

19



Octroiraad
Nederland

11 194983

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 9400802

22 Ingediend: 17.05.1994

51 Int.Cl.⁷
C09D7/12, C09D4/00, C07D239/26,
C07D401/12

30 Voorrang:
17.05.1993 CH 0001496/93
01.12.1993 CH 0003573/93

43 Ter inzage gelegd:
16.12.1994 I.E. 1994/24

47 Dagtekening:
10.04.2003

45 Uitgegeven:
02.06.2003 I.E. 2003/06

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

72 Uitvinder(s):
Andreas Valet te Binzen (DE)
Jean-Luc Birbaum te Fribourg (CH)
Gerhard Rytz te Neuchatel (CH)
Norbert Würms te St. Ursen (CH)

74 Gemachtigde:
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2517 KZ Den
Haag.

54 Bekledingsmiddel, omvattende één of meer pyrimidineverbindingen, alsmede 2-(2-hydroxyfenyl)-4,6-difenylpyrimidineverbindingen.

NL C 194983

Dit octrooi is verleend onder toepassing van artikel 102b van de rijkswet van 19 december 2002 tot wijziging van de Rijsoctrooiwet 1995 in verband met de behandeling van octrooiaanvragen die zijn ingediend op grond van de Rijsoctrooiwet (Stb. 2003, 35)

Bekledingsmiddel, omvattende één of meer pyrimidineverbindingen, alsmede 2-(2-hydroxyfenyl)-4,6-difenylypyrimidineverbindingen

De uitvinding heeft betrekking op een bekledingsmiddel, omvattende

- 5 A) een bindmiddel op basis van een organisch polymeer en
 B) een 2-(2-hydroxyfenyl)-4,6-difenylypyrimidineverbinding als stabilisator tegen beschadiging door licht, warmte en zuurstof.

Een dergelijk bekledingsmiddel is bekend uit het Franse octrooischrift 1.396.684. Meer in het bijzonder heeft dit Franse octrooischrift betrekking op hydroxyfenylpyrimidineverbindingen zoals 2-(2-hydroxyfenyl)-
 10 4,6-difenylypyrimidineverbindingen, welke alle als gelijkwaardige stabilisatoren voor het beschermen van organische materialen tegen warmte, zuurstof en in het bijzonder UV-licht worden toegepast. Als te beschermen organische materialen worden acetylcellulose, polyvinylchloride, polypropreen, polyester en polyetheenfolies in de toepassingsvoorbeelden toegelicht.

Gebleken is, dat het beschermen van acrylaatharsen als organisch materiaal met de in deze
 15 FR-A 1.396.864 weergegeven 2-(2-hydroxyfenyl)-4,6-difenylypyrimidineverbindingen enigszins te wensen overlaat.

Heller en Blattmann, Pure Appl. Chem. 36 (1973), 141-146 noemt evenals het Franse octrooischrift 1.396.684, in figuur 3, sectie 4, enkele 2,4,6-trifenylypyrimidineverbindingen waarvan een of twee
 20 2-hydroxyfenylgroepen bevattende 2,4,6-trifenylypyrimidineverbindingen, maar daarvan wordt gemeld, dat deze in een polyesterhars slechts een gering beschermend effect tegen UV-straling hebben en zelfs verkleuring van de polyesterhars versnellen.

Gevonden werd, dat men het bovenvermelde nadeel kan opheffen, wanneer men bij het gebruik van functioneel acrylaathars en een verknopingsmiddel als organisch polymeer een specifieke groep van
 2-(2-hydroxyfenyl)-4,6-difenylypyrimidineverbindingen toepast.

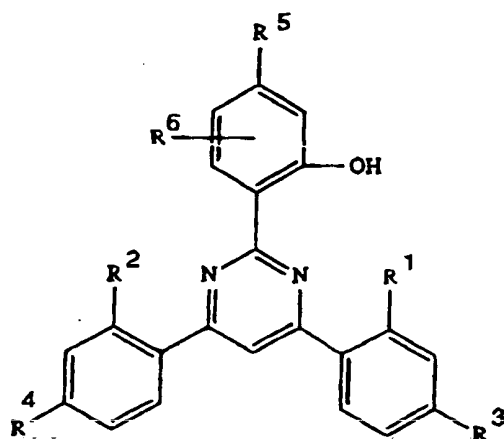
25 Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een in de aanhef gedefinieerd bekledingsmiddel, dat gekenmerkt wordt doordat

- A) het organische polymeer een functioneel acrylaathars en een verknopingsmiddel is en
 B) de stabilisator een verbinding met de formule 1

30

35

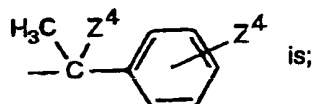
40



45 is, waarin

- R¹ en R² onafhankelijk van elkaar H; OH; C₁-C₁₂-alkyl betekenen;
 R³ en R⁴ onafhankelijk van elkaar een van de betekenissen van R⁷ hebben of OR⁷ of halogeen betekenen;
 R⁵ O-OC-R¹² of -O-R⁷ betekent;

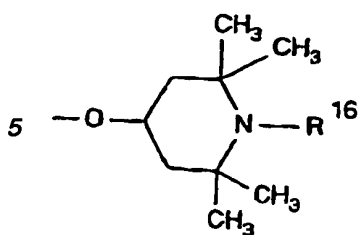
50 R⁶ H; C₁-C₂₀-alkyl; of een rest met de formule



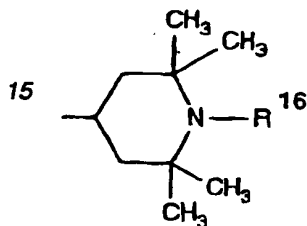
is;

R⁷ waterstof; C₁-C₁₈-alkyl of C₂-C₁₈-alkenyl betekent; of

55 R⁷ C₁-C₁₈-alkyl betekent dat is gesubstitueerd met OH, C₁-C₁₈-alkoxy, C₂-C₁₈-alkanoyl, C₂-C₈-alkenyloxy, halogeen, -COOH, -COOR⁸, -OCOR¹¹ en/of met een groep met de formule



10 of R⁷ door 0 onderbroken en met OH of C₁-C₁₂-alkoxy gesubstitueerd C₄-C₂₀-alkyl; glycidyl betekent; R⁸ C₁-C₁₈-alkyl, C₂-C₆-hydroxyalkyl; C₃-C₁₈-alkenyl, of een groep met de formule



20

voorstelt;

R₁₁ C₁-C₁₈-alkyl; C₂-C₁₈-alkenyl of fenyl betekent;

R¹² C₁-C₁₈-alkyl; C₂-C₁₈-alkenyl voorstelt;

R₁₆ waterstof; oxyl; C₁-C₁₈-alkanoyl; C₁-C₁₈-alkyl; C₂-C₁₈-hydroxyalkyl; door O onderbroken C₃-C₁₈-

25 hydroxyalkyl; C₁-C₁₈-alkoxy; C₅-C₈-cycloalkyl; C₅-C₈-cycloalkoxy;

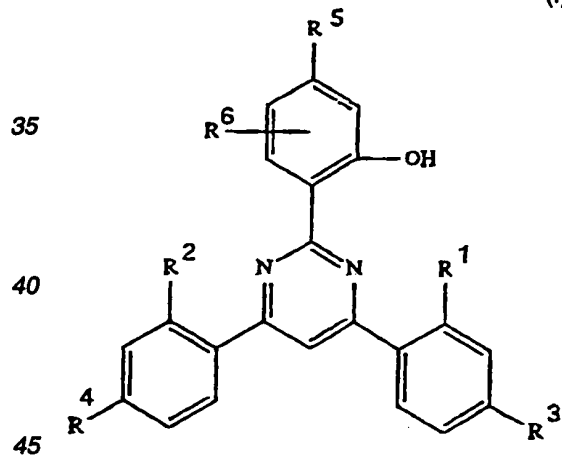
Z⁴ waterstof of methyl is.

Met voordeel wordt in het bekledingsmiddel op 100 gew.dln vast bindmiddel A 0,01-10 gew.dln van stabilisator B toegepast.

Voorts heeft de uitvinding betrekking op 2-(2-hydroxyfenyl)-4,6-difenylpyrimidineverbindingen met de

30 formule 1

(I)



waarin

R¹ en R² onafhankelijk van elkaar H; OH; C₁-C₁₂-alkyl betekenen;

50 R³ en R⁴ onafhankelijk van elkaar waterstof; OH; C₁-C₃-alkyl; C₁-C₃-alkoxy; of halogeen betekenen of een van de betekenissen van R⁷ hebben of OR⁷ betekenen;

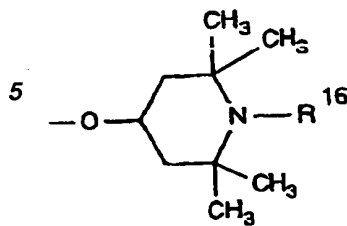
R⁵ C¹ -O-CO-R¹² of -O-R⁷ betekent;

R⁶ H; (C₁₋₂₀ alkyl of een rest met de formule is;

55

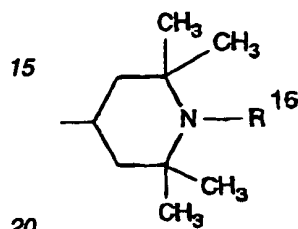
R⁷ C₄-C₁₈-alkyl of C₂-C₁₈-alkenyl betekent; of R⁷ C₁-C₁₈-alkyl betekent dat is gesubstitueerd met OH,

C_1-C_{18} -alkoxy, C_2-C_{18} -alkanoyl, halogeen, $-COOH$, $-COOR^8$, $-OCOR^{11}$ en/of met een groep met de formule



10 of R^7 door O onderbroken en met OH of C_1-C_{12} -alkoxy gesubstitueerd C_4-C_{20} -alkyl; glycidyl betekent

R^8 C_1-C_{18} -alkyl; C_2-C_6 -hydroxyalkyl; C_3-C_{18} -alkenyl of een groep met de formule



voorstelt;

R^{11} C_1-C_{18} -alkyl; C_2-C_{18} -alkenyl of fenyyl betekent;

R^{12} C_1-C_{18} -alkyl of C_2-C_{18} -alkenyl voorstelt;

25 R^{16} waterstof, oxyyl; C_1-C_8 -alkanoyl; C_1-C_{18} -alkyl; C_2-C_{18} -hydroxyalkyl; door O onderbroken C_3-C_{18} -hydroxyalkyl; C_1-C_{18} -alkoxy; C_5-C_8 -cycloalkyl; C_5-C_8 -cycloalkoxy;

Z^4 waterstof of methyl is met uitzondering van een verbinding met de formule 1 waarin 2 van de resten R^3 , R^4 en R^5 alkoxy betekenen en de derde rest een betekenis heeft die verschillend is van alkoxy.

Als voorbeelden van bekledingsmiddelen worden genoemd:

1. lakken op basis van koud of heet verknoopbare acrylaatharsen of mengsels van dergelijke harsen met polyester-, epoxy- of melamineharsen, eventueel met toevoeging van een hardingskatalysator;
2. tweecomponenten-polyurethaanlakken op basis van hydroxylgroepen bevattende acrylaatharsen met eventueel polyester- of polyetherharsen en alifatische of aromatische polyisocyanaten;
3. tweecomponentenlakken op basis van (poly)ketiminen en een onverzadigde acrylaathars;
4. tweecomponentenlakken op basis van carboxyl- of aminogroepen bevattende polyacrylaten en polyepoxiden;
5. tweecomponentenlakken op basis van anhydridegroepen bevattende acrylaatharsen en een polyhydroxyl- of polyaminobestanddeel;
6. tweecomponentenlakken op basis van (poly)oxazolinen en anhydridegroepen bevattende acrylaatharsen of onverzadigde acrylaatharsen of alifatische of aromatische polyisocyanaten;
7. tweecomponentenlakken op basis van onverzadigde polyacrylaten en polymalonaten;
8. thermoplastische polyacrylaatlakken op basis van thermoplastische acrylaatharsen of onder invloed van buiten verknopende acrylaatharsen in combinatie met veretherde melamineharsen;
9. laksystemen op basis van met siloxaan gemodificeerde of met fluor-gemodificeerde acrylaatharsen.

Bij de bekledingsmiddelen volgens de uitvinding kan het ook om onder invloed van stralen hardende bekledingsmiddelen gaan. In dit geval bestaat het bindmiddel in hoofdzaak uit monomere of oligomere verbindingen met ethenisch onverzadigde bindingen die na het opbrengen door middel van UV- of elektrodestralen worden gehard, d.w.z. in een verknoopte, grootmoleculaire vorm worden omgezet. Dergelijke systemen zijn beschreven in de bovengenoemde publicatie, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5de druk, deel A18, blz. 451-453 (1991). In onder invloed van stralen hardende bekledingsmiddelen kunnen de verbindingen met de formule 1 ook zonder toevoeging van sterisch gehinderde aminen worden toegepast.

Het bekledingsmiddel volgens de uitvinding bevat bij voorkeur naast de bestanddelen A en B als bestanddeel C een middel dat beschermt tegen licht van het type van de sterisch gehinderde aminen, van de 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen en/of van de 2-hydroxyfenyl-2H-benzotriazolen; zie blz. 470-471 van Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry A18 (1991), US-A 4.973.701, 4.921.966, 4.973.702, 4.853.471.

Bestanddeel C wordt bij voorkeur toegepast in een hoeveelheid van 0,05-5 gew.dln op 100 gew.dln van

het vaste bindmiddel.

Voorbeelden van als bestanddeel C toepasbare olie tetraalkylpiperidinederivaten kunnen ook worden ontleend aan EP-A-356.677, blz. 3-17, Alinea's a) t/m f).

Het bekledingsmiddel kan naast de bestanddelen A en B en eventueel C verdere bestanddelen bevatten, 5 bijvoorbeeld oplosmiddelen, pigmenten, kleurstoffen, weekmakers, stabilisatoren, thixotropeermiddelen, drogingskatalysatoren en/of vloeihulpmiddelen. Mogelijke bestanddelen zijn bijvoorbeeld bestanddelen zoals die zijn beschreven in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5de druk, deel A18, blz. 429-471. VCH, Weinheim 1991.

Mogelijke drogingskatalysatoren respectievelijk hardingskatalysatoren zijn bijvoorbeeld organische 10 metaalverbindingen, aminen, aminogroepen bevattende harsen en/of fosfinen. Organische metaalverbindingen zijn bijvoorbeeld metaalcarboxylaten, in het bijzonder die van de metalen Pb, Mn, Co, Zn, Zr of Cu, of metaalchelaten, in het bijzonder die van de metalen Al, Ti of Zr, of organische metaalverbindingen, zoals bijvoorbeeld organische tinverbindingen.

Voorbeelden van metaalcarboxylaten zijn de steeraten van Pb, Mn of Zn, de octoaten van Co, Zn of Cu, 15 de naffenaten van Mn en Co of de overeenkomstige linoleaten, resinaten of tallaten.

Voorbeelden van metaalchelaten zijn de aluminium-, titaan- of zirkoonchelaten van acetylaceton, ethylacetylacetaat, salicylaldehyd, salicylaldoxim, o-hydroxyacetofenon of ethyltrifluoracetylacetaat en de alkoxiden van deze metalen.

Voorbeelden van organische tinverbindingen zijn dibutyltinoxide, dibutyltindilauraat of dibutyltindioctoat. 20 Voorbeelden van aminen zijn vooral tertiaire aminen, zoals bijvoorbeeld tributylamine, triethanolamine, N-methyldiethanolamine, N-dimethylethanolamine, N-ethylmorpholine, N-methylmorpholine of diazabicyclooctaan (triethyleendiamine), alsmede hun zouten. Verdere voorbeelden zijn quaternaire ammoniumzouten, zoals bijvoorbeeld trimethylbenzylammoniumchloride,

Aminogroepen bevattende harsen zijn gelijktijdig bindmiddel en hardingskatalysator. Voorbeeld hiervan 25 zijn aminogroepen bevattende acrylaatcopolymeren.

Als hardingskatalysator kunnen ook fosfinen worden toegepast, zoals bijvoorbeeld trifenylfosfine.

De bekledingsmiddelen volgens de uitvinding kunnen op willekeurige substraten worden opgebracht, bijvoorbeeld op metaal, hout, kunststof of keramische materialen. Bij voorkeur worden ze bij het verlakken van automobielen als deklak toegepast. Wanneer de deklak uit twee lagen bestaat waarvan de onderste 30 laag is gepigmenteerd en de bovenste laag niet gepigmenteerd is, dan kan het bekledingsmiddel volgens de uitvinding voor de bovenste of de onderste laag of voor beide lagen worden toegepast, bij voorkeur echter voor de bovenste laag.

De bekledingsmiddelen volgens de uitvinding kunnen volgens de gebruikelijke werkwijzen, bijvoorbeeld door middel van strijken, besproeien, gieten, dompelen of elektroforese, op de substraten worden opge- 35 bracht; zie ook Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5de druk, deel A18, blz. 491-500 (1991).

Het harden van de bekledingen kan - afhankelijk van het bindmiddelsysteem -, plaatsvinden bij kamertemperatuur of door middel van verwarming. Bij voorkeur hardt men de bekledingen bij 50-150°C, poederlakken ook bij hogere temperaturen.

De volgens de uitvinding verkregen bekledingen zijn uitstekend bestand tegen de schadelijke invloeden 40 van licht, zuurstof en warmte; in het bijzonder wordt gewezen op de goede bestendigheid van de aldus verkregen bekledingen, bijvoorbeeld lakken, tegen licht en weersinvloeden.

Het bekledingsmiddel volgens de uitvinding is in het bijzonder een lak. De lak is bij voorkeur een deklak voor automobielen.

Volgens een uitvoeringsvorm van de werkwijze past men bindmiddelen toe waarin een verbinding met de 45 formule 1 is ingebouwd door middel van copolymerisatie of copolycondensatie. Hiervoor geschikt zijn verbindingen met de formule 1 waarin de rest R⁵ een copolymeriseerbare C₂-C₁₈-alkenylgroep of de hydroxylgroep die in staat is tot copolycondensatie, bevat. In dit geval is het verknopingsmiddel gelijk aan de stabilisator.

Meestal bevatten de bekledingsmiddelen een organisch oplosmiddel of oplosmiddelenmengsel, waarin 50 het bindmiddel oplosbaar is. Het bekledingsmiddel kan echter ook een oplossing of dispersie in water zijn. Het vehiculum kan ook een mengsel van een organisch oplosmiddel en water zijn. Het bekledingsmiddel kan ook een aan vaste stoffen rijke lak (high solids lak) zijn of oplosmiddelvrij (poederlak) zijn.

De pigmenten kunnen anorganische, organische of metallische pigmenten zijn. Bij voorkeur bevatten de bekledingsmiddelen volgens de uitvinding geen pigment en worden toegepast als blanke lak.

55 Eveneens de voorkeur verdient de toepassing van het bekledingsmiddel als deklak voor toepassingen in de automobielenindustrie, in het bijzonder als gepigmenteerde of ongepigmenteerde deklaag van de lak. De toepassing voor onderliggende lagen is echter ook mogelijk.

De bereiding van de verbindingen met de formule 1 kan volgens of naar analogie van een van de in FR-A-1.396.684 aangegeven werkwijzen plaatsvinden door middel van Friedel-Crafts-additie van halogeenpyrimidinen aan geschikte fenolen.

5 De hoeveelheid van de toe te passen stabilisator is afhankelijk van het te stabiliseren organische materiaal en van de beoogde toepassing van het gestabiliseerde materiaal. In het algemeen bevat de samenstelling volgens de uitvinding op 100 gew.dln van bestanddeel A 0,01 tot 15, in het bijzonder 0,05 tot 10 en vooral 0,1 tot 5 gew.dln van de stabilisator (bestanddeel B).

10 Het bereiden van de bekledingsmiddelen kan plaatsvinden volgens de uitvinding met de in de techniek gebruikelijke werkwijzen. De toevoeging van stabilisator B kan doelmatig vóór of tijdens de vormgeving, bijvoorbeeld door vermenging van de poedervormige bestanddelen van het polymeer A of de toevoeging van de stabilisator aan de smelt of oplossing van het polymeer A) of door het opbrengen van de opgeloste of gedispergeerde verbindingen op het polymeer, eventueel onder aansluitend verdampen van het oplosmiddel, plaatsvinden. Bij elastomeren kunnen deze ook als latices worden gestabiliseerd. Een verdere mogelijkheid voor het verwerken van de stabilisatoren B volgens de uitvinding door polymeren A) bestaat uit 15 hun toevoeging vóór of tijdens de polymerisatie van de desbetreffende monomeren resp. vóór de verknooping.

De stabilisatoren B of hun mengsels kunnen ook in de vorm van een masterbatch, die deze stabilisator bijvoorbeeld in een concentratie van 2,5 tot 25 gew.% bevat, aan de functionele acrylaathars A) worden toegevoegd.

20 Doelmatig kan de toevoeging van de stabilisatoren B plaatsvinden volgens de volgende werkwijzen:

- als emulsie of dispersie (bijvoorbeeld aan latices of emulsiepolymeren)
- als droog mengsel tijdens het vermengen van de toevoegsels of polymere mengsels
- door directe toevoer aan de verwerkingsinrichting (bijvoorbeeld extrudeerinrichting, inwendige kneedinrichting enz.)

25 - als oplossing of smelt.

De aldus verkregen gestabiliseerde polymere samenstellingen kunnen volgens gebruikelijke werkwijzen, bijvoorbeeld door heet persen, spinnen, extruderen of spuitgieten, worden verwerkt tot gevormde voorwerpen, zoals bijvoorbeeld draden, foelies, bandjes, platen, stroken, vaten, buizen en overige profielen.

30 Van belang is ook de toepassing in veellaagssystemen. Hierbij wordt een bekledingsmiddel (polymere samenstelling) volgens de uitvinding met een relatief groot gehalte aan stabilisator met formule 1, bijvoorbeeld 5-15 gew.%, in een dunne laag (10-100 µm) op een gevormd voorwerp van een polymeer dat weinig of geen stabilisator met de formule 1 bevat, opgebracht. Het opbrengen kan gelijktijdig met de vormgeving van het basislichaam plaatsvinden, bijvoorbeeld door zogenaamde coëxtrusie. Het opbrengen kan echter ook op het gereede gevormde basislichaam plaatsvinden, bijvoorbeeld door lamineren met een film of door 35 bekleden met een oplossing. De buitenlaag resp. de buitenlagen van het gereede voorwerp hebben de functie van een UV-filter, dat het inwendige van het voorwerp beschermt tegen UV-licht. De buitenlaag bevat bij voorkeur 5-15 gew.%, in het bijzonder 5-10 gew.%, van ten minste één stabilisator met de formule 1.

40 De aldus gestabiliseerde acrylaathars onderscheidt zich door een grote bestendigheid tegen weersinvloeden, vooral door een grote bestendigheid tegen UV-licht. Die acrylaatharsen behouden daardoor ook bij gebruik buiten gedurende lange tijd hun mechanische eigenschappen, alsmede hun kleur en hun glans.

45 De stabilisator (bestanddeel B) kan ook een mengsel van twee of meer verbindingen volgens de uitvinding zijn. De gestabiliseerde bekledingsmiddelen of organische materialen kunnen naast de stabilisator met de formule 1 nog andere stabilisatoren of overige toevoegsels bevatten, zoals bijvoorbeeld antioxidantia, verdere middelen die beschermen tegen licht, middelen om metalen te desactiveren, fosfieten of fosfoniëten.

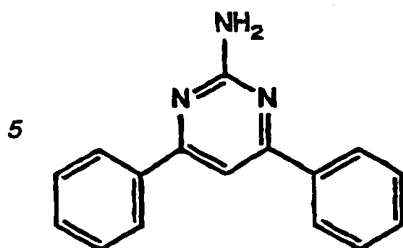
A. Bereidingsvoorbeelden

Voorbeelden A1 t/m A3 lichten de bereiding van uitgangsstoffen toe.

50

Voorbeeld A1:

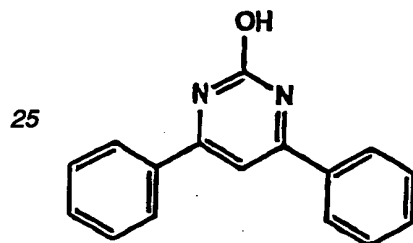
Er wordt bij 70°C uitgegaan van 212,6 g (1,0 mol) 98%'s 1,3-difenyl-2-propaan-1-on, 249,1 g (2,0 mol) 98%'s guanidinenitrat en 1,5 l absolute ethanol. Aan de witte suspensie wordt vervolgens in 40 minuten in gedeelten 289,2 g (4,0 mol) 97%'s kaliummethylaat toegevoegd. Na 20 uur onder terugvloei-cooling wordt de 55 gele suspensie afgekoeld tot 50°C, op 6 l water gegoten, geëxtraheerd met ethylacetaat, ingedampt en het residu herkristalliseerd uit isopropanol. Men krijgt 88,1 g van een licht geel kristallisaat van de verbinding 1



10 verbinding 1
(= 35,6% opbrengst) met een smeltpunt van 134–136°C.

Voorbeeld A2:

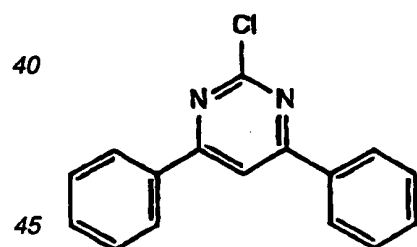
98,9 g (0,4 mol) 2-amino-4,6-difeny-1,3-pyrimidine (verbinding 1) wordt toegevoegd aan een oplossing die
15 bestaat uit 1,5 l water en 1 l geconcentreerd zwavelzuur. Aan de gele suspensie wordt in 25 uur beneden
het niveau druppelsgewijs een oplossing van 75,0 g (1,088 mol) natriumnitriet in 500 ml water toegevoegd.
Na 20 uur bij 20–25°C wordt de gele suspensie op 15 l water gegoten en met 2,25 l 25%'s ammoniak in
water alkalisch ingesteld. Het product slaat neer als beige vaste stof. Het wordt afgefiltreerd, gewassen met
20 met de formule



30 verbinding 2
met een smeltpunt van 234–236°C.

Voorbeeld A3:

86,9 g (0,35 mol) 2-hydroxy-4,6-difeny-1,3-pyrimidine (verbinding 2) wordt in 400 ml (4,38 mol) fosforylchloride
35 6 uur geroerd onder terugvloei koeling. Het reactiemengsel wordt afgekoeld tot 20–25°C en druppelsge-
wijs op 4 l water gegoten. Het beige neerslag wordt afgefiltreerd, gewassen met water en gedroogd in een
vacuümkast. Men krijgt 89,0 g (= 95,4% opbrengst) van een beige kristallisaat met de formule



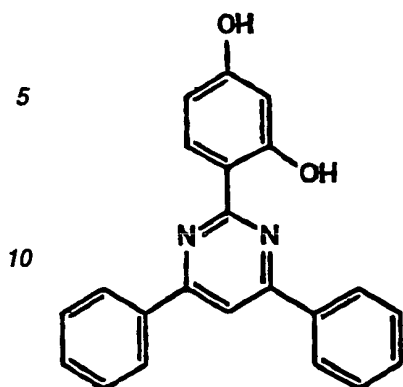
verbinding 3
met een smeltpunt van 112–114°C.

De voorbeelden A4 t/m A10 en A12 t/m A13 illustreren de bereiding van de verbindingen volgens de
50 uitvinding.

Voorbeeld A4:

Er wordt uitgegaan van 40 g (0,15 mol) 2-chloor-4,6-difeny-1,3-pyrimidine (verbinding 3) met 22,5 g
(0,165 mol) 98%'s watervrij aluminiumchloride in 150 ml isomerenmengsel van xyleen-isomere mengsel bij
55 70–75°C. In gedeelten wordt 20,0 g (0,18 mol) 99%'s resorcinol p.a. toegevoegd. Na 25 uur onder
terugvloei koeling wordt het reactiemengsel op 1 l water gegoten. Het neerslag wordt gewassen met water
en gedecanteerd. Het residu wordt geroerd met 1,5 l hexaan. Het fijne beige neerslag wordt afgefiltreerd en

gedroogd. Men krijgt 46,9 g (= 92% opbrengst) van een beige kristallisaat met de formule



15

(verbinding 4)

met een smeltpunt van 225–228°C.

De volgende voorbeelden beschrijven de bereiding van de verbindingen 5–10 met de algemene formule

De resten R' hebben daarbij de volgende betekenis:

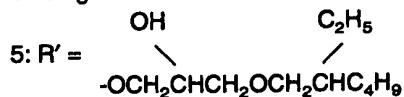
20

25

30

verbinding

35



verbinding 6: R' = -OC₈H₁₃

verbinding 7: R' = -O-CH₂-COOC₂H₅

verbinding 8: R' = -O-CH(C₆H₁₃)-COOC₈H₁₇

40 verbinding 9: R' = -O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₁₄H₂₉

45

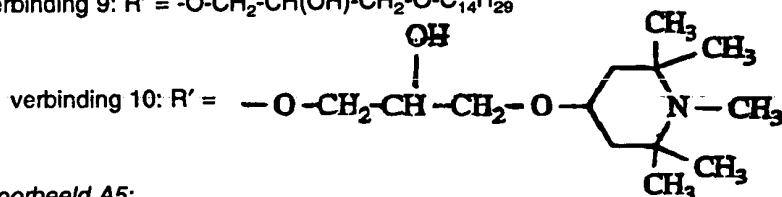
Voorbeeld A5:

3,4 g (0,01 mol) 2-(2,4'-dihydroxyfenyl)-4,6-difenyl-1,3-pyrimidine (verbinding 4) wordt met 2,1 g (0,011 mol) 2-ethylhexylglycidylether en 0,2 g (0,0005 mol) ethyltrifenyfosfoniumbromide 30 minuten geroerd bij 150°C.

50 Het reactiemengsel wordt afgekoeld tot 110°C. Men voegt 25 ml toluen en 0,25 g bleekarde (Prolith Rapid®) toe en filtreert heet over kiezelgoer. De gele heldere oplossing wordt over Kieselgel 60 (grootte van de korrel 60 µm; Merck, Darmstadt) gefractioneerd gefiltreerd. Oplosmiddel: toluen. De gele heldere olie wordt met hexaan geroerd, waarbij het product uitkristalliseert. Men krijgt 3,8 g (= 71,7% opbrengst) lichtgeel kristallisaat, smeltpunt 67–69°C (verbinding 5).

55 Voorbeeld A6:

Aan een mengsel van 13,6 g (0,04 mol) van verbinding 4, 5,8 g (0,042 mol) kaliumcarbonaat en 100 ml DMF wordt bij kamertemperatuur 6,0 ml (0,042 mol) 1-broomhexaan toegevoegd. Het mengsel wordt 5 uur



geroerd bij 130°C, aansluitend afgekoeld tot kamertemperatuur en op 1 l H₂O gegoten. Het kristallijne product wordt afgefilterd en herkristalliseerd uit hexaan. Men krijgt verbinding 6 (R' = -OC₆H₁₃) met een smeltpunt van 103–107°C.

5

Voorbeeld A7:

Er wordt uitgegaan van 13,6 g (0,04 mol) van verbinding 4 in 120 ml absolute ethanol en 11,2 g (0,10 mol) kalium-tert-butylaat toegevoegd. Aan de gele suspensie wordt in 5 minuten bij 20°C 8,5 ml (0,08 mol) chloorazijnzuurethylester toegevoegd. Het mengsel wordt 24 uur onder roeren op terugvloeiokoelings-

10 temperatuur gehouden. Na afkoeling tot kamertemperatuur wordt op 1,5 l H₂O gegoten. Het kristallijne product wordt afgefilterd en herkristalliseerd uit ethanol. Men krijgt verbinding 7 (R' = O-CH₂-COOC₂H₅) met een smeltpunt van 138–140°C.

Voorbeeld A8:

15 Aan 2,8 g (0,02 mol) kaliumcarbonaat in 50 ml diethyleenglycoldimethylether (diglyme) wordt bij 110°C 6,8 g (0,02 mol) van verbinding 4 en 0,1 g kaliumjodide toegevoegd. Aan de oplossing wordt in 20 minuten 6,4 g (0,022 mol) 1-octyloxycarbonylheptylbromide toegevoegd. Het mengsel wordt 7 uur geroerd bij 120°C. Na afkoeling tot kamertemperatuur wordt de suspensie op 500 ml H₂O gegoten, het product wordt geëxtraheerd met ethylacetaat en de organische fase verdampt. Men krijgt verbinding 8 (R' = -O-CH(C₈H₁₇)-COOC₈H₁₇)

20 als gele vloeistof.

Massaspectroscopie: M⁺ - 594 g/mol

Elementairanalyse:

Berekend:	%C 76,7	Gevonden:	%C 76,1
	%H 7,8		%H 7,9
25	%N 4,7		%N 4,6

Voorbeeld 9:

8,5 g (0,025 mol) van verbinding 4, 8,05 g (0,0275 mol) tetradecylglycidylether en 0,46 g (0,00125 mol) ethyltrifenyfosfoniumbromide wordt 3 uur geroerd bij 150°C. Na afkoeling tot kamertemperatuur wordt aan de donkerrode heldere smelt 15 ml toluen toegevoegd. De katalysator wordt uitgewassen met water. Het product kristalliseert langzaam uit. Men krijgt verbinding 9 (R' = -O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₁₄H₂₉) als beige product met een smeltpunt van 68–69°C.

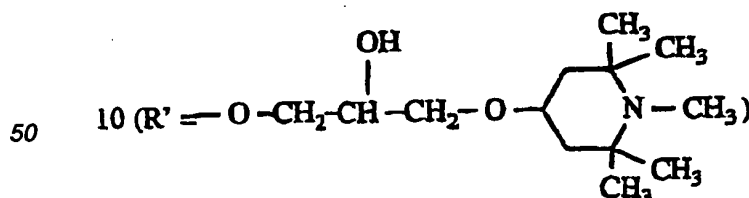
Elementairanalyse:

35 Berekend:	%C 76,69	Gevonden:	%C 76,51
	%H 8,25		%H 8,28
	%N 4,59		%N 4,59

Voorbeeld 10:

10,2 g (0,03 mol) van verbinding 4, 7,7 g (0,033 mol) 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-(oxiraan-2-yl-methoxy)-piperidine en 0,56 g (0,0015 mol) ethyltrifenyfosfoniumbromide wordt 2,5 uur geroerd bij 150°C. Na afkoeling tot kamertemperatuur wordt het reactiemengsel opgelost in 70 ml ethylacetaat, helder gefiltreerd en ingedampt. De verkregen gele vaste stof wordt herkristalliseerd met uit acetonitril. Men krijgt de

45 verbinding



met een smeltpunt van 167–170°C.

Massaspectroscopie: M⁺ = 568 g/mol; molecuulgewicht 567,73 g/mol.

55 Elementairanalyse:

Berekend:	%C 74,05	Gevonden:	%C 73,93
	%H 7,28		%H 7,34
	%N 7,40		%N 4,37

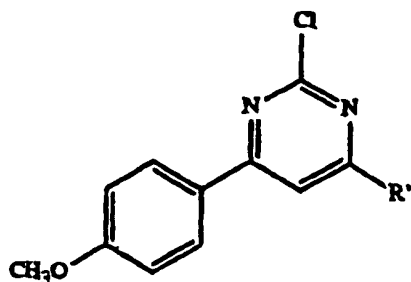
5

Voorbeeld A11:

Bereiding van tussenproducten met de formule

10

15



waarin R' 4-methoxyfenyl betekent (verbinding 11a) of waarin R' Cl betekent (verbinding 11b).

- 20 Aan een oplossing van 18,3 g (= 0,1 mol) 2,4,6-trichloorpyrimidine in 65 ml watervrij tetrahydrofuran (THF) wordt in één uur druppelsgewijs een oplossing van 4-methoxyfenylmagnesiumbromide (bereid uit 37,4 g [0,2 mol] 4-broomanisool en 4,9 [0,2 mol] met jodium geactiveerde magnesiumspaanders in 50 ml THF) toegevoegd onder stikstof, waarbij de temperatuur van het mengsel in het traject van 0 tot 20°C wordt gehouden. Na beëindiging van de toevoeging wordt het mengsel nog 48 uur geroerd bij 20°C, vervolgens
- 25 verdund met 90 ml toluen en op 90 ml 12%^s HCl in water gegoten. De organische fase wordt afgescheiden, met water neutraal gewassen en geconcentreerd in een rotatieverdamer. De verkregen bruine olie (34 g) wordt door middel van kolomchromatografie over 500 g SiO₂ (30–63 µm) gescheiden; loopvloeistof is toluen: hexaan 60:40 tot 100:0. Men krijgt de verbindingen 11a en verbinding 11b met de bovenstaande
- 30 2,4-dichloor-6-(4-methoxyfenyl)-pyrimidine (11a; R' = 4-methoxyfenyl), smeltpunt 167–189°C en 2,4-dichloor-6-(4-methoxyfenyl)-pyrimidine (11b; R' = Cl), smeltpunt 86–89°C.

B) Toepassingsvoorbeelden**Voorbeeld B1:****35 Stabilisering van een 2-laags metalliek-lak**

Middelen die beschermen tegen licht, worden verwerkt door 5–10 g xyleen en beproefd in een blanke lak met de volgende samenstelling:

	Synthacryl® SC 303 ¹⁾	27,51
40	Synthacryl® SC 370 ²⁾	23,34
	Maprenal® MF 650 ³⁾	27,29
	Butylacetaat/butanol (37/8)	4,33
	Isobutanol	4,87
	Solvesso® 150 ⁴⁾	2,72
45	Kristalolie K-30 ⁵⁾	8,74
	Vloeihulpmiddel Baysilon® MA ⁶⁾	1,20

100,00 g

50 1) Acrylaathars, firma Hoechst AG; 65%^s oplossing in xyleen/butanol 26:9

2) Acrylaathars, firma Hoechst AG; 75%^s oplossing in Solvesso® 100⁴⁾

3) Melaminehars, firma Hoechst AG; 55%^s oplossing in isobutanol

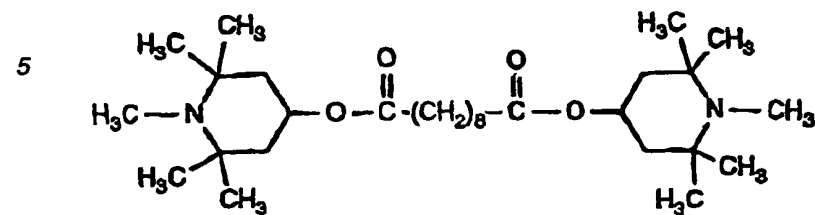
4) Fabrikant: firma ESSO

5) Fabrikant: firma Shell

55 6) 1% in Solvesso® 150; fabrikant: firma Bayer AG.

Aan de blanke lak wordt 2 gew.% stabilisator toegevoegd, betrokken op het gehalte aan de som van

acrylaathars en melaminehars (vaste stof) van de lak. Er worden nog enkele verdere lakmonsters bereid, die naast de stabilisator volgens de uitvinding 0,7% van de verbinding



(verbinding A; zie: Ullmann's Encyclopedie of Industrial Chemistry, A18, [1991] 471), betrokken op het gehalte aan vaste stof in de lak, bevatten. Als vergelijking dient een blanke lak die geen middel dat beschermt tegen licht, bevat.

15 De blanke lak wordt met Solvesso® 100 zodanig verdund dat deze kan worden gespoten en op een voorbereide aluminiumplaat (coil coat, vulstof, zilvermetalliek basislak) gespoten en bij 130°C gedurende 30 minuten gemoffeld. Er wordt een dikte van de droge film van de blanke lak van 30–50 µm verkregen.

De monsters worden vervolgens in een UVCON®-verouderingstoestel van de firma Atlas Corp. (UVB-313 Lampen) bij een cyclus van 8 uur bestralen met UVB bij 70°C en 4 uur condensatie bij 50°C blootgesteld aan nagebootste weersinvloeden.

20 Van de monsters wordt met regelmatige tussenpozen de glans van het oppervlak (20° glans volgens DIN 67530) gemeten. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in tabel A.

TABEL A
20° glans volgens DIN 67530 vóór en na blootstelling aan weersinvloeden

25

Stabilisator 20° glans na blootstelling aan weersinvloeden gedurende		0	800	1200	1600	2000	2400	2800	3200 h
	geen	90	67	21*					
30	2% verb. 6	91	92	91	90	42*			
	2% verb. 7	91	93	92	80	23*			
	2% verb. 8	91	92	92	89	35*			
	2% verb. 5 + 0,7% A	92	90	90	89	90	90	89	83
	2% verb. 6 + 0,7% A	90	93	91	90	91	91	91	78
35	2% verb. 7 + 0,7% A	90	92	88	90	91	90	90	90
	2% verb. 8 + 0,7% A	90	92	91	90	91	90	90	87
	verbinding 11**	92	91	90	41*				
	verbinding 11 + 0,7% A	91	92	90	88	22*			

40 * Scheurvorming;

** overeenkomstig verbinding 32 volgens FR-A 1.896.684 met een n-butoxygroep in plaats van een n-propoxygroep.

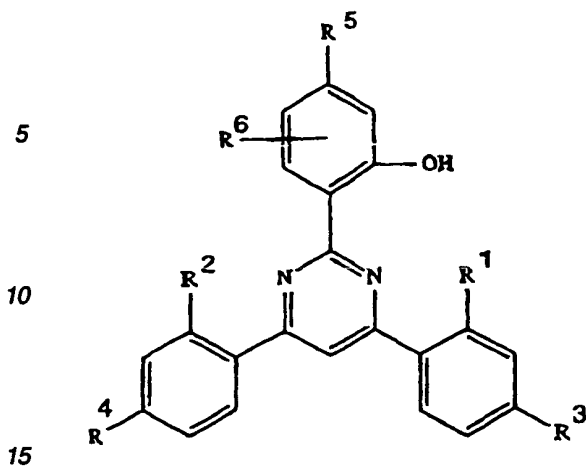
Het gestabiliseerde monster is beter bestand tegen weersinvloeden (behoud van glans, scheursterkte) dan het ongestabiliseerde vergelijkende monster.

45

Conclusies

1. Bekledingsmiddel, omvattende

- 50
- A) een bindmiddel op basis van ene organisch polymeer en
 - B) een 2-(2-hydroxyfenyl)-4,6-difenylpyrimidineverbinding als stabilisator tegen beschadiging door licht, warmte en zuurstof, met het kenmerk, dat
 - A) het organische polymeer een functioneel acrylaathars en een verknopingsmiddel is en
 - B) de stabilisator een verbinding met de formule 1



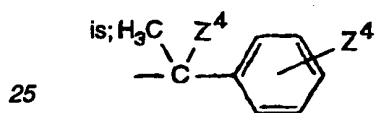
is, waarin

R¹ en R² onafhankelijk van elkaar H; OH; C₁-C₁₂-alkyl betekenen;

R³ en R⁴ onafhankelijk van elkaar een van de betekenissen van R⁷ hebben of OR⁷ of halogeen betekenen;

20 R⁵ O-OC-R¹² of -O-R⁷ betekent;

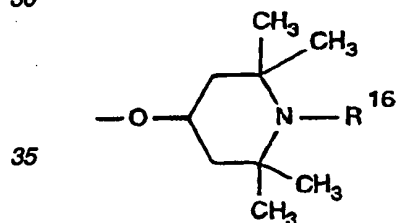
R⁶ H; C₁-C₂₀-alkyl; of een rest met de formule



R⁷ waterstof; C₁-C₁₈-alkyl of C₂-C₁₈-alkenyl betekent; of

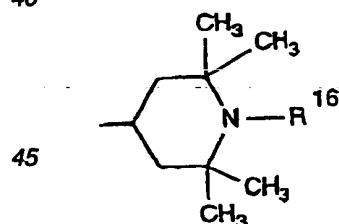
R⁷ C₁-C₁₈-alkyl betekent dat is gesubstitueerd met OH, C₁-C₁₈-alkoxy, C₂-C₁₈-alkanoyl, C₂-C₈-alkenyloxy, halogeen, -COOH, -COOR⁸, -OCOR¹¹ en/of met een groep met de formule

30



of R⁷ door O onderbroken en met OH of C₁-C₁₂-alkoxy gesubstitueerd C₄-C₂₀-alkyl; glycidyl betekent; R⁸ C₁-C₁₈-alkyl, C₂-C₆-hydroxyalkyl; C₃-C₁₈-alkenyl, of een groep met de formule

40



voorstelt;

R₁₁ C₁-C₁₈-alkyl; C₂-C₁₈-alkenyl of fenyl betekent;

50 R¹² C₁-C₁₈-alkyl; C₂-C₁₈-alkenyl voorstelt;

R₁₆ waterstof; oxyl; C₁-C₁₈-alkanoyl; C₁-C₁₈-alkyl; C₂-C₁₈-hydroxyalkyl; door O onderbroken C₃-C₁₈-hydroxyalkyl; C₁-C₁₈-alkoxy; C₅-C₈-cycloalkyl; C₅-C₈-cycloalkoxy;

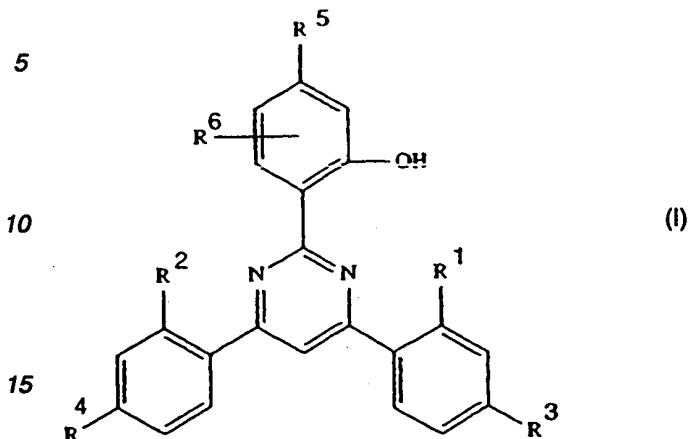
Z⁴ waterstof of methyl is.

55 2. Bekledingsmiddel volgens conclusie 1, dat op 100 gew.dln vast bindmiddel A 0,01-10 gew.dln stabilisator B bevat.

3. Bekledingsmiddel volgens conclusie 1 of 2, dat naast de bestanddelen A en B als bestanddeel C een tegen licht beschermend middel van het type van de sterisch gehinderde aminen, de 2-(2-hydroxyfenyl)-

1,3,5-triazinen en/of de 2-hydroxyfenyl-2H-benzotriazolen bevat.

4. 2-(2-hydroxyfenyl)-4,6-difenylpyrimidineverbinding, gekenmerkt door de formule 1



waarin

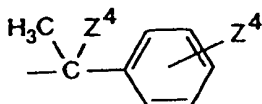
20 R¹ en R² onafhankelijk van elkaar H; OH; C₁-C₁₂-alkyl betekenen;

R³ en R⁴ onafhankelijk van elkaar waterstof; OH; C₁-C₃-alkyl; C₁-C₃-alkoxy; of halogeen betekenen of een van de betekenissen van R⁷ hebben of OR⁷ betekenen;

R⁵ C¹ -O-CO-R¹² of -O-R⁷ betekent;

R⁶ H; (C₁₋₂₀ alkyl of een rest met de formule

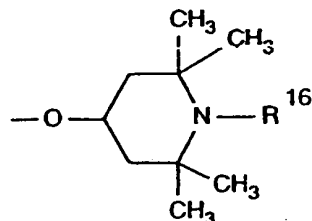
25



is;

R⁷ C₄-C₁₈-alkyl of C₂-C₁₈-alkenyl betekent; of R⁷ C₁-C₁₈-alkyl betekent dat is gesubstitueerd met OH, C₁-C₁₈-alkoxy, C₂-C₁₈-alkanoyl, halogeen, -COOH, -COOR⁸, -OCOR¹¹ en/of met een groep met de formule

30

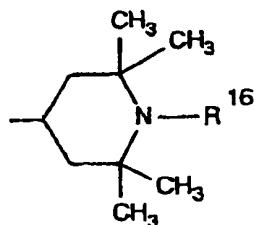


of R⁷ door O onderbroken en met OH of C₁-C₁₂-alkoxy gesubstitueerd C₄-C₂₀-alkyl;

40 glycidyl betekent

R⁸ C₁-C₁₈-alkyl; C₂-C₆-hydroxyalkyl; C₃-C₁₈-alkenyl of een groep met de formule

45



50

voorstelt;

R¹¹ C₁-C₁₈-alkyl; C₂-C₁₈-alkenyl of fenyl betekent;

R¹² C₁-C₁₈-alkyl of C₂-C₁₈-alkenyl voorstelt;

R¹⁶ waterstof, oxyl; C₁-C₈-alkanoyl; C₁-C₁₈-alkyl; C₂-C₁₈-hydroxyalkyl; door O onderbroken C₃-C₁₈-

55 hydroxyalkyl; C₁-C₁₈-alkoxy; C₅-C₈-cycloalkyl; C₅-C₈-cycloalkoxy;

Z⁴ waterstof of methyl is met uitzondering van een verbinding met de formule 1 waarin 2 van de resten R³, R⁴ en R⁵ alkoxy betekenen en de derde rest een betekenis heeft die verschillend is van alkoxy.