



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 197 35 255 B4 2007.08.23

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 197 35 255.3

(22) Anmelddatum: 14.08.1997

(43) Offenlegungstag: 18.02.1999

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 23.08.2007

(51) Int Cl.⁸: C08K 5/353 (2006.01)

C09K 15/30 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

C07D 498/10 (2006.01)

C07D 498/20 (2006.01)

C09B 67/20 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C10M 133/48 (2006.01)

C14C 9/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, 65929
Frankfurt, DE

(74) Vertreter:

Spott, Weinmiller & Böhm, 80336 München

(72) Erfinder:

Stähfeldt, Thomas, Dr., 86356 Neusäß, DE;
Mehrer, Mathias, Dr., 86456 Gablingen, DE; Zäh,
Matthias, Dr., 86368 Gersthofen, DE; Pfahler,
Gerhard, Dr., 86169 Augsburg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

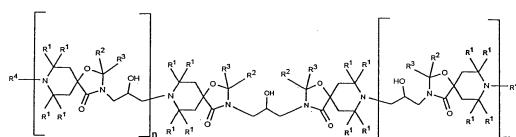
DE 198 20 157 A1

DE 44 23 055 A1

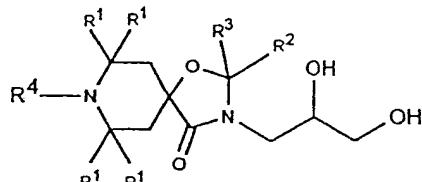
EP 00 57 885 A2

(54) Bezeichnung: Synergistisches Stabilisatorgemisch auf Basis von Polyalkyl-1-oxa-diazaspirodecan-Verbindungen und dessen Verwendung

(57) Hauptanspruch: Mischung M, enthaltend die Verbindung I zu einem Anteil von 65-95 Gew.-%, die Verbindung II zu einem Anteil von 5-35 Gew.-%, und die Verbindung III zu einem Anteil von 0-10 Gew.-%,



Verbindung I

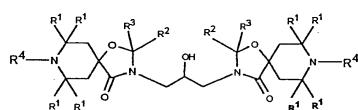


Verbindung III

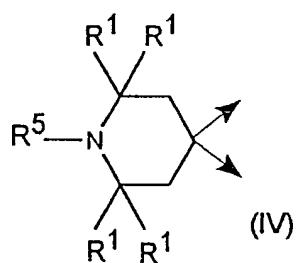
worin

n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 100 sind, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sein können,
R¹ Wasserstoff, C₅-C₇-Cycloalkyl, oder eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe,

R² und R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe oder zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgröße 5 bis 13 oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV), (R¹ hat die obengenannte Bedeutung)



Verbindung II



R^4 und R^5 unabhängig voneinander entweder Wasserstoff oder eine C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, ein Sauerstoffradikal O^* , -OH, -HO, -CH₂CN, Benzyl, Allyl, eine C_1 - C_{30} -Alkyloxygruppe, eine C_5 - C_{12} -Cycloalkyloxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C_7 - C_{20} -Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C_3 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine...

Beschreibung

[0001] Synergistisches Stabilisatorgemisch auf Basis von Polyalkyl-1-oxa-diazaspirodecan-Verbindungen und dessen Verwendung.

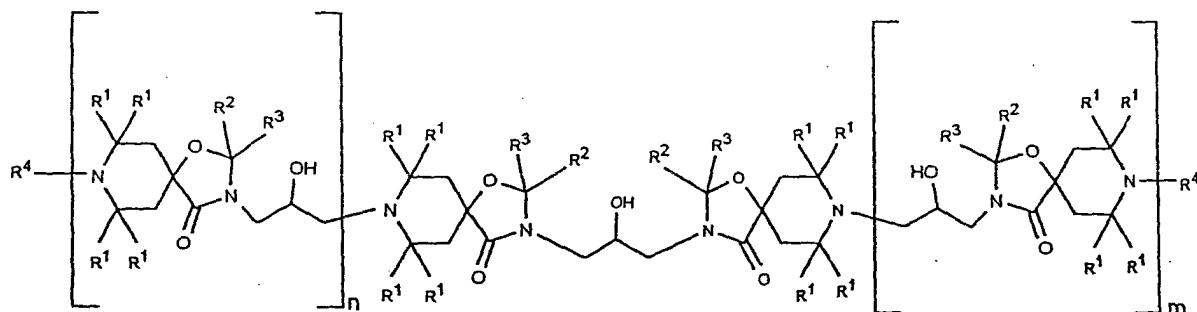
[0002] Es ist bekannt, daß organische Materialien durch Licht, Strahlung, Wärme oder Sauerstoff geschädigt werden.

[0003] Es gibt bereits viele Druckschriften, die Verbindungen zur Stabilisierung von organischem Material gegen den Einfluß von Licht und Wärme beschreiben. Ein Teil davon betrifft Verbindungen auf der Basis von 2,2,6,6 Tetraalkylpiperidin. Diese Stabilisatoren müssen besonders an den exponierten Stellen des organischen Materials in ausreichender Konzentration vorliegen, um einen effektiven Schutz zu bewirken. Die niedermolekularen Vertreter aus der Substanzklasse der 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidine haben den Vorteil, schnell zu den Stellen zu migrieren, die besonders stark den schädigenden Einflüssen ausgesetzt sind, um dort ihren schützenden Einfluß zu entfalten. Sie haben allerdings den Nachteil, daß sie eine zu hohe Flüchtigkeit besitzen und außerdem aus dem organischen Material gut extrahierbar sind. Die höhermolekularen Vertreter dieser Substanzklasse sind zwar nicht so gut extrahierbar, migrieren jedoch deutlich langsamer. In der Technik wird dieses Problem oft dadurch gelöst, daß eine Mischung von niedermolekularen (schnell migrierenden) und hochmolekularen (langsam migrierenden) Stabilisatoren zum Einsatz gebracht wird.

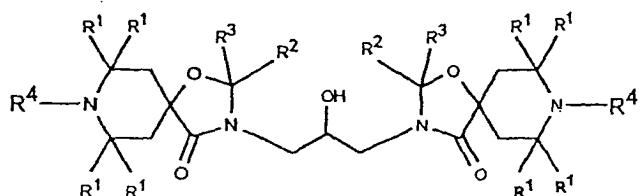
[0004] Es wurde eine beträchtliche Anzahl von Stabilisatormischungen auf Basis sterisch gehinderter Amine vorgestellt, die die dargestellten Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße besitzen. Als exemplarische Beispiele seien Mischungen erwähnt, wie sie z.B. in US 4 692 486, US 4 863 981, US 4 957 953, WO 92 12 201 A, WO 94 22 946 A, EP 0 449 685 A, EP 0 623 092 A, GB 2 267 499 A, DE 196 13 982 A und in Research Disclosure Nr. 34549, Januar 1993, beschrieben sind. Es besteht jedoch ein steter Bedarf an neuen leistungsfähigeren Stabilisatorgemischen, welche organischem Material verbesserte Lichtschutz- oder Gebrauchseigenschaften verleihen.

[0005] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Verbindung I in einer Mischung mit der Verbindung II und gegebenenfalls der Verbindung III organisches Material außerordentlich gut gegen die schädigenden Einflüsse von Licht, Strahlung, Wärme oder Sauerstoff stabilisiert.

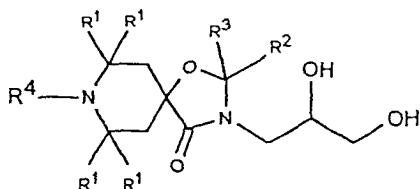
[0006] Gegenstand der Erfindung sind somit Mischungen M enthaltend die Verbindung I zu einem Anteil von 65 bis 95, vorzugsweise 75 bis 94, insbesondere 85 bis 94 Gew.-%, die Verbindung II zu einem Anteil von 5 bis 35, vorzugsweise 5 bis 20, insbesondere 5 bis 12 Gew.-%, und die Verbindung III zu einem Anteil von 0 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%,



Verbindung I



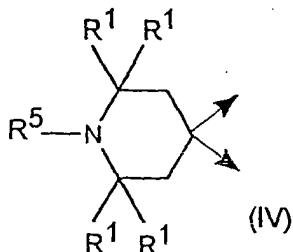
Verbindung II



Verbindung III

worin

n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 100 sind, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sein können,
 R^1 Wasserstoff, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, oder eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe,
 R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe oder zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgröße 5 bis 13 oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV),



R^4 und R^5 unabhängig voneinander entweder Wasserstoff oder eine C_1 - C_{22} -Alkylgruppe, ein Sauerstoffradikal O^* , -OH, -NO, - CH_2CN , Benzyl, Allyl, eine C_1 - C_{30} -Alkyloxygruppe, eine C_5 - C_{12} -Cycloalkyloxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C_7 - C_{20} -Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C_3 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_3 - C_6 -Alkinylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Acylgruppe, Halogen, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten.

[0007] Zur Vermeidung von Unklarheiten wird diese erfindungsgemäße Mischung nachfolgend Mischung M genannt.

[0008] Gut geeignet sind Mischungen M, worin

n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 sind, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sein können,
 R^1 Wasserstoff, C_6 -Cycloalkyl, oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe,
 R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe oder zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgröße 6 bis 12, oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV),

R^4 und R^5 unabhängig voneinander entweder Wasserstoff oder eine C_1 - C_5 -Alkylgruppe, ein Sauerstoffradikal O^* , -OH, -NO, - CH_2CN , Benzyl, Allyl, eine C_1 - C_{10} -Alkyloxygruppe, eine C_5 - C_6 -Cycloalkyloxygruppe, eine C_6 - C_7 -Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C_7 - C_{10} -Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C_3 - C_6 -Alkenylgruppe, eine C_3 - C_6 -Alkinylgruppe, eine C_1 - C_4 -Acylgruppe-, Halogen, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_2 -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten.

[0009] Besonders bevorzugt sind Mischungen M, worin

n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 5 sind, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sein können,

R¹ Methyl,

R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgröße 12, oder zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV)

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Acetyl, Octyloxy oder Cyclohexyloxy, bedeuten.

[0010] Ebenfalls sehr gut geeignet sind Mischungen M, worin die Substituenten R¹ bis R⁴ in Verbindung I bis III die gleiche Bedeutung aufweisen.

[0011] Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I mit R⁴ = Wasserstoff ist bereits in DE 198 20 157 A1 beschrieben. Die Herstellung der Verbindungen II ist in EP 0 705 836 A und EP 0 690 060 A hinreichend beschrieben. Die Herstellung der Verbindung II mit R⁴ = H ist in EP 0 057 885 A, Beispiel 20 hinreichend beschrieben. Die Herstellung der Verbindung III mit R⁴ = H ist in EP 0 057 885 A, Beispiel 7, hinreichend beschrieben.

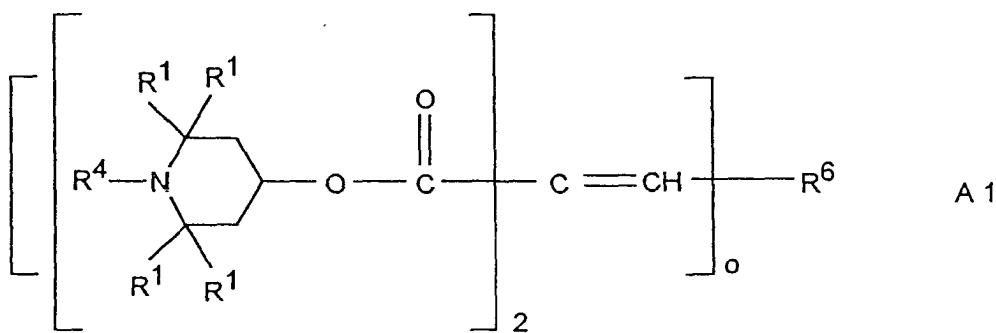
[0012] Die Mischung M kann durch einfaches Vermengen der Verbindungen I, II und gegebenenfalls III im gewünschten Mischungsverhältnis hergestellt werden. Dieser Vorgang kann z.B. in einem Pulvermischer erfolgen, in dem die Substanzen trocken gemischt werden. Das Pulvergemisch kann zusätzlich oder alternativ auch durch Aufschmelzen unter Schutzgas homogenisiert werden. Der Mischvorgang kann auch unter Zuhilfenahme eines Lösungsmittels vorgenommen werden, welches nach intensivem Vermischen der pulverförmigen Komponenten aus dem Gemisch durch Verdampfen wieder entfernt wird.

[0013] Die erfindungsgemäße Mischung M eignet sich in hervorragender Weise zum Stabilisieren von organischem Material gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme. Sie kann dem zu stabilisierenden organischen Material vor, während oder nach der Polymerisation in fester, geschmolzener, in Lösungsmitteln gelöster Form oder auch als Masterbatch zugegeben werden. Die Lösungen können die Mischung M z. B. in 5-80%iger Konzentration enthalten; ein Masterbatch eignet sich besonders gut, wenn es die Mischung M in einer Konzentration von 1 bis 80 %, vorzugsweise aber von 5-30 % enthält, der Rest im Masterbatch ist ein mit dem zu stabilisierenden Polymer verträgliches Polymer. Sowohl die Lösung, als auch das Masterbatch können zusätzlich noch weitere Stabilisatoren oder Effektstoffe, z. B. UV-Absorber, Antioxidantien, Pigmente, Säurefänger oder Füllstoffe, enthalten. Die Mischung M wird vorzugsweise so eingesetzt, daß sie im zu stabilisierenden Polymer in einer Konzentration von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das organische Material, entweder alleine oder in Kombination mit weiteren Additiven enthalten ist. Unter organischem Material sind beispielsweise Vorprodukte für Kunststoffe, Anstrichmittel, Lacke und Öle, insbesondere jedoch Kunststoffe, Anstrichmittel, Lacke und Öle selbst zu verstehen.

[0014] Im Besonderen eignet sich die Mischung M zum Stabilisieren von Folien, Fasern, Bändchen, Multifilamenten, Geweben, Extrusions-, Blasform-, Spritzguß-, Tiefziehartikeln, Pulverlacken, Druckfarben, Tonerfarben, photographischem Material, Pigmenten, Holzbeizen, Leder, Anstrichfarben für Gebäude, Schutzanstrichen für Stahlkonstruktionen, Schmierölen, Maschinenölen, Bitumen oder Asphalt und zur Stabilisierung von spontan zur Polymerisation neigenden Verbindungen.

[0015] Die erfindungsgemäße Mischung M kann auch in vorteilhafter Weise in Kombinationen mit weiteren Stabilisatoren eingesetzt werden. Das Resultat dieser neuen Kombinationen sind Mischungen mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil gegenüber den Einzelkomponenten, wie z. B. synergistische Effekte in der Lichtschutzwirkung.

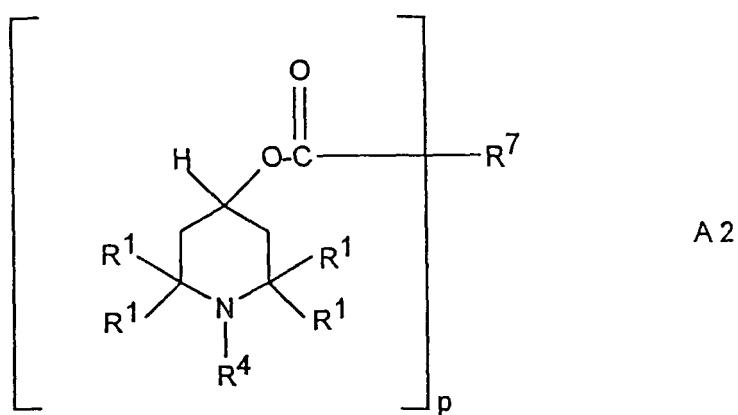
[0016] Besonders vorteilhaft ist die Kombination der Mischung M mit monomeren HALS-Stabilisatoren im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10. Kombinationen von polymeren mit monomeren HALS-Stabilisatoren werden z.B. in EP 0 080 431 A und EP 0 632 092 A beschrieben. Besonders vorteilhaft ist die erfindungsgemäße Kombination der Mischung M mit Verbindungen der Formeln A1 bis A10.



worin

R^1 und R^4 die weiter oben angeführten Bedeutungen haben,

R^6 einen ein oder mehrfach durch Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyan, Carboxy, Nitro, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, C_1 - C_4 -Dialkylamino, oder Acyl substituierten aromatischen Rest,
o 1 oder 2 bedeutet,



worin

R^1 und R^4 die in Formel I bis III angeführten Bedeutungen haben,

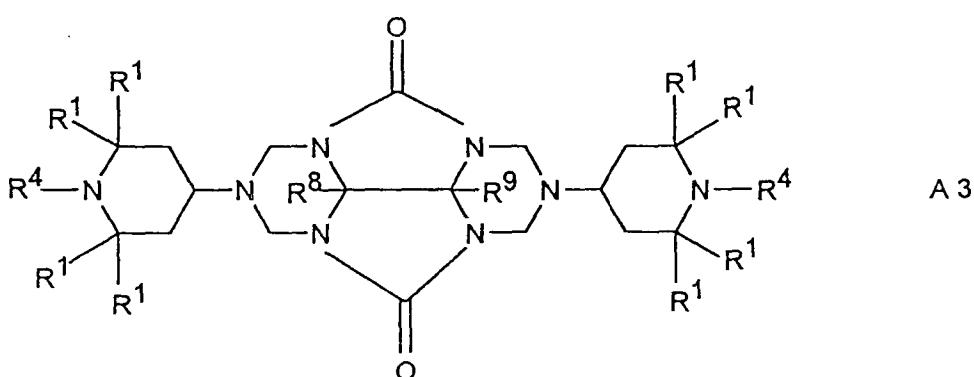
$p = 1$ oder 2 und

für $p = 1$

R^7 C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Oxaalkyl, C_2 - C_{18} -Thiaalkyl, C_2 - C_{18} -Azaalkyl oder C_2 - C_8 -Alkenyl,

für $p = 2$

R^7 C_1 - C_{22} -Alkylen, C_2 - C_{18} -Oxaalkylen, C_2 - C_{18} -Thiaalkylen, C_2 - C_{18} -Azaalkylen oder C_2 - C_8 -Alkenylen,

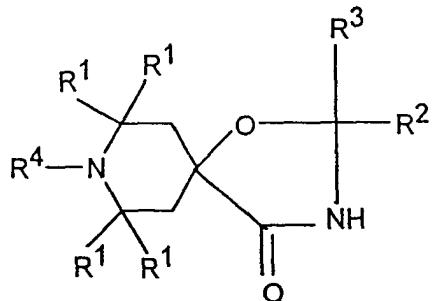


worin

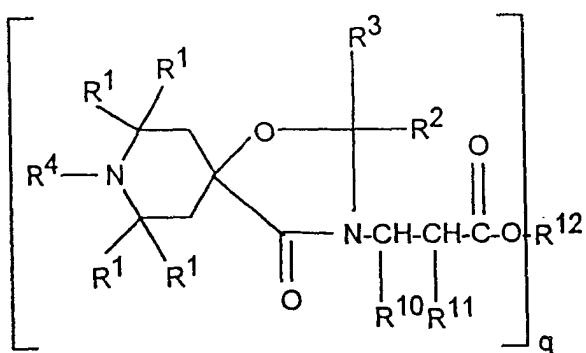
R^1 und R^4 die in Formel I bis III angeführten Bedeutungen haben,

R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_7 - C_{12} -Aralkyl, -Aryl oder Carbonester,

R^8 und R^9 zusammen eine Tetra- oder Pentamethylgruppe bedeuten,

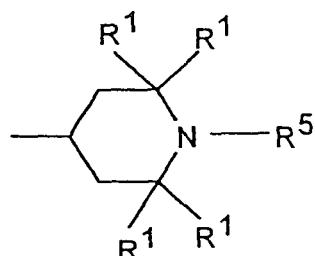


A 4



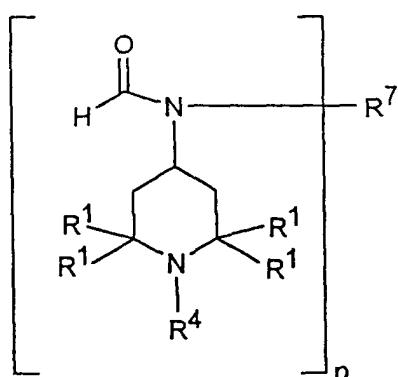
A 5

worin

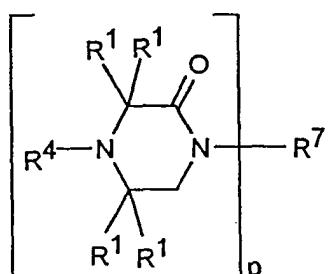
 R^1, R^2, R^3 und R^4 die in Formel I bis III angeführten Bedeutungen haben, q eine Zahl von 1 oder 2, R^{10} Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder Carb-C₁-C₂₁-Alkoxy, R^{11} Wasserstoff oder Methyl, R^{12} für $q = 1$, Wasserstoff, C₁-C₂₁-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, ein Radikal der Formel

bedeutet,

wobei

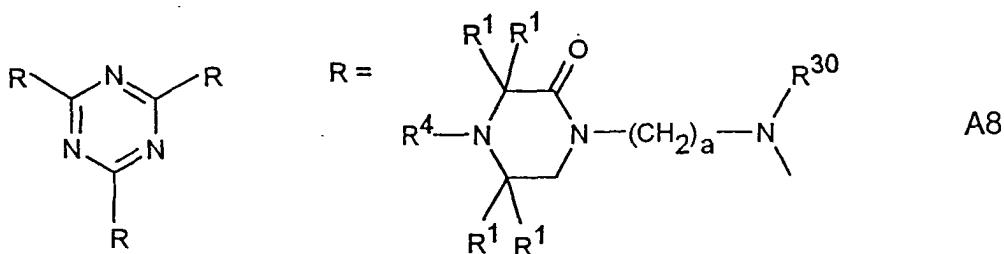
 R^1 und R^5 die in Formel I bis III angeführte Bedeutung haben, und R^{12} für $q = 2$, C₁-C₁₈-Alkylen, C₅-C₉-Cycloalkylen oder Arylen bedeutet,

A6

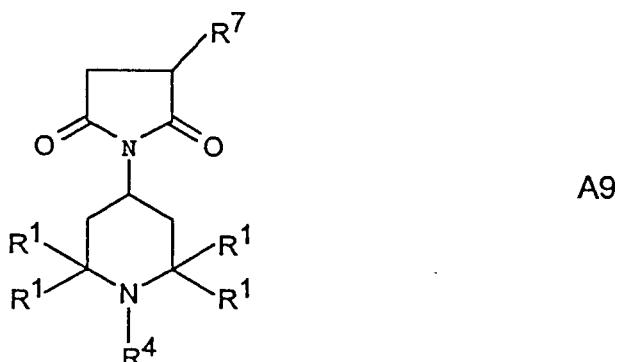
wobei R^1, R^4, R^7 und p die oben genannten Definitionen besitzen,

A7

wobei R^1, R^4, R^7 und p die oben genannten Definitionen besitzen,

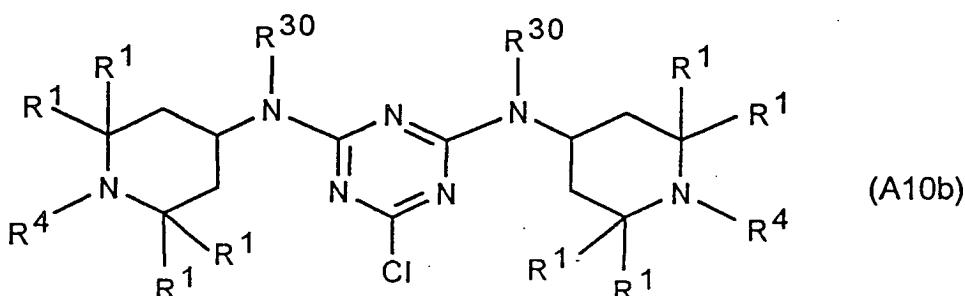
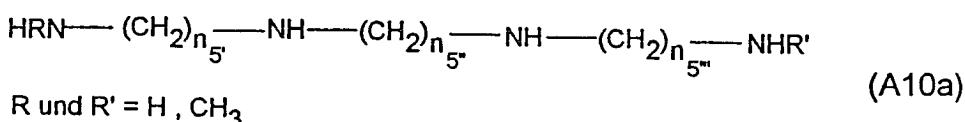


wobei R^1, R^4 die oben genannten Definitionen besitzen,
 R^{30} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-}\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, Phenyl oder $\text{C}_7\text{-}\text{C}_9$ -Phenylalkyl, und
 a eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet,



A9

wobei R^1 und R^4 die obige Bedeutung hat und R^7 die in der Formel A2 für $p = 1$ definierte Bedeutung hat;
ein Produkt A10 erhältlich durch Umsetzung eines Polyamins der Formel A10a mit Formel A10b:

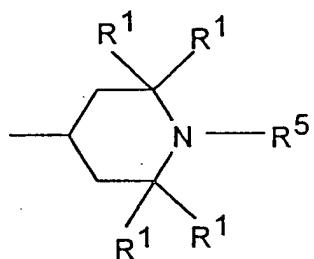


wobei
 R^1, R^4 und R^{30} die oben angegebene Bedeutung haben,
 n_5, n_5'' und n_5''' unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12 ist.

[0017] Bevorzugt sind Gemische aus der Mischung M mit Verbindungen der Formeln A1 bis A10, worin n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 sind, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sein können, R^1 Wasserstoff oder eine eine $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkylgruppe, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ -Alkylgruppe oder zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgröße 6 bis 12, oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV), R^4 und R^5 unabhängig voneinander entweder Wasserstoff oder eine $\text{C}_1\text{-}\text{C}_5$ -Alkylgruppe, ein Sauerstoffradikal O^* , $-\text{OH}$, $-\text{NO}$, $-\text{CH}_2\text{CN}$, Benzyl, Allyl, eine $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkyloxygruppe, eine $\text{C}_5\text{-}\text{C}_6$ -Cycloalkyloxygruppe, eine $\text{C}_6\text{-}\text{C}_7$ -Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann; eine $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{10}$ -Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine $\text{C}_3\text{-}\text{C}_6$ -Alkenylgruppe, eine $\text{C}_3\text{-}\text{C}_6$ -Alkinylgruppe, eine $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Acylgruppe, Halogen, unsubstituiertes oder durch $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ -Alkyl substituiertes Phenyl, R^7 ein geradkettiges $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkylen (für $p = 2$); $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -Alkyl (für $p = 1$), R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ -Alkyl, $\text{C}_7\text{-}\text{C}_8$ -Arylalkyl, Aryl- oder Carbonsäureester, R^{10} Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ -Alkoxy

R¹¹ Wasserstoff oder Methyl,

R¹² für q = 1 Wasserstoff, C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, ein Radikal der Formel



R¹² für q = 2, C₁-C₁₆-Alkylen, C₅-C₆-Cycloalkylen oder Arylen bedeutet,

R³⁰ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-C₈-Phenylalkyl,

a 1 bis 5,

o 1 und

p 2 bis 5 bedeutet.

[0018] Ganz besonders bevorzugt sind Gemische aus der Mischung M und Verbindungen der Formeln A1 bis A10, worin

n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 0-5 ist, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sein können,

R¹ Methyl,

R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgröße 12, oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV),

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Acetyl, Octyloxy oder Cyclohexyloxy,

R⁶ p-Methoxyphenyl,

R⁷ Octamethylen, Hexamethylen oder Ethylen (für p = 2), Dodecyl (für p = 1),

R⁸ und R⁹ Wasserstoff,

R¹⁰ Wasserstoff,

R¹¹ Wasserstoff,

R¹² Dodecamethylen oder Tetradecamethylen,

R³⁰ Cyclohexyl oder n-Butyl,

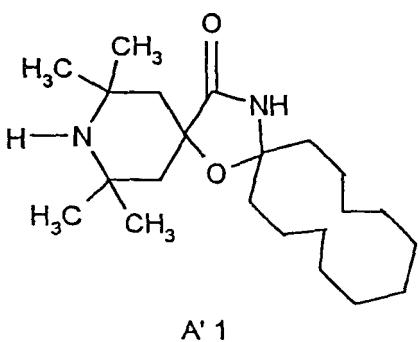
a gleich 2,

o gleich 1,

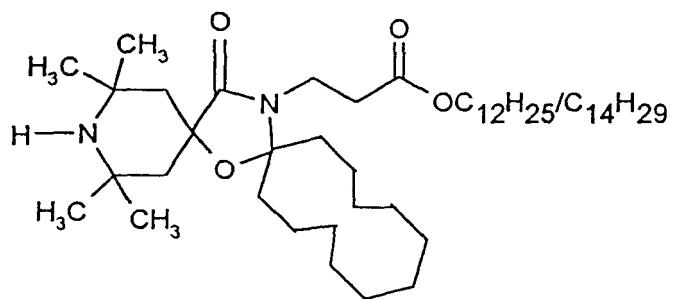
p gleich 2

und q gleich 1 ist.

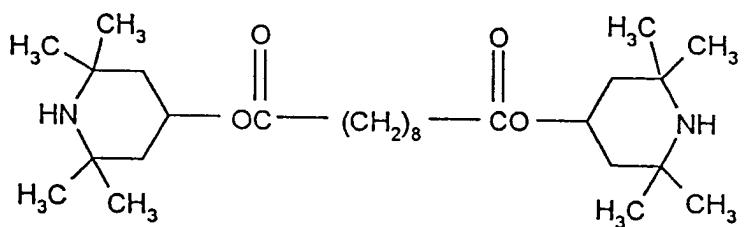
[0019] Ganz besonders eignen sich die folgenden Verbindungen in Mischung mit der Mischung M:



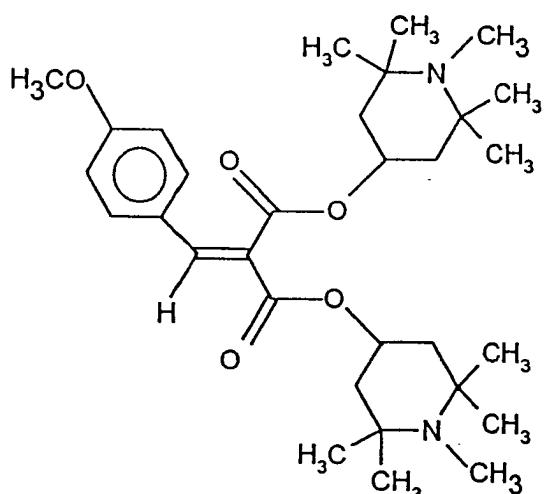
A' 1



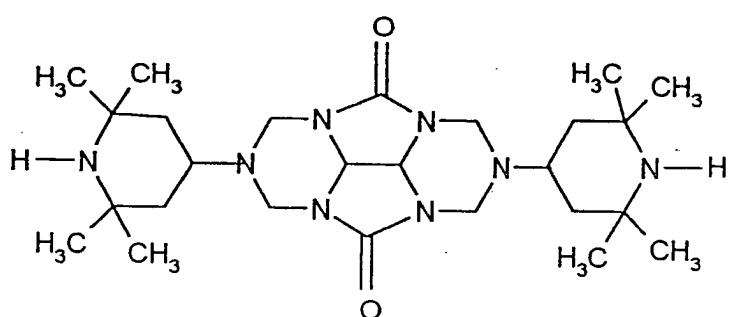
A' 2



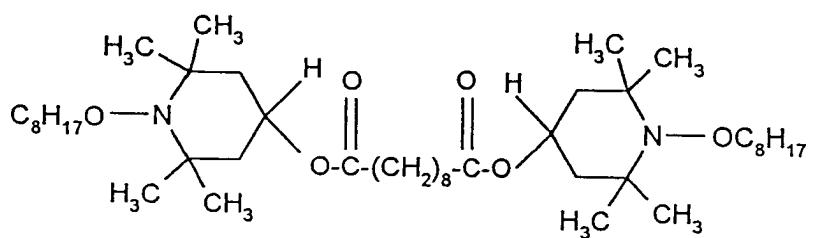
A' 3



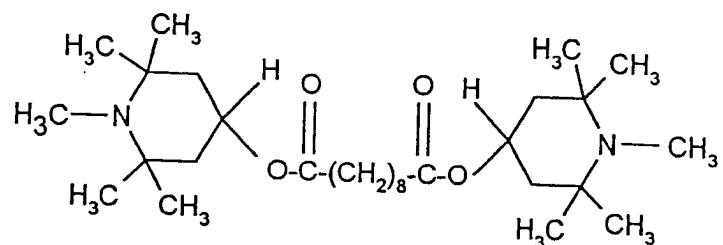
A' 4



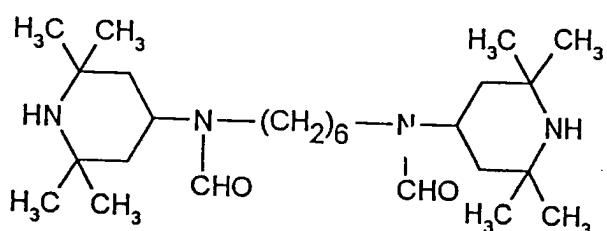
A' 5



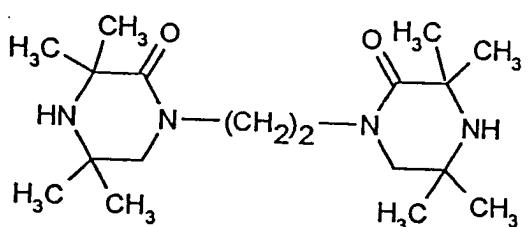
A' 6



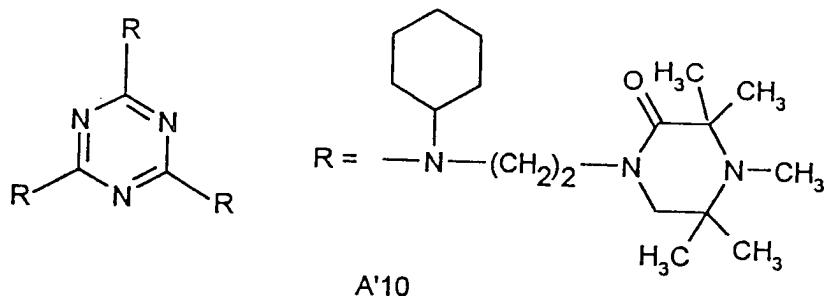
A'7

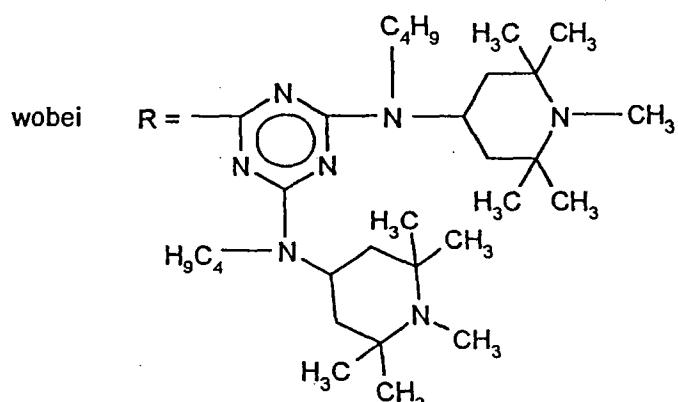
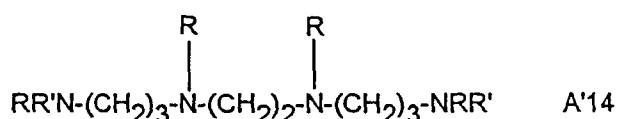
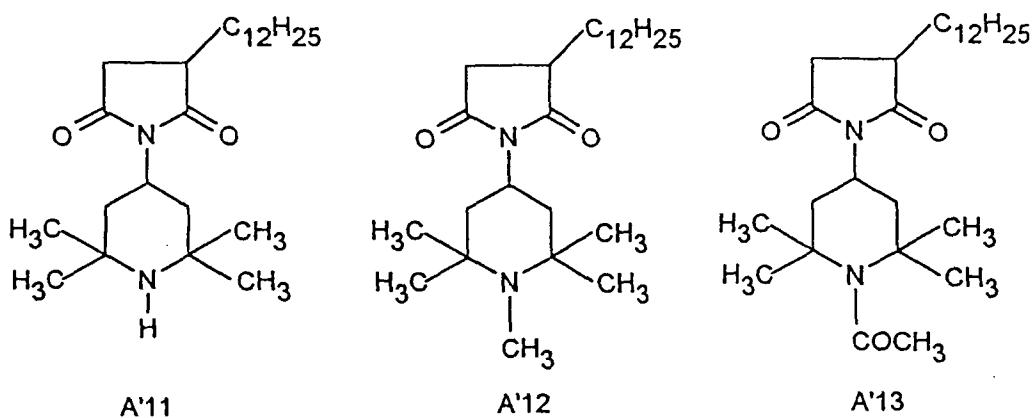


A'8



A'9



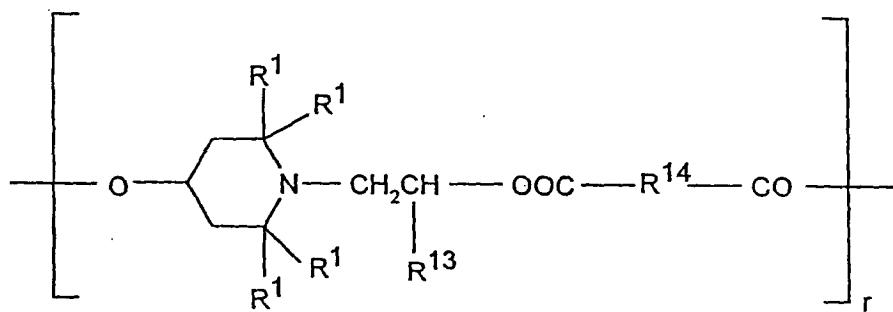


und $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$

[0020] Eine besonders geeignete Ausführungsform der Erfindung sind Gemische aus der Mischung M mit einem oder mehreren Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Amine, wobei es sich bei dem (den) Stabilisator(en) um $^\circledR$ Tinuvin 770, $^\circledR$ Tinuvin 765, $^\circledR$ Tinuvin 123, $^\circledR$ Hostavin N 20, $^\circledR$ Hostavin N 24, $^\circledR$ Uvinul 4049, $^\circledR$ Sanduvor PR 31, $^\circledR$ Uvinul 4050, $^\circledR$ Good-rite UV 3034 oder $^\circledR$ Good-rite 3150, $^\circledR$ Sanduvor 3055, $^\circledR$ Sanduvor 3056, $^\circledR$ Sanduvor 3058, $^\circledR$ Chimassorb 119 und $^\circledR$ Chimassorb 905 handelt.

[0021] Die erfindungsgemäße Mischung M kann auch in vorteilhafter Form mit polymeren HALS-Stabilisatoren im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10 angewendet werden. Das Resultat dieser neuen Kombinationen sind Mischungen, welche ein verbessertes Eigenschaftsprofil gegenüber den Einzelkomponenten aufweisen, z. B. synergistische Effekte in der Lichtschutzwirkung zeigen Kombinationen polymerer HALS-Stabilisatoren werden z. B. in EP 0 252 877 A, EP 0 709 426 A, Research Disclosure Januar 1993 Nr. 34549 und EP 0 723 990 A beschrieben.

[0022] Die Mischung M kann auch mit polymeren HALS-Verbindungen der folgenden Formeln B1 bis B7 kombiniert werden:

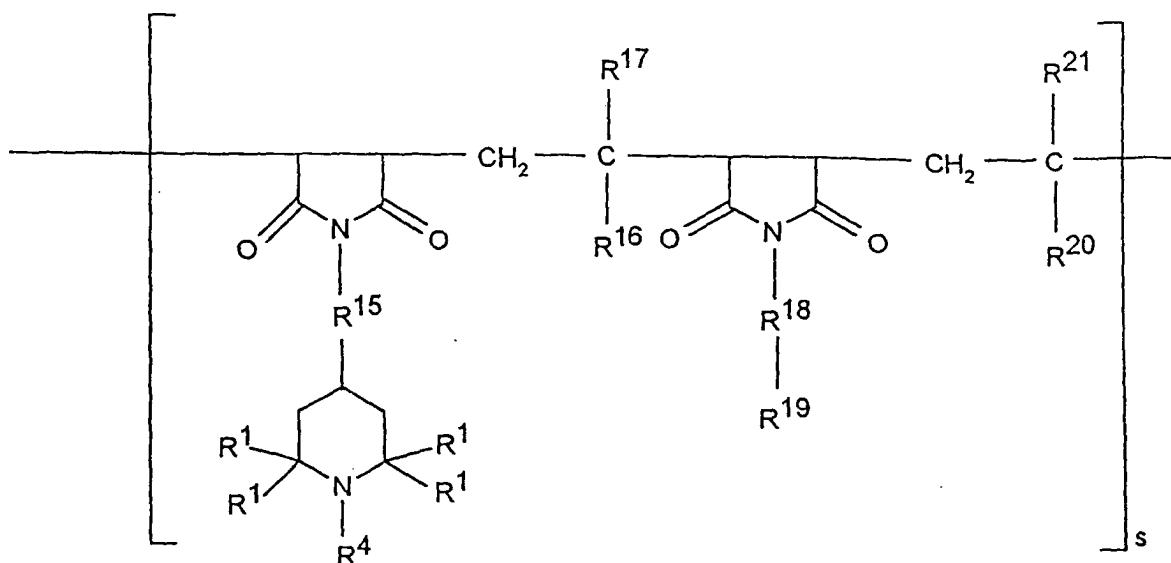


B1

worin

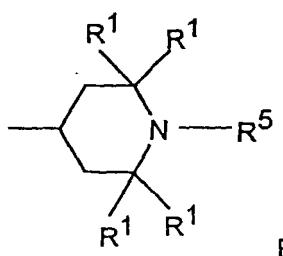
 R^1 Wasserstoff, C₅-C₇-Cycloalkyl oder eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, R^{13} Wasserstoff oder Methyl, R^{14} eine direkte Bindung oder C₁-C₁₀-Alkylen und

r eine Zahl von 2 bis 50 bedeutet,



B2

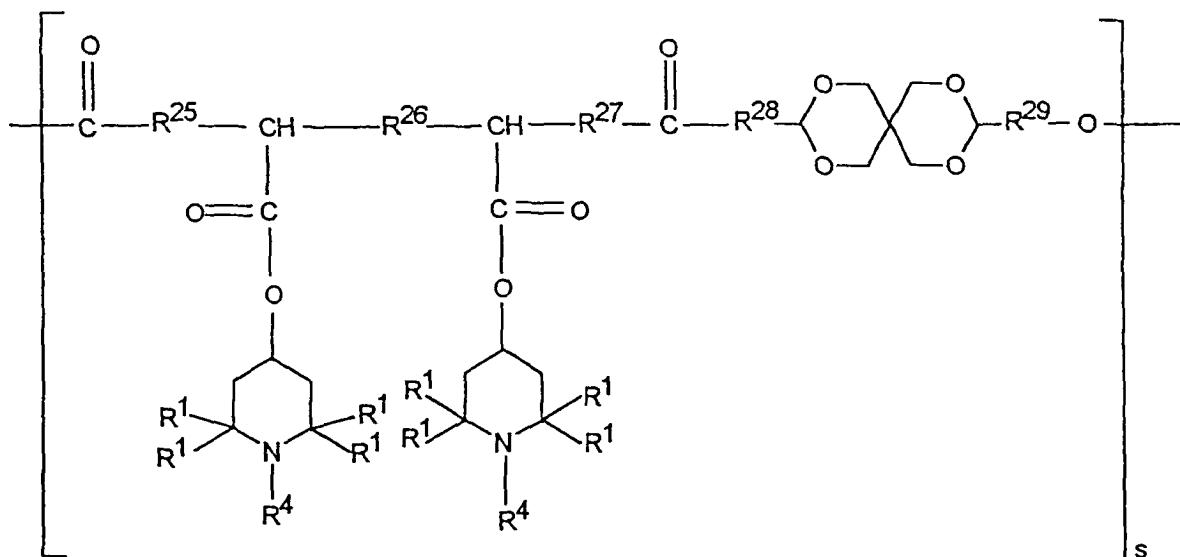
wobei

 R^1 und R^4 die in Formel I bis III angegebenen Bedeutungen haben, R^{15} und R^{18} unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine Gruppe -N(R^{22})-CO- R^{23} -CO-N(R^{24})-, R^{22} und R^{24} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cyclolalkyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, oder eine Gruppe der Formel

B2a,

 R^{23} eine direkte Bindung oder C₁-C₄-Alkylen, R^{16} , R^{17} , R^{20} , R^{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, oder eine Gruppe der Formel B2a, R^{19} Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel B2a bedeuten und

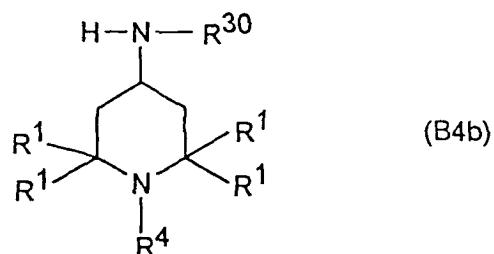
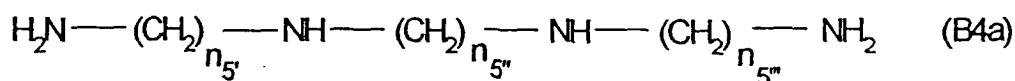
s eine Zahl von 1 bis 50 ist,



B3

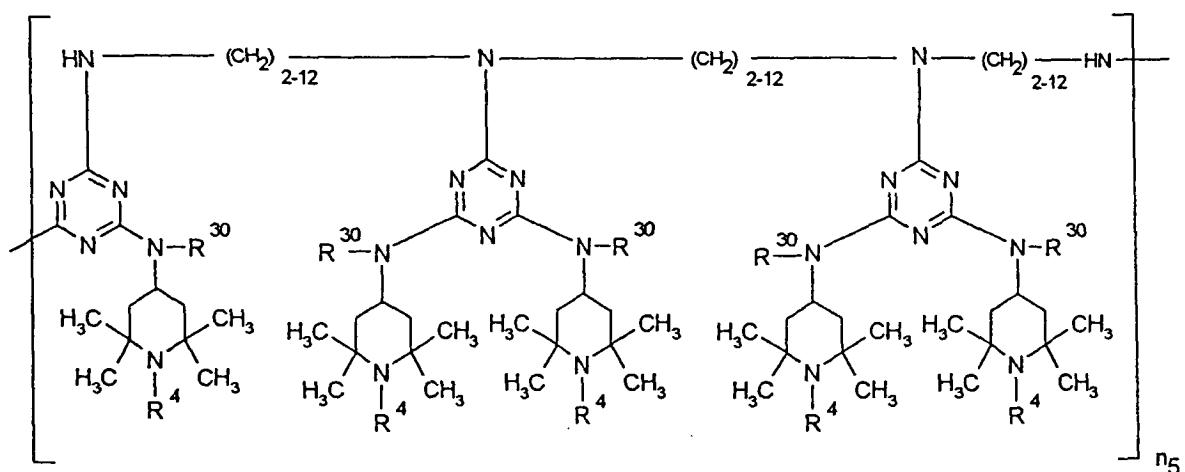
wobei

R^1 , R^4 und s die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} und R^{29} unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylen sind,
ein Produkt B4 erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins der Formel B4a mit Cyanursäurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel B4b,

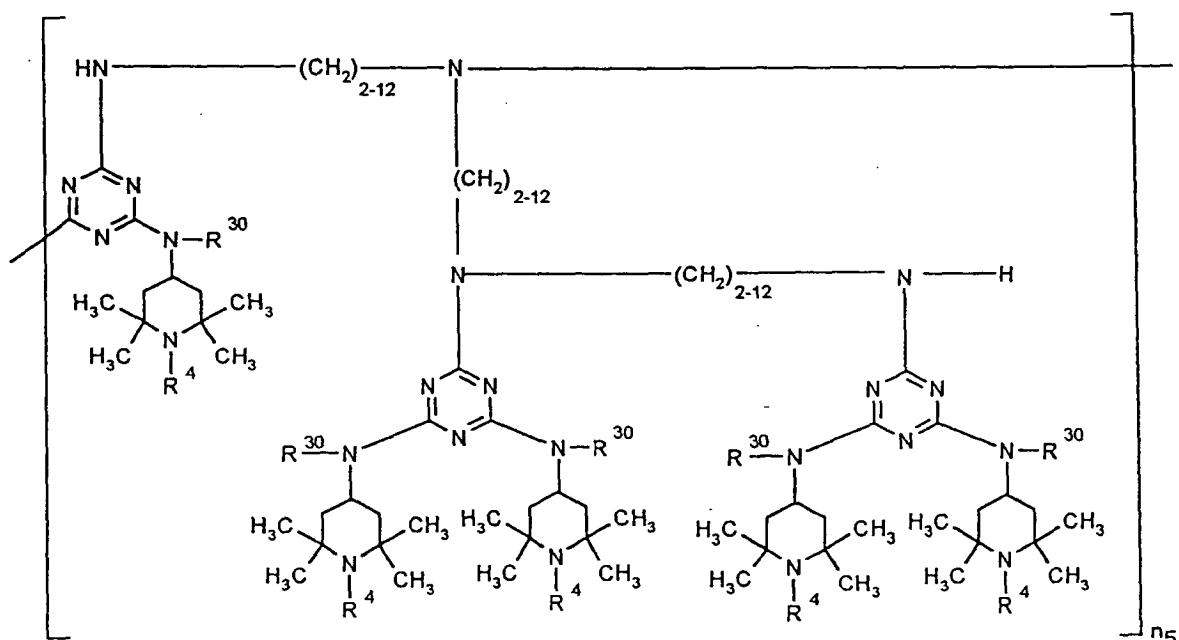


wobei

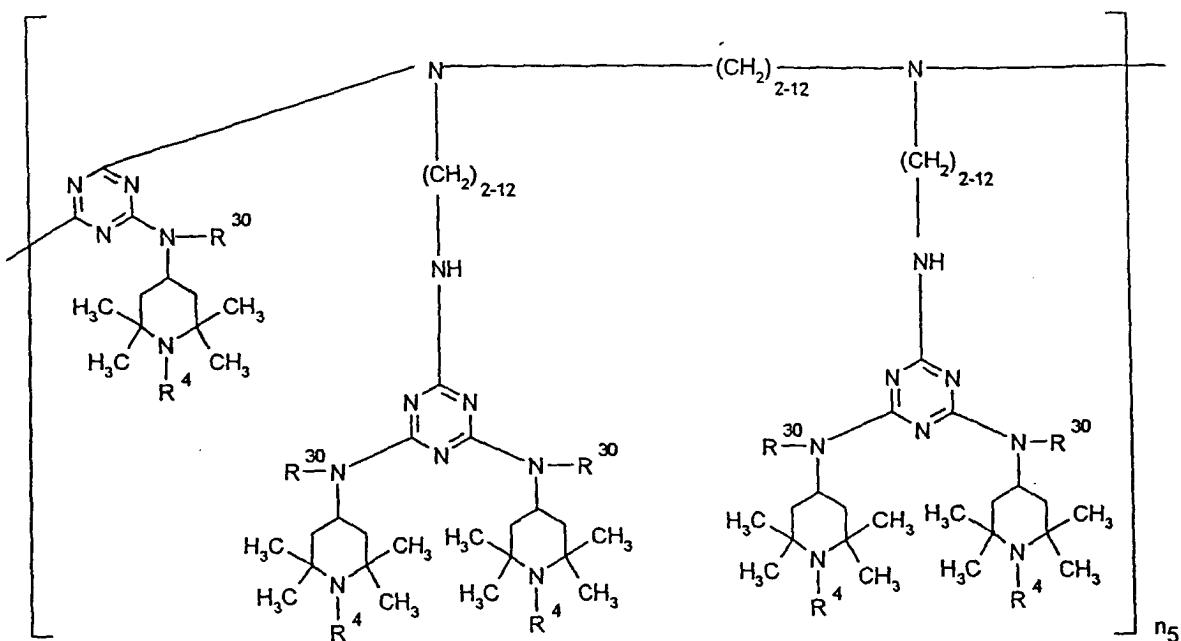
R^1 und R^4 die in Formel I bis III angegebenen Bedeutungen haben,
 n_5 , n_5'' und n_5''' unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12 ist,
 R^{30} die oben angegebene Bedeutung hat; wobei B4 eine Verbindung der Formel B4-1, B4-2, B4-3



(B4-1)

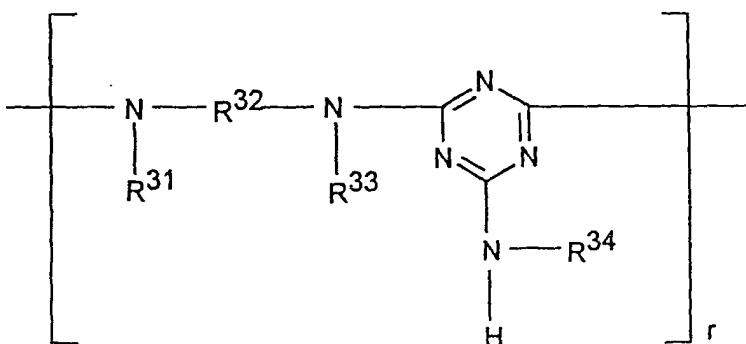


(B4-2)



(B4-3)

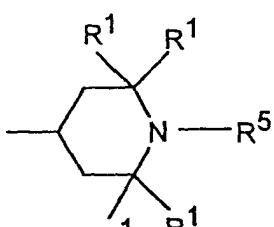
oder ein Gemisch daraus darstellt, worin
 n_5 1 bis 20,
 R^4 und R^{30} die oben angegebene Bedeutung haben,



B5

wobei

r die bei Formel B1 angegebene Bedeutung hat,
 R^{31} , R^{33} und R^{34} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkyl, durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_5-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl, durch -OH und/oder C_1-C_{10} -Alkyl substituiertes Phenyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl, am Phenylrest durch -OH und/oder C_1-C_{10} -Alkyl substituiertes Phenyl oder eine Gruppe der Formel B5a bedeuten,

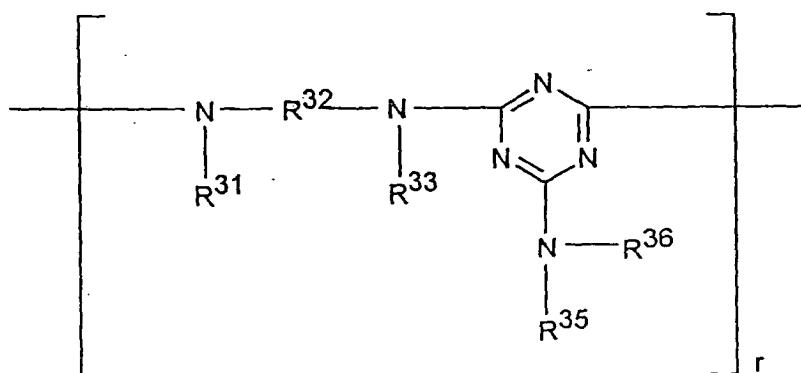


B5a ,

wobei

R^1 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

R^{32} C_2 - C_{18} -Alkyten, C_5 - C_7 -Cycloalkylen oder C_1 - C_4 -Alkylendi(C_5 - C_7 -Cyloalkylen) ist oder die Reste R^{31} , R^{32} und R^{33} zusammen mit den Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 10-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, und wobei mindestens einer der Reste R^{31} , R^{33} und R^{34} eine Gruppe der Formel B5a darstellt;

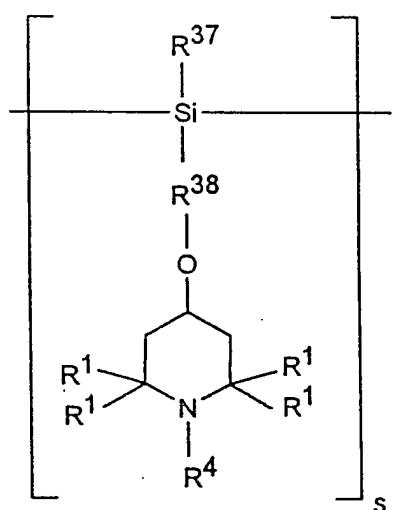


B6

worin

R^{31} , R^{32} , R^{33} und r die oben angegebenen Bedeutungen haben,

R^{35} und R^{36} unabhängig voneinander die Definition von R^{34} haben kann, oder R^{35} und R^{36} zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 10-gliedrigen heterozyklischen Ring bilden, wobei dieser zusätzlich zum Stickstoff-Heteroatom noch ein oder mehrere Heteroatome, vorzugsweise ein Sauerstoffatom, enthalten kann und mindestens einer der Reste R^{31} , R^{33} , R^{35} und/oder R^{36} eine Gruppe der Formel (B5a) darstellt,



B7

wobei

R^1 und R^4 die in Formel I bis III angegebene Bedeutung haben,

s die in Formel B3 angegebenen Bedeutung hat,

R^{37} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl oder durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiertes Phenyl ist, und

R^{38} C_3 - C_{10} -Alkylen darstellt.

[0023] Die als Komponenten B1 bis B7 beschriebenen Verbindungen sind im wesentlichen bekannt (teilweise im Handel erhältlich) und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, zum Beispiel wie in US 4 233 412, US 4 340 534, US 4 857 595, DD 262 439 A (Derwent 89-122 983/17, Chemical Abstracts 111:58 964u), DE 4239 437 A (Derwent 94-177 274/22), US 4 529 760, US 4 477 615 und Chemical Abstracts, CAS No. 136 504-96-6 beschrieben.

[0024] Die Komponente B4 kann in Analogie zu bekannten Verfahren zum Beispiel durch Umsetzung von einem Polyamin der Formel B4a mit Cyanursäurechlorid in einem molaren Verhältnis von 1:2 bis 1:4 in Gegenwart von wasserfreiem Lithium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat in einem organischen Lösungsmittel wie 1,2-Dichlorethan, Toluol, Xylol, Benzol, Dioxan oder tert-Amylalkohol bei einer Temperatur von -20°C bis +10°C, bevorzugt -10°C bis +10°C, insbesondere 0°C bis +10°C, während 2 bis 8 Stunden und anschließender Reaktion des erhaltenen Produktes mit einem 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin der Formel B4b hergestellt werden. Das molare Verhältnis von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin zu eingesetztem Polyamin der Formel B4a beträgt beispielsweise 4:1 bis 8:1. Die Menge an 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin kann auf einmal oder in mehreren Portionen im Abstand von einigen Stunden zugegeben werden.

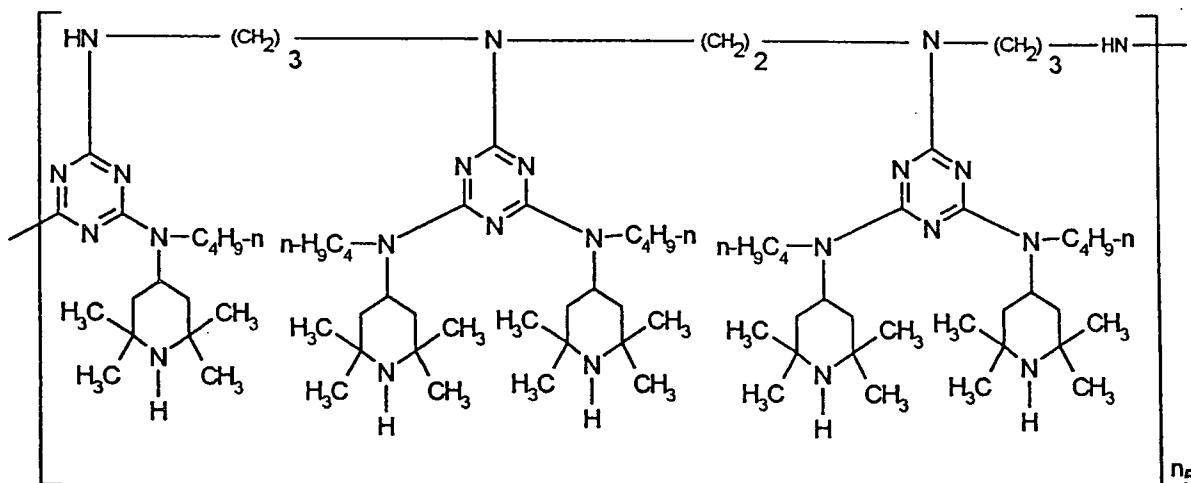
[0025] Bevorzugt beträgt das Verhältnis Polyamin der Formel B4a : Cyanursäurechlorid: 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin der Formel B4b 1:3:5 bis 1:3:6.

[0026] Folgendes Beispiel gibt eine Möglichkeit für die Herstellung der bevorzugten Komponente B4 an.

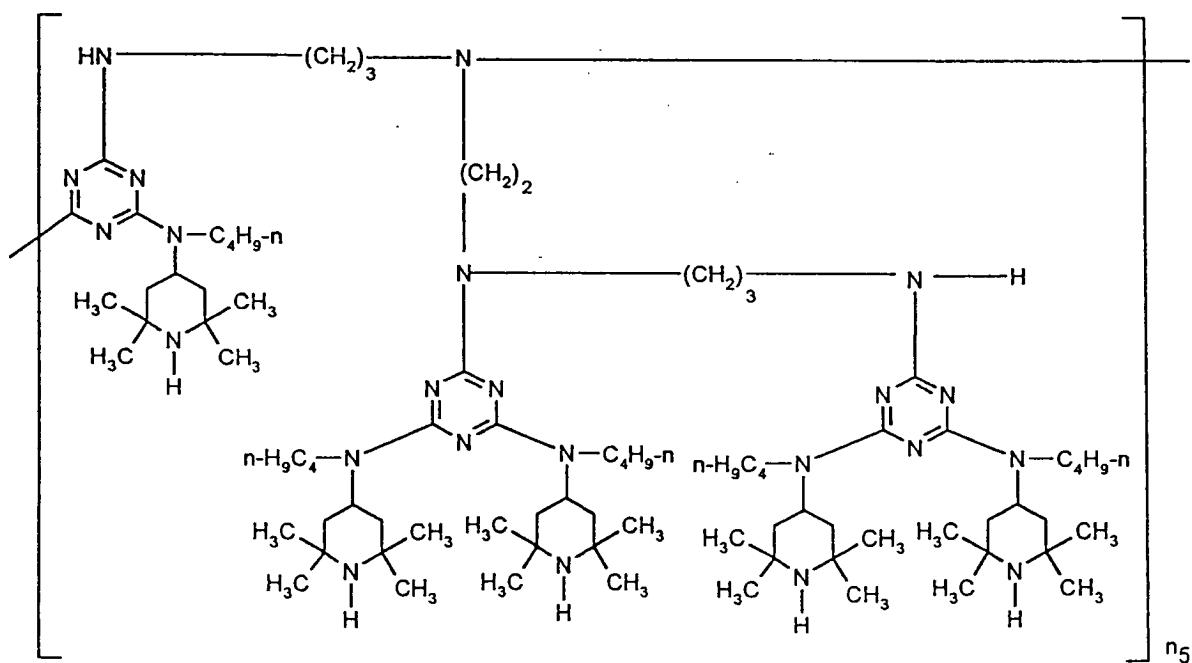
[0027] Beispiel: 23,6 g (0,128 Mol) Cyanursäurechlorid, 7,43 g (0,0426 Mol) N,N'-Bis[3-aminopropyl]ethylenediamin und 18 g (0,13 Mol) wasserfreies Kaliumcarbonat werden in 250 ml 1,2-Dichlorethan bei 5°C unter Rühren während 3 Stunden umgesetzt. Die Mischung wird weitere 4 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. 27,2 g (0,128 Mol) N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)butylamin werden hinzugegeben und das erhaltene Gemisch 2 Stunden auf 60°C erwärmt. Es werden nochmals 18 g (0,13 Mol) wasserfreies Kaliumcarbonat hinzugegeben und das Gemisch weitere 6 Stunden bei 60°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter leichtem Vakuum (200 mbar) abdestilliert und durch Xylol ersetzt. 18,2 g (0,085 Mol) N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)butylamin und 5,2 g (0,13 Mol) Natriumhydroxid (ground sodium hydroxide) werden hinzugefügt und das Gemisch am Rückfluß 2 Stunden erhitzt und weitere 12 Stunden wird das bei der Reaktion entstehende Wasser durch azeotrope Destillation entfernt. Das Gemisch wird filtriert. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird verdunstet und der Rückstand bei 120-130°C im Vakuum (0,1 mbar) getrocknet. Die Komponente B4 wird als farbloses Harz erhalten.

[0028] Allgemein kann die Komponente B4 zum Beispiel durch eine Verbindung der Formel B4-1, B4-2 oder B4-3 wiedergegeben werden. Sie kann auch als Gemisch dieser drei Verbindungen vorliegen.

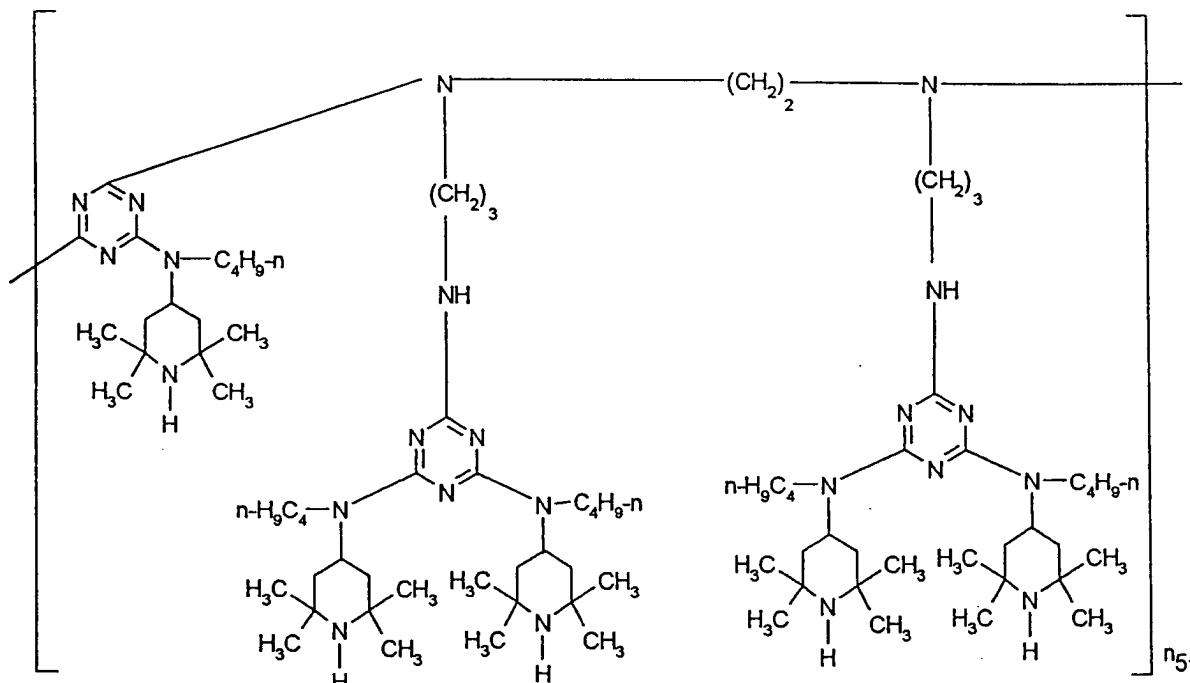
[0029] Eine bevorzugte Bedeutung der Formel B4-1 ist



[0030] Eine bevorzugte Bedeutung der Formel B4-2 ist



[0031] Eine bevorzugte Bedeutung der Formel B4-3 ist



[0032] Bevorzugt sind Gemische der Mischung M mit Verbindungen der Formeln B1 bis B7, worin n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 sind, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sein können, R¹ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,

R² und R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₈-Alkylgruppe oder zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgröße 6 bis 12, oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV),

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander entweder Wasserstoff oder eine C₁-C₅-Alkylgruppe, ein Sauerstoffradikal O*, -OH, -NO, -CH₂CN, Benzyl, Allyl, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₅-C₆-Cycloalkoxygruppe, eine C₆-C₇-Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C₇-C₁₀-Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C₃-C₆-Alkenylgruppe, eine C₃-C₆-Alkinylgruppe, eine C₁-C₄-Acylgruppe, Halogen, unsubstituiertes oder durch C₁-C₂-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten,

R¹³ Wasserstoff oder Methyl,

R¹⁴ C₁-C₅-Alkylen,

R¹⁷, R²¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R¹⁵, R¹⁸ eine direkte Bindung,

R¹⁶, R²⁰ C₁-C₂₅-Alkyl, Phenyl,

R¹⁹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe der Formel B2a

R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸ und R²⁹ unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder C₁-C₅-Alkylen,

R³⁰ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl,

R³¹, R³³ und R³⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder eine Gruppe der Formel B5a bedeutet,

R³² C₂-C₁₀-Alkylen, C₅-C₆-Cycloalkylen,

R³⁵ und R³⁶ unabhängig voneinander die Definition von R³⁴, oder R³⁵ und R³⁶ zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind einen 5 bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, wobei dieser noch ein- oder mehrere Heteroatome, vorzugsweise ein O-Atom enthalten kann und mindestens einer der Reste R³¹, R³³, R³⁵ und/oder R³⁶ eine Gruppe der Formel B5a darstellt

R³⁷ C₁-C₅-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl

R³⁸ C₃-C₅-Alkylen und

n_{5'}, n_{5''}, n_{5'''} 2 bis 4 bedeuten.

[0033] Ganz besonders bevorzugt sind Gemische der Mischung M mit Verbindungen der Formeln B1 bis B7, worin

n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 5 sind, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sein können,

R¹ Methyl,

R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgröße 12, oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV),

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Octyloxy oder Cyclohexyloxy,

R¹³ Wasserstoff,

R¹⁴ Ethylen,

R¹⁷, R²¹ Wasserstoff oder Methyl,

R¹⁵, R¹⁶ eine direkte Bindung,

R¹⁶, R²⁰ C₁-C₂₅-Alkyl, Phenyl,

R¹⁹ Hexadecyl oder eine Gruppe der Formel B2a,

R²⁵, R²⁷ Methylen,

R²⁶ eine direkte Bindung,

R²⁸ 2,2-Dimethylethylen,

R²⁹ 1,1-Dimethylethylen,

R³⁰ n-Butyl,

R³¹, R³³ und R³⁴ unabhängig voneinander Isooctyl, Cyclohexyl oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperid-4-yl bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R³¹, R³³ und R³⁴ 2,2,6,6-Tetramethylpiperid-4-yl bedeuten muß,

R³² Hexamethylen

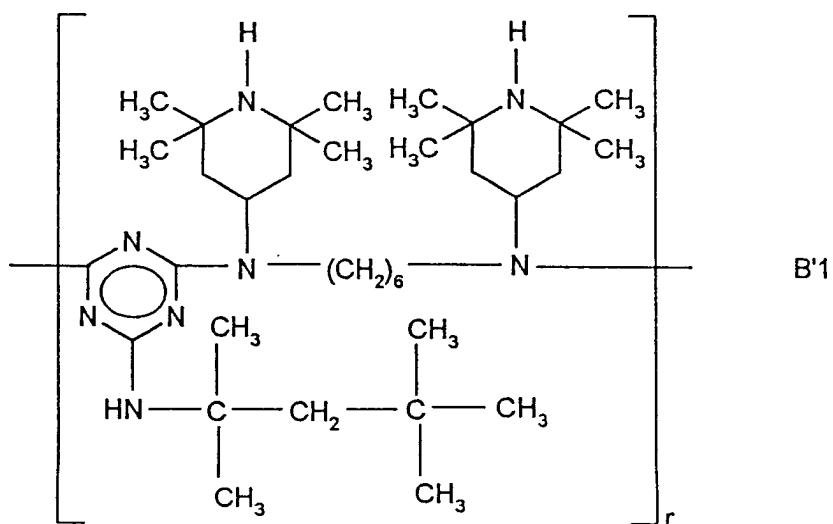
R³⁵ und R³⁶ unabhängig voneinander die Definition von R³⁴, oder R³⁵ und R³⁶ zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind einen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, wobei dieser noch ein Sauerstoffatom enthält und folglich Morpholin ist, wobei mindestens einer der Reste R³¹, R³³, R³⁵ und/oder R³⁶ einen Rest 2,2,6,6-Tetramethylpiperid-4-yl bedeuten muß,

R³⁷ Methyl,

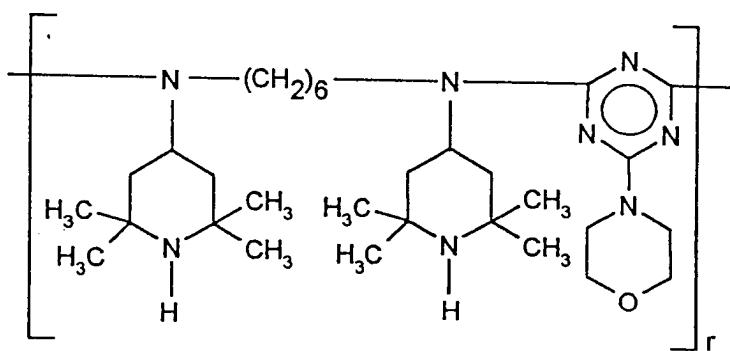
R³⁸ Trimethylen,

n_{5'}, n_{5''}, n_{5'''} 2 bis 4 bedeuten.

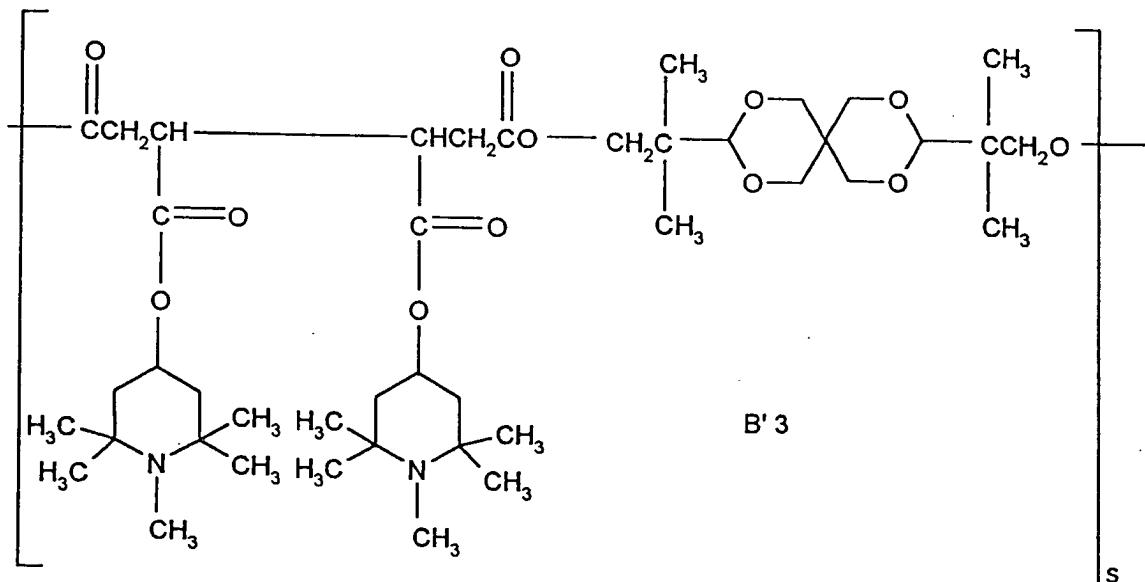
[0034] Ganz besonders bevorzugt sind Gemische, worin es sich bei den polymeren HALS-Verbindungen B'1 bis B'10 in Kombination mit der Mischung M um die folgenden Substanzen handelt:



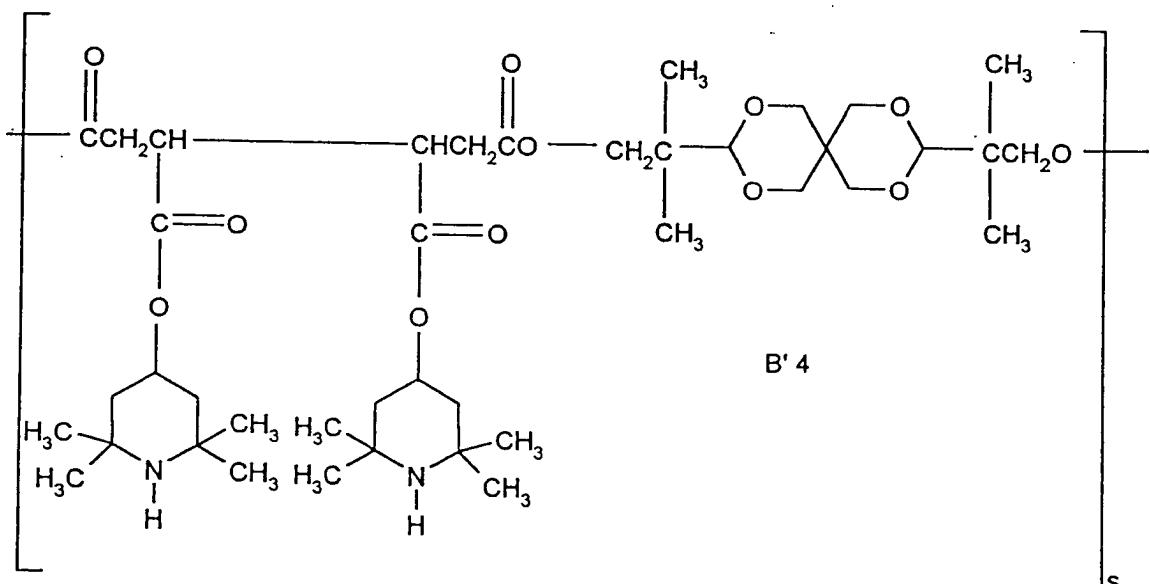
B'1



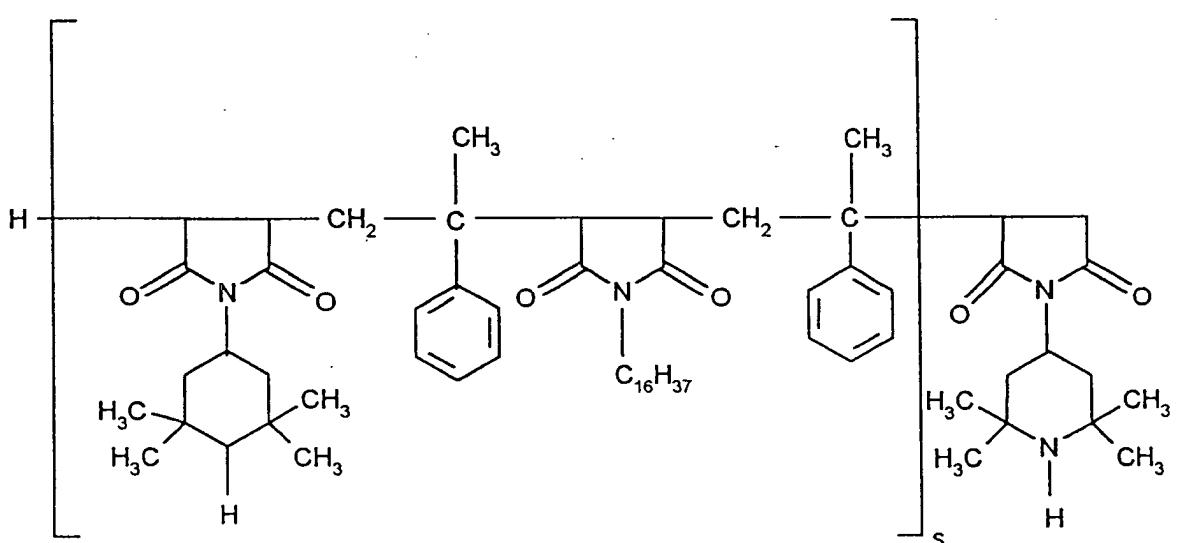
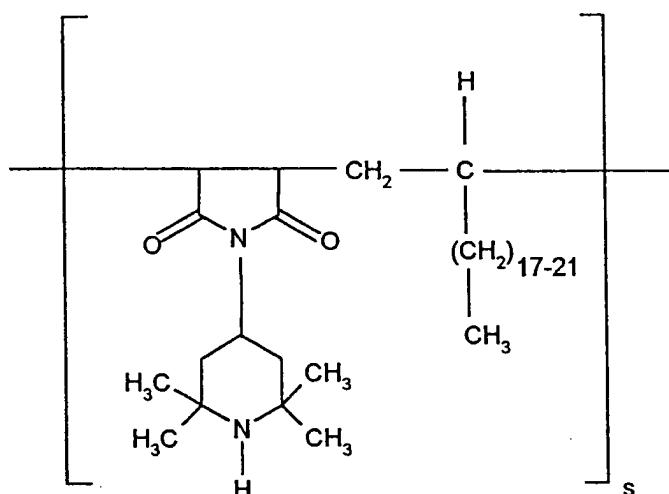
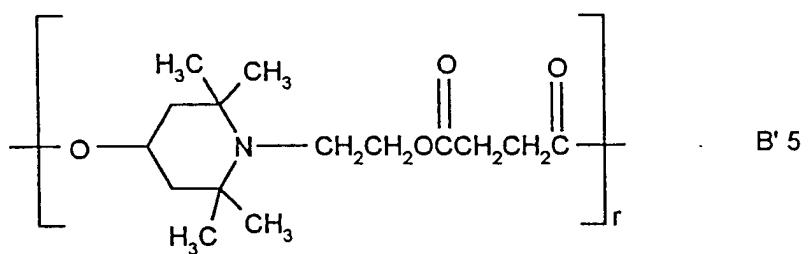
B' 2

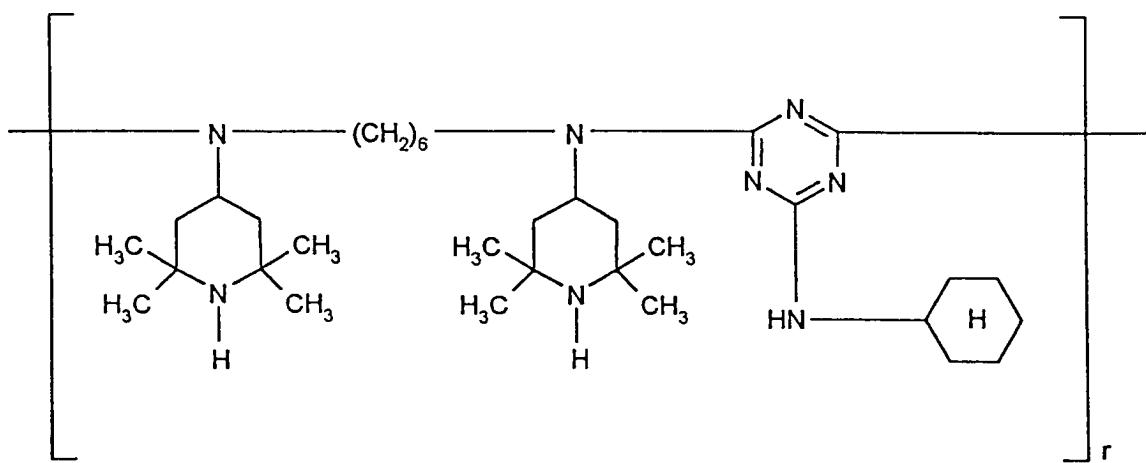


B' 3

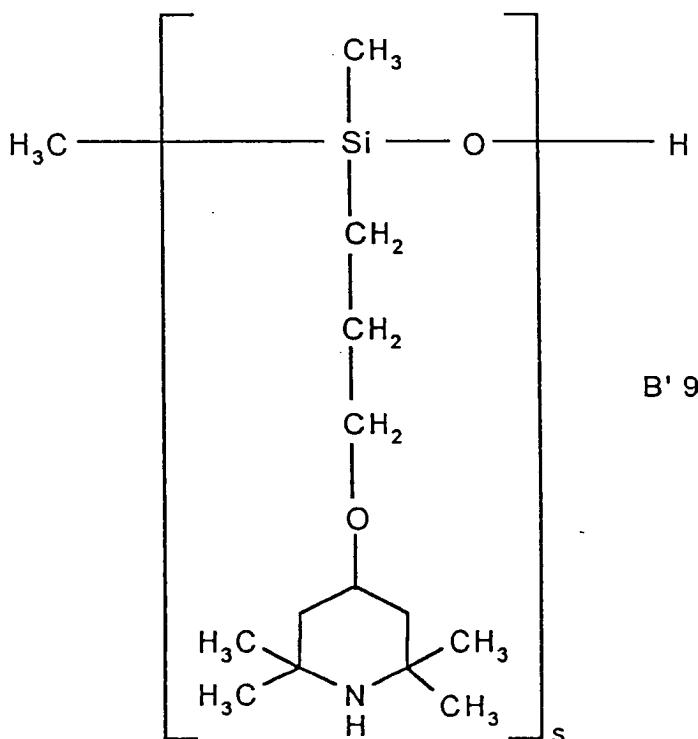


B' 4





B' 8

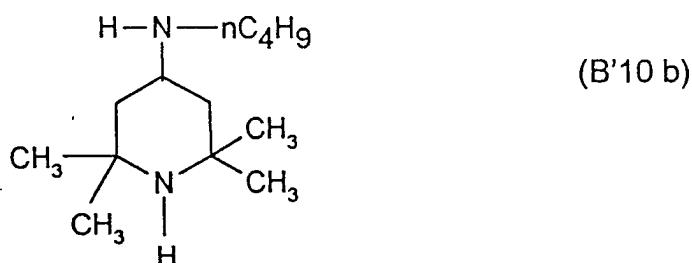


B' 9

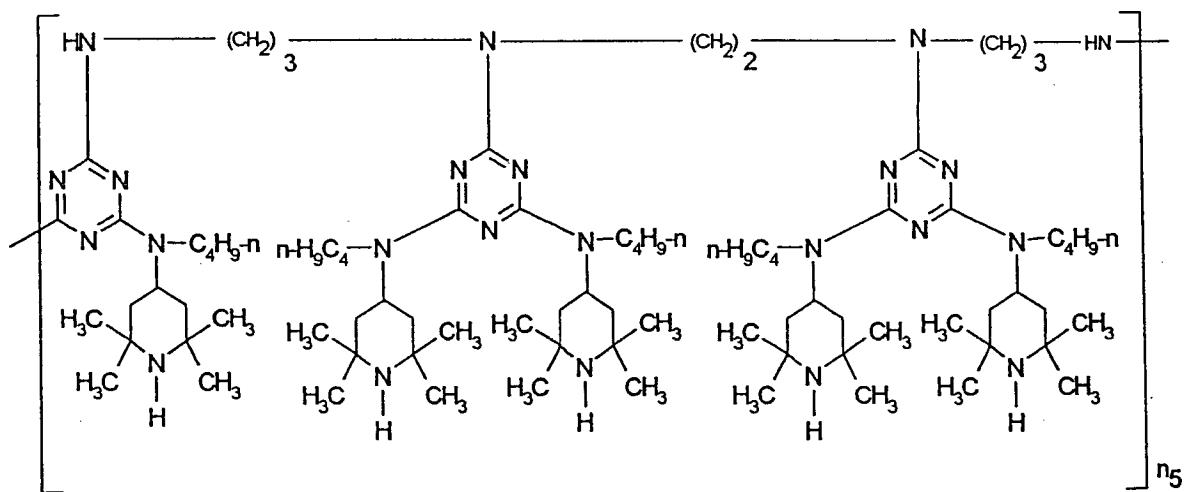
ein Produkt B'10 erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins der Formel B'10a:



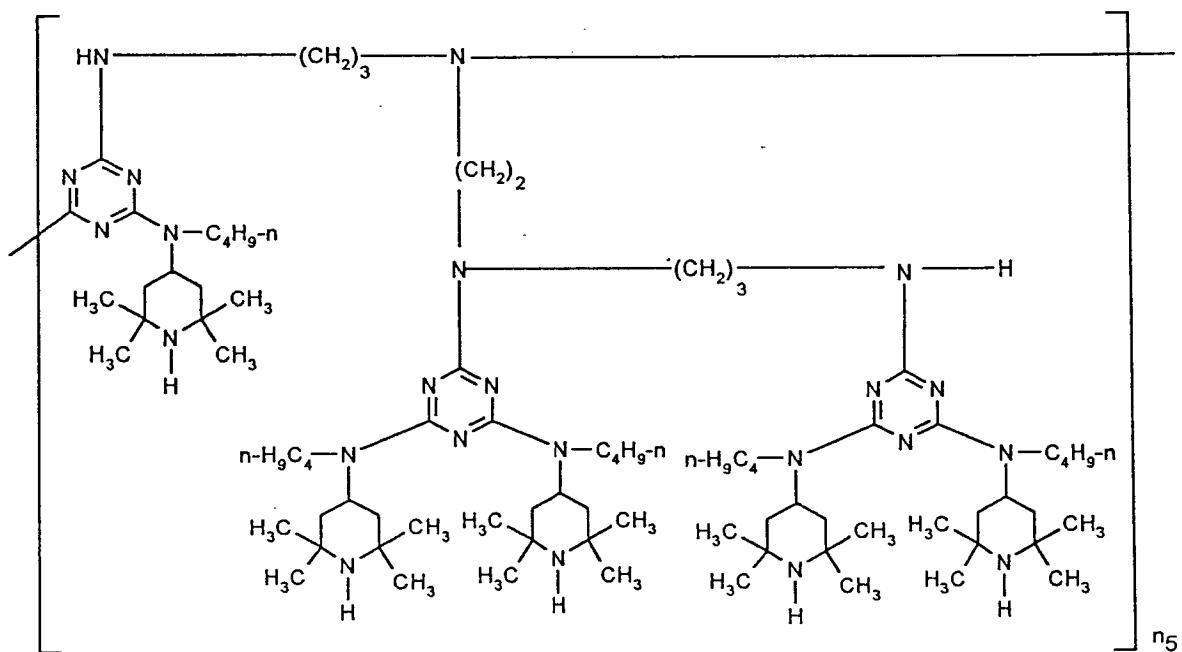
mit Cyanursäurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel (B'10b)



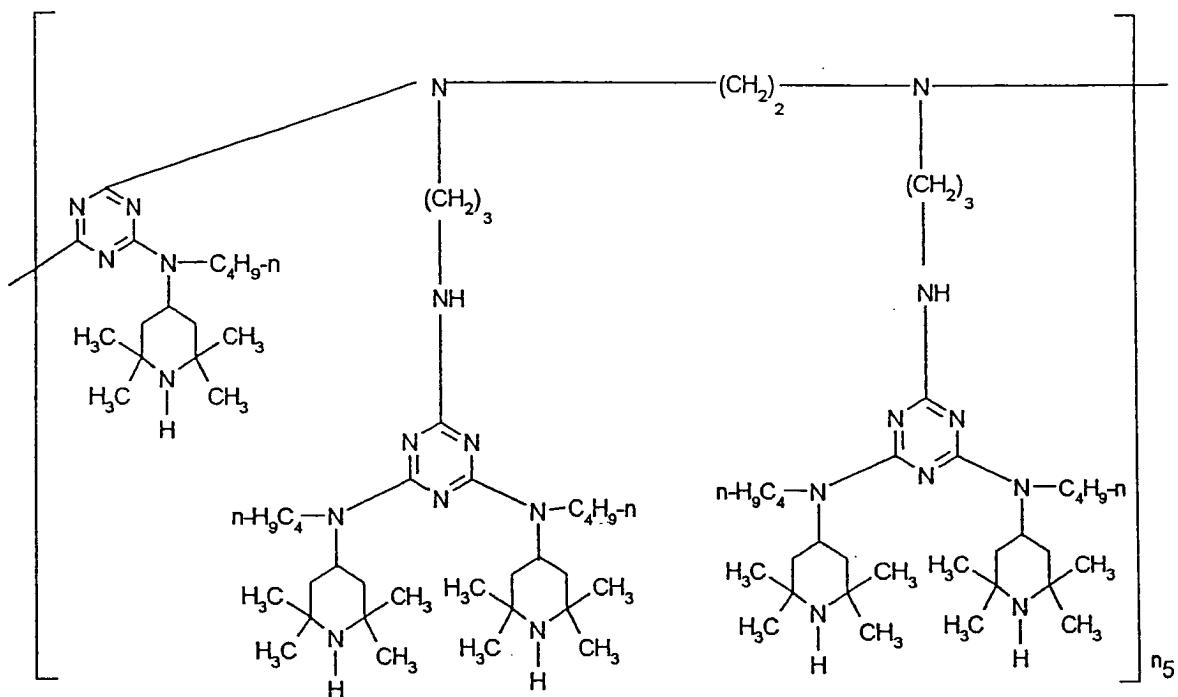
wobei B'10 eine Verbindung der Formel B4-1', B4-2', B4-3'



B4-1'



B4-2'



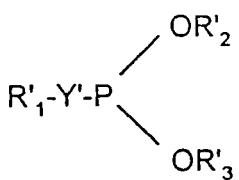
B4-3'

oder ein Gemisch daraus bedeutet, wobei n_5 1 bis 20 bedeutet.

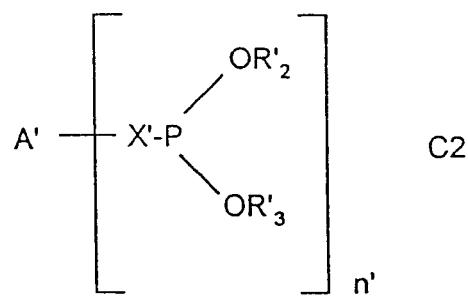
[0035] Besonders bevorzugt sind vorstehend beschriebene Gemische, bei denen es sich bei der (den) übrigen Mischungskomponente(n) um [®]Chimassorb 944, [®]Tinuvin 622, [®]Dastib 1082, [®]Uvasorb HA 88, [®]Uvinul 5050, [®]Lowilite 62, [®]Uvasil 299, [®]Cyasorb 3346, [®]MARK LA 63, [®]MARK LA 68 oder [®]Luchem B 18 handelt.

[0036] Überraschenderweise konnte festgestellt werden, daß die gleichzeitige Verwendung der Mischung M und der oben beschriebenen monomeren oder polymeren HALS-Stabilisatoren auffällige synergistische Effekte zeigt.

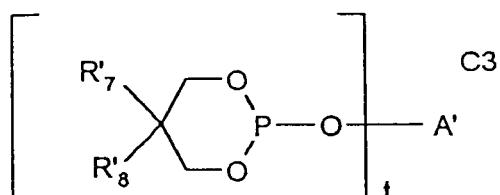
[0037] Besonders vorteilhaft ist auch die Kombination der Mischung M mit Phosphiten in dem Sinne, dass die Mischung M die hydrolytische Zersetzung des Phosphits verringert oder unterdrückt, wie in EP 0 400 454 A, EP 0 592 364 A, EP 0 143 464 A, EP 0 576 833 A, EP 0 558 040 A, EP 0 278 578 A, EP 0 676 405 A und DE 44 18 080 A dargestellt. Besonders geeignet ist die Mischung M für die Stabilisierung von Phosphiten der Formeln C1 bis C7:



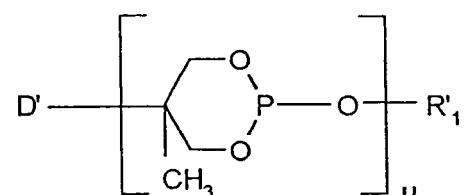
C1



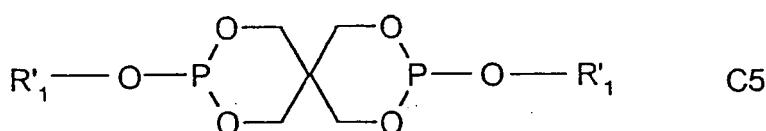
C2



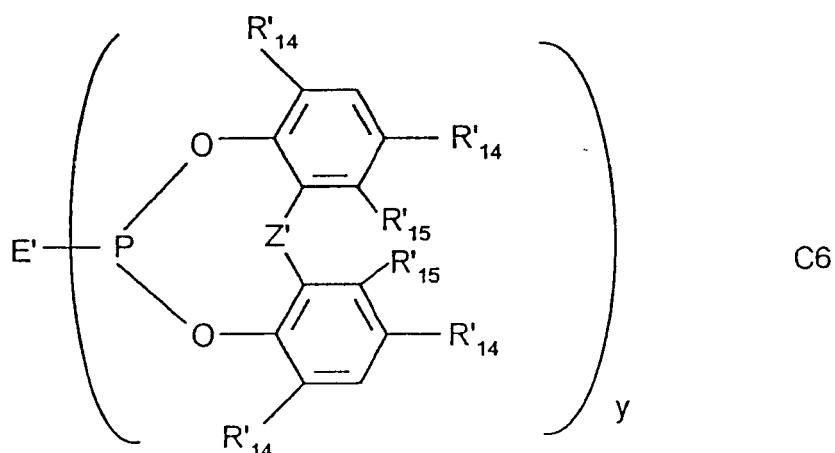
C3



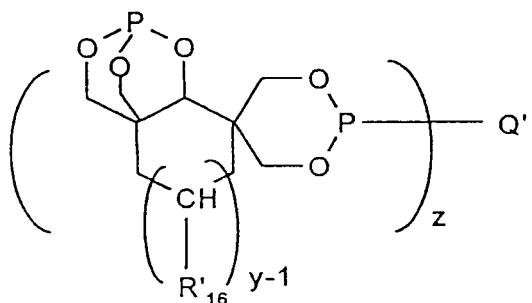
C4



C5



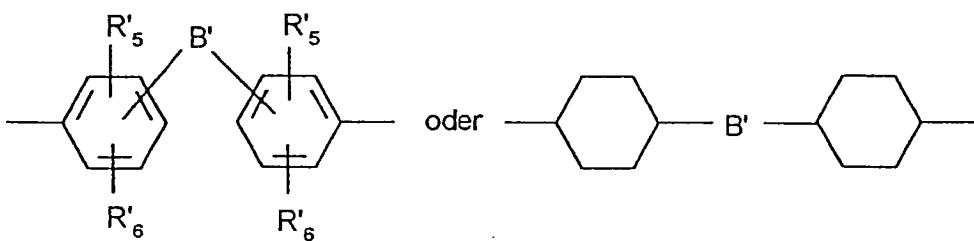
C6



C7

worin die Indices ganzzahlig sind und

wenn die Indices ganzzahlig sind und
 n für 2, 8 oder 4; u für 1 oder 2; t für 2 oder 3; y für 1, 2 oder 3; und z für 1 bis 6 steht; A' , wenn $n' = 2$ ist, Alkylen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen; durch $-S-$, $-O-$ oder $-NR'_4-$ unterbrochenes Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen; ein Rest einer der Formeln



oder Phenylen ist;

A', wenn n' 3 ist, ein Rest der Formel $-C_rH_{2r-1}$ ist;

A', wenn n' 4 ist, den Rest der Formel

$C(CH_2)_4$

bedeutet;

A" die Bedeutung von A', wenn n' 2 ist, hat;

B' einen Rest der Formel $-CH_2-$; $-CHR'_4-$; $-CR'R'_4-$; $-S-$ oder eine direkte Bindung darstellt; oder C_5-C_7 -Cycloalkylen; oder mit 1 bis 4 C_1-C_4 -Alkylresten in Position 3, 4 und/oder 5 substituiertes Cyclohexylen bedeutet,

D', wenn u 1 ist, Methyl und, wenn u 2 ist, $-CH_2OCH_2-$ bedeutet;

E', wenn y 1 ist, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl, ein Rest der Formel $-OR'$, oder Halogen ist;

E', wenn y 2 ist, ein Rest der Formel $-O-A''-O-$ ist;

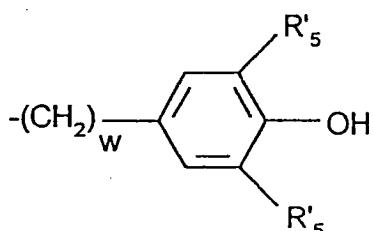
E', wenn y 3 ist, ein Rest der Formel

$R'_4 C(CH_2O)_3$

oder $N(CH_2-CH_2-O-)_3$ ist;

Q' für den Rest eines mindestens z-wertigen Alkohols oder Phenols steht, wobei dieser über das (die) alkoholisches(n) bzw. phenolisches(n) O-Atom(e) an das (die) P-Atom(e) gebunden ist;

R'_1 , R'_2 und R'_3 unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen; mit Halogen, $-COOR'$, $-CN$ oder $-CONR'_4R'_4$ substituiertes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; durch $-S-$, $-O-$ oder $-NR'_4-$ unterbrochenes Alkyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen; Phenyl- C_1-C_4 -alkyl; Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen; Phenyl oder Naphthyl; mit Halogen, 1 bis 3 Alkylresten oder Alkoxyresten mit insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder mit C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder ein Rest der Formel



sind, worin w eine ganze Zahl aus dem Bereich 3 bis 6 bedeutet;

R'_4 beziehungsweise die Reste R'_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;

R'_5 und R'_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen sind;

R'_7 und R'_8 , im Fall t = 2 unabhängig voneinander C_1-C_4 -Alkyl oder zusammen einen 2,3-Dehydropentamethylene rest darstellen; und

R'_7 und R'_8 im Fall t = 3, Methyl bedeuten;

die Substituenten R'_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder Cyclohexyl sind;

die Substituenten R'_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl; und

R'_{16} Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl darstellt und im Fall, daß mehrere Reste R'_{16} vorhanden sind, die Reste R'_{16} gleich oder verschieden sind;

X' und Y' jeweils eine direkte Bindung oder $-O-$ darstellen; und

Z eine direkte Bindung; $-CH_2-$; $-C(R'_{16})_2-$ oder $-S-$ ist.

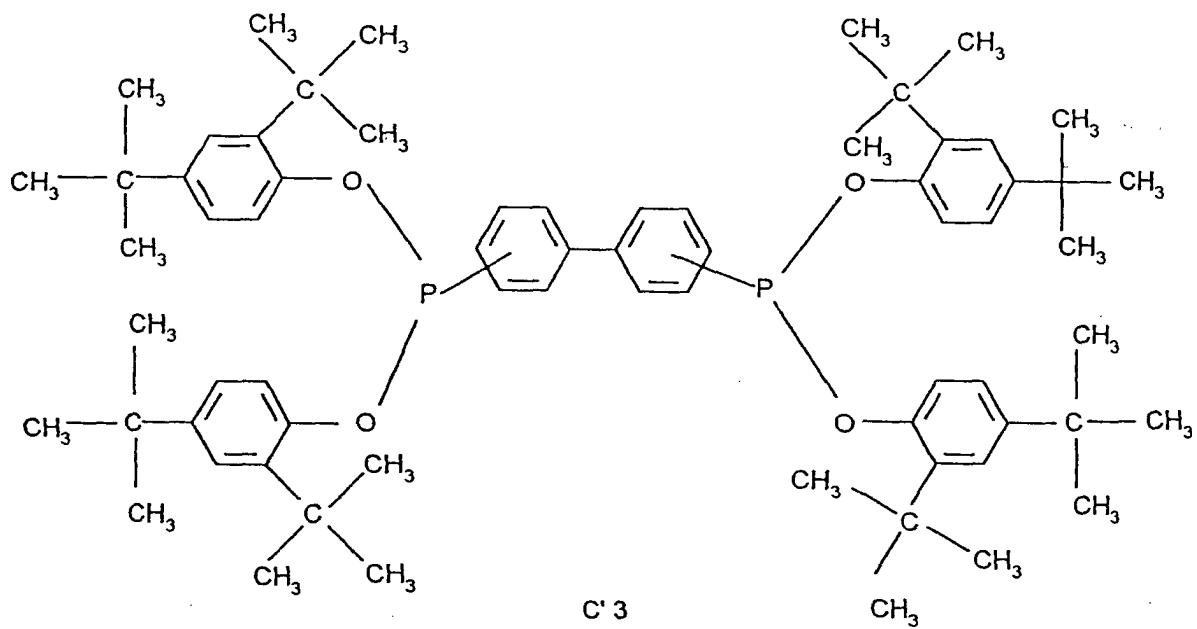
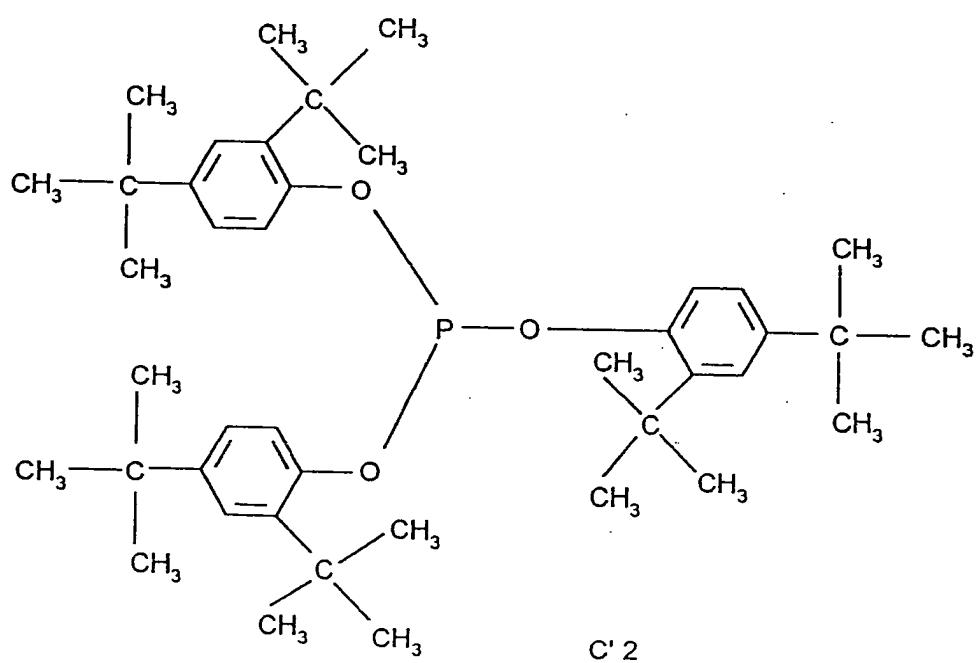
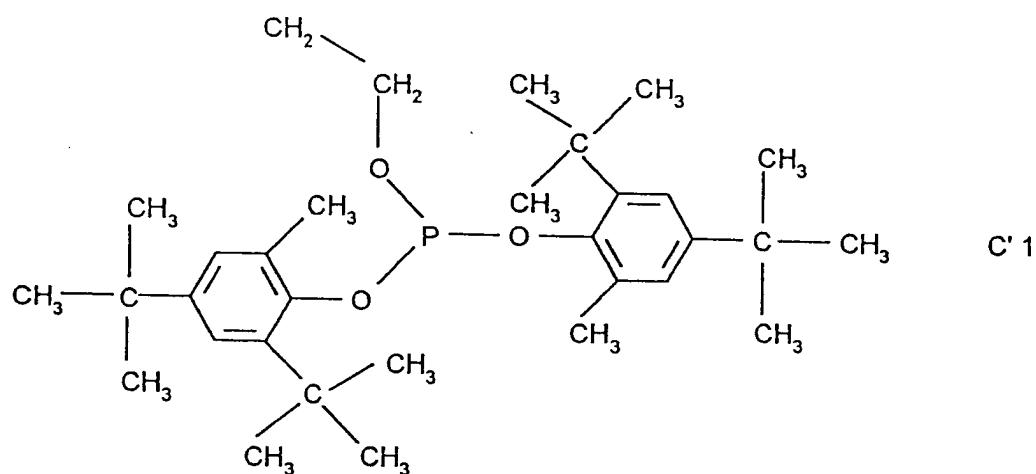
[0038] Besonders bevorzugt sind Phosphite oder Phosphonite der Formeln C1, C2, C5 oder C6, worin n' für die Zahl 2 und y für die Zahl 1 oder 2 steht;

A' Alkylen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen; p-Phenylen oder p-Biphenylen ist;

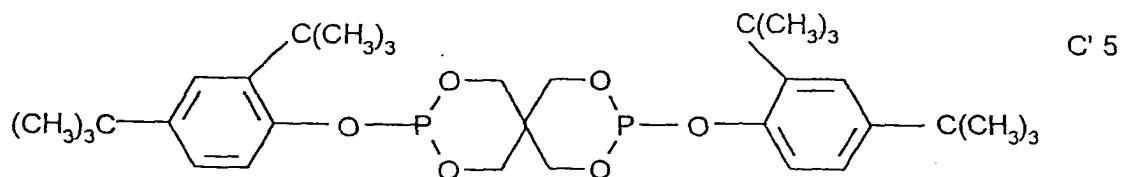
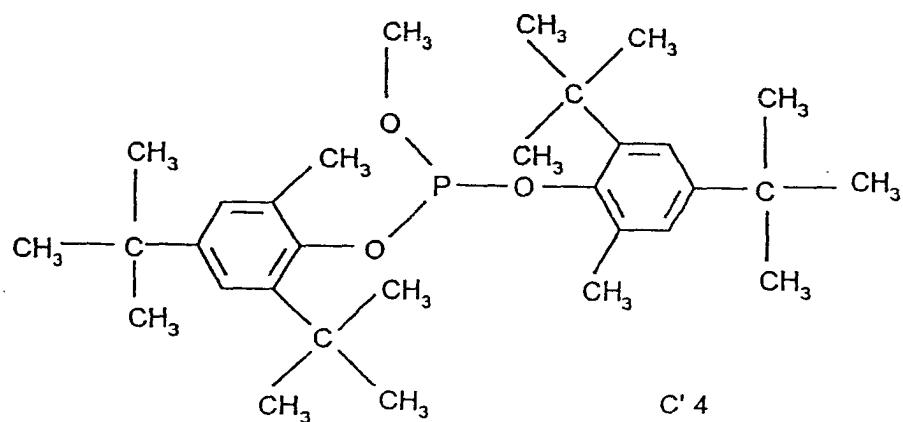
E' im Fall y = 1 C₁-C₁₈-Alkyl, -OR₁ oder Fluor; und im Fall y = 2 p-Biphenylen ist;
R'₁, R'₂ und R'₃ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen;
Phenyl-C₁-C₄-Alkyl; Cyclohexyl; Phenyl; mit 1 bis 3 Alkylresten mit insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl bedeutet;
die Substituenten R'₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen sind;
R'₁₅ Wasserstoff oder Methyl ist;
X' eine direkte Bindung;
Y' -O-; und
Z' eine direkte Bindung oder -CH(R'₁₆)- ist.

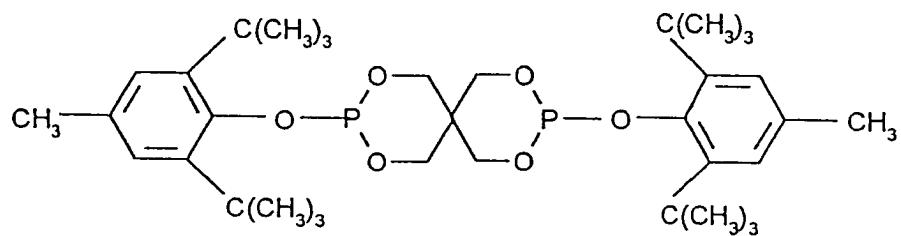
[0039] Ganz besonders bevorzugt sind Phosphite oder Phosponite einer der Formeln C1, C2, C5 oder C6 wörin
n' für die Zahl 2 und y für die Zahl 1 steht;
A' p-Biphenylen ist;
E' C₁-C₁₈-Alkoxy ist;
R'₁, R'₂ und R'₃ unabhängig voneinander mit 2 oder 3 Alkylresten mit insgesamt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl bedeutet;
die Substituenten R'₁₄ unabhängig voneinander Methyl oder tert.-Butyl sind;
R'₁₅ Wasserstoff ist;
X' eine direkte Bindung;
Y' -O-; und
Z' eine direkte Bindung, -CH₂- oder -CH(CH₃)- ist.

[0040] Im Speziellen sind die konkreten Phosphorverbindungen der Formeln C'1 bis C'12 zu nennen, welche durch die Mischung M effektiv stabilisiert werden können:

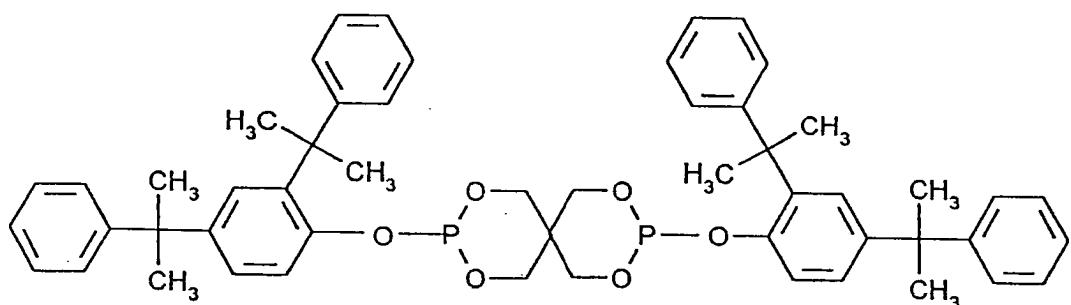


[0041] In der Formel C'3 befinden sich die beiden Phosphor-Substituenten hauptsächlich in 4- bzw. 4'-Stellung des Biphenylgrundgerüsts

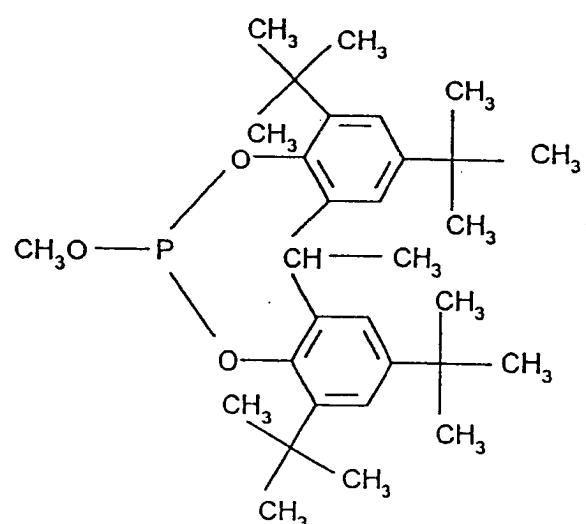




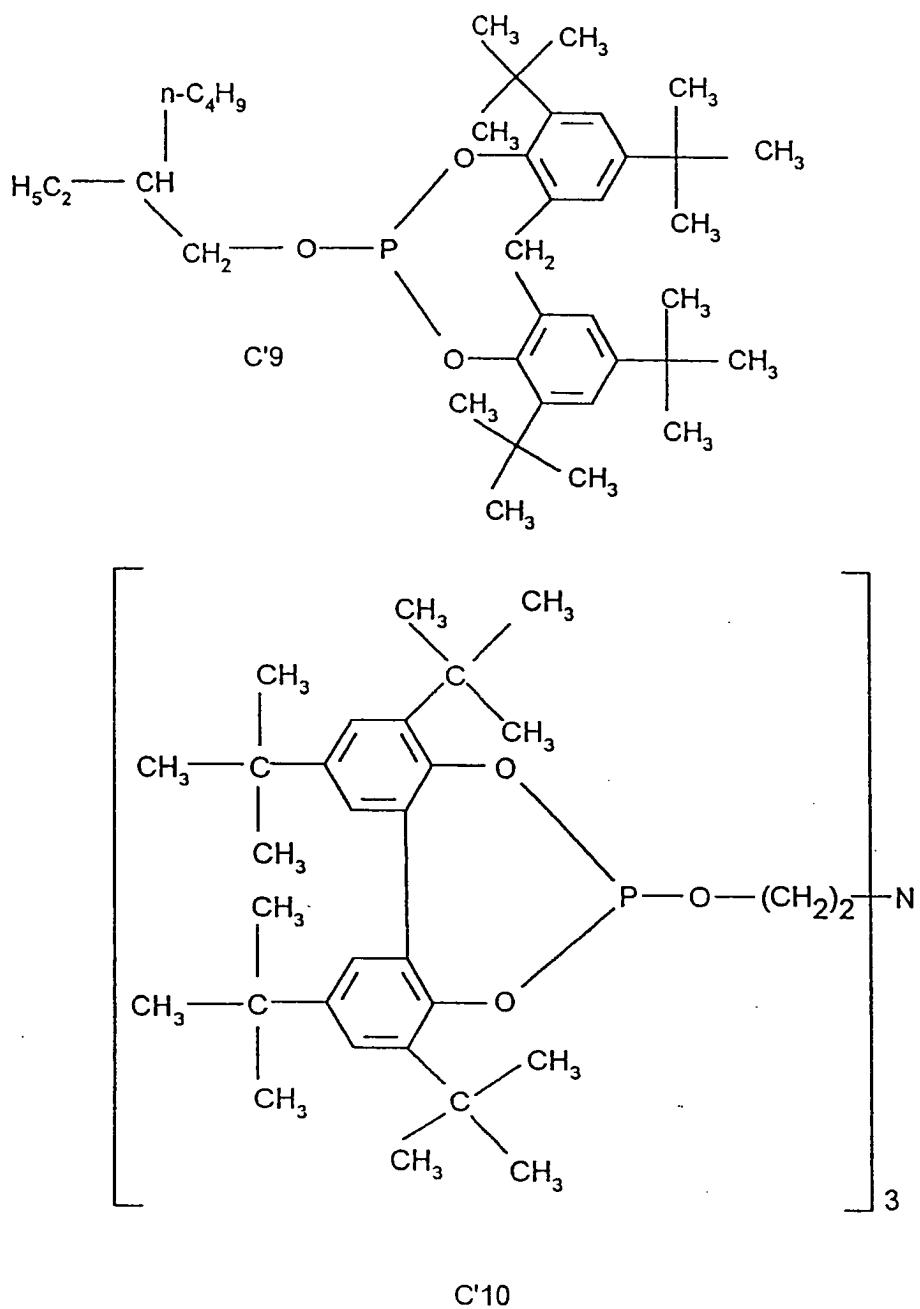
C' 6



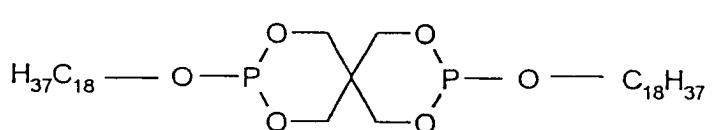
C' 7



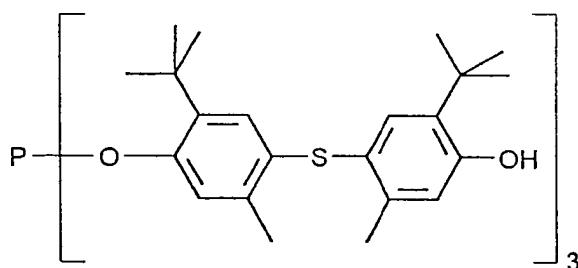
C' 8



C'10



C'11



C'12

[0042] Die genannten Phosphite und Phosphonite sind bekannte Verbindungen, sie sind zum Teil kommerziell erhältlich.

[0043] Bei folgenden Stabilisatormischungen handelt es sich um besonders geeignete Ausführungsformen der Erfindung:

Mischung M und [®]Irgafos 38,
 Mischung M und [®]Irgafos 12,
 Mischung M und [®]Hostanox PAR 24,
 Mischung M und [®]Hostanox OSP 1,
 Mischung M und [®]Irgafos P-EPQ,
 Mischung M und [®]Ultranox 626,
 Mischung M und [®]Ultranox 618,
 Mischung M und [®]Mark PEP-36 (von Asahi Denka),
 Mischung M und [®]Mark HP10 (von Asahi Denka),
 Mischung M und [®]Doverphos 9228

[0044] Die Kombination Mischung M mit Phosphiten eignet sich auch in hervorragender Weise in dem Sinne, daß das Phosphit die Wirkung der Mischung M bei der Stabilisierung von organischem Material in einer synergistischen Art und Weise unterstützt. Synergistische Effekte dieser Art sind in EP 0 359 276 A und EP 0 567 117 A beschrieben. Besonders geeignet sind Mischungen der Mischung M mit Phosphiten der Formeln C'1 bis C'12.

[0045] Die Mischung M eignet sich auch in hervorragender Weise, mit Phosphit, und/oder einem sterisch gehinderten Phenol und/oder einem Säurefänger kombiniert zu werden. Besonders geeignet ist die Kombination der Mischung M in Mischungen mit Phosphit, Phenol und Säurefänger, in einer Art und Weise, wie sie DE 195 37 140 A beschreibt.

[0046] Die Mischung M sowie die vorstehend beschriebenen Gemische eignen sich auch mit anderen Lichtschutzmitteln, wie z. B. aus der Klasse der UV-Absorber (2-Hydroxybenzophenone oder 2-Hydroxyphenylbenztriazole, Zimtsäuredervative, Oxanilide) und/oder Nickel-Quencher in einer synergistischen Art und Weise kombiniert zu werden.

[0047] Bei den vorstehend beschriebenen Gemischen kann der Anteil an Mischung M zwischen 1 und 99 Gew.-% liegen.

[0048] Die Mischung M zeigt bessere Eigenschaften als andere Additive, insbesondere in Kombination mit zusätzlichen Komponenten.

[0049] Die Mischung M sowie die vorstehend beschriebenen Mischungen können auch mit einem oder mehreren N,N-dialkylsubstituierten Hydroxylaminen kombiniert werden, vorzugsweise mit N,N-Dioctadecylhydroxylamin.

[0050] Weiterhin kann die Mischung M mit einem oder mehreren basischen oder sonstigen säurebindenden Costabilisatoren aus der Gruppe der Metallcarboxylate, -oxide, -hydroxide, -carbonate und/oder Zeolithe und/oder Hydrotalcite kombiniert werden.

[0051] Bevorzugte Costabilisatoren sind Calciumstearat und/oder Magnesiumstearat und/oder Magensiumoxid und/oder Zinkoxid und/oder carbonathaltiges Zinkoxid und/oder Hydrotalcite.

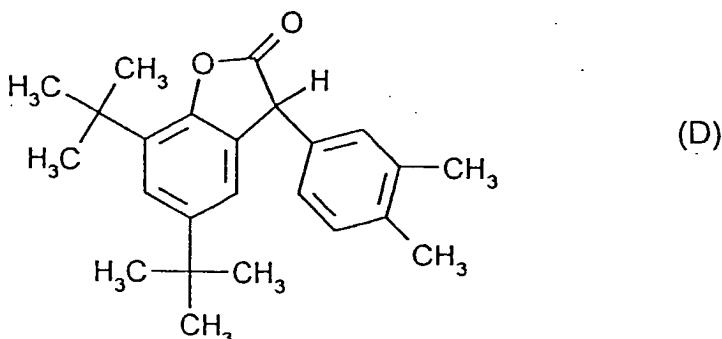
[0052] Besonders bevorzugte Costabilisatoren sind [®]Zinkoxid aktiv, [®]Zinkoxid transparent und/oder eines der Hydrotalcite [®]DHT 4A, [®]DHT4 A2, [®]Kyowaad 200, [®]Kyowaad 300, [®]Kyowaad 400, [®]Kyowaad 500, [®]Kyowaad 600, [®]Kyowaad 700, [®]Kyowaad 1000, [®]Kyowaad 2000.

[0053] Die Mischung M eignet sich allein oder in einer geeigneten Kombination mit einem oder mehreren weiteren Stabilisatoren in sehr guter Weise zur Stabilisierung von Pigmenten im Sinne von EP 0 241 419 A, EP 0 612 792 A, EP 0 612 816 A oder von Leder im Sinne von EP 0 665 294 A und DE 44 11 369 A.

[0054] Weiterhin lassen sich mit der Mischung M oder den vorstehend beschriebenen Gemischen vorteilhaftweise kombinieren

- Synergisten vom Typ der 3-Pyrozalidinone
- Synergisten vom Typ der 3-Aryl-benzofuran-2-one
- Farbstoffe oder Pigmente auf organischer oder anorganischer Basis.

[0055] Von den 3-Arylbenzofurane-2-onen ist 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert.-butyl-3H-benzofuran-2-one bevorzugt (Formel D)



[0056] Besonders eignet sich Mischung M für Anwendungen in organischem Material, bevorzugt in polymerem Material, insbesonders Folien, Fasern und Bändchen bzw. hieraus hergestelltem Gewebe, welche in Kontakt mit aggressiven Chemikalien, insbesonders mit Pflanzenschutzmitteln stehen. Kombinationen dieser Art sind in EP 0 690 094 A beschrieben.

[0057] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisiertes organisches Material, z.B. Vorprodukte von Kunststoffen, Anstrichmitteln, Lacken und Ölen, insbesondere Kunststoffe, Anstrichmittel, Lacke und Öle, welches die Mischung M in den oben angegebenen Konzentrationen enthält.

[0058] Beispiele für derartige Materialien sind in DE 198 20 157 A1, Seiten 32 bis 34 beschrieben.

[0059] Das durch die Mischung M oder durch eine geeignete Kombination mit dieser Mischung stabilisierte organische Material kann gegebenenfalls noch weitere Additive enthalten, beispielsweise Antioxidantien, Lichtstabilisierungsmittel, Metalldesaktivatoren, antistatische Mittel, flammhemmende Mittel, Gleitmittel, Nukleierungsmittel, Säurefänger (basische Costabilisatoren), Pigmente und Füllstoffe. Antioxidantien und Lichtstabilisatoren, die neben der erfindungsgemäßen Mischung M oder Kombinationen zugesetzt werden, sind beispielsweise Verbindungen auf der Basis sterisch gehinderter Amine oder sterisch gehinderter Phenole oder Schwefel oder Phosphor enthaltende Costabilisatoren.

[0060] Als geeignete, zusätzlich in Kombination einsetzbare Additive sind beispielsweise Verbindungen verwendbar, wie sie in DE 198 20 157 A1, Seiten 34 bis 38, beschrieben sind.

[0061] Die Mischung M oder die beschriebenen Kombinationen werden nach den allgemein üblichen Methoden in das organische Material, vorzugsweise in das Polymere eingearbeitet. Die Einarbeitung kann beispielsweise durch Einmischen oder Aufbringen der Mischung und gegebenenfalls weiterer Additive in oder auf das Polymere unmittelbar vor, während oder nach der Polymerisation oder in die Polymerschmelze vor oder während der Formgebung erfolgen. Auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das Polymere direkt oder Einmischen in eine Lösung, Suspension oder Emulsion des Polymeren, gegebenenfalls unter nachträglicher Verdunstung des Lösemittels, kann die Einarbeitung erfolgen. Die Verbindungen sind auch wirksam, wenn sie in ein bereits granuliertes Polymer nachträglich in einem gesonderten Verarbeitungsschritt eingebracht werden. Die erfindungsgemäße Mischung M kann auch in Form eines Masterbatches, der

diese Verbindungen beispielsweise in einer Konzentration von 1 bis 75, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Polymeren zugesetzt werden.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung des Oligomers

[0062] 156,8 g (0.20 mol) 20,20'-(2-Hydroxy-1,3-propandiyl)-bis-[2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3-20-diazadispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-21-on] (Verbindung II') und 168,0 g (0.40 mol) 2,2,4,4 Tetramethyl-20-(oxiranyl methyl)-7-oxa-3,20-diazadispiro[5.1.11.2]heneicosan-21-on werden im Vakuum 6 h bei 200°C polymerisiert. Dabei schmelzen die Festsubstanzen auf und es entsteht eine farblose, zähe Schmelze. Nach dem Abkühlen des Reaktionsguts wird die spröde Mischung mit flüssigem Stickstoff aus dem Kolben gesprengt und in einer Labormühle gemahlen. Der Schmelzbereich des Oligomers beträgt 164 bis 214°C; das osmometrisch bestimmte Molgewicht beträgt 1640 g/mol; die GPC-Analytik (Gelpermeationschromatographie) ergab ein M_n (Zahlenmittel) von 1353 g/mol und ein M_w (Gewichtsmittel) von 1857 g/mol.

Beispiel 2-3: Herstellung der Mischung M1, M2

[0063] x g (vgl. Tabelle 1) des in Beispiel 1 erhaltenen Oligomers werden zusammen mit y g 20,20'-(2-Hydroxy-1,3-propandiyl)-bis-[2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3-20-diazadispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-21-on] und z g 20-(2,3-Dihydroxypropyl)-2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diazadispiro(5.1.11.2)heneicosan-21-on werden in 500 ml o-Xylol gelöst und intensiv gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 100°C im Vakuum entfernt; der verbleibende spröde Rückstand wird in einer Labormühle gemahlen.

Tabelle 1: Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen

	Beispiel 2: Mischung M1	Beispiel 3: Mischung M2
x	85	85
y	10	15
z	5	0

Beispiel 4-7: Synergismus Mischung M1, M2

[0064] 100 Gewichtsteile unstabilisiertes Polypropylen (®Hostalen PPK) wurden zusammen mit 0.2 Gewichtsteilen Calciumstearat, 0.1 Gewichtsteilen Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit (®Hostanol PAR 24) und 0.2 Gewichtsteilen des zu prüfenden Stabilisators bzw. der Mischung M1/M2 in einem Brabender-Mischer 10 min bei 200°C und 20 U/min geknetet. Aus dieser Mischung wurde bei 190°C eine 200 µm starke Folie gepreßt und die auf diese Weise erhaltenen Prüfkörper in einem Schnellbewitterungsgerät (®Xenotest 1200) belichtet. Als Kriterium der Stabilität der Folie wurde die Veränderung des Carbonylindexes innerhalb dieser Zeitspanne herangezogen. Der Carbonylindex CO wurde hierbei gemäß der Formel $CO = E_{1720}/E_{2020}$ bestimmt (E = Extinktion). Zu Vergleichszwecken wurde eine Folie unter den gleichen Bedingungen, jedoch ohne den Zusatz eines erfindungsgemäßen Stabilisators getestet.

Beispiele 8-10: Synergismus Mischung M1 mit monomeren HALS-Stabilisatoren

[0065] 100 Gewichtsteile PE-LD (®Hostalen PPT 0170) wurden mit 0,6 Gewichtsteilen HALS-Stabilisator gemischt und zweimal granuliert. Das Granulat wurde zu Spritzgußplatten der Dicke 3,5 mm verarbeitet. Die so hergestellten Prüfkörper wurden in Florida einer Außenbewitterung unterzogen, wobei die Arretierung der Prüfkörper 45° gegen Süden geneigt war. Als Kriterium der eingetretenen Schädigung wurde die Oberflächenversprödung (OFV) der Prüfkörper regelmäßig visuell durch ein Mikroskop mit 100facher Vergrößerung beurteilt. Dabei wird der Versprödungsgrad mit Werten aus einer Skala von 1 bis 6 beurteilt. Hierbei stellt der Wert 6 eine sehr starke OFV dar. Bei Erreichen dieses Werts wurde der Versuch abgebrochen und die Zeit dokumentiert.

Tabelle 3: Zeit, bis die starke Oberflächenversprödung (Wert von 6) erreicht wird.

Stabilisator	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
Mischung M1 (Gewichtsteile)	0.6	0	0.2
Monomer- HALS* (Gewichtsteile)	0	0.6	0.4
erwartete Zeit	–	–	1140 d
gefundene Zeit	900 d	1260 d	1260 d

*2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3-20-diazadispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-21-on (Hostavin N 20)

Beispiele 11-16: Synergismus Mischung M1 mit polymeren HALS-Stabilisatoren

[0066] Es wurden Mischungen der Mischung M1 mit polymeren HALS-Stabilisatoren hergestellt, indem die Substanzen am Rotationsverdampfer im Vakuum aufgeschmolzen und intensiv homogenisiert wurden. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurden die zähen Harze mit flüssigem Stickstoff aus dem Kolben gesprengt und in einer Labormühle pulverisiert.

Tabelle 4: (Beispielmischungen 11-16): Mischungen für die Versuche zum Nachweis des Synergismus von Mischung M1 mit einem polymeren HALS-Stabilisator

Stabilisator	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16
Mischg. M1	100%	0%	90%	80%	70%	60%
HALS 1*	0%	100%	10%	20%	30%	40%

* Polymer aus N-Hydroxyethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidin und Sebacinsäure (Tinuvin 622)

[0067] Aus den Gemischen gemäß den Beispielen 11-16 wird mit dem Trägermaterial Hostalen PPU 1780 F 2 (grundstabilisiertes Polypropylen) ein 15%iges Masterbatch hergestellt, welches mit einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder der Fa. Leistritz granuliert wurde. Jeweils 99 Gewichtsteile Polypropylen (Hostalen PPU 1780 F 2) werden mit je einem Gewichtsteil eines Gemisches aus den Beispielen 11-16 versetzt, intensiv gemischt (die Endkonzentration des Stabilisators im Polymer beträgt folglich 0.15 Gew. %) und auf einer Spinnanlage (Blaschke Extruder, Durchmesser 30 mm, 25 D, Düsentemperatur 263-265°C, 26-Loch Düse mit einem jeweiligen Bohrungsdurchmesser von 250 µm, Spinnsgeschwindigkeit 450 m/min, Spinnriter ± 1100 dtex, Verstreckung auf etwa 20% Restdehnung) zu Multifilamenten versponnen und verstreckt. Ein so verstrecktes Multifilament hat einen Streckriter von ± 420f26 dtex (entspricht Filamentriter von ca. 16 dtex). Das Multifilament wurde auf Prüfplättchen der Dimensionen 11 × 4 × 0.4 cm aufgewickelt und in einem Schnellbewitterungsgerät (Xenotest 1200) nach DIN 53387, ohne Beregnung, belichtet. In regelmäßigen Abständen wurde die Abnahme der Reißfestigkeit als Maß des Verlusts der mechanischen Eigenschaften der Faser dokumentiert.

Ergebnis: Tinuvin 622: wirksam als Lichtschutzmittel

Mischung M1 : wirksam als Lichtschutzmittel

Mischung aus Tinuvin 622 und Mischung M1: wirkt besser als die Summe der Einzelwirkungen

Beispiel 22 bis 25: Synergismus Mischung M1 + UV-Absorber

[0068] 100 Gewichtsteile thermoplastisches Polyurethan (Desmopan 358, Firma Bayer AG) werden im Polymeretrockner 2 h bei 110 °C getrocknet. Anschließend werden 050 Gewichtsteile eines Lichtschutzmittels bzw. eines Stabilisatorgemisches heiß aufgetrommelt. Das so vorbereitete Granulat wird in einer Spritzgußmaschine zu Plättchen (Dicke: 1 mm) verspritzt (Zylindertemperatur 200-210-220-230 °C, Spritzdruck: 1000 bar, Staudruck 0 bar, 500 bar). Diese Plättchen werden in einem Schnellbewitterungsgerät (Xenotest 1200, Filter Suprax d = 1,7; Schwarztafeltemperatur 45 +/- 5°C; Zyklus 18/102 nach DIN 53387) belichtet. Als Maß der Schä-

digung wurde die Zunahme der Vergilbung (Yellowness-Index) herangezogen.

Tabelle 7: Schädigung von thermoplastischem Polyurethan durch UV-Licht, angegeben ist jeweils der Yellowness-Index (YI) nach 500 h Belichtung. Ein hoher YI spiegelt einen hohen Grad an Schädigung wider.

	Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24	Beispiel 25
Mischung M 1	—	0.50	—	0.25
Absorber 1*	—	—	0.50	0.25
erwarteter YI	—	—	—	39
gefundener YI	52	43	34	33

* 2-Hydroxy-4-n-Octyloxybenzophenon (®Hostavin ARO 8)

Beispiel 26 bis 28: Resistenz von Mischung M1 gegen aggressive Chemikalien

[0069] 100 Gewichtsteile unstabilisiertes Polyethylen (®LE 4510, Borealis) wurden zusammen mit 0.03 Gewichtsteilen 3-(4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylphenyl)propionsäurestearylester (®Hostanox O 16) und 0.3 Gewichtsteilen eines Stabilisators (vgl. Tabelle 8) trocken vermischt und mit einem Leistritz-Extruder granuliert. Aus diesem Granulat wurde eine 200 µm starke Folie gepreßt und die auf diese Weise erhaltene Folie in einem Schnellbewitterungsgerät (®Xenotest 150, bzw. ®Xenotest 450, vgl. Tabellen 8 und 9) belichtet. Die Folie wird jeweils nach 100 h Belichtung für 16 h in eine 0.1 n Lösung von schwefliger Säure bzw. salpetrige Säure getaucht und anschließend weiterbelichtet. Als Kriterium der Stabilität der Folie wurde die Veränderung des Carbonylindexes herangezogen. Der Carbonylindex CO wurde hierbei gemäß der Formel $CO = E_{1720}/E_{2020}$ bestimmt (E = Extinktion). Zu Vergleichszwecken wurde eine Folie unter den gleichen Bedingungen, jedoch ohne den Zusatz des erfindungsgemäßen Stabilisatorgemisches getestet. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 8 und 9 zusammengestellt:

Tabelle 8: Einfluß von H_2O/SO_2 (verwendet wurde eine 0.1 n H_2SO_4 -Lösung) auf die UV-Stabilität von PE-LD-Folien (Xenotest 150, Filter 6 IR + 1 UV); angegeben ist jeweils die Zeit, bis der Carbonylindex um 1.5 Einheiten ansteigt. Ein hoher Wert bedeutet also eine langsam fortschreitende Zerstörung der Folie und damit eine gute Stabilisierung.

	Beispiel 26	Beispiel 27	Beispiel 28
0.3% Stabilisator	Tinuvin 622	Chimassorb 944	Mischung M 1
Zeit, bis ΔCO von 1.5 erreicht wird	611 h (3390 h*)	875 h (> 4100 h*)	1383 h (> 4100 h*)

* in der Klammer wird jeweils der Wert angegeben, der ohne Chemikalienbehandlung erreicht wird

Tabelle 9: Einfluß von HNO_2 (verwendet wurde eine 0.1 n HNO_2 -Lösung) auf die UV-Stabüütät von PE-Folien (Xenotest 450, Filter 6 IR + 1 UV); angegeben ist jeweils die Zeit, bis der Carbonylindex um 0.3 Einheiten ansteigt. Ein hoher Wert bedeutet also eine langsam fortschreitende Zerstörung der Folie und damit eine gute Stabilisierung.

	Beispiel 29	Beispiel 30	Beispiel 31
0.3% Stabilisator	Tinuvin 622	Chimassorb 944	Mischung M 1
Zeit, bis ΔCO von 1.5 erreicht wird	958 h (3390 h*)	1500 h (> 4100 h*)	2180 h (> 4100 h*)

* in der Klammer wird jeweils der Wert angegeben, der ohne Chemikalienbehandlung erreicht wird

[0070] Tabelle 8 und 9 unterstreichen, daß die Mischung M1 eine PE-Folie nach Chemikalienbehandlung besser stabilisiert als die als Vergleich eingesetzten Stabilisatoren [®]Tinuvin 622 und [®]Chimassorb 944, die den Stand der Technik darstellen.

Beispiele 32 bis 35: Kombination von Mischung M1 mit Säurefängern; Chemikalienresistenz

[0071] 100 Gewichtsteile unstabilisiertes PE-LD ([®]LE 4510, Borealis) wurden zusammen mit 0.03 Gewichtsteilen 3-(4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylphenyl)propionsäurestearyl ester ([®]Hostanox O 16), 0.06 Gewichtsteilen ([®]Hostanox PAR 24), 0.4 Gewichtsteilen der Mischung M1 und mit bzw. ohne Zusatz von säurebindenden Chemikalien trocken vorgemischt und mit einem Leistritz-Doppelschneckenextruder granuliert. Daraus wurden Prüfteile gemäß DIN 53455 gestanzt. Die auf diese Weise erhaltenen Folienstreifen wurden in einem Schnellbewitterungsgerät ([®]Xenotest 1200 ohne Beregnungszyklus) belichtet. Nach jeweils 144 h Belichtungszeit wurden die Folienstreifen über einen Zeitraum von 60 min einer Behandlung mit 5%iger wäßriger Endosulfanlösung unterzogen und anschließend weiterbelichtet. Als Kriterium der Stabilität der Folie wurde die Veränderung der relativen Reißdehnung innerhalb dieser Zeitspanne herangezogen. Die relative Dehnung vor Beginn des Versuchs bis zum Abriß des Folienstreifens wurde als 100%-Wert gesetzt. In Tabelle 10 ist jeweils die Belichtungszeit angegeben, nach welcher die relative Reißdehnung auf 50 % des ursprünglichen Werts vermindert wurde. Zu Vergleichszwecken wurde eine Folie unter den gleichen Bedingungen, jedoch ohne den Zusatz des erfindungsgemäßen Stabilisatorgemisches getestet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Verbesserung der Lichtschutzwirkung von PE-LD, das mit Mischung M1 stabilisiert wurde, durch Zugabe von säurebindenden Verbindungen.

Stabilisator	32	33	34	35
Mischung M 1	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%
DHT-4a*	0%	0.2%	0%	0%
DHT-4a-2*	0%	0%	0.2%	0%
ZnO**	0%	0%	0%	0.05%
Ca-stearat***	0%	0%	0%	0.05%
Zeit	800 h	1040 h	1040 h	840 h

* Firma Kyowa

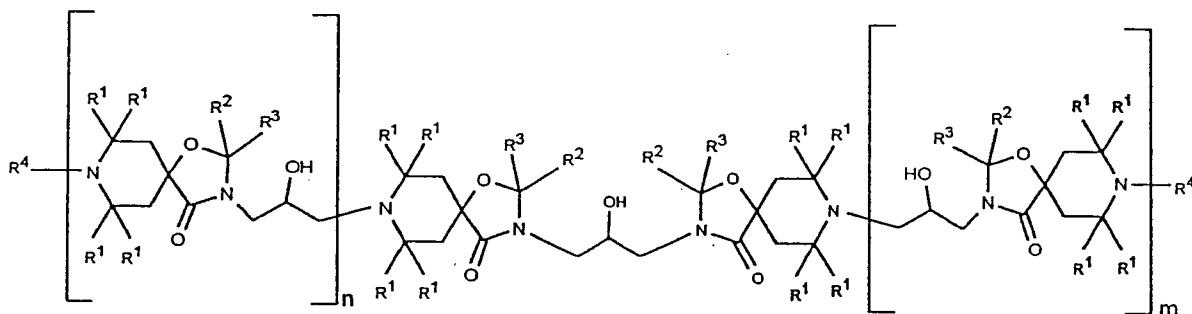
** Firma Aldrich

*** Firma Greven

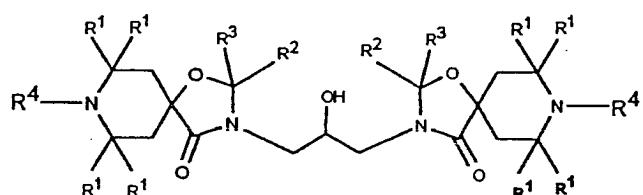
[0072] Tabelle 10 dokumentiert, daß die lichtstabilisierende Wirkung der Mischung M1 bei Kontakt mit einer aggressiven Chemikalie (Endosulfan) durch den zusätzlichen Gebrauch von säurebindenden Verbindungen weiter erhöht wird.

Patentansprüche

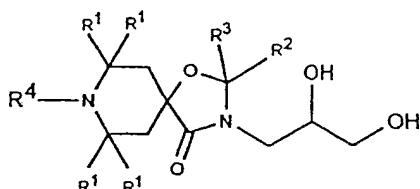
1. Mischung M, enthaltend die Verbindung I zu einem Anteil von 65-95 Gew.-%, die Verbindung II zu einem Anteil von 5-35 Gew.-%, und die Verbindung III zu einem Anteil von 0-10 Gew.-%,



Verbindung I



Verbindung II

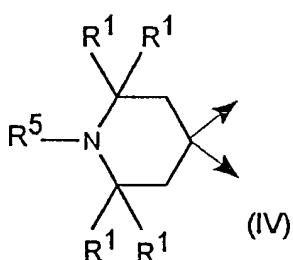


Verbindung III

worin

n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 100 sind, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sein können, R¹ Wasserstoff, C₅-C₇-Cycloalkyl, oder eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe,

R² und R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe oder zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgröße 5 bis 13 oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV), (R¹ hat die obengenannte Bedeutung)



R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander entweder Wasserstoff oder eine C₁-C₂₂-Alkylgruppe, ein Sauerstoffradikal O*, -OH, -HO, -CH₂CN, Benzyl, Allyl, eine C₁-C₃₀-Alkyloxygruppe, eine C₅-C₁₂-Cycloalkyloxygruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C₇-C₂₀-Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C₃-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₃-C₆-Alkinylgruppe, eine C₁-C₁₀-Acylgruppe, Halogen, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten.

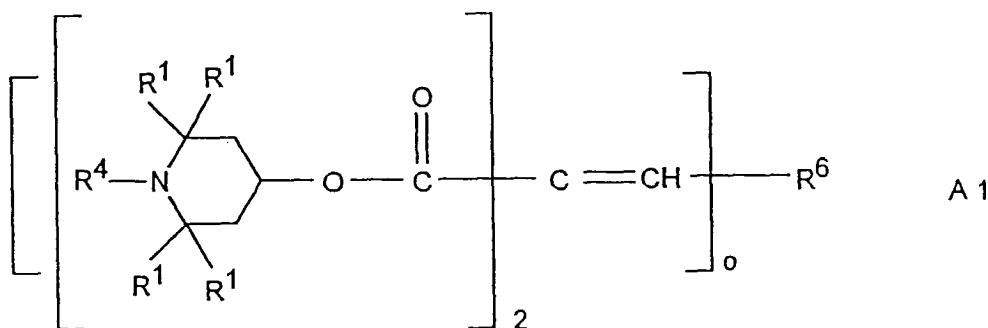
2. Mischung M gemäß Anspruch 1, enthaltend die Verbindung I zu einem Anteil von 75 bis 94 Gew.-%, die Verbindung II zu einem Anteil von 5 bis 20 Gew.-% und die Verbindung III zu einem Anteil von 1 bis 5 Gew.-%.

3. Mischung M gemäß Anspruch 1, enthaltend die Verbindung I zu einem Anteil von 85 bis 94 Gew.-%, die Verbindung II zu einem Anteil von 5 bis 12 Gew.-% und die Verbindung III zu einem Anteil von 1 bis 3 Gew.-%.

4. Mischung M gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 sind, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sein können,
 R^1 Wasserstoff, C_6 -Cycloalkyl, oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe,
 R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe oder zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgröße 6 bis 12, oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV),
 R^4 und R^5 unabhängig voneinander entweder Wasserstoff oder eine C_1 - C_5 -Alkylgruppe, ein Sauerstoffradikal O^* , -OH, -NO, - CH_2CN , Benzyl, Allyl, eine C_1 - C_{10} -Alkyloxygruppe, eine C_5 - C_6 -Cycloalkyloxygruppe, eine C_6 - C_7 -Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C_7 - C_{10} -Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C_3 - C_6 -Alkenylgruppe, eine C_3 - C_6 -Alkinylgruppe, eine C_1 - C_4 -Acylgruppe, Halogen, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_2 -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten.

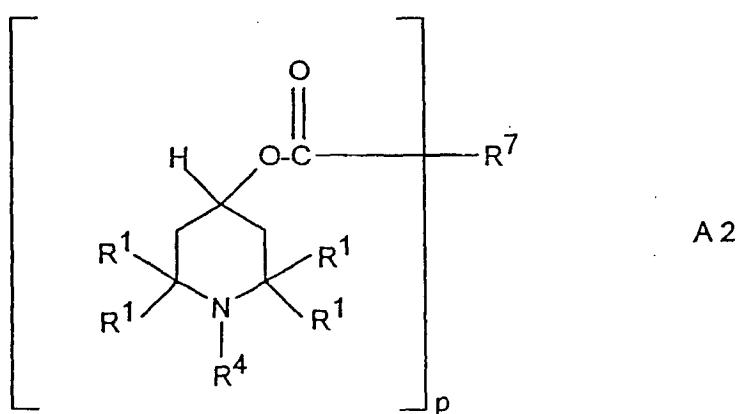
5. Mischung M gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 5 sind, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sein können,
 R^1 Methyl,
 R^2 und R^3 zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgröße 12, oder zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV)
 R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Acetyl, Octyloxy oder Cyclohexyloxy bedeuten.

6. Mischung M gemäß Anspruch 1, die zusätzlich enthält einen oder mehrere Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Amine der Formeln A1 bis A10,



worin

R^1 und R^4 die in Anspruch 1 angeführten Bedeutungen haben,
 R^6 einen ein oder mehrfach durch Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyan, Carboxy, Nitro, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, C_1 - C_4 -Dialkylamino oder Acyl substituierten aromatischen Rest,
 o 1 oder 2 bedeutet,



worin

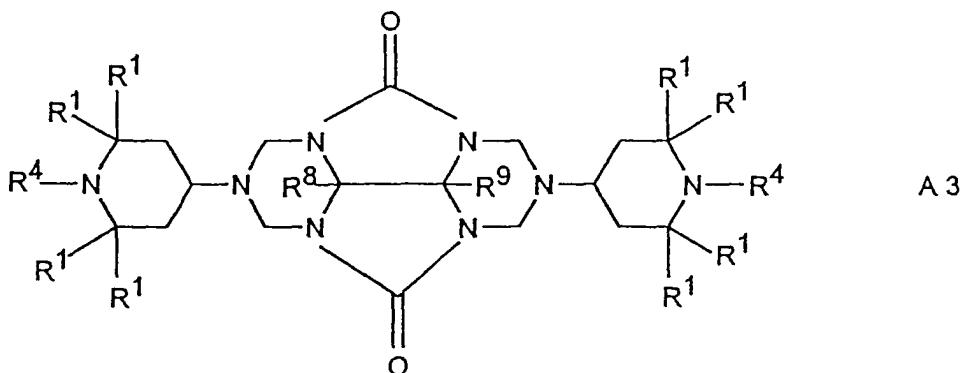
R^1 und R^4 die in Anspruch 1 angeführten Bedeutungen haben,
 $p = 1$ oder 2 und

für p = 1

R⁷ C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₁₈-Oxaalkyl, C₂-C₁₈-Thiaalkyl, C₂-C₁₈-Azaalkyl oder C₂-C₈-Alkenyl,

für p = 2

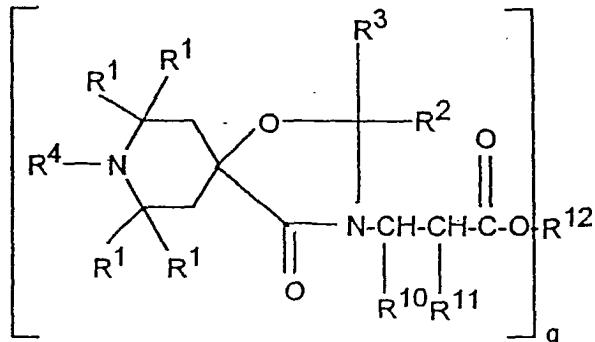
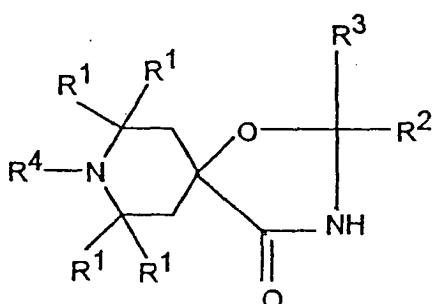
R⁷ C₁-C₂₂-Alkylen, C₂-C₁₈-Oxaalkylen, C₂-C₁₈-Thiaalkylen, C₂-C₁₈-Azaalkylen oder C₂-C₈-Alkenylen,



worin

R¹ und R⁴ die in Anspruch 1 angeführten Bedeutungen haben,

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, -Aryl oder Carbonester,
R⁸ und R⁹ zusammen eine Tetra- oder Pentamethylgruppe bedeuten,



worin

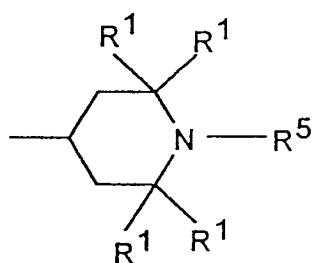
R¹, R², R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angeführten Bedeutungen haben,

q eine Zahl von 1 oder 2,

R¹⁰ Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder Carb-C₁-C₂₁-Alkoxy,

R¹¹ Wasserstoff oder Methyl,

R¹² für q = 1, Wasserstoff, C₁-C₂₁-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, ein Radikal der Formel

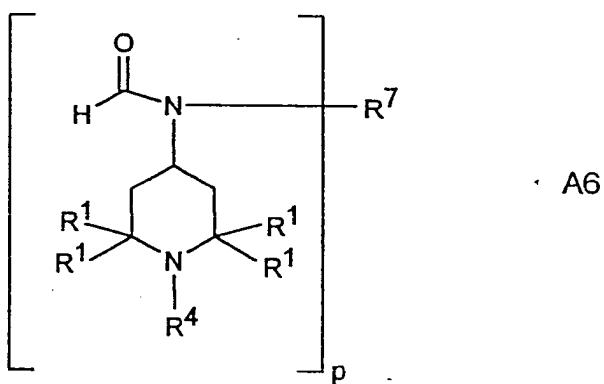


bedeutet,

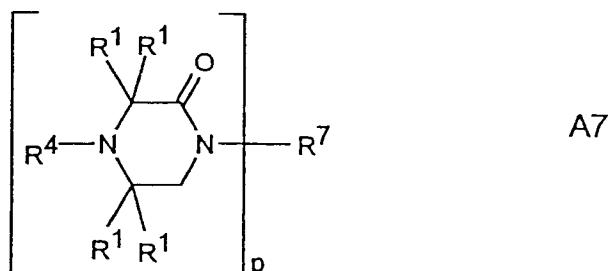
wobei

R¹ und R⁵ die in Anspruch 1 angeführte Bedeutung haben, und

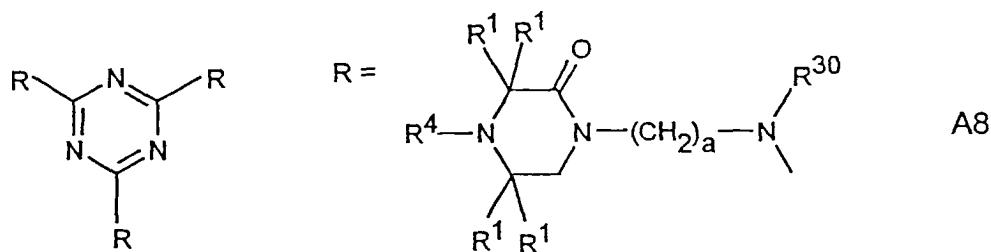
R¹² für q = 2, C₁-C₁₀-Alkylen, C₅-C₉-Cycloalkylen oder Arylen bedeutet,



wobei R¹, R⁴, R⁷ und p die oben genannten Definitionen besitzen,

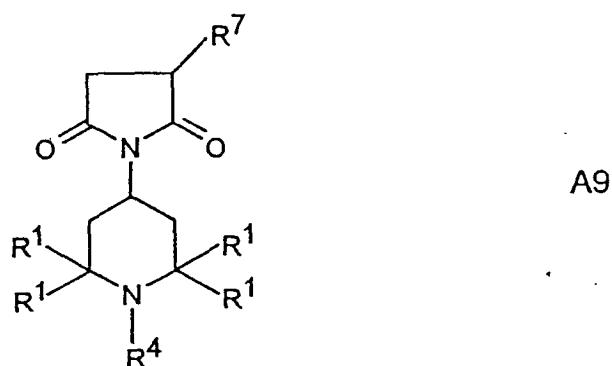


wobei R¹, R⁴, R⁷ und p die oben genannten Definitionen besitzen,

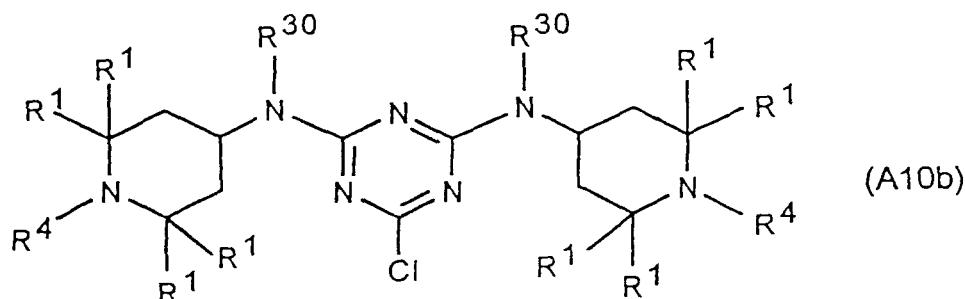
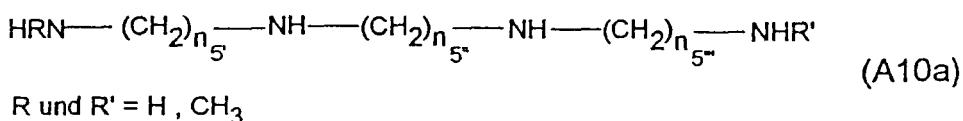


wobei R¹, R⁴ die oben genannten Definitionen besitzen,

R³⁰ Wasserstoff C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl und a eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet,



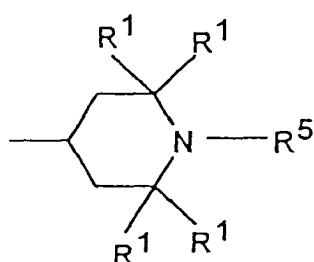
wobei R¹ und R⁴ die obige Bedeutung hat und R⁷ die Bedeutung für R⁷ und p = 1 in der Formel A2 ist; ein Produkt A10 erhältlich durch Umsetzung eines Polyamins der Formel A10a mit Formel A10b:



wobei

R^1, R^4 und R^{30} die oben angegebene Bedeutung haben,
 n_5, n_5^* und n_5^{**} unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12 ist,

7. Mischung M gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass
 n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 sind, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sein können,
 R^1 Wasserstoff oder eine eine $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppe,
 R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylgruppe oder zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgröße 6 bis 12, oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV),
 R^4 und R^5 unabhängig voneinander entweder Wasserstoff oder eine $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkylgruppe, ein Sauerstoffradikal O^* , $-\text{OH}$, $-\text{NO}$, $-\text{CH}_2\text{CN}$, Benzyl, Allyl, eine $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyloxygruppe, eine $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkyloxygruppe, eine $\text{C}_6\text{-C}_7$ -Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann; eine $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Alkenylgruppe, eine $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Alkinylgruppe, eine $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Acylgruppe, Halogen, unsubstituiertes oder durch $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Alkyl substituiertes Phenyl,
 R^7 ein geradketiges $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylen (für $p = 2$); $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl (für $p = 1$)
 R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Alkyl, $\text{C}_7\text{-C}_8$ -Arylalkyl, Aryl- oder Carbonsäureester,
 R^{10} Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Alkoxy
 R^{11} Wasserstoff oder Methyl,
 R^{12} für $q = 1$ Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{16}$ -Alkenyl, $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkyl, ein Radikal der Formel



R^{12} für $q = 2$, $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkylen, $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkylen oder Arylen bedeutet,
 R^{30} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, Phenyl oder $\text{C}_7\text{-C}_8$ -Phenylalkyl,
a 1 bis 5,
o 1 und
p 2 bis 5 bedeutet.

8. Mischung M gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass
 n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 0-5 ist, wobei n und m nicht gleichzeitig 0 sein können,
 R^1 Methyl,
 R^2 und R^3 zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgröße 12, oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV),
 R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Acetyl, Octyloxy oder Cyclohexyloxy,
 R^6 p-Methoxyphenyl,
 R^7 Octamethylen, Hexamethylen oder Ethylen (für $p = 2$), Dodecyl (für $p = 1$),
 R^8 und R^9 Wasserstoff,
 R^{10} Wasserstoff,

R¹¹ Wasserstoff,

R¹² Dodecamethylen oder Tetradecamethylen,

R³⁰ Cyclohexyl oder n-Butyl,

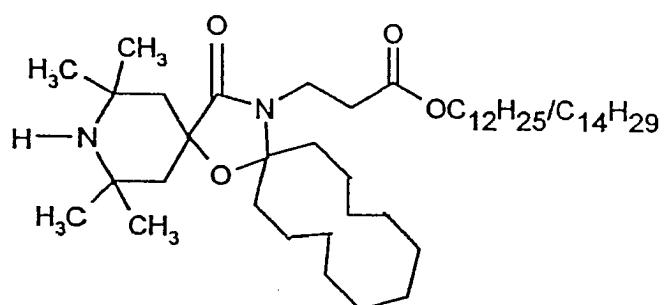
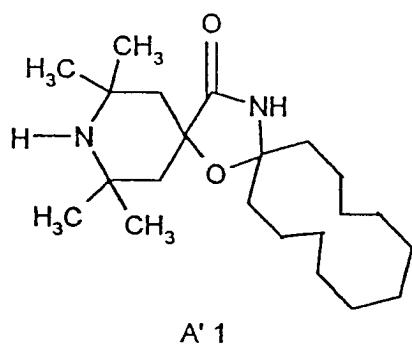
a gleich 2,

o gleich 1,

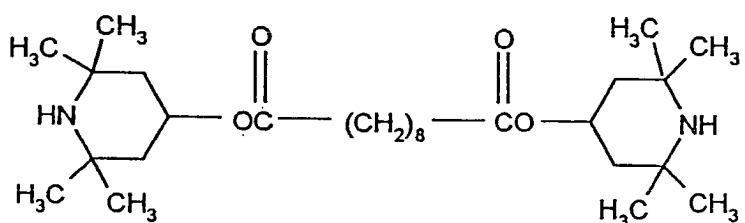
p gleich 2

und q gleich 1 ist.

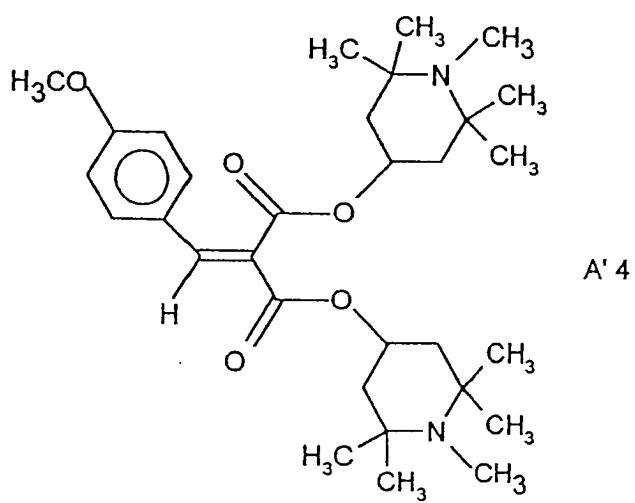
9. Mischung M gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Amine um die folgenden Substanzen handelt:



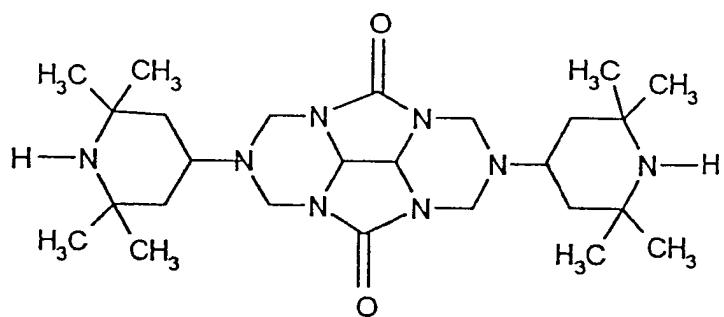
A' 2



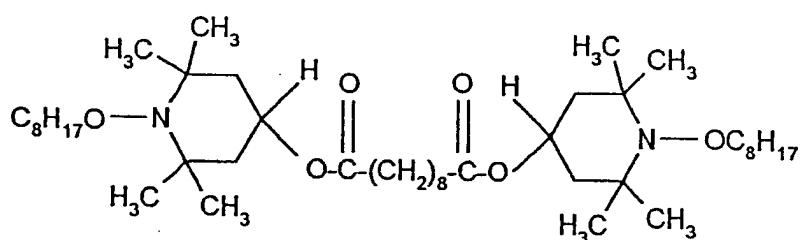
A' 3



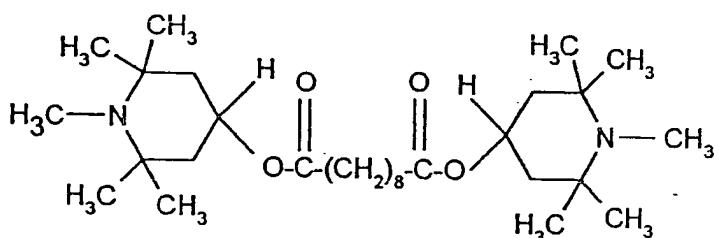
A' 4



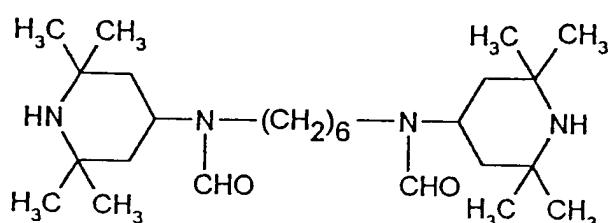
A' 5



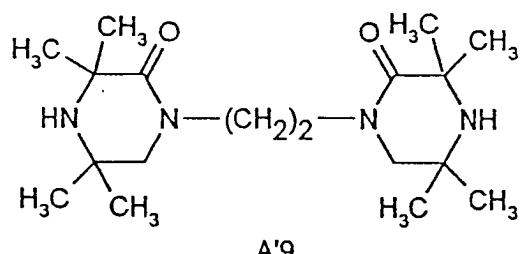
A' 6



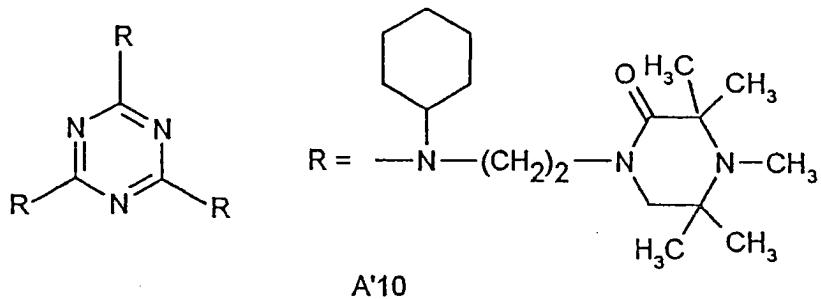
A' 7



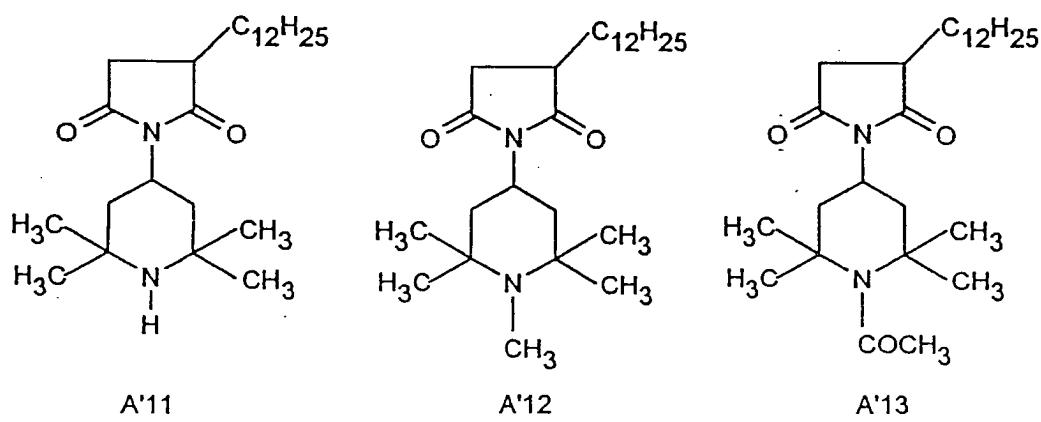
A' 8



A'9



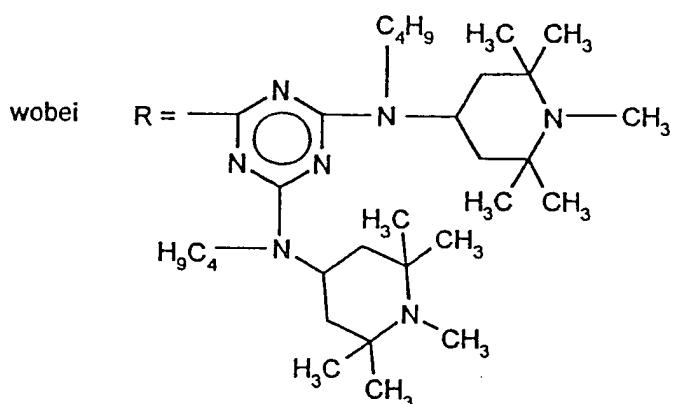
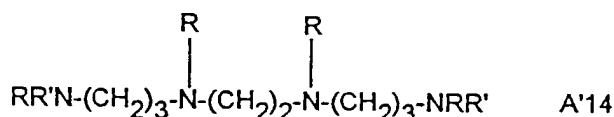
A'10



A'11

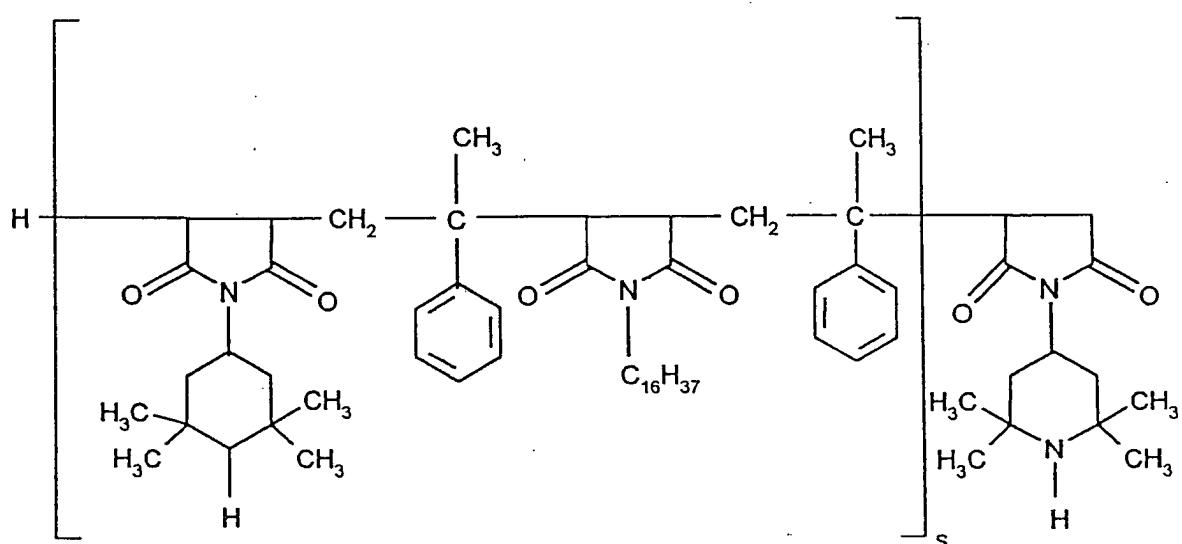
A'12

A'13



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

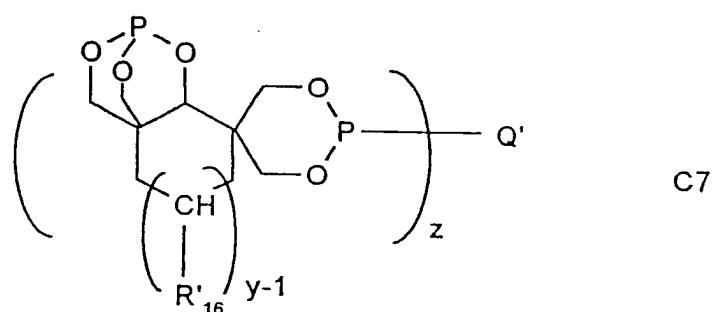
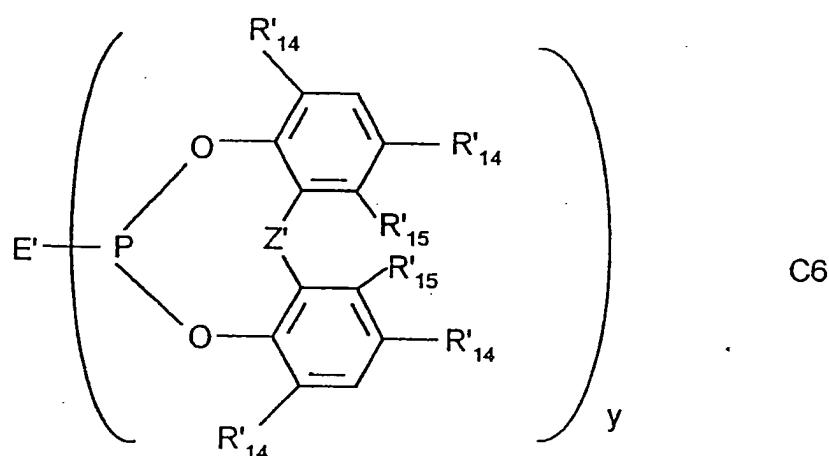
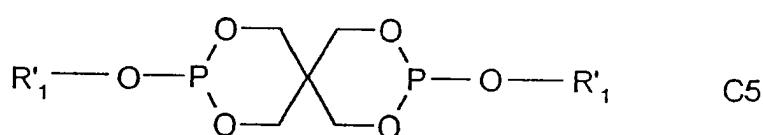
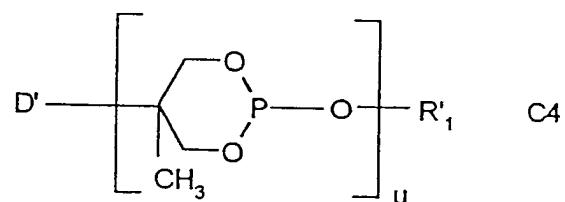
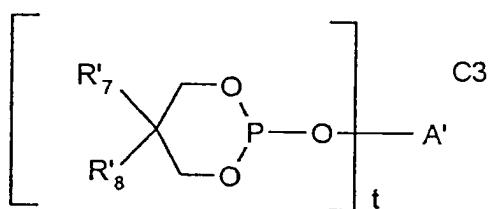
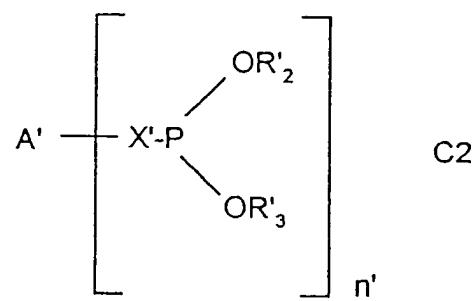
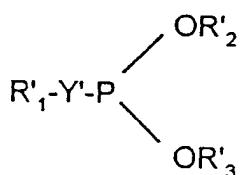
10. Mischung M gemäß Anspruch 1, die zusätzlich eine polymere HALS-Verbindung der folgenden Formel B'7 enthält, wobei s eine Zahl von 1 bis 50 ist:



B' 7

11. Mischung M gemäß Anspruch 1, die zusätzlich eine oder mehrere Komponenten aus der Gruppe [®]Chimassorb 944, [®]Tinuvin 622, [®]Dastib 1082, [®]Uvasorb HA 88, [®]Uvinul 5050, [®]Lowilite 62, [®]Uvasil 299, [®]Cyasorb 3346, [®]MARK LA 63, [®]MARK LA 68 und [®]Luchem B 18 enthält.

12. Mischung M gemäß Anspruch 1, die zusätzlich einen oder mehrere Phosphor-Stabilisatoren der folgenden Formeln C1 bis C7 enthält



worin die Indices ganzzahlig sind und

n' 2, 3 oder 4;

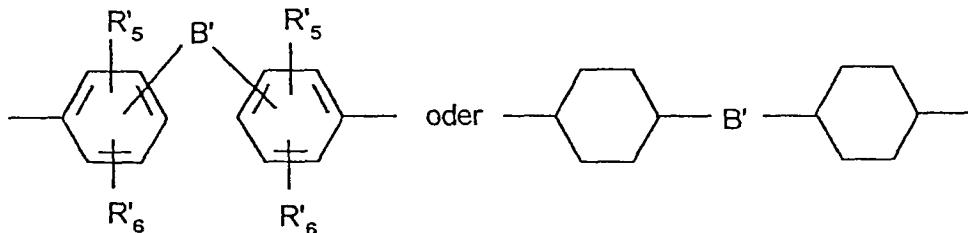
u 1 oder 2;

t 2 oder 3;

y 1, 2 oder 3; und

z 1 bis 6 bedeutet;

A' , wenn n' 2 ist, Alkylen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen; durch -S-, -O- oder -NR'₄-unterbrochenes Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen; ein Rest einer der Formeln



oder Phenylen ist,

A' , wenn n' 3 ist, ein Rest der Formel -C_rH_{2r-1} ist;

A' , wenn n' 4 ist, den Rest der Formel

$C(CH_2)_4$

bedeutet;

A'' die Bedeutung von A' , wenn n' 2 ist, hat,

B' einen Rest der Formel -CH₂- , -CHR'₄- , -CR'₁R'₄- , -S- oder eine direkte Bindung oder C₅-C₇-Cycloalkyliden; oder mit 1 bis 4 C₁-C₄-Alkylresten in Position 3, 4 und/oder 5 substituiertes Cyclohexyliden bedeutet,

D' , wenn u 1 ist, Methyl und, wenn u 2 ist, -CH₂OCH₂- bedeutet;

E' , wenn y 1 ist, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl, ein Rest der Formel -OR'₁ oder Halogen ist,

E' , wenn y 2 ist, ein Rest der Formel -O-A"-O- ist,

E' , wenn y 3 ist, ein Rest der Formel

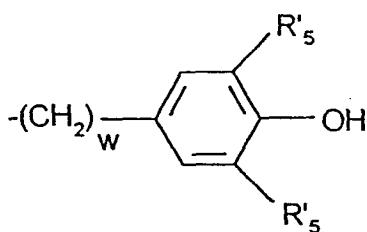
$R'_4 C(CH_2O)_3$

oder N(CH₂-CH₂-O-)₃

ist,

Q' für den Rest eines mindestens z-wertigen Alkohols oder Phenols steht, wobei dieser über das (die) alkoholisches(n) bzw. phenolisches(n) O-Atom(e) an das (die) P-Atom(e) gebunden ist;

R'_1 , R'_2 und R'_3 unabhängig voneinander C₁-C₃₀-Alkyl, mit Halogen, -COOR'₄', -CN oder -CONR'₄R'₄' substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl, durch -S-, -O- oder -NR'₄-unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl oder Naphthyl, mit Halogen, 1 bis 3 Alkylresten oder Alkoxyresten mit insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder ein Rest der Formel



sind, worin w eine ganze Zahl aus dem Bereich 3 bis 6 bedeutet;

R'_4 beziehungsweise die Reste R'_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;

R'_5 und R'_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₅-C₆-Cycloalkyl,

R'_7 und R'_8 , im Fall $t = 2$ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder zusammen einen 2,3-Dehydropentamethylene rest darstellen; und

R'_7 und R'_8 im Fall $t = 3$, Methyl bedeuten;

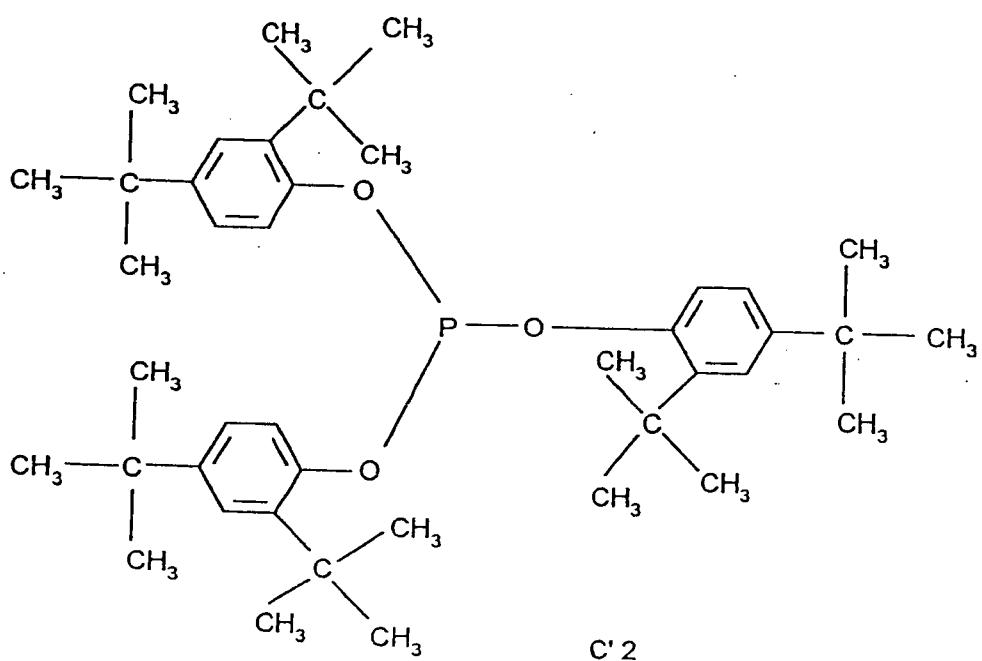
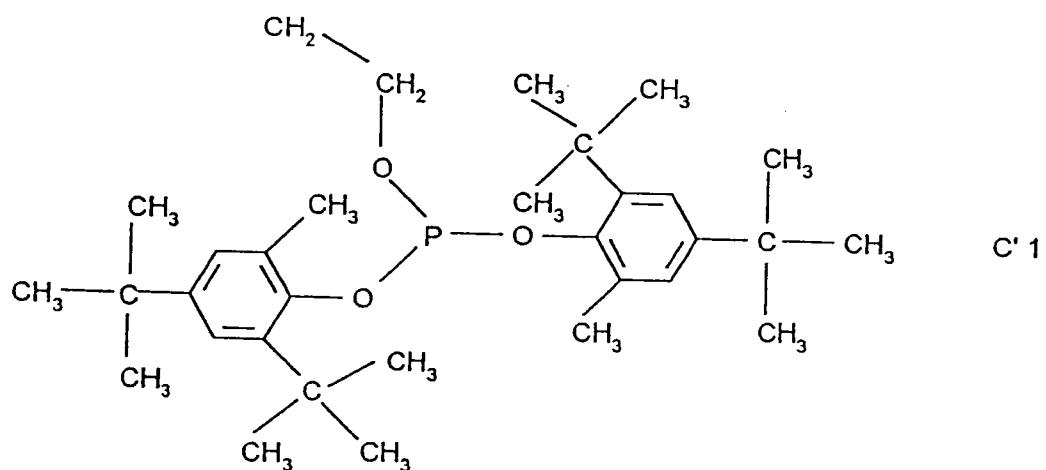
R'^{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₉-Alkyl oder Cyclohexyl sind;

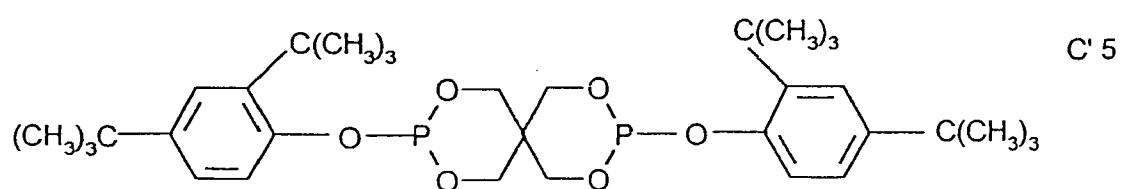
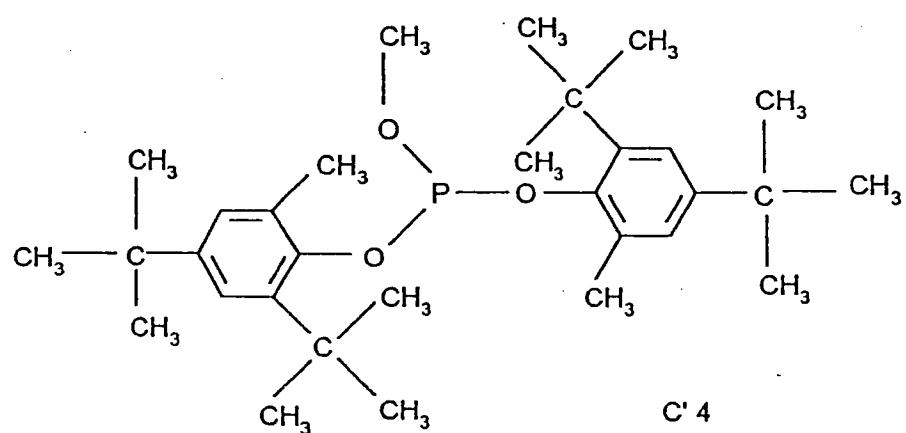
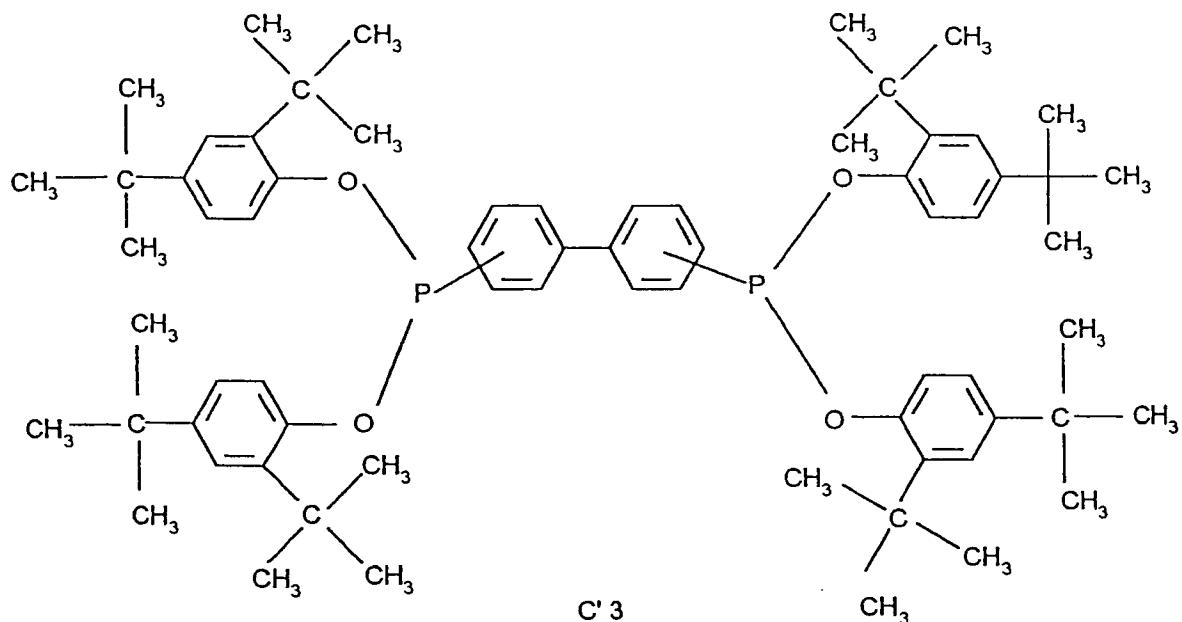
R'^{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl; und

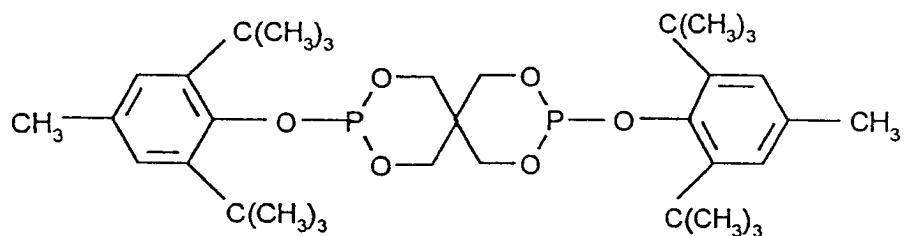
R'^{16} Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt und im Fall, daß mehrere Reste R'^{16} vorhanden sind, die Reste R'^{16}

gleich oder verschieden sind;
 X' und Y jeweils eine direkte Bindung oder -O- darstellen; und
 Z' eine direkte Bindung; -CH₂-; -C(R'₁₆)₂- oder -S- ist.

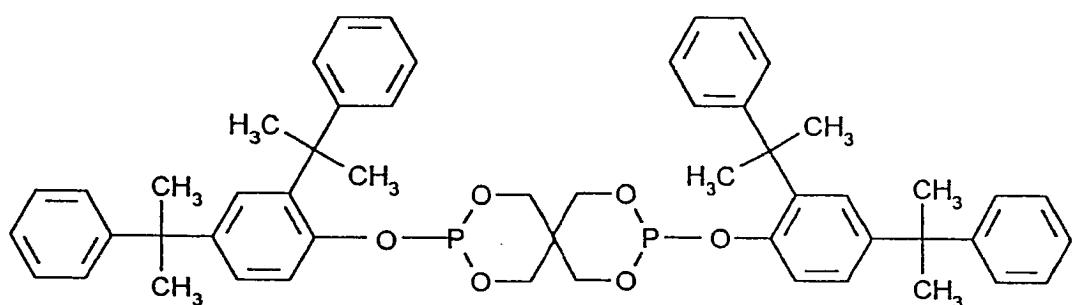
13. Mischung M gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Stabilisatoren um Verbindungen der folgenden Formeln C'1 bis C'12 handelt.



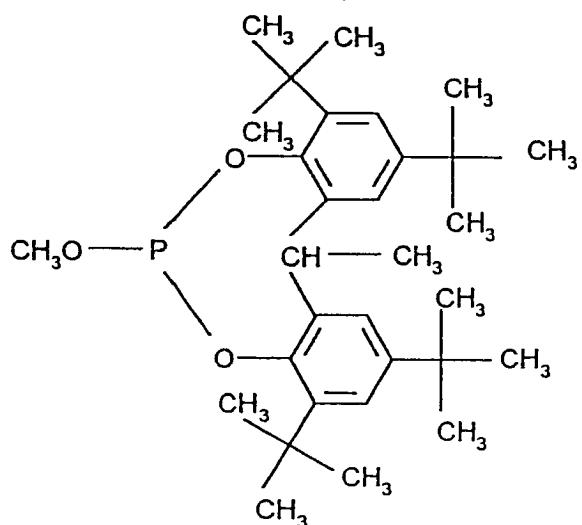




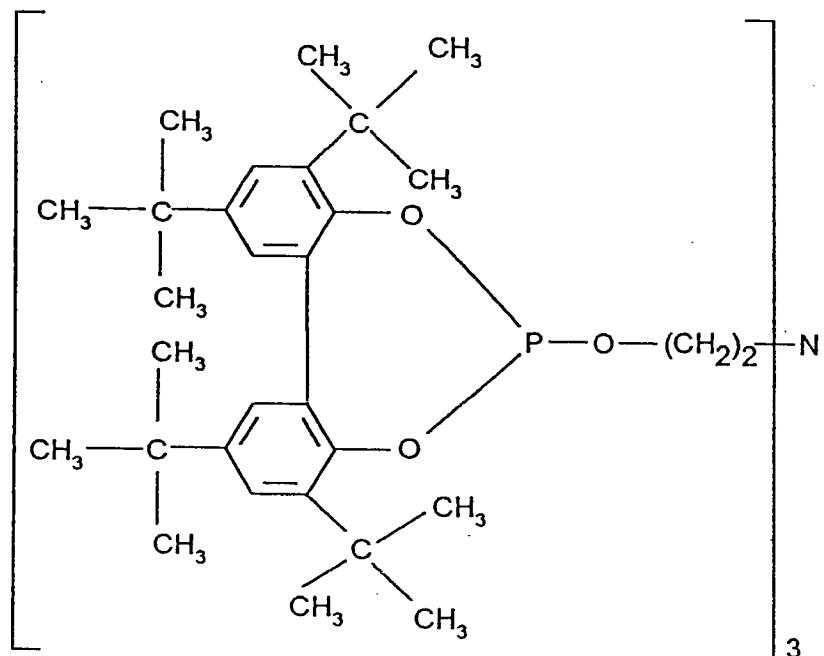
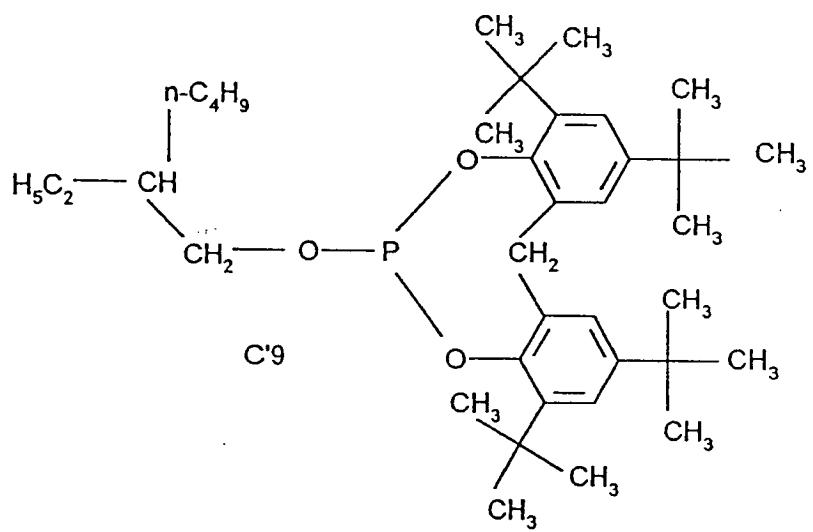
C' 6



C' 7



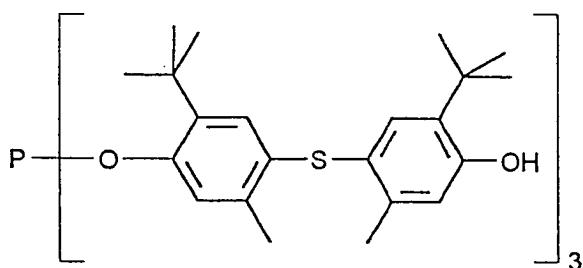
C' 8



C'10

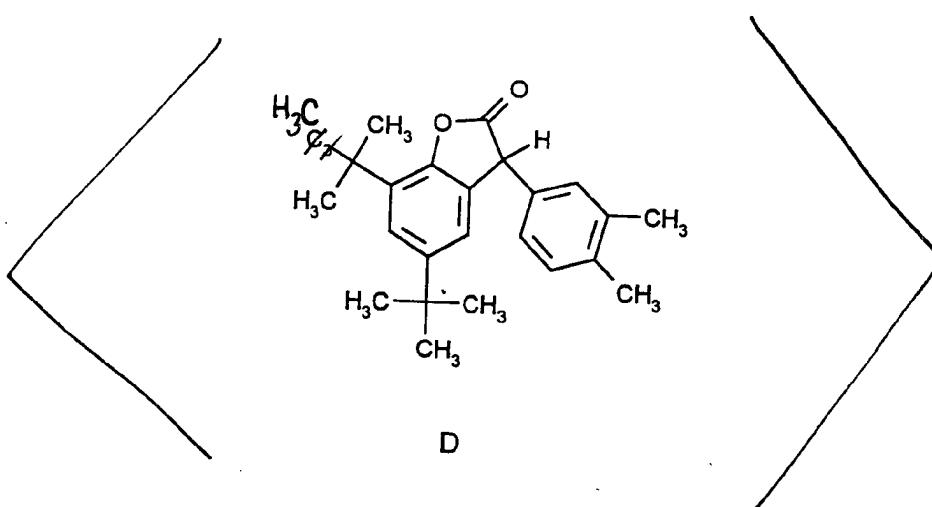


C'11



C'12

14. Mischung M gemäß Anspruch 1, die zusätzlich UV-Absorber, wobei diese UV-Absorber Verbindungen aus der Klasse der 2-Hydroxybenzophenone, der 2-Hydroxyphenylbenzotriazole, der Zimtsäurederivate oder der Oxanilide sein können, enthält.
15. Mischungen M gemäß den Ansprüchen 6 bis 13, die zusätzlich Lichtschutzmittel aus der Klasse der UV-Absorber enthalten.
16. Mischungen M gemäß den Ansprüchen 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an der Mischung M gemäß Anspruch 1 zwischen 1 und 99 Gew.% liegen kann.
17. Mischung M gemäß Anspruch 1 allein oder Mischungen gemäß den Ansprüchen 6 bis 15, die zusätzlich einen oder mehrere N,N-dialkylsubstituierte Hydroxylamine enthält.
18. Mischung M gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem N,N-dialkylsubstituierten Hydroxylamin um N,N-Dioctadecylhydroxylamin handelt.
19. Mischung M gemäß Anspruch 1, die zusätzlich einen oder mehrere basische oder sonstige säurebindende Costabilisatoren enthält, dadurch gekennzeichnet, dass letztere ausgewählt sind aus der Gruppe der Metallcarboxylate, -oxide, -hydroxide, -carbonate, und/oder Zeolithe und/oder Hydrotalcite.
20. Mischung M gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Costabilisatoren um Calciumstearat und/oder Magnesiumstearat und/oder Magnesiumoxid und/oder Zinkoxid und/oder carbonathaltiges Zinkoxid und/oder Hydrotalcite handelt.
21. Mischung M gemäß Anspruch 1, die zusätzlich ein sterisch gehindertes, phenolisches Antioxidans enthält.
22. Mischung M gemäß Anspruch 1 allein oder Mischung gemäß Anspruch 21, die zusätzlich einen Synergisten vom Typ der 3-Pyrazolidinone enthält.
23. Mischung M gemäß Anspruch 1 allein oder Mischung gemäß Anspruch 21, die zusätzlich einen Synergisten vom Typ der 3-Arylbenzofuran-2-one enthält.
24. Mischung M gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem 3-Arylbenzofuran-2-on um 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert.-butyl-3H-benzofuran-2-on der folgenden Formel D handelt:



25. Mischung M gemäß Anspruch 1, die zusätzlich Farbstoffe oder Pigmente auf organischer oder anorganischer Basis enthält.
26. Verwendung von Mischungen M gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zum Stabilisieren von organischem Material gegen die Schädigung von Licht und Wärme.
27. Verwendung von Mischungen M gemäß den Ansprüchen 6 bis 25 zum Stabilisieren von organischem Material.
28. Verwendung von Mischungen M gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem organischen Material um ein Polymer handelt.
29. Verwendung von Mischungen M gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass I die Mischung M gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das stabilisierte organische Material, verwendet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen