



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 17 336 T2 2008.08.28

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 529 075 B1

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C08K 5/101 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 17 336.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/IB03/01908

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 719 049.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/095543

(86) PCT-Anmeldetag: 12.05.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 20.11.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 11.05.2005

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 07.11.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 28.08.2008

(30) Unionspriorität:

145366 14.05.2002 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR

(73) Patentinhaber:

Clariant Finance (BVI) Ltd., Road Town, Tortola,  
VG

(72) Erfinder:

AVAR, Lajos, CH-4105 Biel-Benken, CH;  
GRONMAIER, Ernst, CH-4123 Allschwil, CH;  
KRÖHNKE, Christoph, 79206 Breisach, DE;  
WEBSTER, Joseph Reni, Charlotte, NC 28277, US

(54) Bezeichnung: STABILISATORMISCHUNGEN ZUM SCHUTZ VON POLYMERSUBSTRATEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

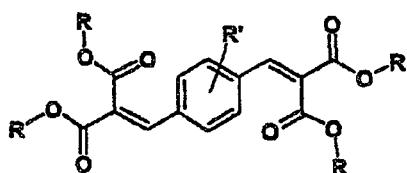
**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft sich bei Verwendung von Verbindungen der Klasse der Benzyliden-bis-malonate in Kombination mit anderen Stabilisatoren, insbesondere mit anderen UV-Absorbern, mit Stabilisatoren des Typs gehindertes Amin und mit sterisch gehinderten Phenolen zum Schutz von verschiedenen polymeren Substraten gegen den schädlichen Einfluß der Lichteinwirkung bei Langzeitlagerung der Polymere überraschenderweise ergebende Synergien.

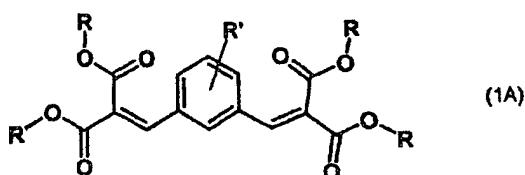
**[0002]** Bekanntlich wirken Benzyliden-bis-malonate als UV-Absorber. Dabei absorbieren die Mitglieder dieser Stofffamilie zum größten Teil innerhalb eines begrenzten Absorptionsspektrums, das sowohl die kürzeren Wellenlängen des UVA-Spektrums (320 bis 360 nm) und die höhere Wellenlänge des UVB-Spektrums (290 bis 320 nm) überlappt. Benzyliden-bis-malonate (siehe Formel 1 unten) erfüllen technische Anforderungen der Farbneutralität bei Schwerflüchtigkeit und hoher Lichtabsorptivität, was schon aus der US-PS 3,634,320 bekannt ist.

**[0003]** Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bekannte Stabilisatoren und eine oder mehrere der Verbindungen der Formel 1 (unten) enthaltende Mischungen eine verbesserte schützende Wirkung auf die Eigenschaften verschiedenster polymerer Substrate zeigen. Dieser Befund bedeutet eine wertvolle Bereicherung des Standes der Technik.

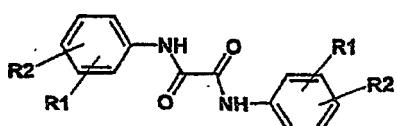
**[0004]** Gegenstand der Erfindung ist somit eine Stoffmischung, enthaltend mindestens eine oder mehrere der Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



oder (1A)



aber bevorzugt (1), worin die Gruppen R unabhängig voneinander für einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest stehen, wobei das aromatische Ringsystem gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Gruppen R', die zueinander gleich oder voneinander verschieden sein können, substituiert sein kann, wobei es sich bei den Gruppen R' um eine Aryl-, eine gesättigte oder ungesättigte Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylgruppe sowie Halogen, eine Amino-, Aminoalkyl-, Aminocycloalkyl-, Cyano-, Thiocyano- oder Nitrogruppe handeln kann, und eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem UV-Absorber der Formel 2



(Formel 2)

worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder unter linear- und verzweigtketten Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 1 bis 4 Sauerstoffatomen gleich oder verschieden ausgewählte Substituenten bedeuten,

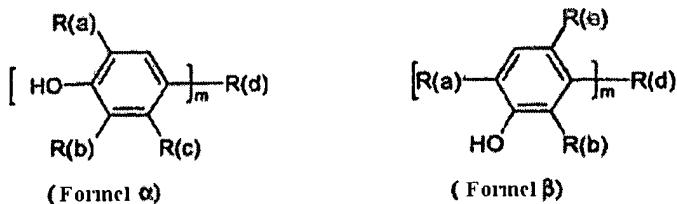
bevorzugt bedeutet eine Gruppe R an jedem Ring Wasserstoff, eine Ethyl und die andere eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe,

dann einen Stabilisator des Typs gehindertes Amin, ein sterisch gehindertes Phenol, ein Organophosphin, ein Organophosphit, ein Organophosphonit und deren Mischungen.

**[0005]** Bei Stabilisatoren des Typs gehindertes Amin handelt es sich um die bekannten Derivate der Amino-tetraalkylpiperidine. Bei sterisch gehinderten Phenolen handelt es sich um die am häufigsten verwendeten Sta-

bilisatoren für Polymere, wobei die sterische Hinderung durch Substituenten, wie zum Beispiel tert.-Butylgruppen in 2- und 6-Position, die Stabilität des intermediär gebildeten Phenoxyradikals beeinflußt. Beschrieben werden derartige Verbindungen beispielsweise in dem "Plastics Additives Handbook", 5te Auflage, Herausgeber H. Zweifel, Hanser-Verlag, München, Deutschland (2001) und Hanser Gardner Publications, Cincinnati, USA (2000), Kapitel 1.5.1.2, S. 11–13.

[0006] Generell und ohne Beschränkung entsprechen die erfindungsgemäß einsetzbaren Phenole der Formel  $\alpha$  und  $\beta$



in denen

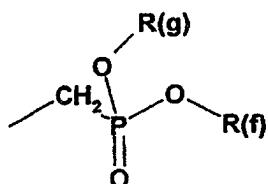
m die Zahl 1 oder 3,

R(a) C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl,

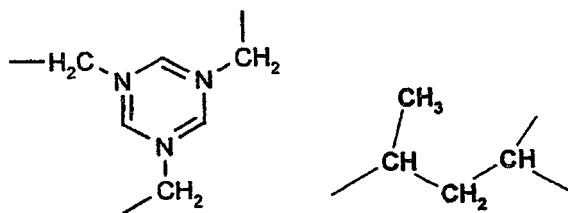
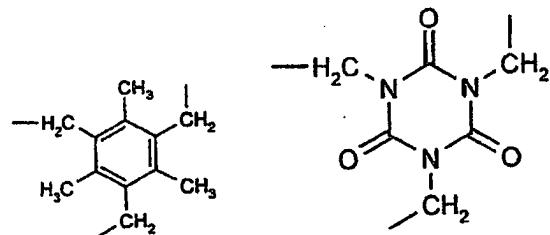
R(b) Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cyclo-alkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl,

R(c) Wasserstoff oder Methyl,

wenn m gleich 1, R(d) Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder



wenn m gleich 3, R(d)



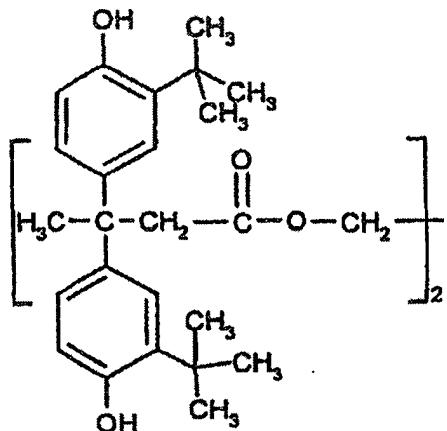
oder

R(e) Wasserstoff oder Methyl,

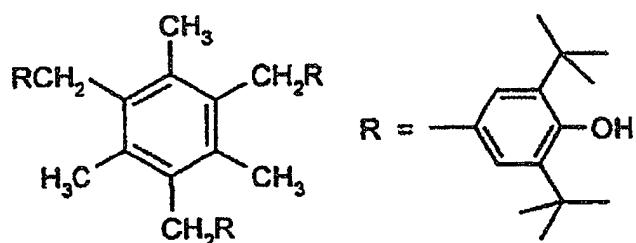
R(f) Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl und R(g) C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet.

**[0007]** Folgende sterisch gehinderte Phenole (Verbindungen I–VIII) eignen sich dabei allein oder als Mischungen:

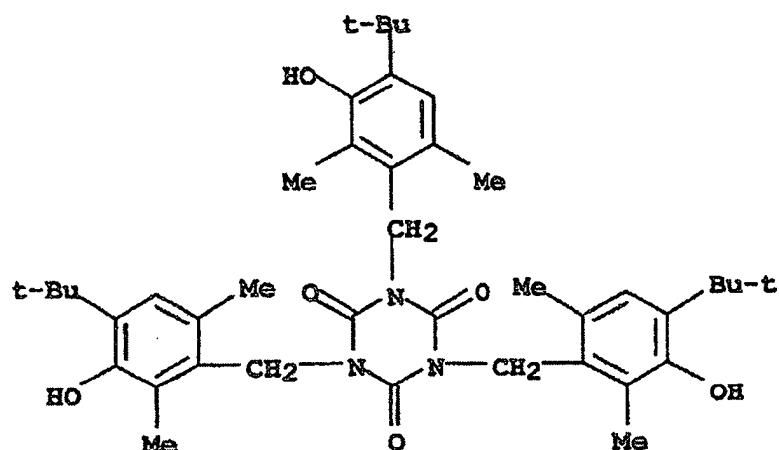
Bis-[3,3-bis-(4'-hydroxy-3'-tert.butyl)-butansäure]glykolester (I),



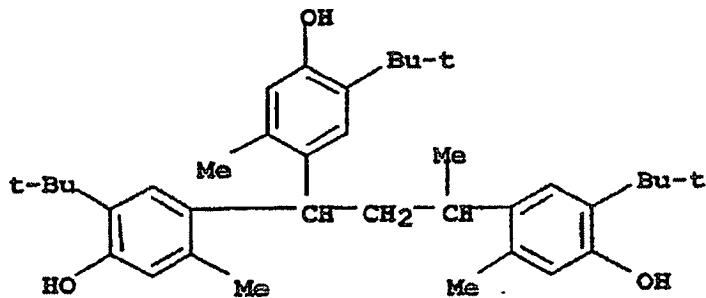
4,4',4''-[(2,4,6-Trimethyl-1,3,5-benzentriyl)tris(methylen)]-tris[2,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenol] (II),



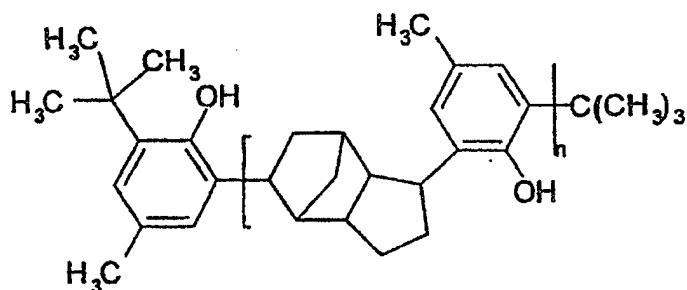
1,3,5-Triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion-1,3,5-tris[[4-(1,1-dimethylethyl)-3-hydroxy-2,6-dimethylphenyl]methyl] (III),



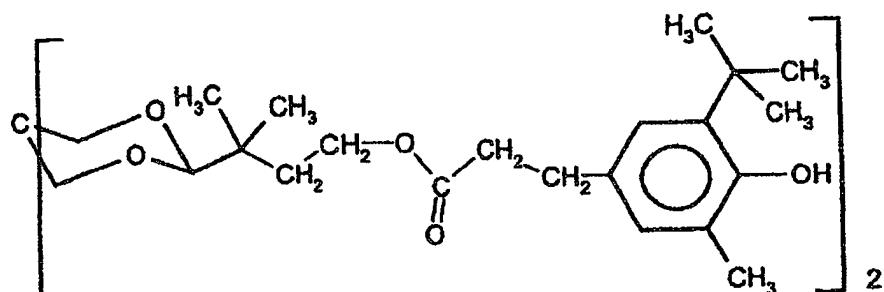
Phenol, 4,4',4''-(1-Methyl-1-propanyl-3-ylidin)tris[2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl (IV)



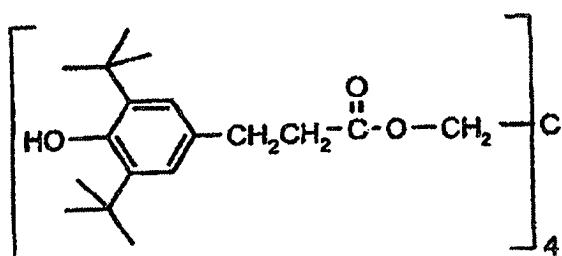
Phenol, 2,6-Bis[[3-(1,1-dimethylethyl)-2-hydroxy-5-methylphenyl]octahydro-4,7-methan-1H-indenyl]-4-methyl (V)



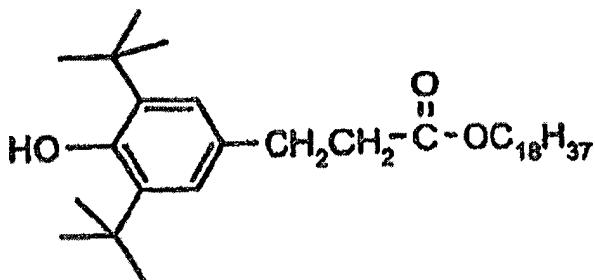
Benzolpropansäure-3-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-5-methyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecan-3,9-diyl-bis (2,2-dimethyl-2,1-ethandiyil)ester (VI)



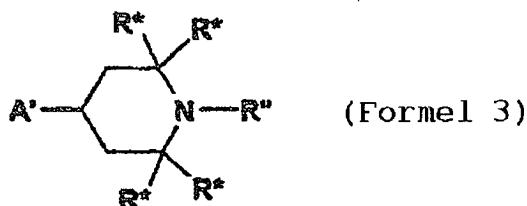
Tetrakismethylen(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenol)-hydrocinnamat (VII)



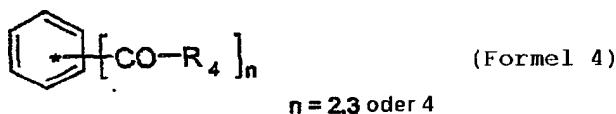
Octadecyl-3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxybenzolpropanoat (VIII).



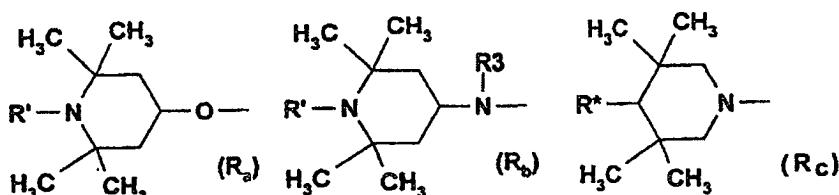
**[0008]** Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Mischungen von Benzyliden-bis-malonaten und Reaktionsprodukten von Verbindungen entsprechend der nachstehenden Formel (3) oder (4)



in der A' eine ein Amin darstellende funktionelle Gruppe umfaßt oder eine ein Amin bildende hydrolysebare Gruppe, zum Beispiel Amid, enthält oder eine amidbildende Gruppe bedeutet, R\* Methyl oder sonstiges Niederalkyl ( $C_2-C_4$ ) bedeutet und R'' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffen und -OR<sub>3</sub>, wobei R<sub>3</sub> ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Methyl und Alkyl mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen



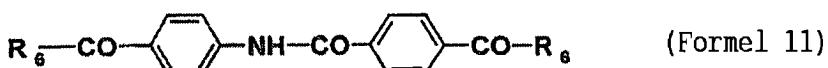
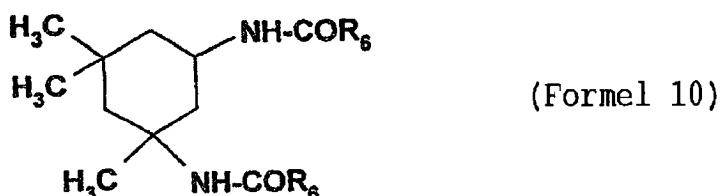
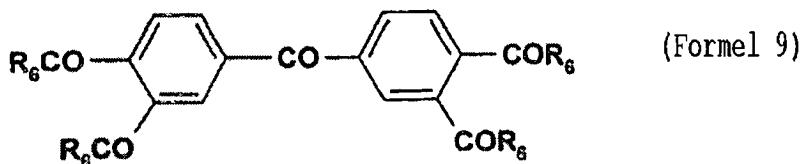
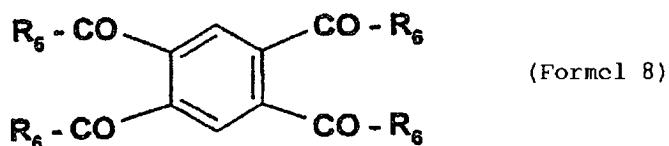
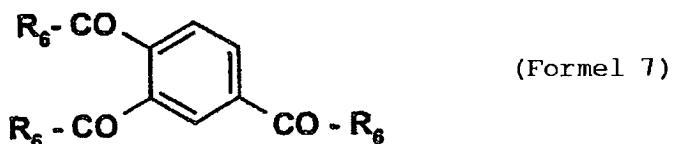
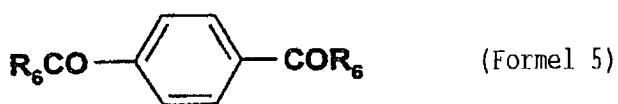
einschließlich Dimeren und Trimeren, wobei mindestens ein R<sub>4</sub>-OH, -OR und mindestens ein R<sub>4</sub>, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> oder R<sub>c</sub>



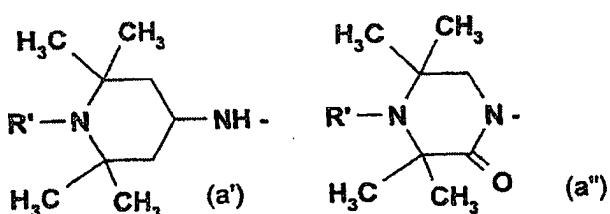
bedeutet,

wobei R\* die obengenannte Bedeutung hat und R' die gleiche Bedeutung wie A' oben hat. R<sub>5</sub> ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

**[0009]** Nichtlimitierende Beispiele für Verbindungen der Formel 4 sind Verbindungen entsprechend der Formel (5)–(11):



wobei in der Formel 5 bis 11 R<sub>6</sub> auch entweder der Formel (a') oder (a'')



entsprechen kann, wobei in a' und a'' R' für Wasserstoff, C<sub>1-6</sub>-Alkyl, zum Beispiel -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, zum Beispiel -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> oder -CO-C<sub>1-4</sub>-Alkyls, zum Beispiel -O-CO-CH<sub>3</sub>, -O-CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, steht.

**[0010]** Bedeutet A' eine Aminofunktion, so ist R' bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus -(NH)R<sub>5</sub>, wobei R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, Carboxyl, Carbonsäurederivat, -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(NH)R'<sub>5</sub>, wobei x eine ganze Zahl von 1 bis 6 und R'<sub>5</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 1-8 Kohlenstoffatomen bedeutet, -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>COOH, wobei y eine ganz Zahl von 1 bis 6 bedeutet, und -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>COOH-Säurederivat, wobei y eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet. Ganz besonders bevorzugt ist R' -NH<sub>2</sub>, -COOH, oder -CO-OH-Säurederivat. Bevorzugte -COOH-Derivate sind Isophthalsäure und Terephthalsäure.

**[0011]** Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Benzyliden-bis-malonaten und Reaktionsprodukten von Verbindungen der Formel 3 oder 4, wobei für Verbindungen der Formel 3 eine oder mehrere der nachstehenden Verbindungen stehen:

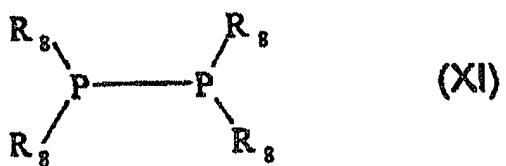
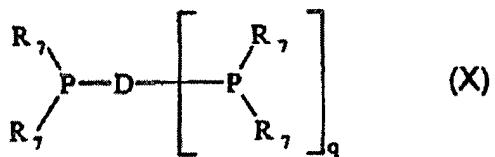
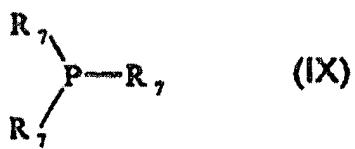
3-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Aminoalkyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Aminoaryl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 3-Aminoalkyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 3-Aminoaryl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1,2,2,6,6,-Pentamethyl-4-Aminopiperidin, 1-Cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidin, 1-Hexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-alkylcarbonsäure, 2,2,6,6,-Tetramethylpiperidin-4-arylcabsonsäure, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-3-alkylcarbonsäure und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-3-arylcabsonsäure.

**[0012]** Bevorzugte Derivate der Formel 4 sind Isophthalsäure und Terephthalsäure. Eine weitere bevorzugte Gruppe erfindungsgemäßer Mischungen sind Mischungen von Benzyliden-bis-malonaten mit sterisch gehinderten Phenolen wie oben erläutert.

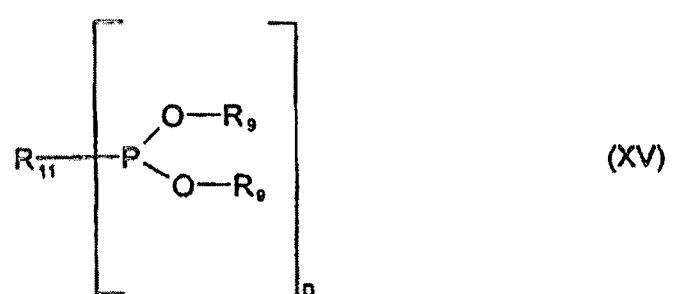
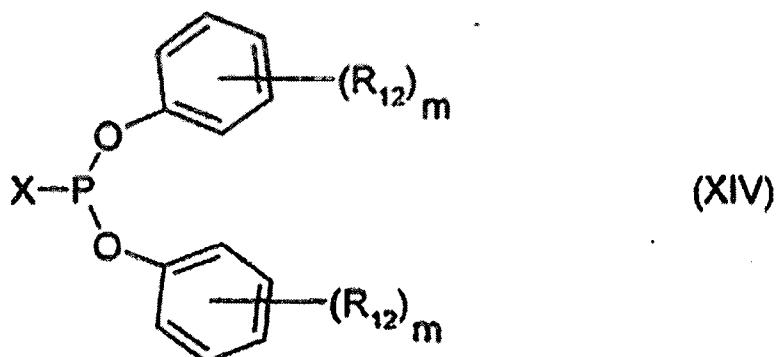
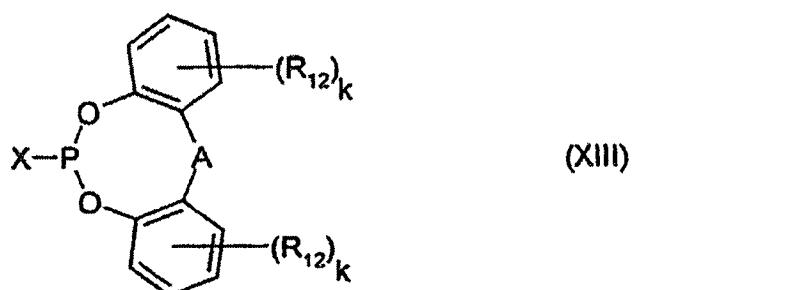
**[0013]** Zu erfindungsgemäß verwendbaren Organophosphinen zählen ohne Beschränkung die in Liste 1 aufgeführten, wobei

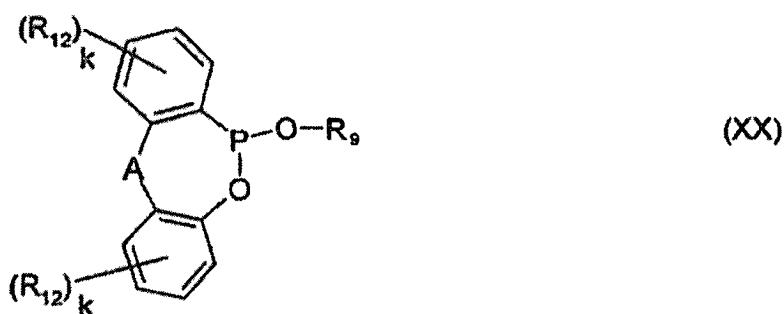
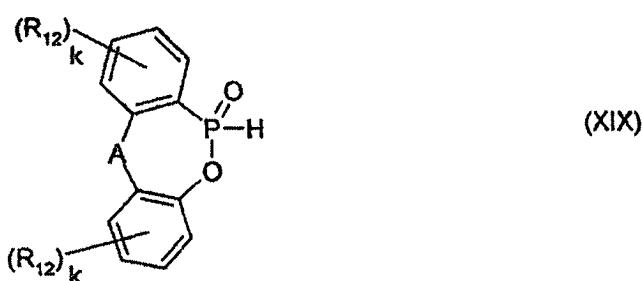
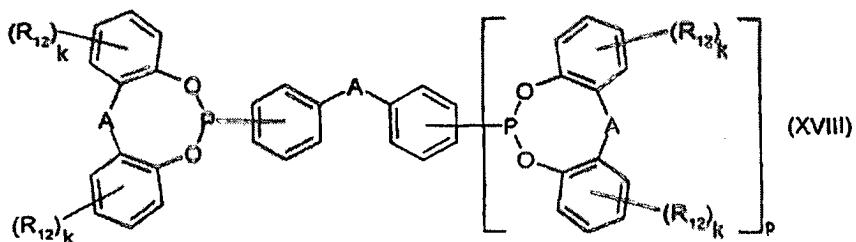
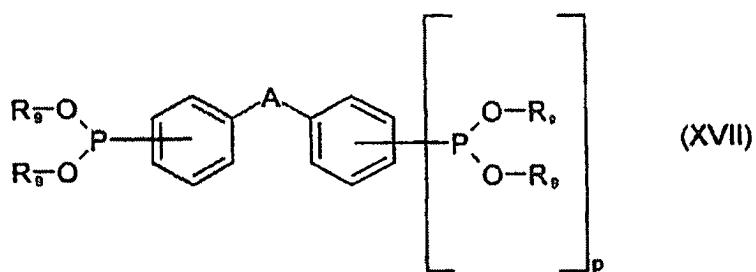
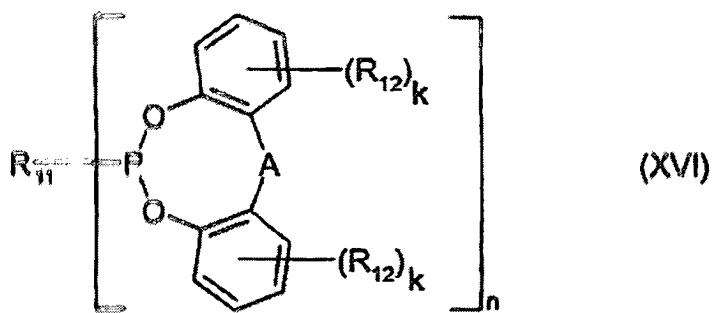
R<sub>7</sub>C<sub>1-24</sub>-Alkyl, linear- oder verzweigtkettig (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend), C<sub>5-30</sub>-Cycloalkyl (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend), C<sub>1-30</sub>-Alkylaryl, C<sub>6-24</sub>-Aryl, C<sub>4-24</sub>-Heteroaryl (ein- oder mehrfach substituiert durch C<sub>1-18</sub>-Alkyl (linear- oder verzweigtkettig), C<sub>5-12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>1-18</sub>-Alkoxy, R<sub>8</sub>C<sub>4-24</sub>-Alkyl, linear- oder verzweigtkettig (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend), C<sub>5-30</sub>-Cycloalkyl (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend), C<sub>1-30</sub>-Alkylaryl, C<sub>6-24</sub>-Aryl, C<sub>4-24</sub>-Heteroaryl (ein- oder mehrfach substituiert durch C<sub>1-18</sub>-Alkyl (linear- oder verzweigtkettig), C<sub>5-12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>1-18</sub>-Alkoxy. D C<sub>1-30</sub>-Alkylen, linear- oder verzweigtkettig (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend), C<sub>2-30</sub>-Alkyliden (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend), oder C<sub>6-24</sub>-Arylen/C<sub>4-24</sub>-Heteroarylen (ein- oder mehrfach substituiert durch C<sub>1-18</sub>-Alkyl (linear- oder verzweigtkettig), C<sub>5-12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>1-18</sub>-Alkoxy, -O-, -S-; Q 1 bis 5; R 3 bis 6 bedeutet; wobei die Gruppen P-R<sub>8</sub> gemäß der Formel (XII) Teil eines P-haltigen Ringssystems, gekennzeichnet durch \* an den von diesem P-Atom ausgehenden Bindungen, sein können.

## LISTE 1



[0014] Zu nichtlimitierenden Beispielen für erfindungsgemäß verwendbare Organophosphonite zählen:





wobei unabhängig voneinander

$R_9$   $C_1-C_{24}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtketig, gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_5-C_{30}$ -Cycloalkyl (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_1-C_{30}$ -Alkylaryl,  $C_6-C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl,  $C_6-C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl (substituiert mit den Gruppen  $C_1-C_{18}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtket-

tig), C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy,

R<sub>11</sub> n-wertige Gruppen des Typs C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylen (linear- oder verzweigtkettig, gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend), C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylen (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend), C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen oder C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Arylen (gegebenenfalls substituiert mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl (linear- oder verzweigtketig), C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy),

$R_{12}$  C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl (linear- oder verzweigtkettig, gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend), C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Cycloalkyl (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend), C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl oder Heteroaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl oder Heteroaryl (substituiert mit den Gruppen C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl (linear- oder verzweigtkettig), C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy),

A eine direkte Bindung, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylen (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend), >NH, >NR<sub>8</sub>, -S-, >S(O), >S(O)<sub>2</sub>, -O-,

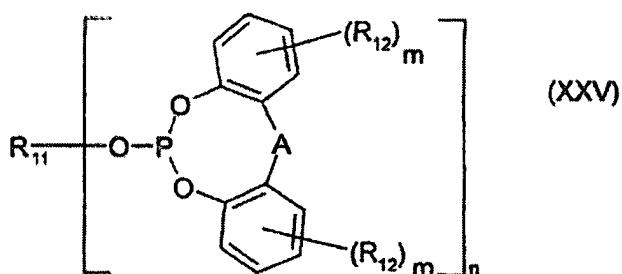
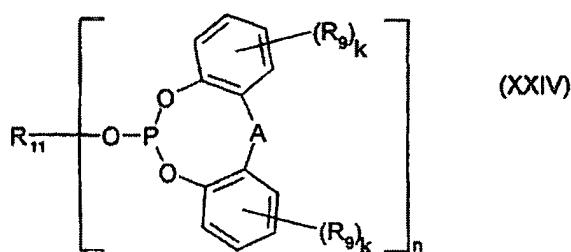
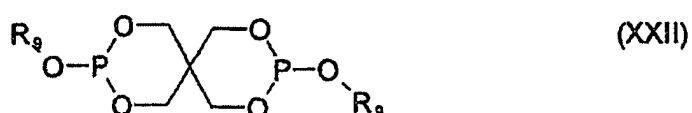
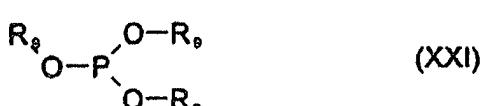
X Cl, Br, F, OH (einschließlich der sich ergebenden tautomeren Form >P(O)H);

k von 0 bis 4,

n von 1 bis 4,

m von 0 bis 5, und

[0015] Zu nichtlimitierenden Beispielen für verbindungsgemäß verwendbare Organophosphate zählen:



wobei  $R_9$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ , A, X, k, n, m und p die obengenannte Bedeutung haben und

$R_{10}H$ ,  $C_1-C_{24}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtkettig, gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),

$C_5$ - $C_{30}$ -Cycloalkyl (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkylaryl,  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl,  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl (substituiert mit den Gruppen  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtketig),  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy) bedeutet.

**[0016]** In den erfindungsgemäßen Mischungen kann das Einsatzverhältnis der beiden Komponenten in einem großen Bereich variieren und kann in Abhängigkeit der jeweiligen Verbindungen und Anwendungsbedingungen bei 1:99 bis 99:1, bevorzugt bei 1:10 bis 10:1 und besonders bevorzugt bei 1:2 bis 2:1 liegen.

**[0017]** Bevorzugt wird die Mischung bezogen auf die Menge des jeweiligen polymeren Substrats in Mengen von 0,001 bis 3,000 Teilen pro hundert Teile des Polymers eingesetzt.

**[0018]** Besonders bevorzugt liegen die Mengen bei 0,01 bis 1,00 Teilen pro hundert Teile des Polymers.

**[0019]** Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich insbesondere zur Stabilisierung von den als technische Kunststoffe bekannten polymeren Substraten, das heißt von Polyester, Polyamiden, Polycarbonaten, Polystyrol und Styrolcopolymeren, insbesondere Polyacrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polyurethanen und insbesondere thermoplastischen Polyurethanen (TPU), Polyacetalen, Polyarylsulfiden und Polyarylsulfonen, Polyimiden, insbesondere thermoplastischen Polyimiden, Polyetherimiden, Polyacrylaten und Polymethacrylaten (PMMA), Ethylen-Acryl- und -Methacryl-Copolymeren und deren Metallsalze ("Ionomeren"), Polyaryletherketonen, Polyphenylenethermischungen, Polybenzimidazolen, Polysiloxanen, flüssigkristallinen Polymeren, Copolyesteramiden, thermoplastischen Vulkanisaten, Polyvinylpyridinen und Cellulosenestern.

**[0020]** Durch die erfindungsgemäße Verwendung erhält man besonders vorteilhafte Effekte auch bei den folgenden technischen Kunststoffen:

Polyester, Polycarbonaten, Polyacrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), thermoplastischen Polyurethanen (TPU), Polyacetalen, Polyarylsulfiden und Polyarylsulfonen, thermoplastischen Polyimiden, Polyacrylaten und Polymethacrylaten (PMMA), Ethylen-Acryl- und -Methacryl-Copolymeren und deren Metallsalze ("Ionomeren"), Polyaryletherketonen, Polyphenylenethermischungen, Polybenzimidazolen, Polysiloxanen, flüssigkristallinen Polymeren, Copolyesteramiden, thermoplastischen Vulkanisaten, Polyvinylpyridinen und Cellulosenestern.

**[0021]** Mit den erfindungsgemäßen Mischungen kann man jedoch alle polymeren Materialien stabilisieren; zu nichtlimitierenden Beispielen dafür zählen:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymere von Cycloolefinen wie z. B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niederer Dichte (BLDPE). Polyolefine, d. h. Polymere von Monoolefinen, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:

a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).  
 b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkylen, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder  $\pi$ - oder  $\alpha$ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliciumoxid. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, wie beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivatoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips-, Standard Oil Indiana-, Ziegler-(Natta-), TNZ-(DuPont), Metallocen- oder Single-Site-Katalysatoren (SSC) bezeichnet.

2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z. B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z. B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z. B. LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylens-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylens-Iso-

pren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymeren mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylicsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylene und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymeren untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z. B. Polypropylene/Ethylen-Propylene-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylicsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylicsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z. B. Polyamiden.

4. Kohlenwasserstoffharze (z. B. C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z. B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.

5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α-methylstyrol).

6. Copolymeren von Styrol oder α-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylene-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Iso-pren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylene-Styrol.

7. Ppropfcopolymere von Styrol oder α-Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymeren, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylene-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylates oder Polyalkylmethacrylates, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z. B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymeren bekannt sind.

8. Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chlorsulfonierte Polyethylen, Copolymeren von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymeren, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymeren, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

9. Polymere, die sich von α,β-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polyacrylnitrile.

10. Copolymeren der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymeren.

11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymeren mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

12. Homo- und Copolymeren von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder deren Copolymeren mit Bisglycidylethern.

13. Polyacetale, wie Polyoxyethylene, sowie solche Polyoxyethylene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylates oder MBS modifiziert sind.

14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyester und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbon-säuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylool, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid, Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepropften Elastomeren; oder mit Polyethers, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierter Polyamide („RIM-Polyamidsysteme“).

17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamidimide und Polybenzimidazole.
18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-Ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.
19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.
20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.
21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.
22. Trockene und nicht-trocknende Alkydharze.
23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmitteln ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.
24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten oder Polyesteracrylaten.
25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.
26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von Polyepoxiden ableiten, z. B. von Bisglycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.
27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.
28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z. B. PP/EPDM, Polylamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymeren, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.
29. Natürliche und synthetische organische Stoffe, die reine monomere Verbindungen oder Mischungen von solchen darstellen, beispielsweise Mineralöle, tierische oder pflanzliche Fette, Öle und Wachse, oder Öle, Wachse und Fette auf Basis synthetischer Ester (z. B. Phthalate, Adipate, Phosphate oder Trimellitate), sowie Abmischungen synthetischer Ester mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, wie sie z. B. als Spinnpräparationen Anwendung finden, sowie deren wäßrige Emulsionen.
30. Wäßrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z. B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

**[0022]** Diese Polymere können weitere Additive enthalten, zum Beispiel:

1. Antioxidantien
  - 1.1. Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-( $\alpha$ -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.
  - 1.2. Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Didodecylthiomethyl-4-nonylphenol.
  - 1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylstearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-adipat.
  - 1.4. Tocopherole, wie  $\alpha$ -Tocopherol,  $\beta$ -Tocopherol,  $\gamma$ -Tocopherol,  $\delta$ -Tocopherol und deren Mischungen (Vitamin E).
  - 1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thiobis(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thiobis(4-octylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert.-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert.-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thiobis(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.
  - 1.6. Alkyliden-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert-butyl-phenol), 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonyl-phenol], 2,2'-Methylen-bis[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)-4-nonyl-phenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxyben-

zyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-3-n-dodecylmercaptopbutan, Ethylenglykol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphe-nyl)-butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphe-nyl)-butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphe-nyl)-4-n-dodecylmercaptopbutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-pentan.

1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octade-cyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptopacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithioterephthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptopacetat.

1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z. B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadeeyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Didodecylmercaptopoe-thyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phe-nyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

1.9. Aromatische Hydroxybenzylverbindungen, z. B. 1,3,5-Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-tri-methylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-trimethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert.-bu-tyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

1.10 Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bisoctylmercapto-6-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercap-to-4,6-bis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohe-xyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat.

1.11 Benzylphosphonate, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diet-hyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphospho-nat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure-monoethylesters.

1.12 Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-Di-tert-bu-tyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.13 Ester der  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentade-canol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.14 Ester der  $\beta$ -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoho-ten, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapenta-decanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.15 Ester der  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.16 Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.17 Amide der  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

## 2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphe-

nyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Bu-tyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis(α,α-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Gemisch aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglykol 300; [R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzylxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoësäuren, wie z. B. 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäure-2,4-di-tert-butylphenoylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäureoctadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenoylester.

2.4. Acrylate, wie z. B. α-Cyan-β,β-diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α-Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α-Cyano-β-methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α-Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäuremethylester, N-(β-Carbomethoxy-β-cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

2.5. Nickelverbindungen, wie z. B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyldiethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-tert.-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert.-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, Kondensationprodukt aus 2-Chlor-4,6-di(4-methoxypropylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion.

2.7. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2',4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butylpropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

3. Metalldesaktivatoren, wie z. B. N,N-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhodrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin, 3-Salicyloylalmino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäu-

re-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl)-thiopropionsäure-dihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

5. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z. B. Ester der  $\beta$ -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyldithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis( $\beta$ -dodecylmercapto)-propionat.

6. Polyamidstabilisatoren, wie z. B. Kupfersalze in Kombination mit Iodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

7. Basische Co-Stabilisatoren, wie z. B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinkbrenzcatechinat.

8. Nukleierungsmittel, wie zum Beispiel Benzoesäure, 4-tert.-butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylesigsäure und deren Salze, Phosphate, Phosphonate und Phosphinate und deren Ester und Salze oder Klärmittel, wie zum Beispiel Derivate des Di-benzylidensorbits.

9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel wie um Beispiel Calciumcarbonat, Silicate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit.

10. Sonstige Additive, wie zum Beispiel Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

**[0023]** Den Polymeren können gegebenenfalls zusätzliche Additive vor, gleichzeitig mit oder nach der Einarbeitung der erfindungsgemäßen Stabilisatorenmischungen zugesetzt werden. Dabei kann man diese Additive wie auch die erfindungsgemäßen Stabilisatorenmischungen als Feststoff, in Lösung oder Schmelze sowie in Form von festen oder flüssigen Mischungen oder Masterbatches beziehungsweise Konzentraten zusetzen.

**[0024]** Die vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen kann man den folgenden Beispielen entnehmen.

#### BEISPIEL 1

##### Effekte in Polybutylenterephthalat (PBT)

**[0025]** Zur Stabilisierung von PBT wurde ein Masterbatch der Schmelze konfektioniert und im PBT-Harz verteilt, welches anschließend zu Fasern versponnen wurde. Die Additivgehalte in den Fasern wurden anschließend vor der UV-Einwirkung analytisch bestimmt. Das Erspinnen von rohweißen, texturierten Endlosfilamenten (BCF) erfolgte bei 265°C, die kontinuierlich 1:3,5fach verstreckt wurden.

**[0026]** Mit diesen Fasern umwickelte Kartons wurden in einem QUV-Bewitterungsgerät mit UVB-313-Lampen einseitig gemäß ASTM D 4329-84 exponiert. Der Zyklus bestand aus abwechselnd acht Stunden UV-Exposition bei 60°C und vier Stunden Kondensation bei 50°C. Von jeder Formulierung wurden mehrere Prüfkörper im Test eingesetzt und periodisch zur Auswertung entnommen.

**[0027]** Mit PBT-Fasern umwickelte Kartons wurden auch in einem mit UVA-340-Lampen bestückten Bewitterungsgerät exponiert. Dabei entsprach das Prüfverfahren wiederum ASTM D-4329-84. Das mit UVA-340-Lampen bestückte QUV-Gerät wurde auf acht Stunden UV bei 60°C und vier Stunden Kondensation bei 40°C eingestellt. Das entspricht je 24ständigem Zeitraum 16 Stunden UV-Exposition und acht Stunden Befeuchtung. Wie empfohlen, belief sich die Prüfdauer auf insgesamt 720 Stunden. Für jede Probe wurde die Farbe mit einem Spektralphotometer bestimmt, wobei  $\Delta E^*$  Änderungen der Farbe gemessen wurden.

**[0028]** Durch das QUV-Bewitterungsgerät werden die durch Sonnenlicht, Regen und Tau verursachten Schäden reproduziert. In dem QUV-Prüfgerät werden die Proben Wechselzyklen von Licht und Feuchtigkeit bei kontrollierten, erhöhten Temperaturen ausgesetzt. Durch das QUV-Gerät wird die Einwirkung des Sonnenlichts mit

fluoreszierenden UV-Lampen simuliert. Tau und Regen werden durch kondensierende Feuchtigkeit und Sprühwasser simuliert. Durch Variation der Expositionsbedingungen kann man verschiedene Endanwendungsumgebungen simulieren.

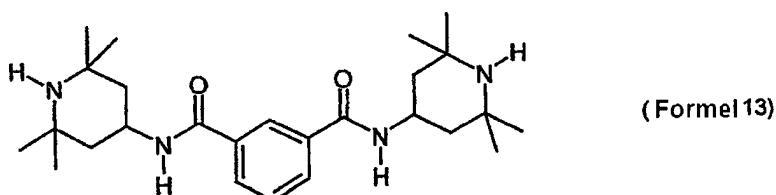
**[0029]** Tabelle 1A und 1B präsentieren die Ergebnisse. Aufgeführt sind die einzelnen Formulierungen zusammen mit den entsprechenden  $\Delta b^*$ -Werten als Maß für farbliche Veränderung nach 170, 311 und 485 Stunden Expositionsdauer.

TABELLE 1A

PBT-Fasern in MB-Verteilungen in PBT-Granulat-UV-Stabilisierungsuntersuchungen mit QUV 313 im normalen Naß- und Trockenzyklus

	170 Std	311 Std	485 Std
Stabilisatorkombinationen	Delta $b^*$		
Kontrolle A	9,84	14,67	24,02
Kontrolle B	9,23	15,96	21,16
0,23% SEED	8,82	15,04	27,47
0,19% SEED & 0,26% Verbindung 1	7,57	12,99	25,22
0,24% SEED & 0,31% Verbindung 1	7,37	12,99	25,39
0,25% Verbindung 1	8,24	13,07	25,57
0,21% SEED & 0,58% Verbindung 1		12,37	20,04
0,59% Verbindung 1		12,87	24,94

**[0030]** SEED steht für N,N-Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl-1,3-Benzendicarboxamid (Formel 13)



Verbindung 1 entspricht der Formel

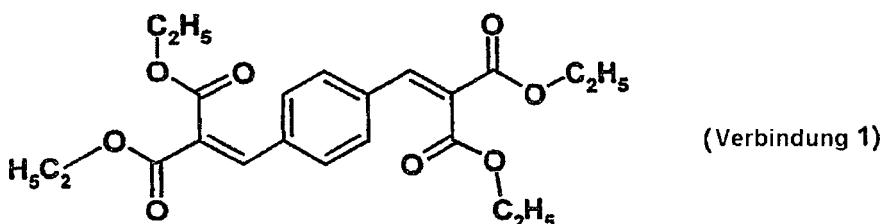


TABELLE 1B

PBT-Fasern in MB-Verteilungen in PBT-Granulat-UV-Stabilisierungsuntersuchungen mit QUV 340 im normalen Naß- und Trockenzyklus

	170 Std	311 Std	485 Std
Proben:	Delta b*		
Kontrolle A	7,81	10,13	16,43
Kontrolle B	6,62	8,91	14,13
0,55% Verbindung 1	6,36	8,87	13,51
0,19% SEID & 0,26% Verbindung 1	4,76	6,78	12,77
0,59% Verbindung 1	4,9	12,87	24,94
0,21% SEED & 0,58% Verbindung 1	4,31	6,18	11,93

## BEISPIEL 2

Wirkungen auf in Spritzgußverfahren verarbeitetes Polyethylenterephthalat (PET)

**[0031]** In einem Einschnecken-Extruder mit 8 (von 230°C bis 280°C) ansteigenden Temperaturzonen wurden 100 Teile Polyethylenterephthalat, Handelsname Arnite (Hersteller DSM, Niederlande), mit 0,2 Teilen des auf Organophosphit basierenden Stabilisators Tris(2,4-di-tert.-butyl-phosphit), Handelsname Hostanox PAR 24, 0,05 Teilen Phenoloctadecyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxylhydrocinnamat, Handelsname Hostanox O 16, und 0,025 Teilen eines UV-Absorbers oder einer binären UV-absorberkombination (1:1) gemischt. Dabei war die Drehzahl auf 85 UpM eingestellt. Danach wurden die einzelnen Mischungen in einem Einschnecken-Extruder des Typs Haendle bei einer Temperatur von 210°C mit einer Drehzahl von 20 UpM vorextrudiert. Diese vorextruierten Formulierungen wurden auf einer Spritzgußmaschine des Typs Arburg bei 300°C mit einem Druck von 50 bar und nach einer Kühlperiode von 19,5 Sekunden bei reduziertem Druck (20 bar) innerhalb einer Zyklusgesamtdauer von 27,3 Sekunden zu Plättchen mit den Abmessungen 75 × 50 × 1 mm verspritzt.

**[0032]** Um den Einfluß der verschiedenen UV-Absorber und UV-Absorberkombinationen zu untersuchen, wurden Behandlungen durch Alterung unter UV-Bestrahlung durchgeführt. Daher wurden die UV-CON-A-Behandlung gemäß ASTM D 5208, Zyklus A angewendet, die fluoreszierende Lampen mit Lichtemission  $\lambda \leq 340$  nm beinhaltet. Die Zyklen bestehen aus 20stündiger Exposition bei 50°C ohne Wasserkondensation und einer anschließenden 4stündigen Periode bei 40°C mit Wasserkondensation.

**[0033]** Unter anderem erfolgte die physikalische Beurteilung der künstlich gealterten Proben durch Glanzmessungen gemäß den Regeln der die Spiegelglanzmessung an Kunststofffolien und -körpern betreffenden ASTM Norm D 2457-97. Für das entsprechende Verfahren zeichnet das für Kunststoffe zuständige ASTM-Komitee D-20 und insbesondere das für optische Eigenschaften verantwortliche Fachkomitee D20.40 verantwortlich. Die gültige Ausgabe wurde am 10. Januar 1997 abgezeichnet und im Mai 1997 veröffentlicht. Die Norm schreibt Verfahren zur Glanzmessung an Kunststofffolien und -körpern, sowohl deckend als auch durchsichtig, mit getrennten Glanzwinkeln vor. Als Gerät wurde ein Glanzmeßgerät des Typs micro-TRI-gloss von Byk-Gardener angewendet.

**[0034]** Für die eigentliche Serie wurden vor einem weißen Hintergrund gemessene Spiegelglaneinfallsinkel von 60°C und 85°C gewählt.

**[0035]** Die Tabellen 2A und 2B präsentieren die Ergebnisse für verschiedene Formulierungen in Abhängigkeit der Dauer der UV-A-Behandlung. Man erkennt, daß Kombinationen der Verbindung 2 mit anderen UV-Absorbern wie 2-Ehtyl-2'-ethoxyoxalanilid (Handelsname Sanduvor VSU), im folgenden kurz VSU, zu verbessertem Glanz führen.

Verbindung 2 entspricht der Formel

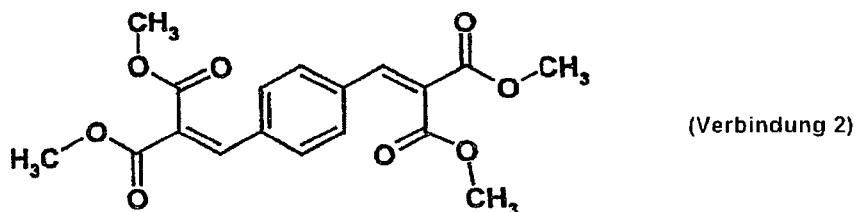


TABELLE 2A

Einfluß der UV-A-Exposition auf Glanz (Einfallswinkel 60°) der PET-Formulierungen mit UV-Absorbern

UV-Absorber %	Dauer UV-A-Exposition/Stunden	Glanz
0,025 VSU	600	129
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	600	131
0,025 VSU	1050	79
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	1050	102
0,025 VSU	1800	32
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	1800	42
0,025 VSU	2200	16
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	2200	29
0,025 VSU	3000	12
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	3000	23

Alle Proben enthalten zusätzlich 0,200% Hostanox PAR 24 und 0,05% Hostanox O 16

TABELLE 2B

Einfluß der UV-A-Exposition auf Glanz (Einfallswinkel 85°) der PET-Formulierungen mit UV-Absorbern

UV-Absorber %	Dauer UV-A-Exposition/Stunden	Glanz
0,025 VSU	1050	73
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	1050	83
0,025 VSU	1500	65
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	1500	67
0,025 VSU	2200	30
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	2200	69

Alle Proben enthalten 0,200% Hostanox PAR 24 und 0,05% Hostanox O 16

**[0036]** Ein weiterer wichtiger physikalischer und technischer Parameter ist die Transparenz, welche auch während einer langen Standzeit auf einem höchstmöglichen Niveau erhalten werden muß. Wie bei der Glanzmessung wurden PET-Proben vor und nach künstlicher UV-A-Exposition untersucht. Die Messungen der Transparenz erfolgten gemäß der die Einheitsprüfverfahren zur Messung der Transparenz von Kunststoffrohlingen betreffenden ASTM Norm D 1746-96, gültige Ausgabe verabschiedet 1. August 1996, veröffentlicht Februar 1997, ursprünglich veröffentlicht als D 1746-60. Für die Messung wurde ein Spektralphotometer des Typs Minolta CM 3500 D bei Wellenlänge 700 nm verwendet.

**[0037]** Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 2C zusammengefaßt.

**[0038]** Wie der Tabelle 2C zu entnehmen ist, führt die Verwendung von Bis-benzylidenmalonaten und anderen UV-Absorbern gemäß der vorliegenden Erfindung zu verbesserter Transparenz.

TABELLE 2C

Einfluß der UV-A-Exposition auf Transparenz der PET Formulierungen mit UV-Absorber

UV-Absorber %	Dauer UV-A-Exposition/Stunden	Transparenz bei Wellenlänge 700 nm
0,025 VSU	0	87,14
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	0	87,19
0,025 VSU	150	87,42
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	150	87,49
0,025 VSU	300	87,54
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	300	87,58
0,025 VSU	600	87,37
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	600	87,53
0,025 VSU	1200	86,06
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	1200	86,11
0,025 VSU	1500	82,37
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	1500	83,64
0,025 VSU	1800	82,01
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	1800	85,01
0,025 VSU	3000	81,%
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	3000	84,31

Alle Proben enthalten 0,200% Hostanox PAR 24 und 0,05% Hostanox O 16

**[0039]** Eine weitere wichtige technische Erwägung ist Hemmung der Vergilbung, wobei der Yellowness Index (YI) die Neigung von Kunststoffen anzeigt, bei längerer Lichteinwirkung zu vergilben. Das Verfahren zur Messung von YI findet sich in DIN 6167 ("Beschreibung der Vergilbung von nahezu weißen oder nahezu farblosen

Materialien"), die auf Proben aus diesem Beispiel angewendet wurde. Wie schon bei den Transparenzmessungen, handelte es sich bei dem für diese Untersuchung eingesetzten Gerät um ein Spektralphotometer des Typs Minolta CM 3500 D. In Tabelle 2D werden die YI Werte unter Gegenüberstellung der Daten für einen einzelnen UV-Absorber VSU und für seine Kombination mit der Bezylidens-bis-malonatverbindung 2 wiedergegeben.

TABELLE 2D

Einfluß der UV-A-Exposition auf Vergilbung (YI) der PET-Formulierungen mit UV-Absorber

UV-Absorber %	Dauer UV-A-Exposition/Stunden	YI
0,025 VSU	150	2,77
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	150	2,41
0,025 VSU	300	3,26
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	300	2,7
0,025 VSU	600	4,29
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	600	3,39
0,025 VSU	900	5,03
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	900	4,27
0,025 VSU	1200	6,37
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	1200	5,62
0,025 VSU	1500	9,16
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	1500	7,12
0,025 VSU	1800	10,87
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	1800	7,36
0,025 VSU	3000	10,8
0,0125 Verbindung 2, 0,0125% VSU	3000	8,4

Alle Proben enthalten 0,200% Hostanox PAR 24 und 0,05% Hostanox O 16

## BEISPIEL 3

## Effekte in Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)

**[0040]** Eine eindrucksvolle Wirksamkeit der Benzyliden-bis-malonate in Kombination mit sterisch gehinderten Phenolen gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt sich bei Anwendung auf ABS. Bei ABS handelt es sich bekanntlich um ein Copolymer aus Acrylnitril, Butadien und Styrol. ABS markiert häufig die Trennungslinie zwischen Standardkunststoffen (PCV, Polyethylen, Polystyrol, usw.) und technischen Kunststoffen (Polyacryl, Polyamid, Polyacetal, usw.) in Bezug auf Kosten und Leistungsvermögen. Das in nahezu 1000 verschiedenen Typen kommerziell erhältliche ABS kann man über das Verhältnis der monomeren Bestandteile und den Verknüpfungsgrad auf der molekularen Ebene auf verschiedenste Eigenschaften einstellen. Dabei ist die Wahl der richtigen Stabilisatoren ein wesentlicher Faktor für die Verwendung von ABS als wichtiger Kunststoff. Dazu gehört der Langzeitschutz gegen thermal-oxidativen Abbau durch den Einsatz sterisch gehinderter Phenole, die die Abstraktion von Wasserstoff aus dem Polymerrückgrat verhindern können, was schon seit Jahren literaturbekannt ist [siehe z. B. G. Scott in "Atmospheric Oxidation and Antioxidants" 1. Ausgabe, Elsevier Publisher

Comp., London (1965)]. Ein Nachteil des Einsatzes sterisch gehinderter Phenole ist eine durch zunehmenden VI erfaßbare Verfärbung des Substrats aufgrund der Bildung von Umwandlungsprodukten mit chinoiden Strukturen. Deren Erzeugung erfolgt in Abhängigkeit von dem Substitutionsmuster des eingesetzten Phenols [siehe P. P. Klemchuk und P. L. Horngg, Polym. Degrad. Stab., 34, Seite 333ff. (1991)].

**[0041]** Überraschenderweise hat es sich gezeigt, daß der Zusatz von Benzyliden-bis-malonaten die beschriebene Verfärbung unterdrückt. Dieser vorteilhafte Effekt wird im folgenden verdeutlicht (Tabelle 3).

**[0042]** Die experimentelle Ausführung erfolgte wie folgt:

In einem Einschnecken-Extruder mit 8 (von 230°C bis 280°C) ansteigenden Temperaturzonen wurden 100 Teile Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS) Typ 3513 (Hersteller Clariant) zusammen mit 0,05 Teilen Phenyoctadecyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxylhydrocinnamat, Handelsname Hostanox O 16, oder 0,05 Teilen eines UV-Absorbers oder 0,05 Teilen einer binären (1:1) Kombination zweier UV-Absorber oder eines UV-Absorbers und dem oben erwähnten sterisch gehinderten Phenol (1:1) vermischt. Dabei war die Drehzahl auf 85 UpM eingestellt. Danach wurden die einzelnen Mischungen in einem Einschnecken-Extruder des Typs Haendle bei einer Temperatur von 220°C mit einer Drehzahl von 50 UpM vorextrudiert. Diese vorextrudierten Formulierungen wurden auf einer Spritzgußmaschine des Typs Arburg bei 240°C mit einem Druck von 50 bar und nach einer Kühlperiode von 19,5 Sekunden bei reduziertem Druck (20 bar) innerhalb einer Zyklusgesamtdauer von 27,3 Sekunden zu Plättchen mit den Abmessungen 75 × 50 × 1 mm verspritzt.

**[0043]** Die Plättchen wurden in einem auf T = 80°C erhitzten Zwangsumluftofen (Typ Memmert) gelegt. Nach geplanten täglichen Entnahmen wurde die Differenz des Yellowness Index Δ YI gegenüber dem Anfangswert vor der Hitzebehandlung im Ofen mit dem Spektralphotometer des Typs Minolta CM 3500 D gemessen.

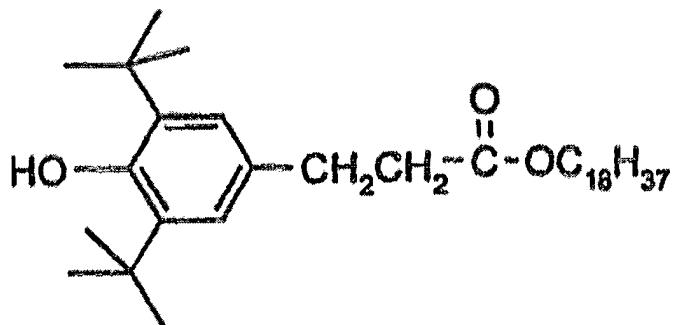
**[0044]** Die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse belegen deutlich das unerwartete synergistische Verhalten von Bezyldien-bis-malonaten mit sterisch gehinderten Phenolen.

TABELLE 3

## Einfluß der Ofenalterung bei T = 80°C auf Verfärbung von ABS-Plättchen

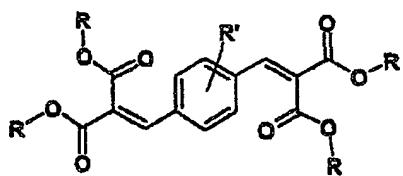
Formulierung	Zeit bis zur Farbänderung ΔE = 2/Ta	Farbänderung ΔE nach 129 Tagen
0,05% Hostanox O 16	21	11,7
0,05% Verbindung 1	86,1	2,4
0,025% Hostanox O 16 + 0,05% Verbindung 1	> 129	1,89
0,05% Verbindung 2	123	2,1
0,025% Hostanox O 16 + 0,05% Verbindung 2	> 129	1,82

**[0045]** Hostanox O 16, in den vorigen Beispielen eingesetzt, entspricht nachstehender Formel:

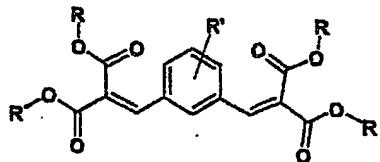


## Patentansprüche

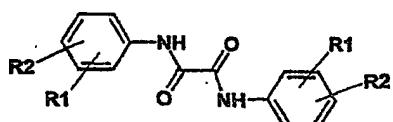
1. Stoffmischung, enthaltend mindestens eine oder mehrere der Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



oder (1A)



worin die Gruppen R unabhängig voneinander für einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest stehen, wobei das aromatische Ringsystem gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Gruppen R', die zueinander gleich oder voneinander verschieden sein können, substituiert sein kann, wobei es sich bei den Gruppen R' um eine Aryl-, eine gesättigte oder ungesättigte Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylgruppe sowie Halogen, eine Amino-, Aminoalkyl-, Aminocycloalkyl-, Cyano-, Thiocyano- oder Nitrogruppe handeln kann, und eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem UV-Absorber der Formel 2

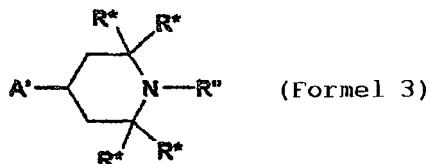


(Formel 2)

worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder unter linear- und verzweigtketten Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 1 bis 4 Sauerstoffatomen gleich oder verschieden ausgewählte Substituenten bedeuten,

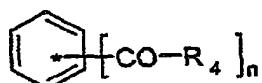
dann einen Stabilisator des Typs gehindertes Amin, ein sterisch gehindertes Phenol, ein Organophosphin, ein Organophosphit, ein Organophosphonit und deren Mischungen.

2. Stoffmischung nach Anspruch 1, bei der als Stabilisator des Typs gehindertes Amin eine Verbindung der Formeln 3 oder 4 enthalten ist



(Formel 3)

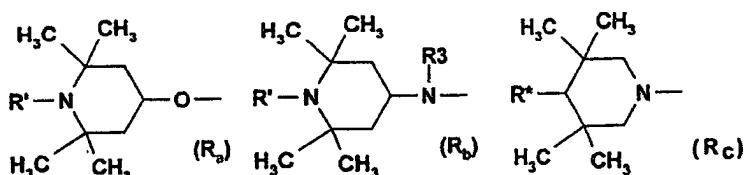
in der A' eine ein Amin darstellende funktionelle Gruppe umfaßt oder eine ein Amin bildende hydrolysebare Gruppe, zum Beispiel Amid, enthält oder eine amidbildende Gruppe bedeutet, R\* Methyl oder sonstiges Niederalkyl (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) bedeutet und R'' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffen und -OR<sub>3</sub>, wobei R<sub>3</sub> ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Methyl und Alkyl mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen



(Formel 4)

n = 2,3 oder 4

einschließlich Dimeren und Trimeren, wobei mindestens ein R<sub>4</sub>-OH, -OR und mindestens ein R<sub>4</sub>, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> oder R<sub>c</sub>

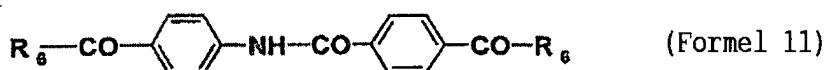
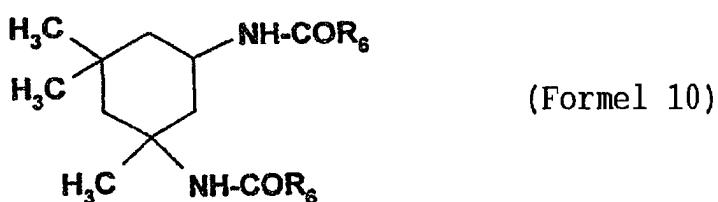
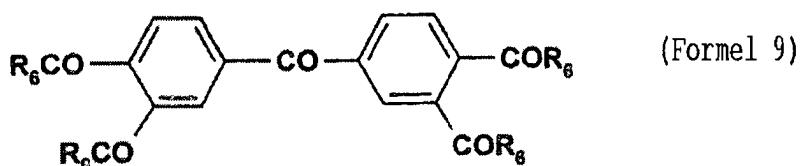
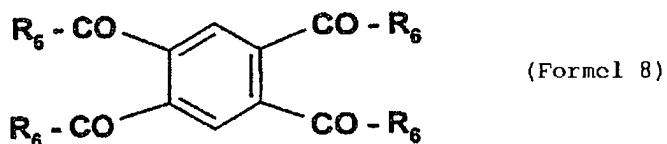
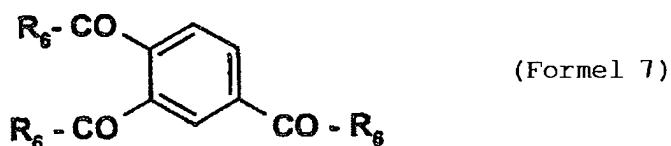
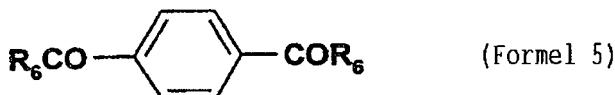


bedeutet,

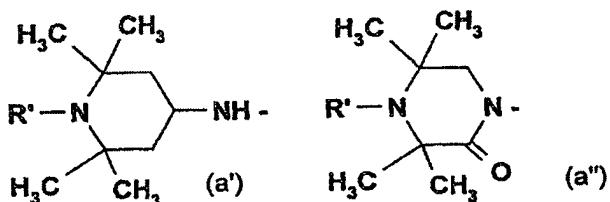
wobei R\* die obengenannte Bedeutung hat und R' die gleiche Bedeutung wie A' oben hat. R<sub>5</sub> ist ausgewählt

aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

3. Stoffmischung nach Anspruch 2, bei der als gehindertes Amin eine Verbindung entsprechend der Formel (5) bis (11) enthalten ist:



wobei in der Formel 5 bis 11 R<sub>6</sub> auch entweder der Formel (a') oder (a'')

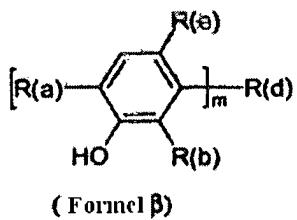
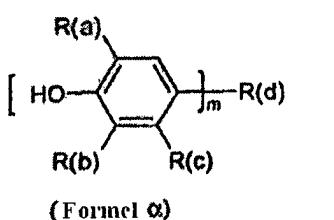


entsprechen kann, wobei in a' und a'' R' für Wasserstoff, C<sub>1-6</sub>-Alkyl oder Cycloalkyl, zum Beispiel -CH<sub>3</sub>,

$-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkoxy, zum Beispiel  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$  oder  $-\text{CO-C}_{1-4}\text{-Alkyl}$ , zum Beispiel  $-\text{O-CO-CH}_3$ ,  $-\text{O-CO-CH}_2\text{CH}_3$ , steht.

4. Stoffmischung nach Anspruch 2, bei der als gehindertes Amin eines Verbindung, ausgewählt aus 4-Amino-2,2',6,6'-tetramethylpiperidin, 4-Aminoalkyl-2,2',6,6'-tetramethylpiperidin, 4-Aminoaryl-2,2',6,6'-tetramethylpiperidin, 3-Aminoalkyl-2,2',6,6'-tetramethylpiperidin, 3-Aminoaryl-2,2',6,6'-tetramethylpiperidin, 2,2',6,6'-Tetramethyl-4-piperidin-alkylcarbonsäure, 2,2',6,6'-Tetramethyl-4-piperidin-arylcarbonsäure, 2,2',6,6'-Tetramethyl-3-piperidin-alkylcarbonsäure und 2,2',6,6'-Tetramethyl-3-piperidin-arylcarbonsäure, enthalten ist.

5. Stoffmischung nach Anspruch 1, bei der das sterisch gehinderte Phenol ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Formeln  $\alpha$ ,  $\beta$ , und Mischungen davon



in denen

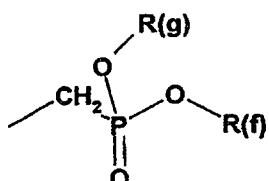
m die Zahl 1 oder 3,

R(a)  $\text{C}_{1-\text{C}_{18}}$ -Alkyl,  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl, Phenyl oder  $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Phenylalkyl,

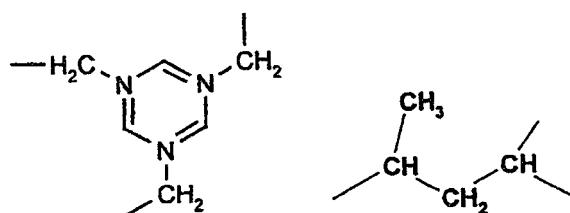
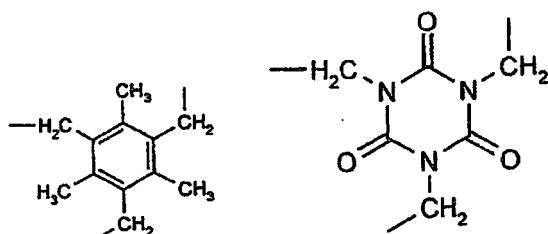
R(b) Wasserstoff,  $\text{C}_{1-\text{C}_{18}}$ -Alkyl,  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl, Phenyl oder  $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Phenylalkyl,

R(c) Wasserstoff oder Methyl,

wenn m gleich 1, R(d) Wasserstoff,  $\text{C}_{1-\text{C}_4}$ -Alkyl oder



wenn m gleich 3, R(d)



oder

R(e) Wasserstoff oder Methyl,

R(f) Wasserstoff,  $\text{C}_{1-\text{C}_{20}}$ -Alkyl, unsubstituiertes oder durch  $\text{C}_{1-\text{C}_4}$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl und  
R(g)  $\text{C}_{1-\text{C}_{20}}$ -Alkyl, unsubstituiertes oder durch  $\text{C}_{1-\text{C}_4}$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet,  
insbesondere Verbindungen (I) bis (VIII)

Bis-[3,3-bis-(4'-hydroxy-3'-tert.butyl)-butansäure]glykolester (I)

4,4',4"-[(2,4,6-Trimethyl-1,3,5-benzentriyl)tris(methylen)]-tris[2,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenol] (II)

1,3,5-Triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion-1,3,5-tris[[4-(1,1-dimethylethyl)-3-hydroxy-2,6-dimethylphenyl]methyl] (III),

Phenol, 4,4',4''-(1-Methyl-1-propanyl-3-ylidin)tris[2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl (IV)

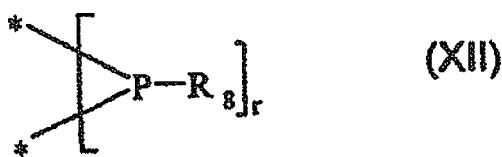
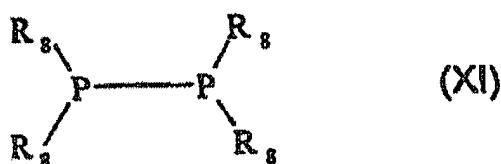
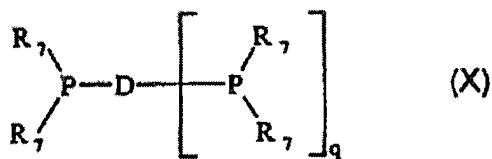
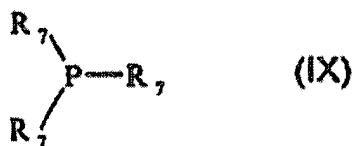
Phenol, 2,6-Bis[[3-(1,1-dimethylethyl)-2-hydroxy-5-methylphenyl]octahydro-4,7-methan-1H-indenyl]-4-methyl (V)

Benzolpropansäure-3-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-5-methyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecan-3,9-diyl-bis(2,2-dimethyl-2,1-ethandiyloxy)ester (VI)

Tetrakismethylen(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenol)-hydrocinnamat (VII)

Octadecyl-3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxybenzolpropanoat (VIII).

6. Stoffmischung nach Anspruch 1, bei der das Organophosphin ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:



worin

$R_7$   $C_{1-24}$ -Alkyl, linear- oder verzweigtkettig (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_{5-30}$ -Cycloalkyl (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_{1-30}$ -Alkylaryl,  $C_{6-24}$ -Aryl,  $C_{4-24}$ -Heteroaryl (ein- oder mehrfach substituiert durch  $C_{1-18}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtkettig),  $C_{5-12}$ -Cycloalkyl oder  $C_{1-18}$ -Alkoxy,

$R_8$   $C_{4-24}$ -Alkyl, linear- oder verzweigtkettig (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_{5-30}$ -Cycloalkyl (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_{1-30}$ -Alkylaryl,  $C_{6-24}$ -Aryl,  $C_{4-24}$ -Heteroaryl (ein- oder mehrfach substituiert durch  $C_{1-18}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtkettig),  $C_{5-12}$ -Cycloalkyl oder  $C_{1-18}$ -Alkoxy,

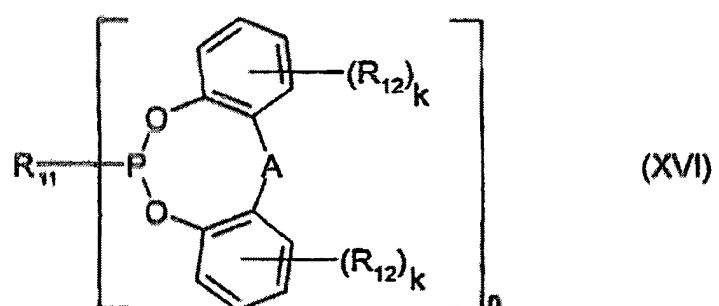
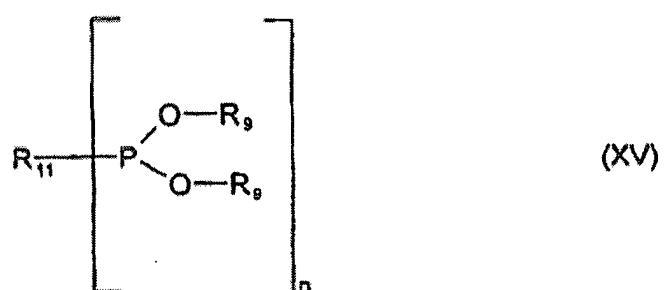
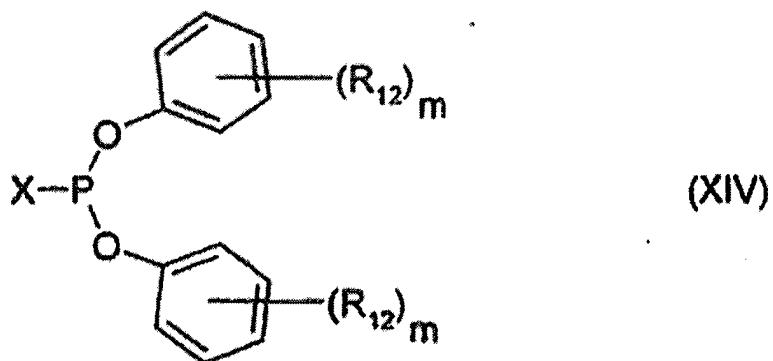
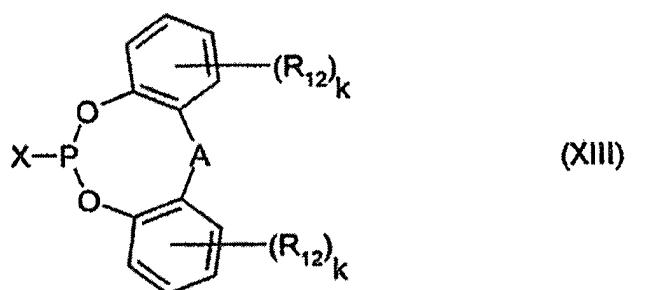
$D$   $C_{1-30}$ -Alkylen, linear- oder verzweigtkettig (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_{2-30}$ -Alkyliden (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_{5-12}$ -Cycloalkylen (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend), oder  $C_{6-24}$ -Arylen/ $C_{4-24}$ -Heteroarylen (ein- oder mehrfach substituiert durch  $C_{1-18}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtkettig),  $C_{5-12}$ -Cycloalkyl oder  $C_{1-18}$ -Alkoxy, -O-, -S-,

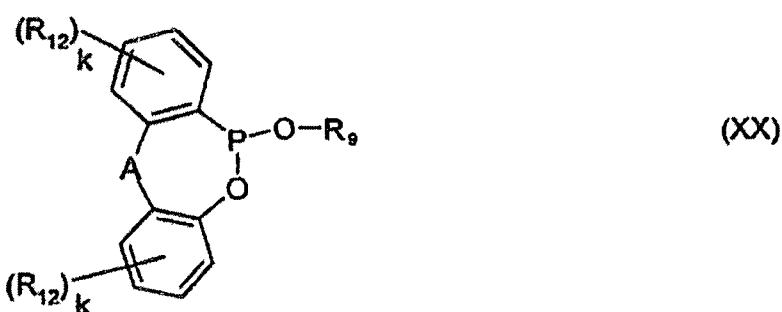
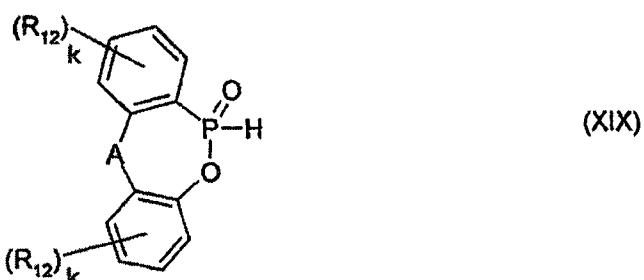
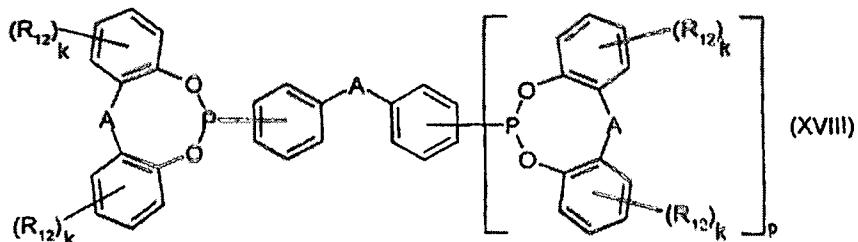
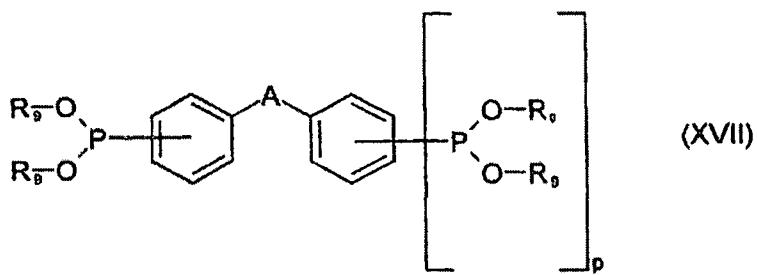
$Q$  1 bis 5 und

$R$  3 bis 6 bedeutet,

wobei die Gruppen  $P-R_8$  gemäß der Formel (XII) Teil eines P-haltigen Ringssystems, gekennzeichnet durch \* an den von diesem P-Atom ausgehenden Bindungen, sein können.

7. Stoffmischung nach Anspruch 1, bei der das Organophosphonit ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:





worin, unabhängig voneinander

$R_9$   $C_1\text{-}C_{24}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtkettig, gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_5\text{-}C_{30}$ -Cycloalkyl (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_1\text{-}C_{30}$ -Alkylaryl,  $C_6\text{-}C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl,  $C_6\text{-}C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl (substituiert mit den Gruppen  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtketig),  $C_5\text{-}C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkoxy,

$R_{11}$  n-wertige Gruppen des Typs  $C_1\text{-}C_{30}$ -Alkylen (linear- oder verzweigtkettig, gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_1\text{-}C_{30}$ -Alkyliden (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_5\text{-}C_{12}$ -Cycloalkylen oder  $C_6\text{-}C_{24}$ -Arylen (gegebenenfalls substituiert mit  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtketig),  $C_5\text{-}C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkoxy),

$R_{12}$   $C_1\text{-}C_{24}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtkettig, gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_5\text{-}C_{30}$ -Cycloalkyl (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_1\text{-}C_{30}$ -Alkylaryl,  $C_6\text{-}C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl,  $C_6\text{-}C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl (substituiert mit den Gruppen  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtketig),  $C_5\text{-}C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkoxy),

A eine direkte Bindung,  $C_1\text{-}C_{30}$ -Alkyliden (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $>NH$ ,  $>NR_8$ ,  $-S-$ ,  $>S(O)$ ,  $>S(O)_2$ ,  $-O-$ ,

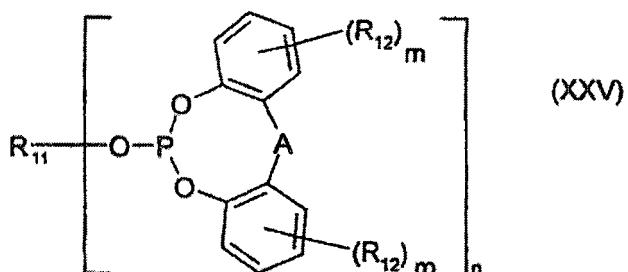
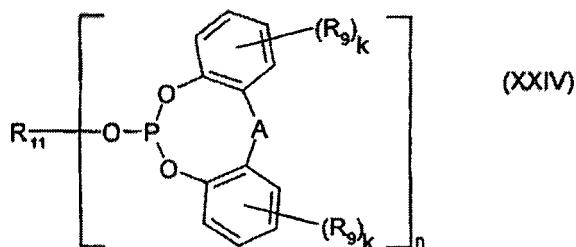
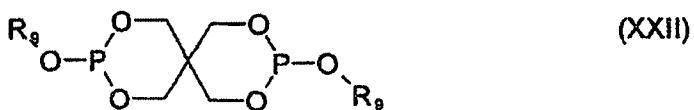
X Cl, Br, F, OH (einschließlich der sich ergebenden tautomeren Form  $>P(O)H$ );

k von 0 bis 4,

n von 1 bis 4,

m von 0 bis 5, und  
p 0 oder 1 bedeutet.

8. Stoffmischung nach Anspruch 1, bei der das Organophosphit ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:



wobei, unabhängig voneinander

$R_9$   $C_1-C_{24}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtkettig, gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S), enthaltend,  $C_5-C_{30}$ -Cycloalkyl (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_1-C_{30}$ -Alkylaryl,  $C_6-C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl,  $C_6-C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl (substituiert mit den Gruppen  $C_1-C_{18}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtketig),  $C_5-C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_1-C_{18}$ -Alkoxy),

$R_{10}$  H,  $C_1-C_{24}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtkettig, gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_5-C_{30}$ -Cycloalkyl (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_1-C_{30}$ -Alkylaryl,  $C_6-C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl,  $C_6-C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl (substituiert mit den Gruppen  $C_1-C_{18}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtketig),  $C_5-C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_1-C_{18}$ -Alkoxy),

$R_{11}$  n-wertige Gruppen des Typs  $C_1-C_{30}$ -Alkylen (linear- oder verzweigtkettig, gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_1-C_{30}$ -Alkyliden (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_5-C_{12}$ -Cycloalkylen oder  $C_6-C_{24}$ -Arylen (gegebenenfalls substituiert mit  $C_1-C_{18}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtketig),  $C_5-C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_1-C_{18}$ -Alkoxy),

$R_{12}$   $C_1-C_{24}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtkettig, gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_5-C_{30}$ -Cycloalkyl (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $C_1-C_{30}$ -Alkylaryl,  $C_6-C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl,  $C_6-C_{24}$ -Aryl oder Heteroaryl (substituiert mit den Gruppen  $C_1-C_{18}$ -Alkyl (linear- oder verzweigtketig),  $C_5-C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_1-C_{18}$ -Alkoxy),

A eine direkte Bindung,  $C_1-C_{30}$ -Alkyliden (gegebenenfalls auch Heteroatome N, O, P, S enthaltend),  $>NH$ ,  $>NR_8$ ,  $-S-$ ,  $>S(O)$ ,  $>S(O)_2$ ,  $-O-$ ,

X Cl, Br, F, OH (einschließlich der sich ergebenden tautomeren Form >P(O)H);  
k von 0 bis 4,  
n von 1 bis 4,  
m von 0 bis 5, und  
p 0 oder 1 bedeutet.

9. Stoffmischung nach Anspruch 1, bei der eine Verbindung der Formel 1 enthalten ist.

10. Verfahren zur Stabilisierung eines organischen Substrats, bei dem man dem organischen Substrat eine Stoffmischung gemäß Anspruch 1 zusetzt.

11. Stabilisiertes organisches Substrat, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 10.

12. Technischer Kunststoff, enthaltend die Stoffmischung gemäß Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen