenomen. De vlamwerende middelen zijn tris(3-broom-2,2-bis(broommethyl)propyl)fosfaat, decabroomdifenyloxi-
de, ethyleenbis(tetrabroomftaalimide) of ethyleenbis(dibroomnorbornaandicarboximide). De gepelletiseerde, volledig geformuleerde hars wordt vervolgens met behulp
20 van een Boy 50M laboratoriummodel-spuitspuitgietinrichting door spuitgieten tot testmonsters verwerkt.

De testplakken worden aangebracht in metalen frames en volgens de ASTM G26 testwerkwijze in een Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer met afwisselende licht/donker-cycli en sproeien van water blootgesteld. De monsters worden met periodieke
25 intervallen op veranderingen van de trekeigenschappen getest. Falen bij deze test wordt bepaald door de waarneming van het verlies van trekeigenschappen. Hoe langer het duurt dat het verlies van eigenschappen optreedt, des te effectiever het stabilisator-systeem.

De testmonsters die de onderhavige verbindingen bevatten vertonen goede licht-
30 stabilisatie-eigenschappen.

De monsters die de onderhavige sterisch gehinderde aminen bevatten vertonen
10 een goede licht-stabiliserende werkzaamheid.

Voorbeeld LXXXVIII

20 Bij testen op de licht-stabiliserende werkzaamheid zoals is beschreven in voorbeeld LXXXII vertonen de films die de onderhavige verbindingen bevatten een goede stabilisatie.

Voorbeeld LXXXIX

De testmonsters worden geleverd met verfsystemen uit een pakket en worden ge-
test op TPO/verf-interacties. Vóór het verven worden de testmonsters eerst afgeveegd
met isopropanol en wordt er lucht over geblazen teneinde stof te verwijderen. Na een
flash van vijf minuten worden deze monsters bekleed met het de hechting bevorderende
middel, vervolgens de basisbekleding en daarna eventueel een blanke lak. Gebruike-

lijke filmdikten van deze verschillende bekledingen zijn 0,1-0,3 mil voor het de hechting bevorderende middel, 0,6-0,8 mil voor de basisbekleding en 1,2-1,5 mil voor de blanke lak. Na het verven worden de monsters 30 minuten bij 120°C in een oven gehard.

- 5 De monsters worden getest teneinde de TPO/verf-interacties als volgt te evalueren: bij de aanvankelijke hechttest wordt blanke cellofaan-hechtband gebruikt om aan een in dwarsrichting gekerfd verfoppervlak van 3 mm te trekken of; bij de vochtigheidstest worden geverfde plakken 240 uur bij 38°C in een atmosfeer met een relatieve vochtigheidsgraad van 98% blootgesteld. De mate van blaarvorming wordt volgens
10 ASTM D 714 door visuele waarneming getest.

De monsters die de onderhavige verbindingen bevatten vertonen goede TPO/verf-interactie-eigenschappen, zoals bepaald volgens de bovenstaande criteria.

Voorbeeld XC

15

Thermoplastische elastomeren

- Harsmaterialen uit de algemene klasse die bekend staat als thermoplastische elastomeren, zoals bijvoorbeeld copolymeren van styreen met butadieen of isopreen
20 en/of etheen-cobuteen zoals SBS, SEBS en SIS, worden droog gemengd met de onderhavige verbindingen en in de smelt tot pellets gecompoundeerd. Gebruikelijke formuleringen bevatten de onderhavige verbindingen in hoeveelheden van 0,05% tot 2,0%, een metaalstearaat zoals calciumstearaat in een hoeveelheid van 0,05% tot 0,5%, pigmenten in een hoeveelheid van 0% tot 5%, UV-absorptiemiddelen in hoeveelheden van 0,05%
25 tot 2,0%, fosfieten in hoeveelheden van 0,0%-0,1%, fenolische antioxidantia in hoeveelheden van 0,0% - 1,25%, N,N-dialkylhydroxylamine in ene hoeveelheid van 0,0%-0,1% en eventueel andere sterisch gehinderde amine-stabilisatoren in hoeveelheden van 0,0% tot 2,0%.

- De gepelletiseerde, volledig geformuleerde hars wordt vervolgens tot een bruikbaar voorwerp verwerkt, zoals blazen of extrusiegieten tot een film; injectiespuiten tot
30 een gevormd voorwerp; thermisch gevormd tot gevormde voorwerpen; geëxtrudeerd tot een draad en kabelbehuizing; of door rotatie tot holle vezels gevormd.

5

10

20

25

30

Voorbeeld XCVI

Voorwerpen die zijn vervaardigd volgens voorbeeld XC, die bovendien andere sterisch gehinderde aminestabilisatoren, die worden gekozen uit de groep van bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat, het polycondensatieproduct van 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine en barnsteenzuur, N,N',N'',N'''-tetrakis[4,6-bis(butyl-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl)amino-s-triazine-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecaan, het polycondensatieproduct van 4,4'-hexamethyleenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine) en 2,4-dichloor-6-tert-octylamino-s-triazine, het polycondensatieproduct van 4,4'-hexamethyleenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine) en 2,4-dichloor-6-morfolino-s-triazine, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yloctadecanoaat, 3-dodecyl-1-(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)pyrrolidine-2,5-dion, 1,3,5-tris{N-cyclohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetramethylpiperazine-3-on-4-yl)ethyl]-amino}-s-triazine, poly[methyl-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yloxy)propyl]-siloxaan, het polycondensatieproduct van 2,4-dichloor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino-s-triazine en 2,2'-ethyleenbis{[2,4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino-s-triazine-6-yl]aminotrimethyleenamino}, alsook de onderhavige

verbindingen bevatten vertonen stabiliteit tegen de schadelijke effecten van actinisch licht en thermische blootstelling.

Voorbeeld XCVII

5

Voorwerpen die zijn vervaardigd volgens voorbeeld XC, die bovendien andere met N-hydrocarbyloxy gesubstitueerde, sterisch gehinderde aminen, die worden gekozen uit de groep van bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat, bsi(1-oxyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)adipaat, bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)adipaat, bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat en 1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yloctadecanoaat, alsook de onderhavige verbindingen bevatten vertonen ook stabiliteit tegen de schadelijke effecten van actinisch licht en thermische blootstelling.

15 Voorbeeld XCVIII

Voorwerpen die zijn vervaardigd volgens voorbeeld XC, die bovendien een o-hydroxyfenyl-2H-benzotriazool, een hydroxyfenylbenzofenon of een o-hydroxyfenyl-s-triazine-UV-absorptiemiddel, gekozen uit de groep van 2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylfenyl)-2H-benzotriazool, 2-(2-hydroxy-5-methylfenyl)-2H-benzotriazool, 5-chloor-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylfenyl)-2H-benzotriazool, 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylfenyl)-2H-benzotriazool, 2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylfenyl)-2H-benzotriazool, 2,4-di-tert-butylfenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesaat, 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzofenon en 2,4-bis(2,4-dimethylfenyl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-s-triazine, alsook de onderhavige verbindingen bevatten vertonen ook stabiliteit tege de schadelijke effecten van UV-licht en thermische blootstelling.

Voorbeeld XCIX

30 De sterisch gehinderde teststabilisatoren worden opgenomen in een uit twee componenten bestaande polyesterurethaanbekleding op basis van een in de handel verkrijgbare polyesterpolyol (DESMOPHEN® 670-80) en een in de handel verkrijgbare isocyanuraat (DESMODUR® N-3390) in een hoeveelheid van 2 gew.%, gebaseerd op

de totale vaste harsdeeltjes. Het bekledingssysteem wordt gekatalyseerd met 0,015% dibutyltindilauraat, gebaseerd op de totale vaste harsdeeltjes.

Iedere bekledingsformulering wordt door trekken in een filmdikte van ongeveer 2 mil (0,002") in drievoud op transparante glasplaatjes van ongeveer 4" x 6" aangebracht.

5 Deze glasplaatjes in drievoud worden verwerkt zoals hieronder wordt weergegeven:

Plaat 1 - bak 30 minuten bij 180F (82°C); verouder bij kamertemperatuur; en observeer dagelijks.

10 Plaat 2 - laat drogen aan de lucht (harden bij omgevingsomstandigheden); verouder bij kamertemperatuur; en observeer dagelijks.

Plaat 3 - laat een dag aan de lucht drogen; verouder in een oven bij 120°F (49°C); observeer dagelijks en blijf verouderen bij 120°F (49°C).

15 Beginnende op tijdstip nul worden alle platen op visueel uiterlijk geëvalueerd, waarbij de ontwikkeling van enige troebeling in de bekleding en enig exudaat op het oppervlak van de bekleding wordt opgemerkt. De resultaten van vier dagen observeren worden hieronder weergegeven.

Plaat 1

20	<u>Monster*</u>	<u>0</u>	<u>Dag 1</u>	<u>Dag 2</u>	<u>Dag 3</u>	<u>Dag 4</u>	<u>18 maanden</u>
	A	cl	cl	cl	cl	cl	helder
	B	sl h	troebeling	troebeling	troebeling	troebeling	troebeling
	C	cl	cl	cl	cl	cl	helder

25 Plaat 2

	<u>Monster*</u>	<u>0</u>	<u>Dag 1</u>	<u>Dag 2</u>	<u>Dag 3</u>	<u>Dag 4</u>	<u>18 maanden</u>
	A	cl	cl	cl	cl	cl	helder
	B	sl h	troebeling	troebeling	troebeling	troebeling	troebeling
30	C	cl	cl	cl	cl	cl	helder

Plaat 3

	<u>Monster*</u>	<u>0</u>	<u>Dag 1</u>	<u>Dag 2</u>	<u>Dag 3</u>	<u>Dag 4</u>	<u>18 maanden</u>
	A	cl	cl	cl	cl	cl	helder
5	B	sl h	troebeling	troebeling	troebeling	troebeling	troebeling
	C	cl	cl	cl	cl	cl	helder

* A is ongestabiliseerd

B bevat 2 gew.% bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat (TINU-VIN® 123).

C bevat 2 gew.% bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]sebacaat, verbinding van voorbeeld II.

Deze gegevens tonen dat de onderhavige verbinding met een hydroxylrest aan de groep die is bevestigd aan de 1-plaats van het sterisch gehinderde amine een uitsteken- de oplosbaarheid en verenigbaarheid verschaft voor de polyesterurethaanbekleding die niet kan worden bereikt met de meest verwante verbinding uit de stand der techniek waarbij de hydroxylrest ontbreekt.

Ervaring leert dat als de onderhavige verbindingen oplosbaar zijn in en verenig- baar zijn met deze desbetreffende blanke lak, ze zeker verenigbaar zijn met en oplos- baar zijn in andere harssystemen.

Voorbeeld C

Ongeveer 50 ml van dezelfde gestabiliseerde geformuleerde, uit twee compo- nenten bestaande blanke lakken zoals beschreven in voorbeeld XCIX laat men geleren in een afgesloten potje van 4 ounce. De gestolde bekledingen worden visueel geobser- veerd op zuiverheid na het stollen. De ontwikkeling van opaciteit of troebeling is een indicatie van een onverenigbaarheid tussend e sterisch gehinderde amine-stabilisator en de geformuleerde bekleding.

Gestolde bekleding in potje

Monster*	0	Dag 1	Dag 2	18 maanden
A	helder	helder	helder	helder
B	helder	troebel	troebel	troebel
C	helder	helder	helder	helder

5

*A is ongestabiliseerd

B bevat 2 gew.% bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat (TINUVIN® 123).

C bevat 2 gew.% bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]sebacaat, verbinding van voorbeeld II.

10

Deze gegevens tonen dat de onderhavige verbinding met een hydroxylrest aan de groep die is bevestigd aan de 1-plaats van het sterisch gehinderde amine een uitstekende oplosbaarheid en verenigbaarheid verschaft voor de polyesterurethaanbekleding die niet kan worden bereikt met de meest verwante verbinding uit de stand der techniek waarbij de hydroxylrest ontbreekt.

15

Voorbeeld CI

20 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[9-(methoxycarbonyl)nonanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

De titelverbinding wordt bereid door reactie van de in voorbeeld XVIA bereide verbinding met een equivalent of meer dimethylsebacaat en een katalytische hoeveelheid lithiumamide in xyleen.

25

Voorbeeld CII

30 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxycarbonyl)pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

De titelverbinding wordt bereid volgens de werkwijze van voorbeeld CI, waarbij dimethylsebacaat wordt vervangen door een equivalente hoeveelheid dimethyladipaat.

Voorbeeld CIII

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[3-(methoxycarbonyl)propionyloxy]-2,2,6,6-tetra-
 5 methylpiperidine

De titelverbinding wordt bereid volgens de werkwijze van voorbeeld CI, waarbij dimethylsebacaat wordt vervangen door een equivalente hoeveelheid dimethylsuccinaat.

10

Voorbeeld CIV

1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxycarbonyl)butyryloxy]-2,2,6,6-tetra-
 methylpiperidine

15

De titelverbinding wordt bereid volgens de werkwijze van voorbeeld CI, waarbij dimethylsebacaat wordt vervangen door een equivalente hoeveelheid dimethylglutaraat.

Voorbeeld CIVA

20

Mengsel van 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxycarbonyl)pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxycarbonyl)butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

25

Voorbeeld CI wordt herhaald met een equivalente hoeveelheid DBE-2 tweebasische ester (DuPont®) in plaats van dimethylsebacaat.

Voorbeeld CIVB

Mengsel van 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxycarbonyl)pentanoyloxy]-
 2,2,6,6-tetramethylpiperidine en 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxycarbo-
 5 nyl)butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Voorbeeld CI wordt herhaald met een equivalente hoeveelheid DBE-3 tweebasi-
 sche ester (DuPont[®]) in plaats van dimethylsebaaat.

10 Voorbeeld CV

Condensatieproduct van 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetra-
 methylpiperidine met hexamethyleendiisocyaan en beëindigd met methoxy

15 De titelverbinding wordt bereid door reactie van ongeveer equimolaire hoevee-
 liden van de in voorbeeld XVIA bereide verbinding met hexamethyleendiisocyaan,
 gevolgd door reactie met een overmaat methanol.

Voorbeeld CVI

20

Condensatieproduct van 4-hydroxy-1-(2-hydroxyethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine
 met hexamethyleendiisocyaan en beëindigd met methoxy

De titelverbinding wordt bereid door reactie van ongeveer equimolaire hoevee-
 25 liden van de in voorbeeld LXX bereide verbinding met hexamethyleendiisocyaan,
 gevolgd door reactie met een overmaat methanol.

Voorbeeld CVII

Condensatieproduct van 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-1-fenethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met hexamethyleendiisocyaan en beëindigd met methoxy

5

De titelverbinding wordt bereid door reactie van ongeveer equimolaire hoeveelheden van de in voorbeeld LXXIV bereide verbinding met hexamethyleendiisocyaan, gevolgd door reactie met een overmaat methanol.

10 Voorbeeld CVIII

Stabilisatie van een uit twee componenten bestaande acrylische blanke urethaanlak

De sterisch gehinderde amine-teststabilisatoren worden opgenomen in een uit
15 twee componenten bestaande acrylische urethaanbekleding zoals beschreven in voorbeeld XCIX. Het systeem wordt gekatalyseerd met 0,02 gew.% dibutyltindilauraat, gebaseerd op de totale vaste harsdeeltjes. De stabilisatoren worden in de desbetreffende hoeveelheid toegevoegd aan het acrylische polyolgedeelte van de uit twee componenten bestaande bekleding die vervolgens onmiddellijk voor de toepassing wordt gecombineerd met de isocyaancomponent.
20

Stalen panelen van 3" x 4" die zijn voorzien van een elektrobekledingsgrondlaag worden vervolgens bekleed met een lichtblauwe metallieke basisbekleding en daarna met de gestabiliseerde blanke lak. De basisbekleding wordt door sproeien aangebracht in een dikte van 1,0 mil (25 micron) droge filmdikte en vervolgens wordt de gestabiliseerde blanke lak in een dikte van 2,0 mil (50 micron) droge filmdikte aangebracht. De
25 bekleding wordt aan de lucht gedroogd en twee weken verouderd. De panelen worden vervolgens blootgesteld in een Xenon-Arc Weather-Ometer, onder de volgende omstandigheden:

Cam 180 cyclus: 40 minuten alleen licht; 20 minuten licht en sproeien aan de
30 voorkant; 60 minuten alleen licht; 60 minuten donker en aan de achterkant sproeien van een condensaat.

Lampfilters zijn: binnen kwarts/buiten boorsilikaat S.

Bestraling: 0,45 watt per vierkante meter.

De 20° glans wordt gemeten voor de blootstelling en in intervallen van 500 uur tijdens de blootstelling. Een groter behoud van glans is wenselijk.

<u>Percentage behoud van 20° glans</u>				
5	<u>Monster*</u>	<u>4500 uur</u>	<u>8500 uur</u>	<u>12.000 uur</u>
	A	17	-	-
	B	60	22	-
	C	47	17	-
10	D	34	22	-
	E	41	23	-
	F	75	45	28
15	G	77	45	27

*A is ongestabiliseerd.

B bevat 1 gew.% bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat (TINU-VIN® 123).

20 C bevat 0,9 gew.% bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]sebacaat, verbinding van voorbeeld II.

D bevat 1,04 gew.% 2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-N-butylamino]-6-(2-hydroxyethylamino)-s-triazine.

E bevat 1,01 gew.% van de verbinding van voorbeeld XII.

25 F bevat 2 gew.% bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat (TINU-VIN® 123).

G bevat 1,8 gew.% bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]sebacaat, verbinding van voorbeeld II.

30 Deze gegevens tonen dat de onderhavige, met hydroxyl gesubstitueerde verbindingen vergelijkbare waarden geven van het behoud van de 20°-glans dan NOR-verbindingen bij overeenkomstige molaire concentraties.

Voorbeeld CIX

Stabilisatie van een uit twee componenten bestaande acrylische blanke urethaanlak

- 5 Een blanke lak die is bereid als in voorbeeld CVIII wordt door spinbekleden in een droge filmdikte van ongeveer 25 micron op siliciumschijfjes van 1" aangebracht. De aanvankelijke optische filmdikte van ieder schijfje wordt gemeten met behulp van een interferometer van Zeiss. De schijfjes worden vervolgens blootgesteld in een Xenon-Arc Weather-Ometer, onder de volgende omstandigheden:
- 10 Cam 180 cyclus: 40 minuten alleen licht; 20 minuten licht en sproeien aan de voorkant; 60 minuten alleen licht; 60 minuten donker en aan de achterkant sproeien van een condensaat.
- Lampfilters zijn: binnen kwarts/buiten kwarts.
- Bestraling: 0,55 watt per vierkante meter.
- 15 De optische filmdikte wordt iedere 250 uur opnieuw gemeten en het verlies van film wordt voor iedere formulering bepaald. Het verlies van film dat is veroorzaakt voor verweren na 3972 en 5561 uur wordt weergegeven in de onderstaande tabel. Een lagere waarde voor het verlies van film wordt gewenst.

20	<u>Verlies van film (in micron)</u>		
	<u>Monster*</u>	<u>3972 uur</u>	<u>5561 uur</u>
	A	23,3	volledige erosie
	B	6,9	16,3
25	C	6,7	17,8
	D	6,3	14,3
	E	5,9	12,4
30	F	6,5	16,1
	G	6,6	16,7

*A is ongestabiliseerd.

B bevat 1 gew.% bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat (TINUVIN® 123).

C bevat 0,9 gew.% bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]sebacaat, verbinding van voorbeeld II.

5 D bevat 1,04 gew.% 2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-N-butylamino]-6-(2-hydroxyethylamino)-s-triazine.

E bevat 1,01 gew.% van de verbinding van voorbeeld XII.

F bevat 0,78 gew.% 1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine.

10 G bevat 0,56 gew.% 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine, verbinding van voorbeeld XVIA.

Deze gegevens tonen dat de onderhavige, met hydroxyl gesubstitueerde verbindingen een vergelijkbare weerstand tegen erosie geven met de meest verwante NOR-verbindingen bij equivalente molaire concentraties.

15

Voorbeeld CX

Bekledingen op kunststofsubstraten

20 Een belangrijke toepassing voor niet-basische sterisch gehinderde aminen is bij de bescherming van auto-toplakken die zijn aangebracht op kunststofsubstraten. Veel niet-reagerende licht-stabilisatoren met een laag molecuulgewicht migreren echter in het kunststofsubstraat tijdens het drogen en harden. Als gevolg daarvan gaat een significant gedeelte van de licht-stabilisator verloren uit de toplaak in het substraat en is dus
25 niet werkzaam bij het beschermen van de toplaak.

De mate van migratie van sterisch gehinderde amine-stabilisatoren tijdens het aanbrengen en harden van de bekleding wordt bepaald door het vergelijken van de concentratie van het sterisch gehinderde amine in de geharde blanke lak die is aangebracht op een kunststofsubstraat versus dezelfde blanke lak die is aangebracht op een niet-
30 permeabel substraat zoals glas of staal.

Sterisch gehinderde amine-stabilisatoren die worden getest worden opgenomen in een flexibele, thermisch hardende blanke acryl/melamine-lak die geschikt is voor ge-

bruik op kunststofsubstraten van auto's. De sterisch gehinderde amine wordt opgenomen in een hoeveelheid van 1,5 gew.%, gebaseerd op de totale vaste harsdeeltjes.

Iedere bekledingsformulering wordt met een automatische sproei-inrichting op een RIM-(Reacting Injection Molded)-substraat van auto-kwaliteit en TPO (thermo-
 5 plastisch polyalkeen) aangebracht. Beide substraten hebben de vorm van plakken van 4" x 12". Iedere bekleding wordt zodanig aangebracht, dat een droge filmdikte van ongeveer 2,0 mil (50 micron) wordt bereikt. De bekledingen worden gehard door 20 minuten bij 250°F (121°C) te bakken.

Monsters in drievoud van elk van de geharde bekledingsformulering worden
 10 verwijderd van ieder substraat en cryogeen tot een fijn poeder gemalen. Een bekende hoeveelheid van ieder monster wordt een nacht in onder terugvloeiakoeling kokend toluen geëxtraheerd. Het aanwezige sterisch gehinderde amine wordt kwantitatief geanalyseerd door verdunning tot een bekend volume en geanalyseerd door middel van HPLC- of SFC-chromatografie. Er worden calibratiekrommen ontwikkeld voor iedere
 15 stabilisator-testverbinding. Het gehalte aan sterisch gehinderd amine van iedere geëxtraheerde bekleding wordt volgens deze werkwijze bepaald.

Als de onderhavige sterisch gehinderde amineverbindingen, die aan het N-atom zijn gesubstitueerd met een -O-E-OH-rest, worden vergeleken met de overeenkomstige -NOR-verbindingen waarbij een dergelijke hydroxylrest ontbreekt, wordt een hoger
 20 percentage van terugwinning van de onderhavige sterisch gehinderde amineverbinding uit de blanke lak op een kunststofsubstraat gevonden, hetgeen aangeeft dat veel minder van de onderhavige sterisch gehinderde amine-stabilisator in het kunststofsubstraat migreert, waardoor de blanke toplak op dergelijke kunststofsubstraten beter gestabiliseerd kan worden.

25

Voorbeeld CXI

Stabilisatie van houtvernissen op waterbasis

30 Bekledingen op waterbasis omvatten een significant en groeiend gedeelte van de bekledingen die in gebruik zijn voor een grote verscheidenheid van toepassingen, waaronder basisbekledingen voor auto's, industriële bekledingen en handelsbekledingen. Deze bekledingen kunnen gepigmenteerd of transparant zijn. De trends gaan

ook in de richting van formuleringen met een hoger gehalte vaste stof die in het algemeen afhankelijk zijn van licht-stabilisatoren voor het in stand houden van eigenschappen bij blootstelling buitenshuis, en in de richting van minder co-oplosmiddelen. Dit vereist een grotere oplosbaarheid van stabilisatoren in dergelijke co-oplosmiddelen (in
5 hoofdzaak water) of in feite oplosbaarheid in water.

De teststabilisatoren worden opgenomen in een dispersie op waterbasis door vooroplossen in een mengsel van co-oplosmiddelen. De dispersie op waterbasis is een in de handel verkrijgbare acryl/urethaanhydride-hars. Het mengsel van co-oplosmiddelen is een 1:1-mengsel van TEXANOL® (2,2,4-trimethyl-1,3-pentaandiol, Texaco) en
10 ARCOSOLVE® TPM (tripropyleenglycolmethylether, AtlanticRichfield).

0,45 gram van de teststabilisator wordt vooropgelost in 10 g van het mengsel van co-oplosmiddelen, dat vervolgens wordt opgenomen in de volgende samenstelling:

	ppw
15 FLEXTHANE® 630 (Air Products)	100,0
Foamaster VF	0,1
Water	10,0
TEXANOL/ARCOSOLVE/sterisch gehinderd amine	10,5
UV-absorptiemiddel (TINUVIN® 1130, Ciba)	1,2
20 BYK 346	0,5
MICHEMLUBE® 162	2,0

Iedere bekleding wordt met een kwast aangebracht op secties van 6" x 6" van platen van cederhout en vurenhout. Het gewicht van de aangebrachte bekleding wordt
25 geregeld door het wegen van de bekleding en de kwast vóór en na het aanbrengen en het waarborgen dat hetzelfde gewicht van de bekleding wordt aangebracht op iedere sectie.

Men laat de beklede plaatsecties twee weken bij omgevingstemperatuur drogen en vervolgens worden ze geëvalueerd op visueel uiterlijk, glans en Hunter L*, a* - en
30 b*-kleur. De secties worden zes maanden op rekken onder een hoek van 45° in Zuid Florida blootgesteld voordat ze worden teruggestuurd en geëvalueerd op visueel uiterlijk, glans, kleurverandering en andere tekenen van afbraak of delaminatie.

De onderhavige sterisch gehinderde amineverbindingen die aan het N-atoom gesubstitueerd zijn met een -O-E-OH-rest verlenen deze secties een betere werkzaamheid van de stabilisatie met betrekking tot visueel uiterlijk, behoud van glans, weerstand tegen kleurverandering en tegen delaminatie dan de overeenkomstige -NOR-verbindingen waarbij een dergelijke hydroxylrest ontbreekt.

Voorbeeld CXII

Stabilisatie van een gepigmenteerde OEM-basisbekleding voor auto's

10

Een basisbekleding die is gepigmenteerd met een mengsel van Pigment Red 177 en mica wordt gestabiliseerd met 1 gew.% van een sterisch gehinderde amine-stabilisator, gebaseerd op het totale gehalte vaste stof van de basisbekleding (pigment plus hars). De basisbekleding wordt door sproeien in een droge filmdikte van 1 mil (25 micron) op van een grondlaag voorziene stalen panelen van 4" x 12" aangebracht en vervolgens wordt een topbekleding van een in de handel verkrijgbare blanke autolak met een hoog gehalte vaste stof aangebracht. De beklede panelen worden 30 minuten bij 250°F (121°C) in een oven gehard. De panelen worden vervolgens onder de volgende omstandigheden in een Xenon-Arc Weather-Ometer blootgesteld:

20 Cam 180 cyclus: 40 minuten alleen licht; 20 minuten licht en sproeien aan de voorkant; 60 minuten alleen licht; 60 minuten donker en aan de achterkant sproeien van een condensaat.

Lampfilters zijn: binnen kwarts/buiten boorsilikaat S.

Bestraling: 0,55 watt per vierkante meter.

25 De 20° glans, duidelijkheid van beeld, Hunter Color Space-waarden (L^* , a^* , b^* en ΔE) worden vóór de blootstelling en na 3000 uur blootstelling gemeten.

De onderhavige sterisch gehinderde amineverbindingen die aan het N-atoom gesubstitueerd zijn met een -O-E-OH-rest verlenen de panelen een betere werkzaamheid van de stabilisatie met betrekking tot duidelijkheid van beeld, behoud van glans en weerstand tegen kleurverandering dan de overeenkomstige -NOR-verbindingen waarbij een dergelijke hydroxylrest ontbreekt.

Voorbeeld CXIII

ABS-vormgevingstoepassingen

- 5 Thermoplastische materialen die bestaan uit mengsels van copolymeren die zijn verkregen uit de copolymerisatie van een styreenmonomeer met acrylonitril en de copolymerisatie van een styreenmonomeer met butadieen, in het algemeen aangeduid als ABS, worden droog gemengd met de onderhavige verbindingen en in de smelt tot pellets gecompoundeerd. Gebruikelijke formuleringen bevatten de onderhavige verbindingen in hoeveelheden van 0,5% tot 2,0%, een metaalstearaat zoals calciumstearaat in 10 een hoeveelheid van 0,05% tot 0,5%, pigmenten in hoeveelheden van 0% tot 5%, UV-absorptiemiddelen in hoeveelheden van 0,05% tot 2,0%, fosfieten in hoeveelheden van 0,0% - 0,1%, fenolische antioxidantia in hoeveelheden van 0,0% - 1,25%, N,N-dialkylhydroxylamine in een hoeveelheid van 0,0% - 0,1% en eventueel andere sterisch gehinderde amine-stabilisatoren in hoeveelheden van 0,0% tot 2,0%.

De gepelletiseerde, volledig geformuleerde hars wordt vervolgens verwerkt tot een bruikbaar voorwerp, zoals extrusie tot een vel, film, profiel en pijp; gevormd tot flessen; door spuitgieten tot een voorwerp met vorm gevormd; of door rotatievormen tot holle vezels gevormd.

- 20 De materialen die de onderhavige verbindingen bevatten vertonen stabiliteit tegen de schadelijke effecten van UV-licht en thermische blootstelling.

Voorbeeld CXIV25 pK_a -waarden

- Teneinde de pK_a -waarden van niet in water oplosbare materialen te bepalen worden organische referenties met bekende pK_a -waarden in water niet-waterig getitreerd. Er wordt een grafiek van de halve neutralisatiepotentiaal (HNP) versus de bekende 30 waterige pK_a -waarde van het referentiemateriaal geconstrueerd. De HNP van het testmateriaal wordt bepaald en geëxtrapoleerd teneinde de overeenkomstige pK_a -waarde van het testmateriaal te vinden. Dergelijke organische referentiematerialen omvatten

2,2,6,6-tetramethylpiperidine; 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine; 1-hydroxyethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine; triacetamine en N-methylaniline.

De referentiematerialen, die qua structuur ten minste periferaal verwant zijn aan de onderhavige testmaterialen en die oplosbaar zijn in zowel water als 1:1 acetonitril:chloroform, worden gebruikt voor het maken van een calibratiegrafiek in het niet-waterige titratiesysteem (1:1 acetonitril:chloroform-oplosmiddel en 0,1 N perchloorzuur/dioxaan-titratiemiddel). Ongeveer 0,5 milli-equivalent testmateriaal wordt afgewogen in een titratiekolf. Er wordt dertig ml acetonitril toegevoegd om het monster op te lossen. Vóór de titratie wordt 30 ml chloroform toegevoegd. De titratie wordt uitgevoerd en de HNP wordt bepaald. De elektrolyt voor de referentie-elektrode is 2-(aminomethylpyridine). De elektrode wordt twee uur na het vullen met elektrolyt in het oplosmiddelsysteem bewaard teneinde equilibratie te bereiken. Alle monsters worden in tweevoud getest. De pK_a -waarden worden weergegeven in de onderstaande tabel.

15	<u>Monster*</u>	<u>HPN (mv)</u>	<u>Berekende pK_a</u>
	I	523	3,9
	II	436	4,9
20	III	513	3,8
	IV	--	4,6
	V	--	3,8
	VI	--	4,8

25

*I is de verbinding van voorbeeld LXXIII.

II is 1-cyclohexyloxy-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine.

III is de verbinding van voorbeeld II.

IV is bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat.

30 V is de verbinding van voorbeeld L.

VI is het reactieproduct van 2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)butylamino]-6-chloor-s-triazine met N,N'-bis(3-aminopropyl)ethyleendiamine.

Zoals blijkt uit ieder van de bovenstaande paren van verwante verbindingen, waarbij de afzonderlijke verbindingen alleen van elkaar verschillen door het feit of de 1-plaats van de piperidineringsubstitueerd is met een -O-R-groep of met een -O-E-OH-rest, hebben de onderhavige -O-E-OH-verbindingen een significant lagere pK_a -waarde, hetgeen betekent dat de onderhavige verbindingen worden onderscheiden door een consistent lagere basiciteit dan de N-OR-verbindingen uit de stand der techniek.

Inspectie van de in voorbeeld LXXVII gegeven resultaten laat zien dat deze lagere basiciteit en lagere pK_a -waarden vertaald kunnen worden in een superieur gedrag van de onderhavige verbindingen in vergelijking met de nauw verwante N-OR-verbindingen uit de stand der techniek bij het voorkomen van het verlies van verf op verfbare thermoplastische polyalkenen (TPO).

Voorbeeld CXV

15

Vlamwerendheid

Polypropreen van vezelkwaliteit wordt droog gemengd met de testadditieven en vervolgens bij 234°C (450°F) in de smelt tot pellets gecompoundeerd. Alle formuleringen bevatten bovendien een stabilisatorsysteem voor verwerking in de smelt. De gepelletiseerde, volledig geformuleerde hars wordt vervolgens bij 246°C (475°F) met behulp van een laboratoriummodel vezel-extrudeerinrichting van Hill tot een vezel gesponnen. Het gesponnen trekproduct van 41 filamenten wordt gestrekt bij een verhouding van 1:3,2, waarbij een vezel met een uiteindelijke denier van 615/41 wordt verkregen.

Daarna worden sokken gebreid van de vezels met behulp van een Lawson-Hemphill Analysis Knitter. Tien replica's van ieder monster worden door middel van de verticale verbrandingswerkwijze volgens NFPA701-1996 getest. De tijd in seconden tot het doven van de gebreide sokken nadat de ontstekingsvlam is verwijderd wordt vermeld als de "na vlam". De werkzaamheid als vlamwerend middel wordt gedemonstreerd als lage na-vlam-tijden worden waargenomen ten opzichte van een blanco monster dat geen vlamwerend middel bevat. De brandtijd van de druppels van het materiaal

en het gewichtsverlies worden eveneens opgetekend. De gegevens demonstreren dat de onderhavige NOR-HALS werkzaam zijn als vlamwerende middelen.

	Additief	Na vlam (s)	Brandtijd druppel (s)	Gewichtsverlies (%)
5	Blanco, geen VM	32	>50	63
	Verbinding van voorbeeld LXXIII, 1,0%	0,5	12,5	36

Voorbeeld CXVI

10

Vlamwerendheid van dikke secties van polypropreen

Polypropreen van vormgevingsgraad wordt droog gemengd met testadditieven en daarna in de smelt tot pellets gecompoundeerd. Naast de onderhavige verbinding worden gehalogeneerde vlamwerende middelen in de formulering opgenomen. Gebruikelijke formuleringen bevatten de onderhavige verbinding en vlamwerende middelen zoals: tris(3-broom-2,2-bis(broommethyl)propyl)fosfaat (FMC PB370); bis(2,3-dibroompropylether) van bisfenol-A (PE68); decabroomdifenyloxyde (DBDPO); ethyleenbistetraabroomftaalimide (SATEX BT-93); ethyleenbisdibroomnorbornaan-

15 dicarboximide (SATEX BN-451). Andere formuleringen kunnen Sb_2O_3 bevatten naast de gebromeerde vlamwerende middelen. Andere formuleringen kunnen op fosfor gebaseerde vlamwerende middelen zoals ethyleendiaminedifosfaat (EDAP) bevatten. De gepelletiseerde, volledig geformuleerde hars wordt vervolgens door persgieten met behulp van een Wabash Compression Molder tot testmonsters gevormd.

25 Testplakken worden onder UL-94 verticale brandomstandigheden getest. Een minimum van drie replica's wordt getest. De gemiddelde tijd in seconden tot het doven van het testmonster nadat een eerste en tweede ontstekingsvlam zijn verwijderd wordt vermeld. De werkzaamheid als vlamwerend middel wordt gedemonstreerd als lage vlamtijden worden waargenomen. De onderhavige verbindingen bevorderen de vlam-

30 werendheid van een gehalogeneerd of fosfaat bevattend vlamwerend middel dat alleen wordt getest.

Voorbeeld CXVII

Vlamwerendheid in dikke secties van TPO

- 5 Gevormde testmonsters werden vervaardigd door spuitgieten van thermoplastische alkeen-(TPO)-pellets die de onderhavige verbindingen bevatten. De TPO-formuleringen kunnen tevens pigmenten, een fenolische antioxidans, fosfiet of hydroxylamine, een metaalstearaat, absorptiemiddelen voor ultraviolet licht (UVA) of een sterisch gehinderde amine-stabilisator (HALS) of een mengsel van UV-absorptiemiddelen en sterisch gehinderde amine-stabilisatoren bevatten.

- 10 Naast de onderhavige verbinding zijn gehalogeneerde vlamwerende middelen in de formulering aanwezig. Gebruikelijke formuleringen bevatten de onderhavige verbinding en een vlamwerend middel zoals: tris(3-broom-2,2-bis(broommethyl)propyl)-fosfaat (FMC PB370); bis(2,3-dibroompropylether) van bisfenol-A (PE68); deca-
15 broomdifenyloxyde (DBDPO); ethyleenbistetra-broomftaalimide (SATEX BT-93); ethyleenbisdibroomnorbornaandicarboximide (SATEX BN-451). Andere formuleringen kunnen Sb_2O_3 bevatten naast de gebromeerde vlamwerende middelen. Andere formuleringen kunnen op fosfor gebaseerde vlamwerende middelen zoals ethyleen-diaminedifosfaat (EDAP) bevatten.

- 20 Testplakken worden onder UL-94 verticale brandomstandigheden getest. Een minimum van drie replica's wordt getest. De gemiddelde tijd in seconden tot het doven van het testmonster nadat een eerste en tweede ontstekingsvlam zijn verwijderd wordt vermeld. De onderhavige verbindingen bevorderen de vlamwerendheid van een gehalogeneerd of fosfaat bevattend vlamwerend middel dat alleen wordt getest.

25

Voorbeeld CXVIII

Licht-stabiliteit in vlamwerende ABS-vormgevingstoepassingen

- 30 ABS van vormgevingskwaliteit wordt droog gemengd met testadditieven en vervolgens in de smelt tot pellets gecompoundeerd. Naast de onderhavige verbindingen zijn tevens geselecteerde vlamwerende middelen aanwezig. De vlamwerende middelen zijn tris[3-broom-2,2-bis(broommethyl)propyl]fosfaat, decabroomdifenyloxyde,

ethyleenbis(tetrabroomftaalimide) en ethyleenbis(dibroomnorbornaandicarboximide). De gepelletiseerde, volledig geformuleerde hars wordt vervolgens door spuitgieten met behulp van een BOY 50M laboratoriummodel spuitgietinrichting tot testmonsters gevormd. Andere formuleringen kunnen antimoontrioxide (Sb_2O_3) bevatten naast de gebromeerde vlamwerende middelen. Andere formuleringen kunnen op fosfor gebaseerde vlamwerende middelen zoals ethyleendiaminedifosfaat (EDAP) bevatten.

Testplakken worden aangebracht in metalen frames en in een Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer met afwisselende licht/donker-cycli en sproeien van water volgens de testwerkwijze van ASTM G26 blootgesteld. De monsters worden in periodieke intervallen getest op veranderingen van de trekeigenschappen en veranderingen van kleur. Hoe langer het duurt dat het verlies van eigenschappen optreedt en hoe minder de kleur verandert, zoals gemeten volgens ΔE , des te effectiever het stabilisatorsysteem is.

De testmonsters die de onderhavige verbindingen bevatten vertonen een goed behoud van de trekeigenschappen en een minimale kleurverandering tijdens het versneld verwerken.

Voorbeeld CXIX

Licht-stabiliteit in vlamwerende HIPS-vormgevingstoepassingen

20

Polystyreen met een hoge slagvastheid van vormgevingskwaliteit wordt droog gemengd met de testadditieven en vervolgens in de smelt tot pellets gecompoundeerd. Naast de onderhavige verbindingen zijn tevens geselecteerde vlamwerende middelen aanwezig. De vlamwerende middelen zijn tris[3-broom-2,2-bis(broommethyl)-propyl]fosfaat, decabroomdifenyloxyde, ethyleenbis(tetrabroomftaalimide) en ethyleenbis(dibroomnorbornaandicarboximide). De gepelletiseerde, volledig geformuleerde hars wordt vervolgens door spuitgieten met behulp van een BOY 50M laboratoriummodel spuitgietinrichting tot testmonsters gevormd. Andere formuleringen kunnen antimoontrioxide (Sb_2O_3) bevatten naast de gebromeerde vlamwerende middelen. Andere formuleringen kunnen op fosfor gebaseerde vlamwerende middelen zoals ethyleendiaminedifosfaat (EDAP) bevatten.

30

Testplakken worden aangebracht in metalen frames en in een Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer met afwisselende licht/donker-cycli en sproeien van water vol-

gens de testwerkwijze van ASTM G26 blootgesteld. De monsters worden in periodieke intervallen getest op veranderingen van de trekeigenschappen en veranderingen van kleur. Hoe langer het duurt dat het verlies van eigenschappen optreedt en hoe minder de kleur verandert, zoals gemeten volgens ΔE , des te effectiever het stabilisatorsysteem is.

- 5 De testmonsters die de onderhavige verbindingen bevatten vertonen een goed behoud van de trekeigenschappen en een minimale kleurverandering tijdens het versneld verweren.

Voorbeeld CXX

10

Stabilisatie van een door zuur gekatalyseerde thermisch hardende acrylharsemail met een hoog gehalte vaste stof

- 15 Een thermisch hardende acrylharsemail met een hoog gehalte vaste stof (50 gew.%), gekatalyseerd door 0,8 gew.% dodecylbenzeensulfonzuur, gebaseerd op de filmvormende hars, wordt gestabiliseerd door de toevoeging van verschillende onderhavige verbindingen. De thermisch hardende acrylharsemailformulering met een hoog gehalte vaste stof (Acryloid AT 400 van Rohm and Haas) is gebaseerd op hydroxyethylmethacrylaat, methylmethacrylaat, styreen, butylacrylaat en butylmethacrylaat en
20 een melamine-hardingsmiddel.

- Stukken staalplaat van 4" x 12" (9,16 cm x 30,48 cm), die zijn bekleed met een grondlaag op basis van polyester/epoxyhars, worden vervolgens bekleed met een met TiO_2 gepigmenteerde basisbekleding op basis van een bindmiddel van 70% monomeren zoals hydroxyethylacrylaat, styreen, acrylonitril, butylacrylaat en acrylzuur met
25 30% van een melaminehars en een zuur-katalysator en tenslotte met een blanke afwerkemail. De basisbekleding wordt in een dikte van ongeveer 0,8 mil (0,0203 mm) op de plaat gespreid en drie minuten aan de lucht gedroogd. Vervolgens wordt de blanke afwerkemail in een dikte van ongeveer 2,0 mil op de plaat gespreid. Na 15 minuten drogen aan de lucht worden de beklede platen 30 minuten bij 121°C gebakken.

- 30 De te testen stabilisatoren worden in een concentratie van 1 gew.% aan de thermisch hardende acrylhars-afwerkemail toegevoegd voordat de email als bekleding op de basisbekleding wordt aangebracht.

De beklede platen worden, nadat ze drie weken in een kamer met airconditioning (23°C/50% relatieve vochtigheidsgraad) zijn bewaard, onderworpen aan 2000 uur ver-
weren volgens SAE J1920 in een Xenon Arc Weather-Ometer. In deze inrichting wor-
den de monsters onderworpen aan verweren in zich herhalende cycli van 180 minuten.

- 5 De effectiviteit van de stabilisatie wordt gemeten door het behoud van de 20°-glans na verweren.

De platen die worden gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen vertonen een goed behoud van de 20°-glans na verweren onder extreme weersomstandigheden.

10 Voorbeeld CXXI

- De in voorbeeld CXX vervaardigde monsters worden tevens geëvalueerd op basis van de Knoop-hardheid (ASTM D-1474-68) bij gebakken en te hard gebakken mon-
sters; op basis van het onderscheid van beeld (DOI); op basis van Hunter Associates
15 Apparatus; op basis van de 20°-glans (ASTM D-523-80); en op basis van scheuren ge-
baseerd op visuele waarneming.

De monsters die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen vertonen een patroon van een beter behoud van de 20°-glans en DOI en een langere afwezigheid van ernstig scheuren na de blootstelling.

20

Voorbeeld CXXII

- De thermisch hardende acrylemail van voorbeeld CXX wordt zodanig geformuleerd, dat deze 3 gew.% van een benzotriazool-UV-absorptiemiddel en 1,5 gew.% van
25 een onderhavige sterisch gehinderde amine-testverbinding bevat. De email wordt als
bekleding aangebracht op een witte basisbekleding of op een zilvermetallieke basis-
bekleding. Het bakken wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 121°C voor normaal
bakken of bij een temperatuur van 82°C voor een lage baktemperatuur voor het herstel-
len van autolak.

- 30 De beklede panelen worden blootgesteld in een Xenon arc blootstellingsinrichting en de waarden van de 20°-glans en het onderscheid van beeld (DOI) worden bepaald.

De monsters die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen vertonen een patroon van een groter behoud van de 20°-glans en DOI.

Voorbeeld CXXIII

5 Twee thermisch hardende acrylemails worden zodanig geformuleerd, dat ze 3 gew.% van een benzotriazool-UV-absorptiemiddel en 1 gew.% van een onderhavige sterisch gehinderde amine-teststabilisator bevatten.

De thermisch hardende acrylemails zijn gebaseerd op een bindmiddel van 70% monomeren zoals hydroxyethylacrylaat, styreen, acrylonitril, butylacrylaat en acrylzuur met 30% van een melaminehars en een zuur-katalysator zoals p-tolueensulfonzuur, 10 dinonylnaftaleendisulfonzuur, dodecylbenzeensulfonzuur of fenylzuurfosfaat.

Stukken staalplaat van 4" x 12" (9,16 cm x 30,48 cm), die zijn bekleed met een grondlaag op basis van polyester/epoxyhars, worden vervolgens bekleed met een basis-bekleding en tenslotte met een blanke afwerkemail. De basisbekleding wordt in een dikte van ongeveer 0,8 mil (0,0203 mm) op de plaat gespreeid en drie minuten aan de 15 lucht gedroogd. Vervolgens wordt de blanke afwerkemail in een dikte van ongeveer 2,0 mil op de plaat gespreeid. Na 15 minuten drogen aan de lucht worden de beklede platen 30 minuten bij 121°C gebakken.

De beklede panelen worden blootgesteld in een Xenon arc blootstellingsinrich-ting en de waarden van de 20°-glans en het onderscheid van beeld (DOI) worden be- 20 paald.

De monsters die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen vertonen een patroon van een groter behoud van de 20°-glans en DOI.

Voorbeeld CXXIV

25

In dit voorbeeld wordt een witte, op polyester/melamine gebaseerde, olie-vrije alkyl-spoelbekleding toegepast. De volledig geformuleerde verf wordt met behulp van een staaf met draadwinding in een droge filmdikte van 0,6-0,8 mil op een van grond-verf voorziene staalplaat aangebracht. De panelen worden ongeveer 90 seconden bij 30 220°C gebakken, uit de oven verwijderd en onmiddellijk in water afgeschrikt. De beklede panelen worden in Zuid Florida onder een hoek van 45° in een Xenon Arc Weather-Ometer aan de zon blootgesteld. De waarden van de 20°-glans worden bepaald.

De monsters die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen vertonen een patroon van een groter behoud van de 20°-glans.

Voorbeeld CXXV

5

De thermisch hardende acrylemail van voorbeeld CXXIV, die 0,8% dodecylbenzeensulfonzuur omvat, wordt zodanig geformuleerd, dat deze verschillende concentraties benzotriazool- of s-triazine-UV-absorptiemiddelen en de onderhavige sterisch gehinderde amine-testverbindingen bevat. De email wordt volgens de werkwijze van voorbeeld CXXIV als bekleding op een zilvermetallieke basisbekleding aangebracht en 10 30 minuten bij 121°C, de normale temperatuur van het bakken, gebakken.

De beklede panelen worden blootgesteld in een Xenon arc Weather-Ometer en de tijd tot het verlies van 50% van de 20°-glans wordt bepaald.

De monsters die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen en een UV-absorptiemiddel vertonen een uitstekend behoud van de 20°-glans en er wordt een veel 15 langere tijd tot het verlies van 50% van de 20°-glans waargenomen.

Voorbeeld CXXVI

20 Er wordt een thermisch hardende acrylemail op basis van een bindmiddel van 70% monomeren zoals hydroxyethylacrylaat, styreen, acrylonitril, butylacrylaat en acrylzuur met 30% van een melaminehars en een zuur-katalysator zoals p-tolueensulfonzuur, dinonylnaftaleendisulfonzuur of dodecylbenzeensulfonzuur geformuleerd. Als substraat worden in de handel verkrijgbare Uniprime-panelen van 9,16 cm x 30,48 25 cm gebruikt. De panelen worden bekleed met een zilvermetallieke basisbekleding en vervolgens met een blanke afwerkemail. De basisbekleding wordt gestabiliseerd met 1% van een benzotriazool-UV-absorptiemiddel en 1% van een onderhavige sterisch gehinderde amine-testverbinding (gebaseerd op vaste hars) en wordt in een dikte van ongeveer 0,6-0,8 mil op het paneel gespreeid en drie minuten aan de lucht gedroogd. 30 Vervolgens wordt de blanke lak die de hierboven vermelde stabilisatoren bevat in een dikte van 1,7-2,0 mil hierop gespreeid en na 10 minuten drogen aan de lucht worden de beklede panelen 30 minuten bij 121°C gebakken. Daarna worden de beklede panelen in een Xenon-arc-inrichting blootgesteld en worden de waarden van de 20°-glans bepaald.

De monsters die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen en een UV-absorptiemiddel vertonen een uitstekend behoud van de 20°-glans.

Voorbeeld CXXVII

5

Een acrylische melamine-email op waterbasis wordt geformuleerd zoals hieronder wordt weergegeven:

	<u>Delen vaste harsdeeltjes</u>
10 Synthacryl VSW 6483	30
(acryl-dispersie van Hoechst)	
Synthacryl VSW 6484	42
(50% acrylhars in butyldiglycol, Hoechst)	
Maprenal MF 915	25
15 (70% melaminehars in isobutanol)	
Maprenal MF 927	<u>3</u>
(melaminehars)	100

20 Een basisbekleding/blanke email op waterbasis wordt bereid door het door sproeien aanbrengen van een 0,6-0,8 mil dikke film van een in de handel verkrijgbare zilvermetallieke basisbekleding op waterbasis (van BASF) op een coilcoat-aluminium-paneel met een epoxy-grondlaag. Dit materiaal wordt vijf minuten bij 80°C gebakken en vervolgens wordt een blanke bekleding van 1,6-1,8 mil van de email op waterbasis 25 aangebracht. Het systeem wordt tien minuten bij 80°C en vervolgens nog eens 30 minuten bij 140°C gebakken. Vóór het aanbrengen van de blanke lak worden de onderhavige test- en licht-stabilisatoren in een minimale hoeveelheid butylglycolacetaat opgelost en aan de verf toegevoegd. De beklede panelen worden 975 uur in een Xenon-arc-inrichting blootgesteld. Het behoud van het onderscheid van beeld (DOI) van de panelen wordt gemeten.

30 De monsters die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen vertonen een groter behoud van DOI-waarden.

Voorbeeld CXXVIII

Stabilisatie van een fenolische vernis van tungolie

- 5 Stukken paneel van 1,27 cm x 20,32 cm x 30,48 cm van western red cederhout met een fijne radiaalsnede worden gebruikt voor het testen van een in de handel verkrijgbare fenolische vernis van tungolie (geleverd door McCloskey). De helft van iedere paneel wordt bekleed met twee bekledingen van de niet gestabiliseerde vernis. Een gelijke hoeveelheid vernis die 5 gew.% (gebaseerd op vaste harsdeeltjes) van de teststabilisatoren bevat wordt in twee bekledingen op de andere helft van het paneel aangebracht. Na het twee weken bewaren bij omgevingstemperatuur worden de houten panelen buitenshuis gedurende een periode van acht maanden onder een hoek van 45° blootgesteld. De 60°-glans van iedere helft van het paneel wordt volgens ASTM D 523 aan de bovenkant, in het midden en aan de onderkant van het paneel gemeten en gemiddeld. Vanwege het gebrek aan homogeniteit van houten substraten heeft het behoud van glans van dezelfde vernis de neiging een weinig te verschillen van paneel tot paneel. Het aanbrengen van een niet gestabiliseerde controlevernis op ieder paneel maakt dus een betere meting van de verbetering van de glans als gevolg van de aanwezigheid van de onderhavige testverbinding mogelijk.
- 10
- 15
- 20 De panelen die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen vertonen een uitstekend behoud van glans na een lange blootstelling.

Voorbeeld CXXIX

- 25 Stabilisatie van een aromatische urethaanvernis

Een monster van een in de handel verkrijgbare aromatische urethaanvernis (Flecto-Varathane #90) wordt getest volgens dezelfde werkwijze als is beschreven in voorbeeld CXXVIII. Na een blootstelling buitenshuis onder een hoek van 45° gedurende een periode van vijf maanden worden de waarden van het behoud van de 60°-glans van niet gestabiliseerde en gestabiliseerde delen van de panelen bepaald.

30

De panelen die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen vertonen een uitstekend behoud van glans.

Voorbeeld CXXX

5 Stabilisatie van een witte, uit twee componenten bestaande polyesterurethaan-glans-email

Een witte polyester wordt geformuleerd zoals hieronder wordt getoond:

	<u>Delen</u>
10 <u>Component I</u>	
Desmophen 670-90 (polyesterglycol, Mobay)	132,4
Titaniumdioxide	198,6
Cellosolve-acetaat	98,9
15	
	<u>Zandmolen</u>
Desmophen 670-90	94,98
Vloeihulpmiddel	0,28
Tertiair amine	0,015
20 Cellosolve-acetaat	332,6
	<u>Component II</u>
Desmodur N-100 (polyisocyanaat, Mobay)	93,9
25 Cellosolve-acetaat	58,7

Dit materiaal wordt door sproeien in een droge filmdikte van 1,5-2,0 mil op Bonderite 40 koud gewalste stalen panelen, die eerst in de grondverf zijn gezet met een in de handel verkrijgbare epoxypolyamide-onderhoudsgrondverf (Sherwin-Williams Tile
 30 Clad II), aangebracht. Vóór het aanbrengen worden de onderhavige testverbindingen aan de verf toegevoegd. Na twee weken bewaren bij omgevingsomstandigheden worden drie panelen van iedere formulering negen maanden buitenshuis onder een hoek van 45° blootgesteld. Daarna wordt volgens ASTM D 523-80 het behoud van de 20°-

glans aan de bovenkant, in het midden en aan de onderkant van ieder paneel bepaald. Aldus worden de gemiddelde waarden van negen retentiemetingen voor ieder drievoud van panelen verkregen.

De panelen die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen vertonen een uitstekend behoud van glans.

Voorbeeld CXXXI

Stabilisatie van een acrylische alkydemail voor opnieuw afwerken

10

In de handel verkrijgbare acrylische alkydemailpigmenten met niet-spiegelvormend aluminiumpigment en een lichtblauwe tint wordt gestabiliseerd met een benzotriazool-UV-absorptiemiddel en een onderhavige sterisch gehinderde amine-testverbinding en wordt vervolgens door sproeien aangebracht op Bonderite 40 panelen die in de grondverf zijn gezet met een alkydgrondverf. Nadat de bekleding 14 dagen bij kamertemperatuur is gehard worden de panelen acht maanden buitenshuis onder een hoek van 45° blootgesteld. De 20°-glans van de blootgestelde panelen wordt gemeten.

De panelen die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen vertonen een uitstekend behoud van glans.

20

Voorbeeld CXXXII

Stabilisatie van een alkydemail met een gemiddeld oliegehalte

25

Een alkydemail met een gemiddeld oliegehalte die is gepigmenteerd met een niet-spiegelvormend aluminiumpigment en met een lichtblauwe tint wordt gestabiliseerd met een benzotriazool-UV-absorptiemiddel en een onderhavige sterisch gehinderde amine-testverbinding en wordt vervolgens door sproeien aangebracht op koud gewalste stalen panelen die in de grondverf zijn gezet met een epoxy-grondverf. Nadat men de bekleding twee weken bij kamertemperatuur heeft laten harden worden de panelen 840 uur in een Xenon Arc Weather-Ometer aan versneld verweren blootgesteld. De waarden van de 20°-glans van de panelen worden voor en na de blootstelling bepaald.

30

De panelen die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen vertonen een uitstekend behoud van glans.

Voorbeeld CXXXIII

5

Elektrobekledingssamenstelling

Een gebruikelijke E-bekledingssamenstelling wordt bereid door het in een kolf brengen van de diglycidylether van bisfenol-A, polyethyleenoxidediol, bisfenol-A en xyleen en dit op 135°C te verhitten. De katalysator dimethylbenzylamine in xyleen 10 wordt toegevoegd en de temperatuur wordt twee uur op 143°C gehouden. Het gewicht per epoxy (WPE) wordt gemeten en daarna wordt een eerder bereid verknopingsmiddel, dat bestaat uit 2,4-tolueendiisocyaanat, trimethylolpropan dat is geblokkeerd met een alcohol, toegevoegd en wordt de temperatuur verlaagd tot 100°C. De resterende 15 epoxygroepen worden vervolgens afgeschermd met twee verschillende secundaire aminen, namelijk diketimine van diethyleentriamine en methylethanolamine, in fenylcellosolve. De temperatuur wordt een uur op 110°C gehouden en het verknopingsmiddel hexamethyleendiisocyaanat welke is geblokkeerd met een alcohol wordt toegevoegd. De temperatuur wordt 30 minuten in de buurt van 100 °C gehouden en het harsmengsel 20 wordt toegevoegd aan gedeïoniseerd water, oppervlakte-actieve stof en melkzuur, waarbij een harsemulsie wordt verkregen.

Aan deze harsemulsie worden de onderhavige sterisch gehinderde amine-verbinding, verder epoxyhars, roet, dibutyltinoxide-katalysator, titaniumdioxide, loodsilikaat, water en een UV-absorptiemiddel toegevoegd. Na het dispergeren met behulp van een 25 zandmolen voor het bereiken van de juiste fijnheidsgraad wordt het mengsel opgenomen in een elektrobekledingsbad met water voor het door middel van elektrobekleding aanbrengen op een metaalsubstraat.

De staalbekleding die in een dikte van 23-30 µm elektrisch is bekleed met de bovenstaande E-bekledingsharssamenstelling wordt 20 minuten bij een temperatuur 30 van 176-201°C gehard. Een gepigmenteerde harslaag wordt onder toepassing van een acrylische bekledingssamenstelling in een organisch oplosmiddel, pigmenten en een UV-absorptiemiddel in een dikte van 20-51 µm als bekleding daarop aangebracht. De

beklede panelen worden vervolgens bij 121-129°C gebakken teneinde de gepigmenteerde laag te harden.

Daarna worden de panelen vier maanden buitenshuis blootgesteld. De panelen die de onderhavige sterisch gehinderde amineverbinding bevatten, in het bijzonder indien
 5 toegepast met een UV-absorptiemiddel, verschaffen een uitstekende weerstand tegen delaminatie van de E-bekledingslaag van het metaalsubstraat.

Voorbeeld CXXXIV

10 Slijtvaste bekledingssamenstellingen

Een oplossing in isopropanol van 50 gew.% 1,6-hexaandiol, 10 gew.% 3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilaan en 40 gew.% colloidaal siliciumdioxide (in de vorm van een 34% waterige dispersie) wordt onder vacuüm gestript teneinde de vluchtige
 15 bestanddelen te verwijderen en wordt samengevoegd met een onderhavige sterisch gehinderde amineverbinding, een benzotriazool-UV-absorptiemiddel en 2,4,6-trimethylbenzoyldifenylfosfien-fotoinitiator. Deze samenstellingen vertonen geen gelvorming bij bewaren.

De bovenstaande samenstellingen worden door bekleden met een wals op een
 20 film van 15 mil van bisfenol-A-polycarbonaat aangebracht en de beklede films worden met een lijnsnelheid van 610 cm/min onder een kwiklamp met een temperatuur van 43°C doorgeleid. De samenstellingen worden gehard tot kleurloze en optisch heldere bekledingen op het substraat van polycarbonaat.

De bekledingen, zoals gemeten volgens de Taber Abrasion Test (ASTM D 1044),
 25 zijn slijtvast.

De testmonsters worden tevens onderworpen aan een versnelde verouderingstest met behulp van een Atlas Ci35A Xenon Arc Weather-Ometer. De resultaten tonen dat de bekledingen die de onderhavige sterisch gehinderde amineverbinding bevatten een uitstekende weerstand tegen vergeling en waasvorming vertonen.

30

Voorbeeld CXXXV

Bekleding op polycarbonaat

- 5 Een uit twee componenten bestaande polyesterurethaanbekleding wordt gestabiliseerd door het toevoegen van een onderhavige sterisch gehinderde amineverbinding. De polyesterpolyol met een hoog gehalte vaste stof (Desmophen 670-80, Bayer) wordt verknoopt met een hars op isocyanaatbasis (Desmodur N-3390, Bayer). De bekleding wordt gekatalyseerd met 0,015 gew.% dibutyltindilauraat-katalysator.
- 10 Plakken van een kunststofsubstraat op polycarbonaatbasis (Xenoy) van 4" x 6" worden in een dikte van ongeveer 1,5 mil met de geformuleerde blanke lak bekleed. De bekleding wordt door sproeien op het substraat aangebracht en vervolgens 20 minuten bij 82°C gebakken.
- Na een week bewaren bij kamertemperatuur wordt iedere plak in stroken van 2" x 15 3" gesneden, waarbij voor iedere formulering vijf replica's worden gemaakt. Iedere strook wordt samen met 2 ml water in een potje van 8 oz. gebracht en het potje wordt afgesloten. Een keer per week wordt op ten minste twee van de replica-monsters een kruisarcering-hechttest uitgevoerd totdat het monster faalt (5% verlies van hechting) of totdat 40 dagen zijn verstreken.
- 20 De monsters die de onderhavige sterisch gehinderde amineverbindingen bevatten vertonen een uitstekende weerstand tegen delaminatie.

Voorbeeld CXXXVI

- 25 Chromogene fotografische lagen worden vervaardigd door het met de hand als bekleding aanbrengen van een gelatine-emulsie, die zilverbromide, geelkoppelaar en een additief bevat, op met polyetheen bekleed papier.

De samenstelling van de laag is zoals in de volgende tabel wordt gegeven, waarbij de hoeveelheden in mg/m² zijn:

Component	Hoeveelheid in de laag
Gelatine	5150
AgBr	520
Geelkoppelaar	1,07 mmol/m ²
Oplosmiddel voor koppelaar solv1	33% van het gewicht van de koppelaar/m ²
Additief (zie tabel D)	30% van het gewicht van de koppelaar/m ²
Hardingsmiddel ha1	300
Oppervlakte-actieve stof sul	340

De lagen worden 7 dagen in een geventileerde kast gedroogd.

De gedroogde monsters worden door een stapsgewijze wig met belichtingsstap-
 5 pen van 0,3logE aan wit licht blootgesteld. Ze worden ontwikkeld volgens het P94-pro-
 ces voor negatief kleurpapier van Agfa-Gevaert, volgens de aanbevelingen van de pro-
 ducent.

Na de blootstelling en de verwerking wordt de remissiedichtheid van de gele
 kleurstof in het blauwe kanaal gemeten. Daarna worden de monsters zodanig achter een
 10 afzonderlijk UV-filter in een Atlas WeatherOmeter blootgesteld, dat ze 60 kJ/cm² licht-
 energie krijgen. Het UV-filter bestaat uit een emulsie die zodanig als bekleding is aan-
 gebracht op een transparante polyesterdrager, dat de laag 1 g/m² Tinuvin B976® bevat.
 De temperatuur bedraagt 43°C en de relatieve vochtigheidsgraad is 50%. Het verlies
 van dichtheid uitgaande van een blauw-dichtheid van 1 wordt bepaald. Er wordt een
 15 laag ΔD-getal gewenst.

Tabel A

Koppelaar	Additief	- ΔD (60 kJ/cm ² , uit OD=1)
CoupY1	geen	63
CoupY1	X	50
CoupY1	B Y	59
CoupY2	geen	40
CoupY2	A X	30
CoupY3	geen	24
CoupY3	A X	20
CoupY3	B Y	22
CoupY4	geen	36
CoupY4	A X	23

Deze resultaten tonen dat additieven volgens de onderhavige uitvinding de lichtstabiliteit van gele fotografische lagen verbeteren.

5

Voorbeeld CXXXVII

Chromogene fotografische lagen worden vervaardigd door het met de hand als bekleding aanbrengen van een gelatine-emulsie, die zilverbromide, geelkoppelaar en een additief bevat, op met polyetheen bekleed papier.

10

De samenstelling van de laag is zoals in de volgende tabel wordt gegeven, waarbij de hoeveelheden in mg/m² zijn:

Component	Hoeveelheid in de laag
Gelatine	5150
AgBr	520
Geelkoppelaar	1,07 mmol/m ²
Oplosmiddel voor koppelaar solv1	33% van het gewicht van de koppelaar/m ²
Additief (zie tabel D)	30% van het gewicht van de koppelaar/m ²
Hardingsmiddel ha1	300
Oppervlakte-actieve stof sul	340

De lagen worden 7 dagen in een geventileerde kast gedroogd.

De gedroogde monsters worden door een stapsgewijze wig met belichtingsstap-
pen van 0,3logE aan wit licht blootgesteld. Ze worden ontwikkeld volgens het P94-pro-
ces voor negatief kleurpapier van Agfa-Gevaert, volgens de aanbevelingen van de pro-
5 ducent.

Na de blootstelling en de verwerking wordt de remissiedichtheid van de gele
kleurstof in het blauwe kanaal gemeten. Daarna worden de monsters 28 dagen in een
Weiss-klimaatkast bewaard. Het verlies van dichtheid uitgaande van een blauw-dicht-
heid van 1 wordt bepaald. Er worden lage ΔD -getallen gewenst.

10

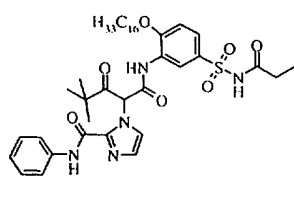
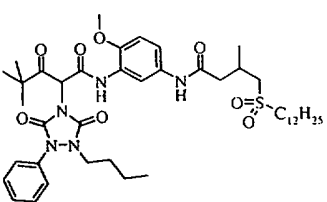
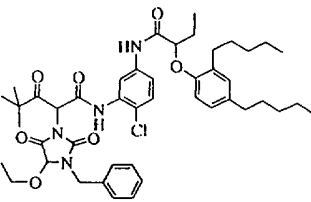
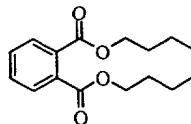
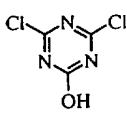
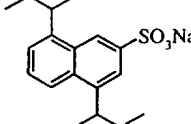
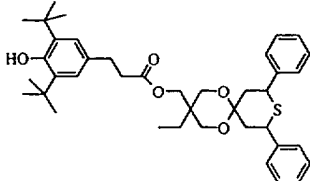
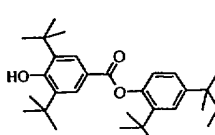
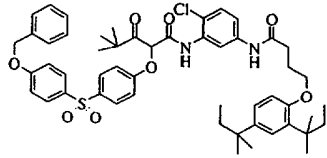
Tabel A

Koppelaar	Additief	$-\Delta D$ (28 dagen bij 80°C en een relatieve vochtigheids- graad van 70%, uit OD=1)
CoupY1	geen	22
CoupY1	X	16
CoupY1	Y	20
CoupY2	geen	18
CoupY2	X	10
CoupY2	Y	10
CoupY2	Z	15

Deze resultaten tonen dat de additieven volgens de onderhavige uitvinding ook de
donker-stabiliteit van gele fotografische lagen verbeterden.

15

Componenten die worden toegepast in de voorbeeld CXXXVI en CXXXVII:

CoupY1 	CoupY2 	CoupY3 
solv1 	hal 	sul 
coadd1 	coadd2 	CoupY4 

X is de verbinding van voorbeeld XXX.

Y is de verbinding van voorbeeld LXXIII.

5 Z is de verbinding van voorbeeld XVIA.

Voorbeeld CXXXVIII

Stabilisatie van thermoplastische polyalkenen

- 5 Gevormde testmonsters worden vervaardigd en getest als in voorbeeld LXXVI, waarbij de base-stabilisator N,N-dialkylhydroxylamine in monster NOR-2 wordt ver-
vangen door het amineoxide GenoxTM EP. Licht-stabilisatorformuleringen die een
mengsel van de in voorbeeld LXXVI weergegeven componenten, een amineoxide en
de onderhavige verbindingen omvatten vertonen een goed stabilisatiegedrag tegen de
10 schadelijke effecten van UV-licht.

Voorbeeld CXXXIX

Verfbare thermoplastische polyalkenen

- 15 Gevormde testmonsters worden vervaardigd en getest als in voorbeeld LXXVI, waarbij de base-stabilisator N,N-dialkylhydroxylamine in monster NOR-2 wordt ver-
vangen door het amineoxide GenoxTM EP. Formuleringen die een mengsel van de in
voorbeeld LXXVII weergegeven componenten, een amineoxide en de onderhavige
20 verbindingen omvatten laten een goede hechting van verf zien, vergeleken met een
formulering waarbij de nauw verwante verbinding uit de stand der techniek waarbij
geen hydroxylrest aanwezig is, is gesubstitueerd voor de onderhavige verbindingen.

Voorbeeld CXL

- 25 Stabilisatie van een polypropeenvezel

- 30 Vezelmonsters worden vervaardigd en getest als in voorbeeld LXXIX, waarbij de base-stabilisator N,N-dialkylhydroxylamine in monster NOR-2 wordt vervangen door
het amineoxide GenoxTM EP. Licht-stabilisatorformuleringen die een mengsel van de in
voorbeeld LXXIX weergegeven componenten, een amineoxide en de onderhavige ver-
bindingen omvatten vertonen een goed stabilisatiegedrag tegen de schadelijke effecten
van UV-licht.

Voorbeeld CXLI

Stabilisatie van een blanke poederlak op basis van glycidylmethacrylaat

5

Een van de belangrijke nieuwe bekledingstechnieken die toegepast kan worden teneinde te voldoen aan de steeds strengere VOC-oplosmiddel-emissie-eisen is de toepassing van poederlakken. Toepassingen die het gebruik van licht-stabilisatoren vereisen omvatten blanke lakken voor het afwerken van topbekledingen van auto's, het afwerken van tuingereedschap, het beschermen van wieloppoppen van auto's. Voor een optimale opname en stabiliteit bij bewaren dienen de stabilisatoren die worden gebruikt in een poederlak vaste stoffen met een gematigd smeltpunt ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) te zijn die niet vluchtig zijn en die stabiel zijn bij verhitten bij de gebruikelijke baktemperaturen van een poederlak ($140\text{--}180^{\circ}\text{C}$).

15 Vóór het opnemen van de te testen sterisch gehinderde amine-licht-stabilisatoren wordt een voormengsel van een in de handel verkrijgbare poederlakhars op basis van GMA, een UV-absorptiemiddel en vloeihulpmiddelen bereid door deze bij 145°C te extruderen. De te testen sterisch gehinderde amine-licht-stabilisatoren worden vervolgens, samen met een in de handel verkrijgbare 1,12-dodecaanzuur-verknopingshars, in porties van dit voormengsel opgenomen. Het uiteindelijke mengsel wordt bij 100°C geëxtrudeerd en vervolgens wordt het extrudaat met behulp van een ultracentrifugaalmolen en poedercycloon gemalen en gezeefd. De poeders worden elektrostatisch in een filmdikte van 60 micron op een basisbekleding gesproeid. De bekledingen worden 30 minuten bij 160°C gehard.

25 De panelen worden in een Xenon WeatherOmeter en in Florida onder een hoek van 5° zuid verweerd. De glans en de kleur worden gemeten.

De panelen die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen vertonen een uitstekend behoud van glans.

30 Voorbeeld CXLII

Stabilisatie van een met olie gemodificeerde urethaanalkyd voor toepassing bij hout

De te testen sterisch gehinderde amine-licht-stabilisatoren worden opgenomen in de in de handel verkrijgbare urethaanalkyd op oplosmiddelbasis McWhorter 43-4355. Er wordt ook een 2-hydroxybenzotriazool-UV-absorptiemiddel in all eformuleringen opgenomen. De sterisch gehinderde amine-licht-stabilisatoren worden in gelijke piperi-
 5 dine-hoeveelheden toegevoegd. Na het mengen worden de blanke lakken door verven op witte platen van dennenhout aangebracht. Iedere plaat is verdeeld in 8 secties door een groef die 1/8" diep is, die is afgesloten met een filmvormende blanke vernis, en de achterkant en zijanten zijn bekleed met een witte gechlloreerde zwembadverf. De gestabiliseerde bekledingen worden op zodanige wijze in drievoud in drie bekledingen op
 10 secties van de platen aangebracht, dat wordt gewaarborgd dat op ieder van de platen voor vergelijking een controleformulering aanwezig is. Men laat de houtmonsters 1 week drogen, waarna ze worden blootgesteld in Florida, Australië en New York.

De panelen die zijn gestabiliseerd met de onderhavige verbindingen vertonen een goed behoud van kleur, een goede weerstand tegen scheuren en een goed behoud van
 15 visuele glans.

Voorbeeld CXLIII

Vorgevormde films voor laminering op kunststofdelen

20

De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op beschermende en decoratieve films die vorgevormd zijn en vervolgens via een droge-verf-overdrachtsproces op een substraat worden aangebracht. Deze films bestaan uit een enkele decoratieve laag die wordt aangebracht op een dragervel en vervolgens wordt gelamineerd op een zelfdra-
 25 gende, thermisch vormbare onderlaag. Het dragervel wordt vervolgens verwijderd van de andere kant van de film, waarbij de decoratieve laag te voorschijn komt. De composietfilm/onderlaag wordt vervolgens thermisch tot een driedimensionale vorm gevormd. Daarnaast kunnen deze films ook bestaan uit meerdere lagen, waarbij bijvoorbeeld een thermoplastische, thermisch vormbare blanke lak wordt aangebracht op het dragervel
 30 en vervolgens wordt gehard voor het vormen van een optisch heldere film. Daarna wordt een kleurbekleding aangebracht op het blootgestelde oppervlak van de blanke lak en gehard, hetgeen resulteert in een blanke lak/kleurbekleding-verffilm op de drager. Deze composiet wordt vervolgens zoals hierboven op een thermisch vormbare onder-

laag gelamineerd. Het drager vel wordt als hierboven verwijderd en de composiet blanke lak/kleurbekleding/onderlaag wordt vervolgens als hierboven thermisch gevormd.

- De polymeerharsen voor de bovenstaande toepassing moeten thermoplastisch zijn
- 5 en kunnen fluorpolymeer/acrylmengsels zijn.

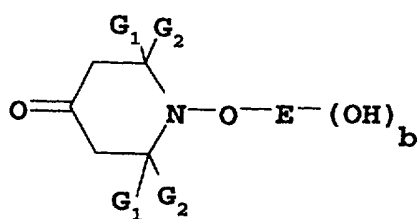
Conclusies

1. Samenstelling, omvattende

(a) een organisch polymeer of registratiemateriaal dat onderhevig is aan de
5 nadelige effecten van warmte, zuurstof en licht en

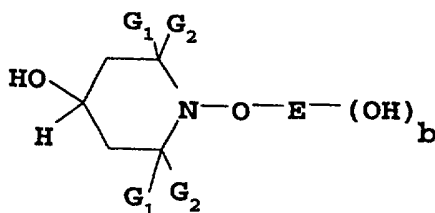
(b) een effectieve stabiliserende hoeveelheid van een of meer verbindingen die
worden gekozen uit de verbindingen met de formule (1) tot en met de formule (30)

10



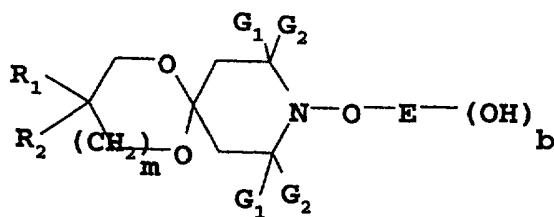
(1)

15



(2)

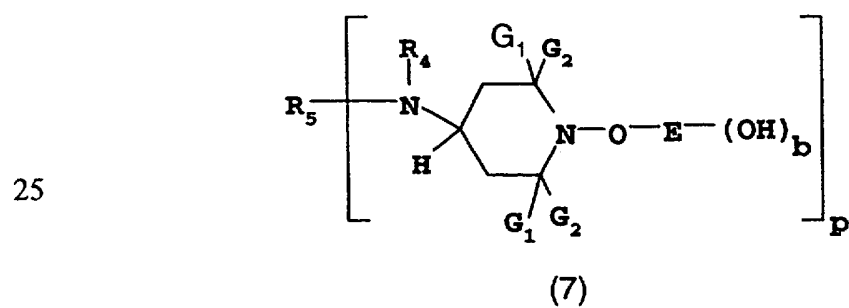
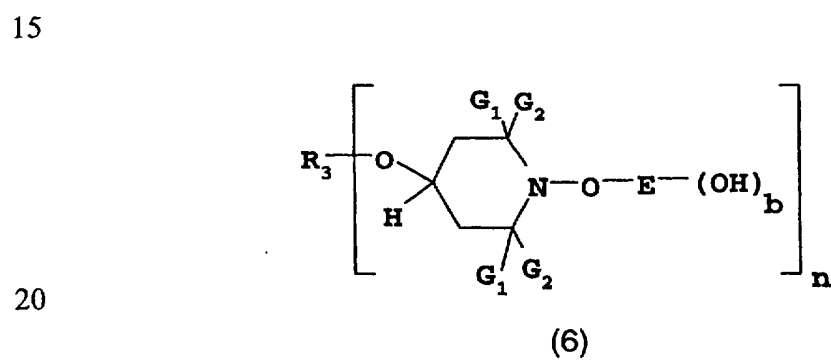
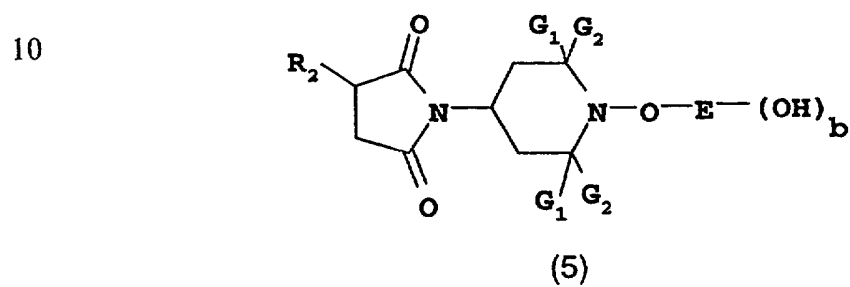
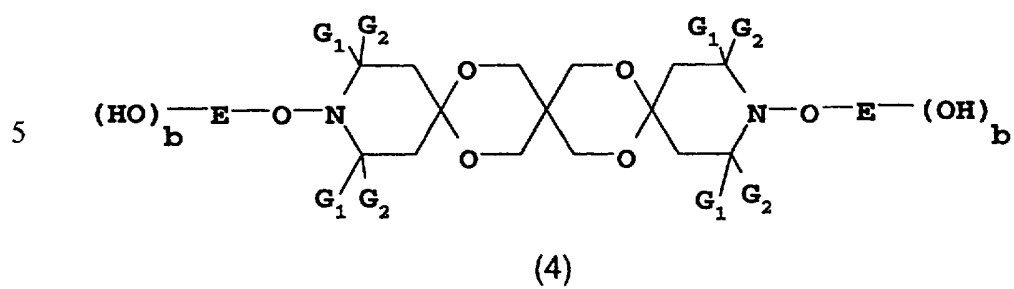
20



(3)

25

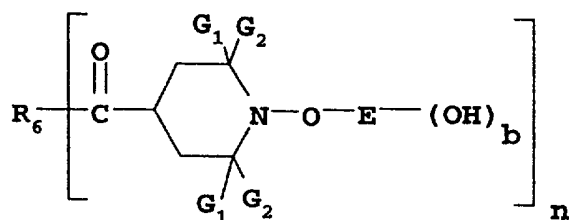
30



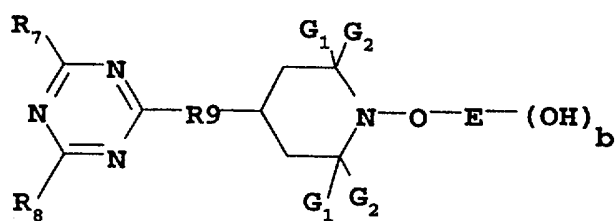
30

1014414

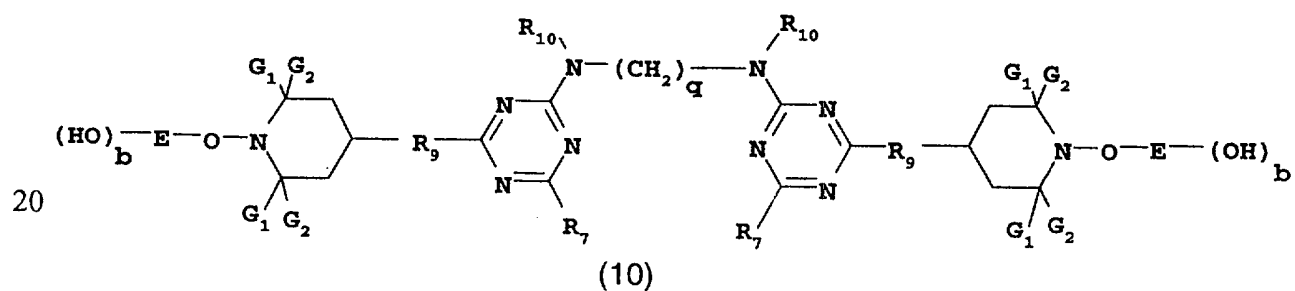
5



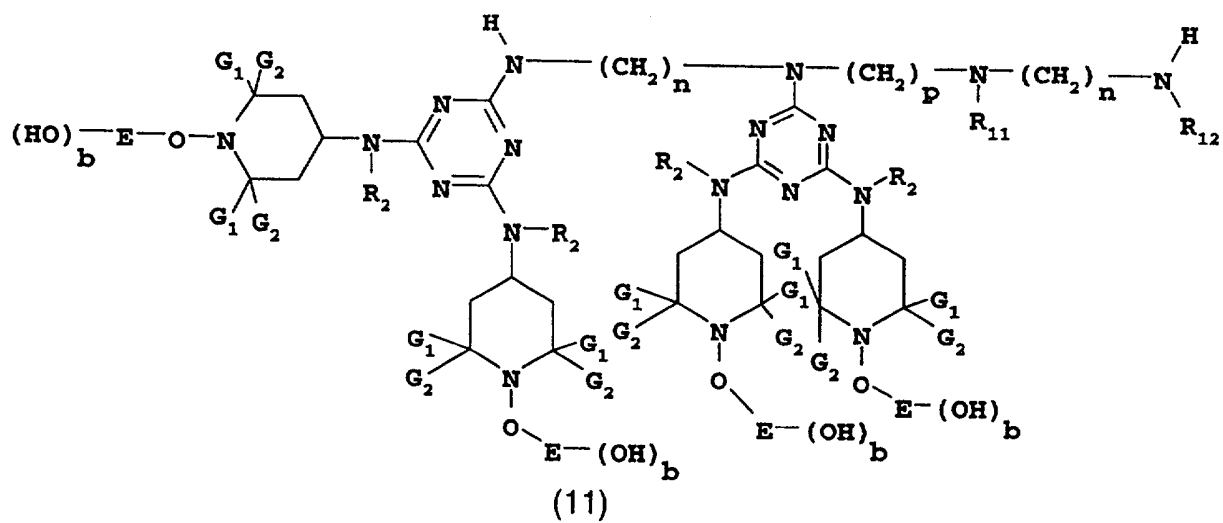
10

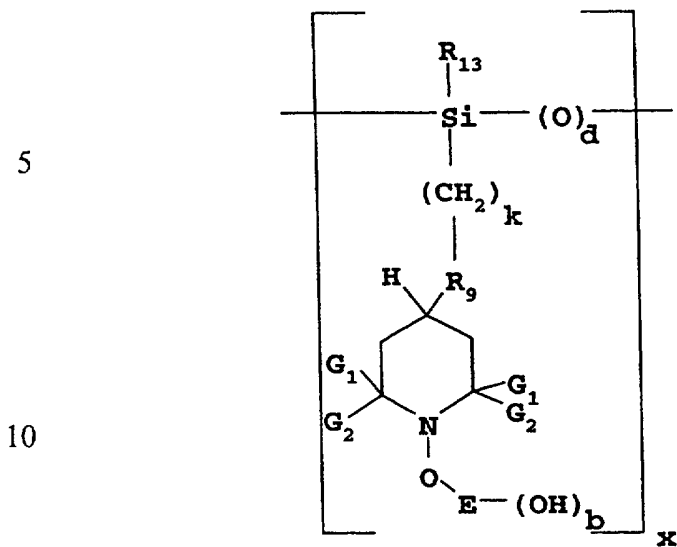


15

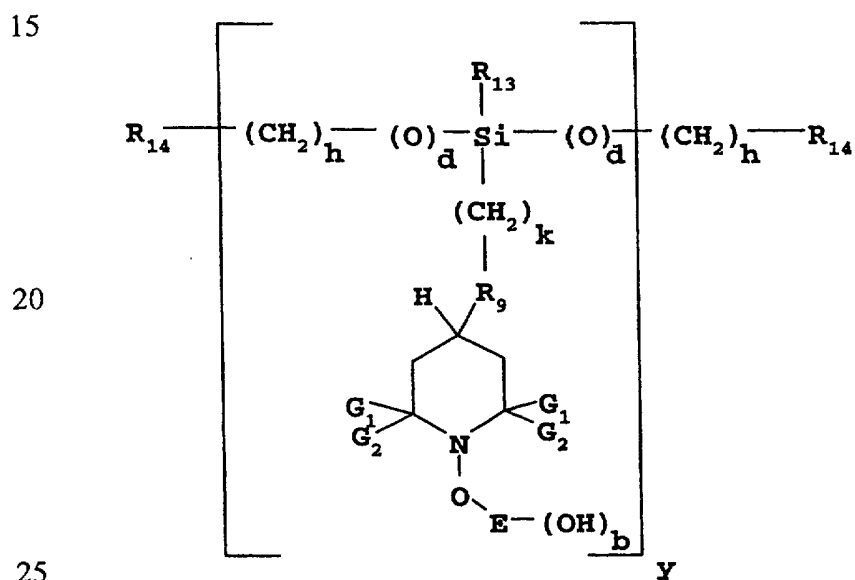


20



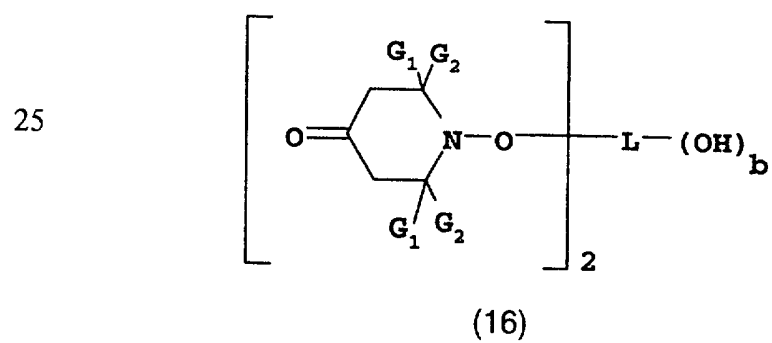
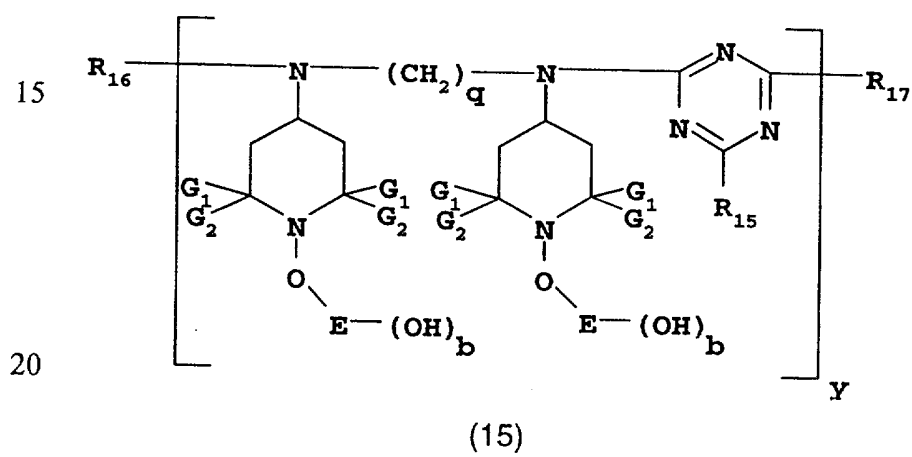
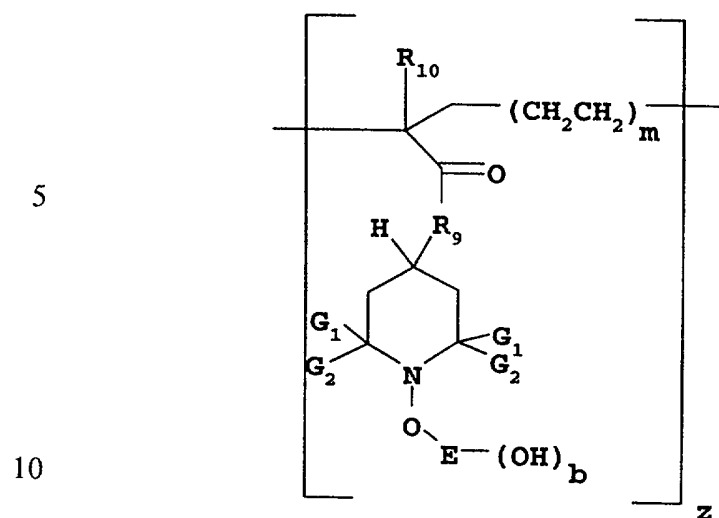


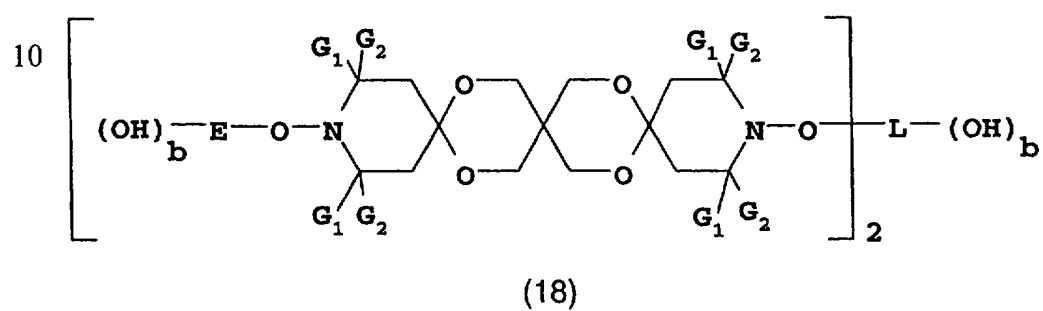
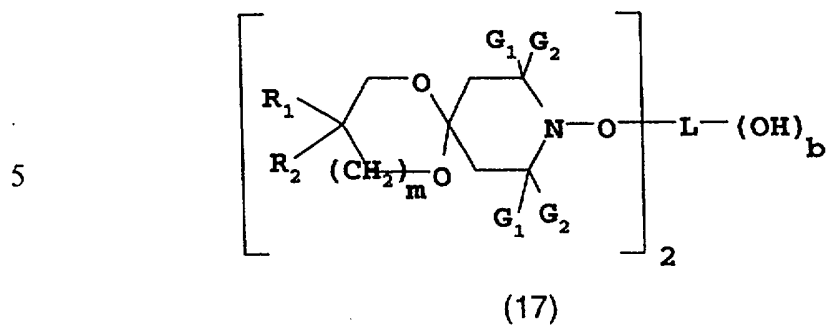
(12)



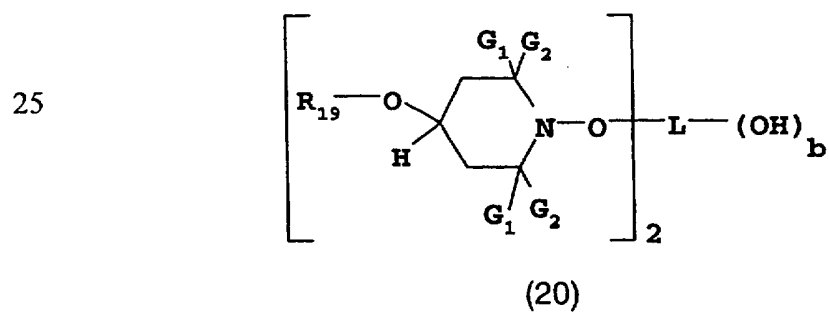
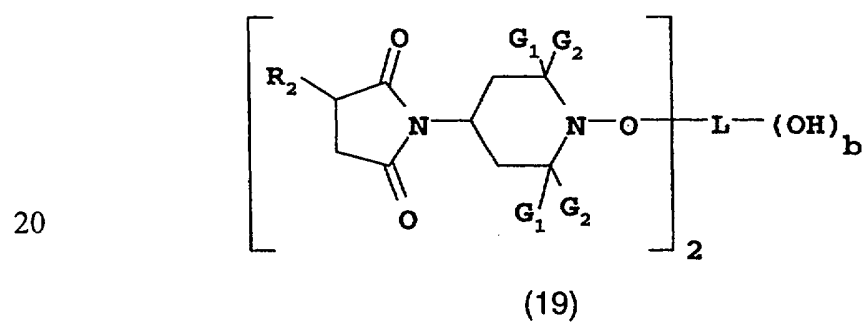
(13)

1014414



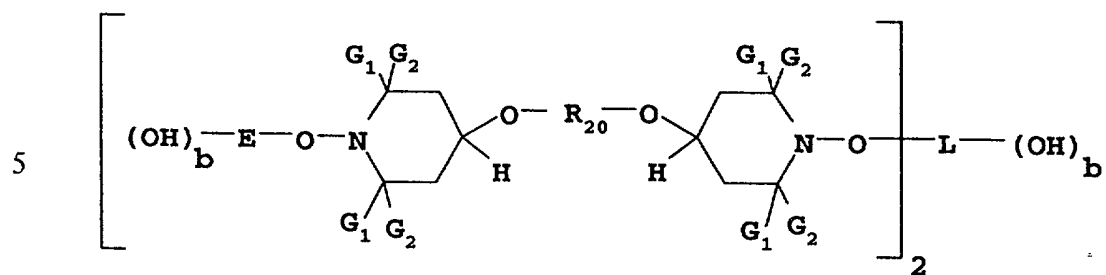


15

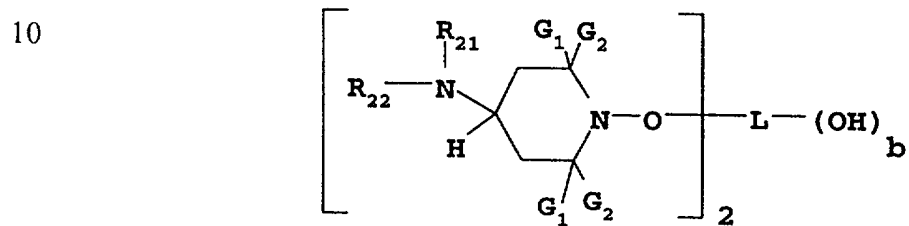


30

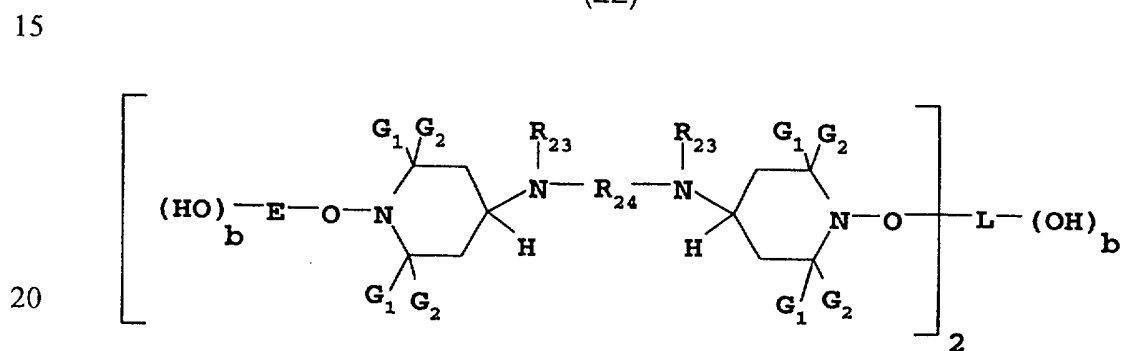
1014414



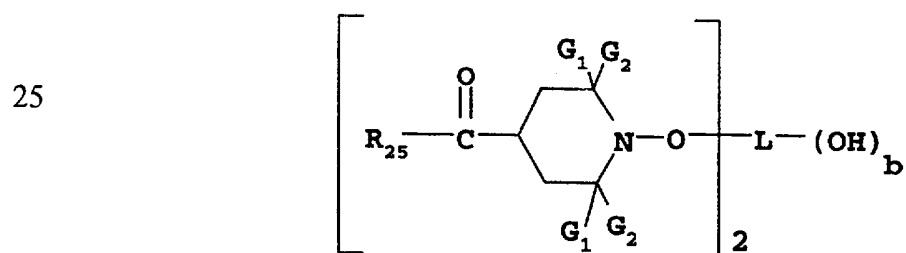
(21)



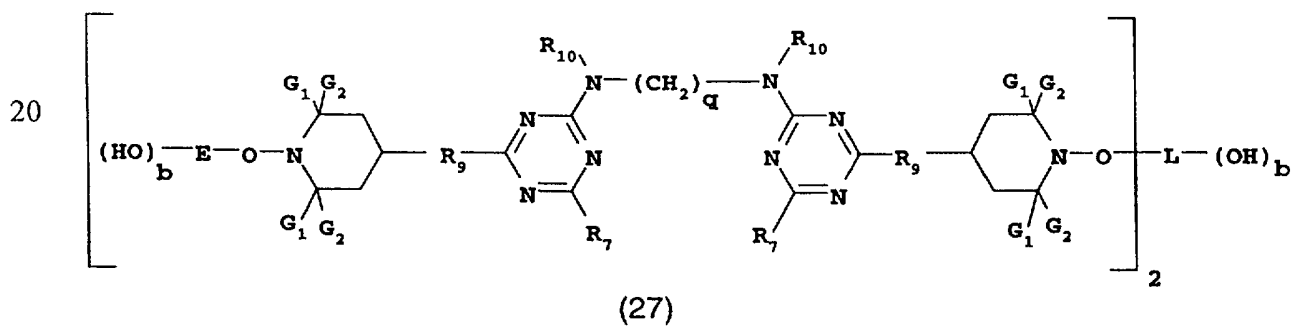
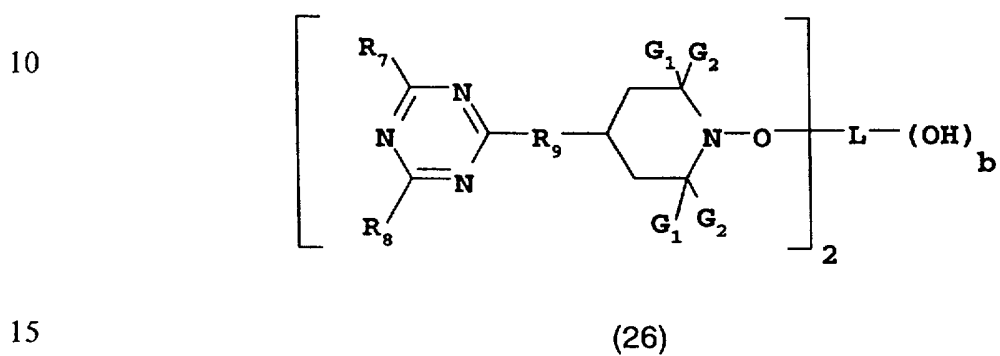
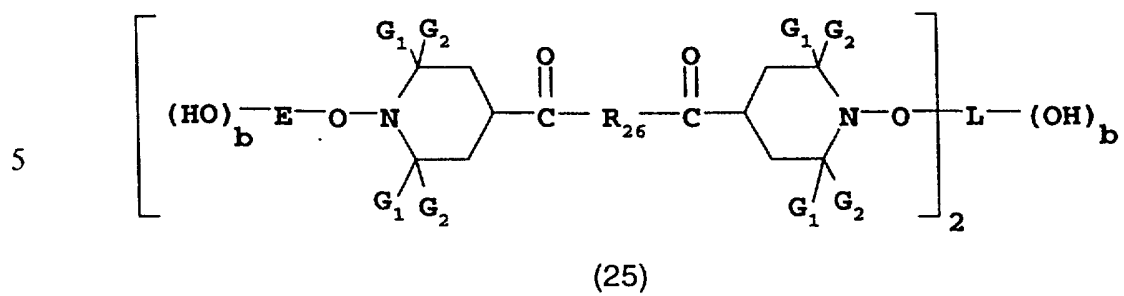
(22)



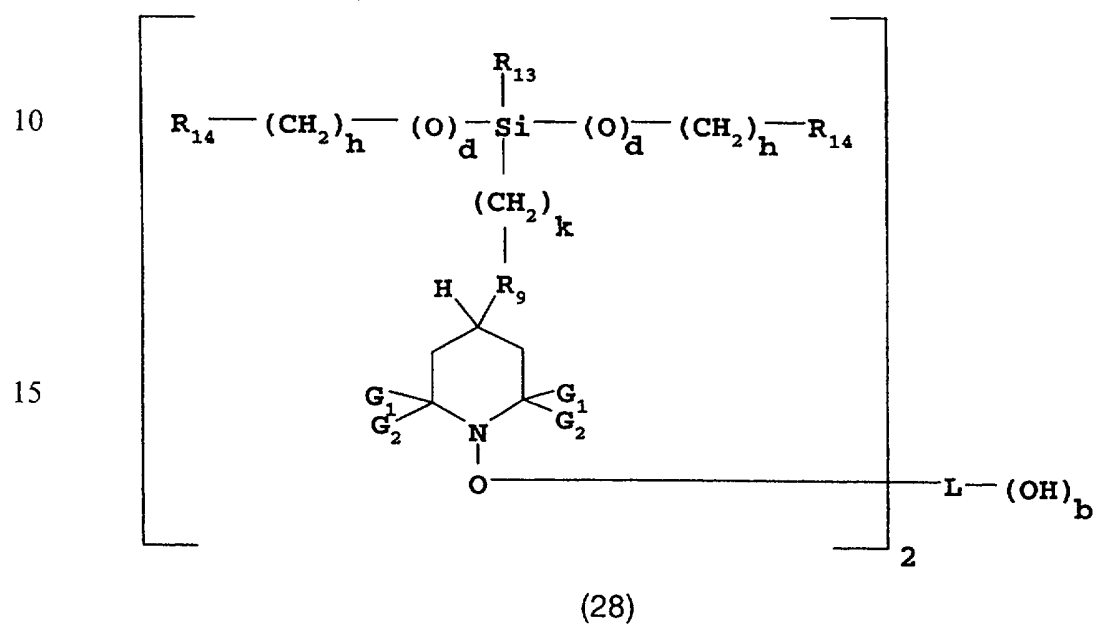
(23)



(24)

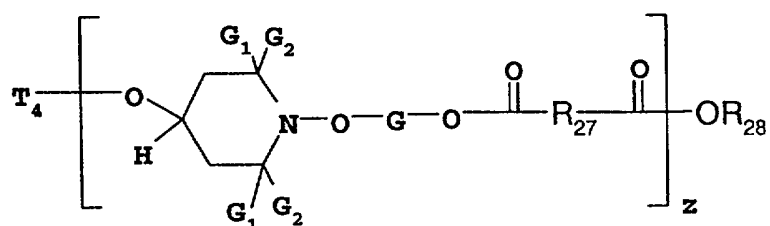


5



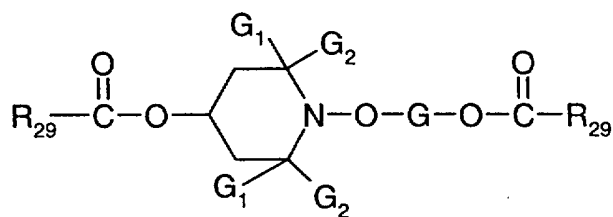
5

10



(29)

15



(30)

20

25

30

waarbij

G_1 en G_2 onafhankelijk van elkaar alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen zijn, of G_1 en G_2 samen pentamethyleen zijn;

1014414

E recht of vertakt alkyleen met 1 tot 18 koolstofatomen, cycloalkyleen met 5 tot 18 koolstofatomen, cycloalkenyleen met 5 tot 18 koolstofatomen, recht of vertakt alkyleen met 1 tot 4 koolstofatomen dat is gesubstitueerd met fenyl of met fenyl dat is gesubstitueerd met een of twee alkylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen is;

- 5 b 1, 2 of 3 is, met dien verstande dat b niet groter kan zijn dan het aantal koolstofatomen in E of L, en als b 2 of 3 is, iedere hydroxylgroep gebonden is aan een ander koolstofatoom van E of L; de twee sterisch gehinderde aminegroepen zijn in het algemeen, maar niet altijd, gebonden aan twee verschillende koolstofatomen van L;

in ieder van de formules (1) tot en met (15)

- 10 m 0 of 1 is;

R_1 waterstof, hydroxyl of hydroxymethyl is;

R_2 waterstof, alkyl met 1 tot 12 koolstofatomen of alkenyl met 2 tot 12 koolstofatomen is;

n 1 tot 4 is;

- 15 als n 1 is,

R_3 alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen, alkoxycarbonylalkyleencarbonyl met 4 tot 18 koolstofatomen, alkenyl met 2 tot 18 koolstofatomen, glycidyl, 2,3-dihydroxypropyl, met 2-hydroxy of 2-(hydroxymethyl) gesubstitueerd alkyl met 3 tot 12 koolstofatomen waarbij de alkylgroep is onderbroken door zuurstof, een acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch carbonzuur of carbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een acylrest van een cycloalifatisch carbonzuur of carbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen, of een acylrest van een aromatisch zuur met 7 tot 15 koolstofatomen is;

als n 2 is,

- 25 R_3 alkyleen met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een cycloalifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen, of een tweewaardige acylrest van een aromatisch dicarbonzuur met 8 tot 15 koolstofatomen is;

- 30 als n 3 is,

R_3 een driewaardige acylrest van een alifatisch, onverzadigd alifatisch of cycloalifatisch tricarbonzuur of tricarbamidezuur met 6-18 koolstofatomen, of een driewaardige acylrest van een aromatisch tricarbonzuur of tricarbamidezuur met 9-18

koolstofatomen is, of R_3 een driewaardige acylrest van een tris(alkylcarbamidezuur)-derivaat van cyaanuurzuur met 12-24 koolstofatomen is;

als $n = 4$ is, R_3 een vierwaardige acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch tetracarbonzuur is, of R_3 een vierwaardige acylrest van een aromatisch tetracarbonzuur met 10 tot 18 koolstofatomen is;

p 1 tot 3 is,

R_4 waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen of acyl met 2 tot 6 koolstofatomen is;

als p 1 is,

R_5 waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen, een acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch carbonzuur of carbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een acylrest van een cycloalifatisch carbonzuur of carbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen, een acylrest van een aromatisch carbonzuur met 7 tot 15 koolstofatomen is, of R_4 en R_5 samen $-(CH_2)_5CO-$, ftaloyl of een tweewaardige acylrest van maleïnezuur zijn;

als p 2 is,

R_5 alkyleen met 2 tot 12 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een cycloalifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen of een tweewaardige acylrest van een aromatisch dicarbonzuur met 8 tot 15 koolstofatomen is;

als p 3 is,

R_5 een driewaardige acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch tricarbonzuur met 6 tot 18 koolstofatomen of een driewaardige acylrest van een aromatisch tricarbonzuur met 9 tot 15 koolstofatomen is;

als $n = 1$ is,

R_6 alkoxy met 1 tot 18 koolstofatomen, alkenyloxy met 2 tot 18 koolstofatomen, -NH-alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen of -N(alkyl)₂ met 2 tot 36 koolstofatomen is,

als $n = 2$ is,

R_6 alkyleendioxy met 2 tot 18 koolstofatomen, alkenyleendioxy met 2 tot 18 koolstofatomen, -NH-alkyleen-NH- met 2 tot 18 koolstofatomen of -N(alkyl)-alkyleen-N(alkyl)- met 2 tot 18 koolstofatomen is, of R_6 4-methyl-1,3-fenyleendiamino is,

als n 3 is,

R_6 een driewaardige alkoxyrest van een verzadigde of onverzadigde alifatische triol met 3 tot 18 koolstofatomen is,

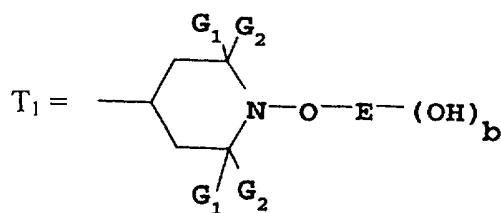
als n 4 is,

5 R_6 een vierwaardige alkoxyrest van een verzadigde of onverzadigde alifatische tetraol met 4 tot 18 koolstofatomen is,

R_7 en R_8 onafhankelijk van elkaar chloor, alkoxy met 1 tot 18 koolstofatomen, -O- T_1 , amino dat is gesubstitueerd met 2-hydroxyethyl, -NH(alkyl) met 1 tot 18 koolstofatomen, -N(alkyl) T_1 met alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen of -N(alkyl) $_2$ met 2 tot 36 koolstofatomen zijn,

R_9 een tweewaardig zuurstofatoom is, of R_9 een tweewaardig stikstofatoom is dat is gesubstitueerd met ofwel waterstof, alkyl met 1 tot 12 koolstofatomen ofwel T_1

15



20

R_{10} waterstof of methyl is,

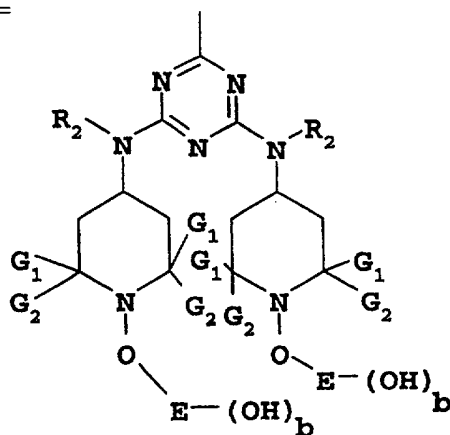
q 2 tot 8 is,

R_{11} en R_{12} onafhankelijk van elkaar waterstof of de groep T_2 zijn

25

$T_2 =$

30



R₁₃ waterstof, fenyl, recht of vertakt alkyl met 1 tot 12 koolstofatomen, alkoxy met 1 tot 12 koolstofatomen, recht of vertakt alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen dat is gesubstitueer met fenyl, cycloalkyl met 5 tot 8 koolstofatomen, cycloalkenyl met 5 tot 8 koolstofatomen, alkenyl met 2 tot 12 koolstofatomen, glycidyl, allyloxy, recht of
 5 vertakt hydroxyalkyl met 1 tot 4 koolstofatomen of silyl of silyloxy dat drie keer onafhankelijk is gesubstitueerd met waterstof, met fenyl, met alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen of met alkoxy met 1 tot 4 koolstofatomen is;

R₁₄ waterstof of silyl dat drie keer onafhankelijk is gesubstitueerd met waterstof, met fenyl, met alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen of met alkoxy met 1 tot 4
 10 koolstofatomen is;

d 0 of 1 is;

h 0 tot 4 is;

k 0 tot 5 is;

x 3 tot 6 is;

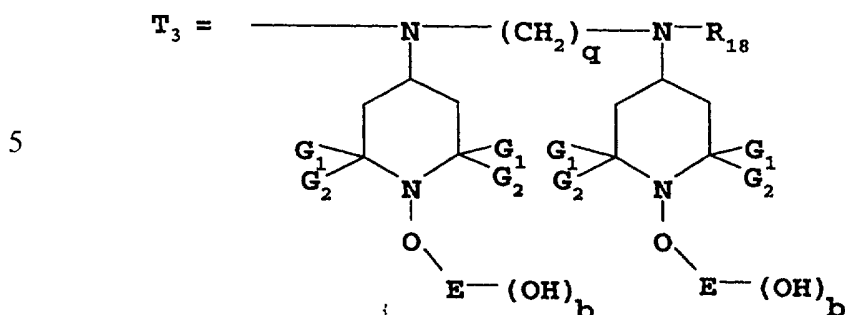
15 y 1 tot 10 is;

z een zodanig geheel getal is, dat de verbinding een molecuulgewicht heeft van 1000 tot 4000 amu,

R₁₅ morfolino, piperidino, 1-piperiziny, alkylamino met 1 tot 8 koolstofatomen, in het bijzonder vertakt alkylamino met 3 tot 8 koolstofatomen zoals tert-octylamino,
 20 -N(alkyl)T₁ met alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen of -N(alkyl)₂ met 2 tot 16 koolstofatomen is,

R₁₆ waterstof, acyl met 2 tot 4 koolstofatomen, carbamoyl dat is gesubstitueerd met alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen, s-triazinyl dat een keer met chloor en een keer met R₁₅ is gesubstitueerd, of s-triazinyl dat twee keer met R₁₅ is gesubstitueerd is, met
 25 dien verstande dat de twee R₁₅-substituenten verschillend kunnen zijn;

R₁₇ chloor, amino dat is gesubstitueerd met alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen of met T₁, -N(alkyl)T₁ met alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen, -N(alkyl)₂ met 2 tot 16 koolstofatomen of de groep T₃ is



R_{18} waterstof, acyl met 2 tot 4 koolstofatomen, carbamoyl dat is gesubstitueerd met alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen, s-triazinyl dat twee keer is gesubstitueerd met -N(alkyl)_2 met 2 tot 16 koolstofatomen of s-triazinyl dat twee keer is gesubstitueerd met -N(alkyl)T_1 met alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen is;

15 L recht of vertakt alkyleen met 1 tot 18 koolstofatomen, cycloalkyleen met 5 tot 8 koolstofatomen, cycloalkenyleen met 5 tot 8 koolstofatomen, alkenyleen met 3 tot 18 koolstofatomen, recht of vertakt alkyleen met 1 tot 4 koolstofatomen dat is gesubstitueerd met fenyl of met fenyl dat is gesubstitueerd met een of twee alkylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen is,

20 in de formules (16) tot en met (28) $R_1, R_2, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{13}, R_{14}, d, h, k, m, q$ en T_1 dezelfde betekenissen hebben als in de formules (1) tot en met (15);

R_{19} waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen, alkenyl met 2 tot 18 koolstofatomen, glycidyl, 2,3-dihydroxypropyl, met 2-hydroxy of 2-(hydroxymethyl) gesubstitueerd alkyl met 3 tot 12 koolstofatomen, waarbij de alkylgroep is onderbroken door zuurstof, een acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch carbonzuur of carbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een acylrest van een cycloalifatisch carbonzuur of carbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen, een acylrest van een aromatisch zuur met 7 tot 15 koolstofatomen is;

30 R_{20} alkyleen met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een cycloalifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen of een tweewaardige acylrest van een aromatisch dicarbonzuur met 8 tot 15 koolstofatomen is;

R₂₁ waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen of acyl met 2 tot 6 koolstofatomen is;

R₂₂ waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen, een acylrest van een alifatisch of onverzadigd aliftisch carbonzuur of carbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een
 5 acylrest van een cycloalifatisch carbonzuur of carbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen, een acylrest van een aromatisch zuur met 7 tot 15 koolstofatomen is, of R₄ en R₅ samen $-(CH_2)_5CO-$, ftaloyl of een tweewaardige acylrest van maleïnezuur zijn;

R₂₃ waterstof, alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen of acyl met 2 tot 6
 10 koolstofatomen is;

R₂₄ alkyleen met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een alifatisch of onverzadigd alifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 2 tot 18 koolstofatomen, een tweewaardige acylrest van een cycloalifatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur met 7 tot 12 koolstofatomen of een tweewaardige acylrest van een
 15 aromatisch dicarbonzuur met 8 tot 15 koolstofatomen is;

R₂₅ alkoxy met 1 tot 18 koolstofatomen, alkenyloxy met 2 tot 18 koolstofatomen, -NH-alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen of -N(alkyl)₂ met 2 tot 36 koolstofatomen is,

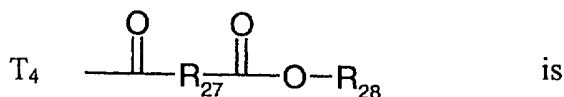
R₂₆ alkyleendioxy met 2 tot 18 koolstofatomen, alkenyleendioxy met 2 tot 18 koolstofatomen, -NH-alkyleen-NH- met 2 tot 18 koolstofatomen,
 20 -N(alkyl)-alkyleen-N(alkyl)- met 3 tot 18 koolstofatomen is,

in de formules (29) en (30) G een rond koolstof gecentreerde direct is die is verkregen uit een primaire, secundaire of tertiaire alcohol G-OH, waarbij

z is zoals hierboven gedefinieerd en

G recht of vertakt alkyleen met 1 tot 18 koolstofatomen, cycloalkyleen met 5 tot
 25 8 koolstofatomen, cycloalkenyleen met 5 tot 8 koolstofatomen, alkenyleen met 3 tot 18 koolstofatomen, recht of vertakt alkyleen met 1 tot 4 koolstofatomen dat is gesubstitueerd met fenyl of met fenyl dat is gesubstitueerd met een of twee alkylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen is, met dien verstande, dat in de formule (29) opeenvolgende sterisch gehinderde amineresten op ofwel een kop-kop- ofwel een kop-
 30 staart-manier georiënteerd kunnen zijn;

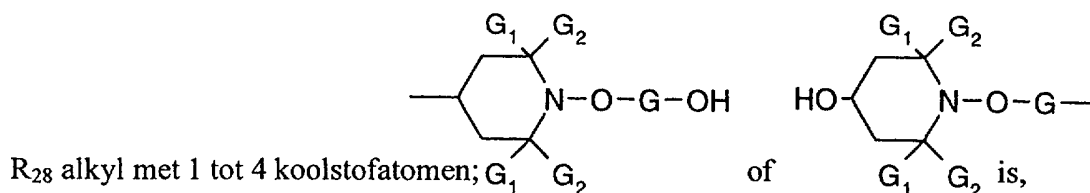
T₄ waterstof is of



5

R_{27} recht of vertakt alkyleen met 1 tot 18 koolstofatomen, cycloalkyleen of cycloalkenyleen met 5 tot 8 koolstofatomen, fenyleen of -NH-alkyleen-NH- met 2 tot 18 koolstofatomen, waaronder 5-amino-1-aminomethyl-1,3,3-trimethylcyclohexaan en -NH-xylyleen-NH-, is;

10



15

R_{29} recht of vertakt alkyl of -NH-alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen of -NH-cycloalkyl met 5 tot 8 koolstofatomen is; en

verder met dien verstande, dat in de formules (1) en (2), als b 1 is, E geen methyl, ethyl, 2-propyl of 2-methyl-2-propyl is.

20

2. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij in de formules (1) tot en met (30) G_1 en G_2 ieder methyl zijn; en in de formules (1) tot en met (28) b 1 of 2 is,

als b 1 is zijn E-OH en L-OH respectievelijk een rond koolstof gecentreerde rest of direct die bij voorkeur wordt gevormd uit 2-methyl-2-propanol, 2-propanol, 2,2-dimethyl-1-propanol, 2-methyl-2-butanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 25 1-hexanol, 1-nonanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-octadecanol, 2-butanol, 2-pentanol, 2-ethyl-1-hexanol, cyclohexanol, cyclo-octanol, allylalcohol, fenethylalcohol of 1-fenyl-1-ethanol; met de meeste voorkeur worden E-OH en L-OH gevormd uit 2-methyl-2-propanol of cyclohexanol,

30

als b 2 is zijn E-OH en L-OH respectievelijk een rond koolstof gecentreerde rest of direct die bij voorkeur wordt gevormd uit 1,2-ethaandiol, 1,2-propaandiol, 1,3-propaandiol, 1,2-butaandiol, 1,3-butaandiol, 1,4-butaandiol, 2,2-dimethyl-1,3-propaandiol, 1,2-cyclohexaandiol, 1,3-cyclohexaandiol of 1,4-cyclohexaandiol;

als b 3 is zijn E-OH en L-OH respectievelijk een rond koolstof gecentreerde rest of direct die wordt gevormd uit glycerol, 1,1,1-tris(hydroxymethyl)methaan, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propaandiol, 1,2,4-butaantriol of 1,2,6-hexaantriol;

- 5 in de formules (29) en (30) wordt -G-O- gevormd uit ethanol, fenethylalcohol, cyclohexanol of 2-methyl-2-propanol (= tert-butylalcohol).

in de formule (3) is m 0, is R_1 waterstof of hydroxymethyl en is R_2 waterstof; of is m 1, is R_1 hydroxy of hydroxymethyl en is R_2 waterstof, methyl of ethyl;

in de formule (5) is R_2 waterstof of dodecyl;

- 10 in de formule (6) is n 1-3, en als n 1 is, is R_3 allyl, glycidyl, acryloyl, methacryloyl, octadecanoyl, hexadecanoyl, tetradecanoyl, methoxycarbonylpropionyl, methoxycarbonylbutyryl, methoxycarbonylpentanoyl of methoxycarbonylnonanoyl; of als n 2 is, is R_3 succinyl, glutaryl, adipoyl, sebacoyl, 1,6-hexaandicarbamoyl, cis- of trans-5-carbamoyl-1-(carbamoylmethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexaan of toluen-2,4-dicarbamoyl; of als n 3 is, is R_3 1,3,5-tris(6-carbamoylhexyl)-2,4,6-trioxo-2-triazine;
- 15

in de formule (7) is p 1 of 2, en als p 1 is, is R_4 waterstof en is R_5 butyl; of zijn R_4 en R_5 samen de tweewaardige acylrest van maleïnezuur; of als p 2 is, is R_4 waterstof of acetyl en is R_5 1,6-hexaandiyl;

- in de formule (8) is n 1 of 2, en als n 1 is, is R_6 ethoxy, 6-methyl-1-heptyloxy, ethylamino, butylamino of octylamino; of als n 2 is, is R_6 1,2-ethaandioxy, 1,4-butaandioxy, ethyleendiamino, hexamethyleendiamino of 4-methyl-1,3-fenyleendiamino;
- 20

- in de formule (9) zijn R_7 en R_8 onafhankelijk van elkaar chloor, octylamino, tert-octylamino of amino dat is gesubstitueerd met T_1 en ethyl, butyl of dodecyl; en is R_9 een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met ethyl, butyl of dodecyl;
- 25

in de formule (10) is q 2, 4 of 6, is R_7 chloor, octylamino, octadecylamino of amino dat is gesubstitueerd met T_1 en ethyl, butyl of dodecyl; en is R_{10} waterstof;

in de formule (11) is n 3, is p 2, is R_2 ethyl, butyl of dodecyl; en is een van de resten R_{11} of R_{12} T_2 en is de ander waterstof;

- 30 in de formule (12) is k 3, is R_9 een tweewaardig zuurstofatoom of een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met ethyl, butyl of dodecyl, is R_{13} waterstof of methyl en als d 0 is, is x 5 of 6 en als d 1 is, is x 3 of 4;

in de formule (13) is d 0 of 1, is h 0-2, is k 0 of 3, is y 1-8, is R₉ een tweewaardig zuurstofatoom of een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met ethyl, butyl of dodecyl, is R₁₃ waterstof, methyl, ethyl, methoxy of ethoxy en is R₁₄ waterstof of trimethylsilyl;

5 in de formule (14) is R₉ een tweewaardig zuurstofatoom, is R₁₀ waterstof of methyl, is m 0 en is z een zodanig geheel getal, dat het molecuulgewicht van de verbinding 1500-3000 amu bedraagt;

in de formule (15) is q 6, is y 1-7, is R₁₅ tert-octylamino, morfolino, amino dat is gesubstitueerd met T₁ en butyl, dat eveneens kan worden aangeduid als T₁-butylamino, 10 is R₁₆ waterstof, acetyl, ethylcarbamoyl, 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazinyl, 2,4-bis(diethylamino)-s-triazinyl, s-triazinyl dat twee keer is gesubstitueerd met T₁-butylamino of s-triazinyl dat een keer is gesubstitueerd met diethylamino of dibutylamino en een keer met T₁-butylamino, is R₁₇ dibutylamino, diethylamino, T₁-butylamino of is R₁₇ T₃, waarbij R₁₈ acetyl of ethylcarbamoyl is;

15 in de formule (17) is m 0, is R₁ waterstof of hydroxymethyl en is R₂ waterstof; of is m 1, is R₁ hydroxy of hydroxymethyl en is R₂ waterstof of methyl;

in de formule (19) is R₂ waterstof of dodecyl;

in de formule (20) is R₁₉ waterstof, allyl, acryloyl, methacryloyl, octadecanoyl of hexadecanoyl;

20 in de formule (21) is R₂₀ succinyl, glutaryl, adipoyl, sebacoyl, 1,6-hexaandicarbamoyl of cis- of trans-5-carbamoyl-1-(carbamoylmethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexaan;

in de formule (22) is R₂₁ waterstof en is R₂₂ waterstof of butyl; of zijn R₂₁ en R₂₂ samen een tweewaardige acylrest van maleïnezuur;

25 in de formule (23) is R₂₃ waterstof of acetyl en is R₂₄ ethyleen of hexamethyleen;

in de formule (24) is R₂₅ ethoxy, 6-methyl-1-heptyloxy, ethylamino, butylamino of octylamino;

in de formule (25) is R₂₆ 1,2-ethaandioxy, 1,4-butaandioxy, ethyleendiamino of hexamethyleendiamino;

30 in de formule (26) zijn R₇ en R₈ onafhankelijk van elkaar chloor, octylamino, tert-octylamino, octadecylamino, T₁-ethylamino, T₁-butylamino of T₁-dodecylamino en is R₉ een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met ethyl, butyl of dodecyl;

in de formule (27) is q 2, 4 of 6, is R₇ chloor, octylamino, octadecylamino, T₁-ethylamino, T₁-butylamino of T₁-dodecylamino en is R₁₀ waterstof;

in de formule (28) is d 0 of 1, is h 0-2, is k 0 of 3, is R₉ een tweewaardig zuurstofatoom of een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met ethyl, butyl
5 of dodecyl, is R₁₃ waterstof, methyl, ethyl, methoxy of ethoxy en is R₁₄ waterstof of trimethylsilyl;

in de formule (29) is R₂₇ ethyleen, trimethyleen, tetramethyleen, octamethyleen, 1,6-diaminohexaan of 5-amino-1-aminomethyl-1,3,3-trimethylcyclohexaan; is z een zodanig geheel getal, dat het molecuulgewicht van de verbinding 1500-3000 amu
10 bedraagt, is R₂₈ methyl of ethyl en is G ethyleen, 1,2-cyclohexaandiyl, 1,3-cyclohexaandiyl, 1,4-cyclohexaandiyl, -CH(C₆H₅)CH₂- of -CH₂C(CH₃)₂-; en

in de formule (30) is R₂₉ pentadecyl, heptadecyl, butylamino of cyclohexylamino.

3. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij

15 in de formule (6), als n 1 is, R₃ acryloyl, methacryloyl, glycidyl, octadecanoyl, hexadecanoyl, methoxycarbonylpropionyl, methoxycarbonylbutyryl, methoxycarbonylpentanoyl of methoxycarbonylnonanoyl is; of als n 2 is, R₃ succinyl, glutaryl, adipoyl, sebacoyl, 1,6-hexaandicarbamoyl of cis- of trans-5-carbamoyl-1-(carbamoylmethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexaan of toluen-2,4-dicarbamoyl is; of als n
20 3 is, R₃ 1,3,5-tris(6-carbamoylhexyl)-2,4,6-trioxo-s-triazine is;

in de formule (7) p 1 of 2 is, en als p 1 is, R₄ waterstof is en R₅ waterstof of butyl is; of als p 2 is, R₄ waterstof is en R₅ 1,6-hexaandiyl is;

in de formule (9) R₇ chloor, octylamino of T₁-butylamino is, R₈ chloor of T₁-butylamino is en R₉ een tweewaardig stikstofatoom dat is gesubstitueerd met butyl is;

25 in de formule (10) q 6 is, R₇ T₁-butylamino is; en R₁₀ waterstof is;

in de formule (11) n 3 is, p 2 is en een van de resten R₁₁ of R₁₂ T₂ is en de ander waterstof is;

in de formule (12) k 3 is, R₉ een tweewaardig zuurstofatoom is, R₁₃ waterstof of methyl is en is d 0 is, x 5 of 6 is, en als d 1 is, x 3 of 4 is;

30 in de formule (13) d 0 of 1 is, h 0-2 is, k 0 of 3 is, y 1-8 is, R₉ een tweewaardig zuurstofatoom is, R₁₃ waterstof, methyl, ethyl, methoxy of ethoxy is en R₁₄ waterstof of trimethylsilyl is;

in de formule (15) q 6 is, y 1-7 is, R₁₅ T₁-butylamino is, R₁₆ waterstof, acetyl, ethylcarbamoyl, 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazinyl, 2,4-bis(diethylamino)-s-triazinyl, s-triazinyl dat twee keer is gesubstitueerd met T₁-butylamino of s-triazinyl dat een keer is gesubstitueerd met diethylamino of dibutylamino en een keer met T₁-butylamino is, R₁₇ dibutylamino, diethylamino, T₁-butylamino is of R₁₇ T₃ is, waarbij
 5 R₁₈ acetyl of ethylcarbamoyl is;

in de formule (20) R₁₉ waterstof, octadecanoyl of hexadecanoyl is;

in de formule (22) R₂₁ waterstof is en R₂₂ waterstof of butyl is;

in de formule (23) R₂₃ waterstof is en R₂₄ hexamethyleen is;

10 in de formule (26) R₇ chloor, octylamino of T₁-butylamino is, R₈ chloor of T₁-butylamino is en R₉ een tweewaardig stikstofatoom is dat is gesubstitueerd met butyl;

in de formule (27) q 6 is, R₇ T₁-butylamino is en R₉ een tweewaardig stikstofatoom is dat is gesubstitueerd met butyl;

in de formule (29) R₂₇ ethyleen, trimethyleen, tetramethyleen of octamethyleen
 15 is, z een zodanig geheel getal is, dat het molecuulgewicht van de verbinding 1500 tot 2000 g/mol bedraagt en R₂₈ methyl is; en

in de formule (30) R₂₉ pentadecyl of heptadecyl is.

4. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij G₁ en G₂ ieder methyl zijn en
 20 E-OH, L-OH en -G-O- in de verbindingen met de formules (1) tot en met (30) worden gevormd uit 2-methyl-2-propanol of cyclohexanol.

5. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij

in de formule (6), als n 1 is, R₃ acryloyl, methacryloyl, glycidyl, octadecanoyl, hexadecanoyl, methoxycarbonylpropionyl, methoxycarbonylbutyryl of
 25 methoxycarbonylpentanoyl is en als n 2 is, R₃ succinyl, glutaryl, adipoyl of sebacoyl is;

in de formule (7) R₄ waterstof is, en als p 1 is, R₅ waterstof of butyl is, of als p 2 is, R₅ hexamethyleen is;

in de formule (9) R₇ chloor, octylamino of T₁-butylamino is, R₈ T₁-butylamino is
 30 en R₉ een tweewaardig stikstofatoom is dat is gesubstitueerd met butyl;

in de formule (10) q 6 is, R₇ T₁-butylamino is en R₁₀ waterstof is;

in de formule (11) n 3 is, p 2 is, een van de resten R₁₁ of R₁₂ T₂ is en de ander waterstof is;

in de formule (12) d 1 is, k 3 is, x 3 of 4 is, R₉ een tweewaardig zuurstofatoom is en R₁₃ methyl is;

in de formule (13) k 3 is, y 4-8 is, R₉ een tweewaardig zuurstofatoom is, R₁₃ waterstof of methyl is, d en h 0 zijn, R₁₄ waterstof is, of d 1 is en h 0 is en R₁₄
5 trimethylsilyl is;

in de formule (14) m 0 is, R₉ een tweewaardig zuurstofatoom is, R₁₀ waterstof of methyl is en z een zodanig geheel getal is, dat het molecuulgewicht van de verbinding 1500-3000 amu bedraagt;

in de formule (15) q 6 is, y 1-7 is, R₁₅ T₁-butylamino is, R₁₆ waterstof, acetyl,
10 ethylcarbamoyl, 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazinyl, 2,4-bis(diethylamino)-s-triazinyl, s-triazinyl dat twee keer is gesubstitueerd met T₁-butylamino of s-triazinyl dat een keer is gesubstitueerd met diethylamino of dibutylamino en keer met met T₁-butylamino is, R₁₇ dibutylamino, diethylamino of T₃ is, waarbij R₁₈ acetyl of ethylcarbamoyl is;

in de formule (20) R₁₉ waterstof, octadecanoyl of hexadecanoyl is; en

15 in de formule (21) R₂₀ succinyl, glutaryl, adipoyl of sebacoyl is; en

in de formule (30) R₂₉ heptadecyl is.

6. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij component (a) een thermoplastisch organisch polymeer, een bindmiddel voor een bekleding, een kleurfotografisch
20 materiaal of een drukinkt is.

7. Samenstelling volgens conclusie 1, die verder een component omvat die wordt gekozen uit oplosmiddelen, pigmenten, kleurstoffen, weekmakers, antioxidantia, thixotropiemiddelen, egalisatie-hulpmiddelen, andere licht-stabilisatoren, middelen die
25 metaal passief maken, metaaloxiden, organofosforverbindingen, hydroxylaminen, UV-absorptiemiddelen, sterisch gehinderde aminen, vlam-vertragende stoffen en mengsels daarvan.

8. Samenstelling volgens conclusie 7, die een UV-absorptiemiddel bevat uit de
30 klasse van de 2-(2-hydroxyfenyl)-2H-benzotriazolen, de 4-hydroxybenzoaten, de 2-hydroxybenzofenonen, de oxaalaniliden, de 2-hydroxyfenyl-s-triazinen of mengsels daarvan.

9. Samenstelling volgens conclusie 7, die een polyolefinesamenstelling is die een gehalogeneerde vlam-vertragende stof als een verder bestanddeel omvat.

10. Samenstelling volgens conclusie 9, waarbij de gehalogeneerde vlam-
5 vertragende stof is gekozen uit tris(3-broom-2,2-bis(broommethyl)propyl)fosfaat, decabroomdifenyloxyde, ethyleen-bis(tetrabroomftaalimide) en ethyleen-bis-(dibroom-norbornaandicarbonimide).

11. Samenstelling volgens conclusie 1, die 0,01 tot 10 gew.%, gebaseerd op
10 component (a), van de stabilisator van component (b) bevat.

12. Werkwijze voor het stabiliseren van een organisch polymeer of
registratiemateriaal tegen beschadiging door licht, zuurstof en/of warmte, die het
toevoegen aan of het aanbrengen op het materiaal van ten minste een verbinding met de
15 formules (1) tot en met (30) volgens conclusie 1 omvat.

13. Toepassing van een verbinding met de formules (1) tot en met (30) volgens
conclusie 1 voor het stabiliseren van een organisch polymeer of registratiemateriaal
tegen beschadiging door licht, zuurstof en/of warmte.

20

14. Verbinding met de formules (1) tot en met (30) volgens conclusie 1, met dien
verstande, dat

(i) in formule (2) de groep $-E(OH)_b$ niet 1-fenyl-2-hydroxyethyl is, wanneer G_1
en G_2 beide methyl zijn en

25 (ii) in formule (1) de groep $-E(OH)_b$ niet hydroxymethyl, hydroxyethyl en 2-
hydroxy-2-methyl-propyl is, wanneer G_1 en G_2 beide methyl zijn.

15. Verbinding volgens conclusie 14, waarbij de substituenten zijn zoals
gedefinieerd in conclusie 2.

30

16. Verbinding volgens conclusie 14, waarbij de substituenten zijn zoals
gedefinieerd in conclusie 3.

17. Verbinding volgens conclusie 14, waarbij de substituenten zijn zoals gedefinieerd in conclusie 4.

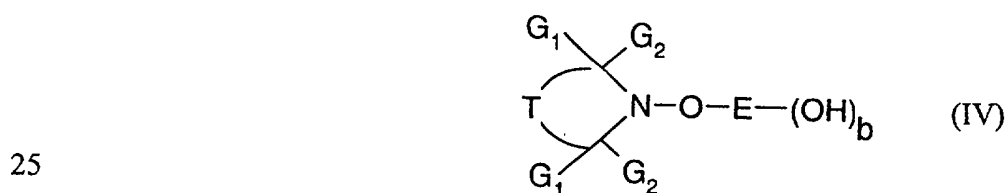
18. Verbinding volgens conclusie 14, waarbij de substituenten zijn zoals
5 gedefinieerd in conclusie 5.

19. Verbinding volgens conclusie 14, die

- (a) bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]sebacaat;
- (b) een mengsel van bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-
10 4-yl]glutaraat en bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]adipaat;
- (c) 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;
- (d) bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]adipaat;
- (e) bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]glutaraat;
- 15 (f) bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]succinaat;
- (g) een mengsel van bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]glutaraat en bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl]succinaat;
- (h) 1-(4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-yloxy)-2-octadecanoyloxy-2-
20 methylpropan;
- (i) 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[9-(methoxycarbonyl)nonanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;
- (j) 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxycarbonyl)pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;
- 25 (k) 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[3-(methoxycarbonyl)propionyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;
- (l) 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxycarbonyl)butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;
- (m) het condensatieproduct van 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met hexamethyleendiisocyaan en beëindigd met methoxy;
- 30 (n) het condensatieproduct van 4-hydroxy-1-(2-hydroxyethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met hexamethyleendiisocyaan en beëindigd met methoxy;

- (o) het condensatieproduct van 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-1-fenethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met hexamethyleendiisocynaat en beëindigd met methoxy;
- (p) 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hexadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;
- 5 (q) 1-(4-hexadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-yloxy)-2-hexadecanoyloxy-2-methylpropaan;
- (r) 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxycarbonyl)pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxycarbonyl)-butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;
- 10 (s) 1,3,5-tris{[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl-oxy]carbonylaminohexyl}-2,4,6-trioxo-s-triazine;
- (t) het reactieproduct van 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met 2-methyl-2-butanol;
- (u) het omesteringsproduct van het reactieproduct van 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine met 2-methyl-2-butanol met methylstearaat of
- 15 (v) een mengsel van 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxycarbonyl)pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine en 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxycarbonyl)butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidine is.

20 20. Werkwijze voor het bereiden van een verbinding met de formule IV



waarbij

G_1 en G_2 onafhankelijk van elkaar alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen zijn, of G_1 en G_2 samen pentamethyleen zijn;

30

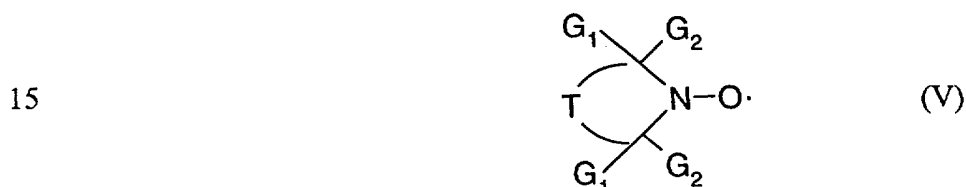
T een tweewaardige organische rest is die vereist is voor het voltooien van een vijf of zes leden tellende ring die het stikstofatoom van het sterisch gehinderde amine en twee quaternaire koolstofatomen die zijn gesubstitueerd met G_1 en G_2 bevat;

E een (b+1)-waardige alkyleenrest met 2 tot 18 koolstofatomen, een alkenyleenrest met 3 tot 19 koolstofatomen, een cycloalkyleenrest met 5 tot 12 koolstofatomen, een cycloalkenyleenrest met 5 tot 12 koolstofatomen of een alkyleenrest met 2 tot 4 koolstofatomen, die is gesubstitueerd met fenyl of met fenyl dat
 5 is gesubstitueerd met een of twee alkylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, is; en

b 1, 2 of 3 is; met dien verstande, dat b niet groter kan zijn dan het aantal verzadigde koolstofatomen in E, en als b 2 of 3 is, iedere hydroxylgroep aan een ander koolstofatoom in E is gebonden;

welke werkwijze omvat

10 het laten reageren van een N-oxyl bevattend sterisch gehinderd amine met de formule V



met een alcohol met de formule VI

20



bij aanwezigheid van een peroxide of organisch hydroperoxide en een katalytische hoeveelheid van een metaalzout of metaal-ligand-complex.

25

21. Werkwijze volgens conclusie 20, waarbij de verbinding met de formule IV overeenkomt met de formules (1) tot en met (28) volgens conclusie 1.

22. Werkwijze volgens conclusie 20, waarbij G_1 en G_2 ieder methyl zijn en T 2-
 30 hydroxy-1,3-propaandiyl of 2-oxo-1,3-propaandiyl is.

23. Werkwijze volgens conclusie 20, waarbij de verbinding $E-(OH)_b$ met de formule VI, als b 1 is, 2-methyl-2-propanol of cyclohexanol is, en als b 2 is, 1,2-

propaandiol, 1,3-propaandiol, 1,2-butaandiol, 1,4-butaandiol, 2,2-dimethyl-1,3-propaandiol, 2,5-dimethyl-2,5-hexaandiol, 1,2-cyclohexaandiol, 1,3-cyclohexaandiol of 1,4-cyclohexaandiol is, en als b 3 is, 1,1,1-tris(hydroxymethyl)ethaan, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propaandiol, 1,2,4-butaantriol of 1,2,6-hexaantriol is.

24. Werkwijze volgens conclusie 20, waarbij het peroxide waterstofperoxide of de additieverbinding van ureum en waterstofperoxide is.

25. Werkwijze volgens conclusie 20, waarbij het metaal een overgangsmetaal is dat wordt gekozen uit groep IVA, VA, VIIA, VIIIA en IB van het Periodiek Systeem, in het bijzonder ijzer(II), ijzer(III), koper(I), koper(II), kobalt(II), kobalt(III), mangaan(II), mangaan(III), vanadium(II), vanadium(III), cerium(III) of titaan(III).

26. Werkwijze volgens conclusie 25, waarbij het tegenion voor het overgangsmetaal chloride, sulfaat, acetylacetaat, acetaat, citraat, oxalaat, nitraat, perchloraat, cyanide, hydroxide, fosfaat, pyrofosfaat of oxide is, en een organisch ligand aanwezig kan zijn, die wordt gekozen uit 2,2'-dipyridyl, 2,2':6,2"-terpyridyl, 1,10-fenanthroline, ethyleendiaminetetra-azijnzuur, ethyleendiaminetetra-azijnzuur-dinatriumzout, pyridine, picolinezuur, 2-pyrazinecarbonzuur, aromatische diiminen die worden gevormd uit de reactie van aniline of gesubstitueerde anilinen met 1,2-diketonen zoals 2,3-butaandion, of trifenylfosfienoxide.

27. Werkwijze volgens conclusie 20, waarbij de verbinding met de formule VI wordt gebruikt als oplosmiddel in een verhouding van 5 tot 100 mol per mol nitroxylresten in de formule V,

waarbij de hoeveelheid peroxide of organisch hydroperoxide 1 tot 20 mol bedraagt per mol nitroxylresten in de formule V,

waarbij de hoeveelheid metaalzout of metaal-ligand-complex 0,001 tot 0,5 molequivalent bedraagt per mol nitroxylresten in de formule V,

waarbij geen zuur wordt gebruikt, of een zuur wordt gebruikt in een hoeveelheid tot maximaal 1 molequivalent per mol nitroxylresten in de formule V en

waarbij de werkwijze wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 20° tot 100 °C.



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 134626
NL 1014414

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie
X	HAWKER C J ET AL: "RADICAL CROSSOVER IN NITROXIDE MEDIATED LIVING FREE RADICAL POLYMERIZATIONS" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, deel 118, nr. 46, 1996, bladzijden 11467-11471, XP000960412 ISSN: 0002-7863 verbinding 6	1	C07D211/94 C07B63/04 C09K15/20
X	NIGAM, SANTOSH ET AL: "Electron transfer and addition reactions of free nitroxyl radicals with radiation induced radicals" J. CHEM. SOC., FARADAY TRANS. 1 (1976), 72(10), 2324-40 , XP000992694 Relevante verbindingen: '61515-32-2! en '61515-33-1! TAN, pagina 2325 in combinatie met Tabel 1	1	
X	GRAVERT, DENNIS J. ET AL: "Soluble Supports Tailored for Organic Synthesis: Parallel Polymer Synthesis via Sequential Normal/Living Free Radical Processes" J. AM. CHEM. SOC. (1998), 120(37), 9481-9495 , XP002164877 Schéma 2, composé 17	1	Onderzochte gebieden van de techniek C07D C07B C09K
E	WO 00 78709 A (NAKAMURA TOMOYUKI ; HAYASHI MASAKI (JP); NOF CORP (JP); UJIKAWA NOR) 28 December 2000 (2000-12-28) * samenvatting * Verbindingen 16 en 20	1,7, 12-14	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :			
Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 10 April 2001	Vooronderzoeker (EOB) Diederien, J
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum		T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document	

EOB FORM 02.83 (P0414)



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 134626
NL 1014414

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	EP 0 845 458 A (CIBA GEIGY AG) 3 Juni 1998 (1998-06-03) * samenvatting * * voorbeelden 1-8 * ---	1,7,12, 13	
A	FR 2 763 949 A (CIBA GEIGY AG) 4 December 1998 (1998-12-04) * samenvatting * * voorbeeld 3 * -----	1,7,12, 13	
			Onderzochte gebieden van de techniek
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :.....			
Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 10 April 2001	Vooronderzoeker (EOB) Diederer, J
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document			

2

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 134626
NL 1014414

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 het Bureau voor de Industriële eigendom gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

10-04-2001

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO 0078709 A	28-12-2000	JP 2000095744 A	04-04-2000
EP 0845458 A	03-06-1998	US 5844025 A	01-12-1998
		BR 9706064 A	14-03-2000
		CA 2223112 A	02-06-1998
		CN 1184102 A	10-06-1998
		JP 10182605 A	07-07-1998
FR 2763949 A	04-12-1998	BE 1011937 A	07-03-2000
		CA 2238432 A	27-11-1998
		DE 19823282 A	03-12-1998
		ES 2138934 A	16-01-2000
		GB 2325667 A	02-12-1998
		IT MI981170 A	26-11-1999
		JP 10330378 A	15-12-1998
		NL 1009260 C	24-09-1999
		NL 1009260 A	01-12-1998
		US 6114420 A	05-09-2000