



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 111 T2** 2005.07.07

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 084 183 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 111.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/02366**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 919 210.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/052977**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.03.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **21.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.03.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.07.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08K 5/00**
C08K 5/132

(30) Unionspriorität:

MI980752

09.04.1998

IT

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

**Great Lakes Chemical (Europe) GmbH,
Frauenfeld, CH**

(72) Erfinder:

**NERI, Carlo, I-20097 San Donato Milanese, IT;
PALLINI, Luciano, I-20098 San Giuliano Milanese,
IT; SANDRE, Giovanni, I-20097 San Donato
Milanese, IT**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München**

(54) Bezeichnung: **MISCHUNGEN VON NICKEL-LÖSCHER MIT BENZOPHENON UND VERFAHREN ZU DESSEN
HERSTELLUNG**

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 eingelegt, 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 vorliegende Erfindung betrifft eine granuläre Form einer Mischung aus einem Nickel-Löscher und einem Benzophenon.

[0002] Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine granuläre Form einer Mischung eines Nickel-Löschers und eines 2-Hydroxy-4-alkyloxybenzophenons, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Lichtstabilisator für Agrofилme auf der Basis von Polyolefinen oder olefinischen Copolymeren.

[0003] Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren Agrofилme auf der Basis von Polyolefinen oder olefinischen Copolymeren, die mit der vorstehend beschriebenen granulären Form stabilisiert sind, sowie Gewächshäuser, die mit diesen Filmen überzogen sind.

[0004] Zur Zeit werden Nickel-Löscher (nickel-quencher) in Feinpulverform vertrieben und deren Verwendung verursacht Probleme im Hinblick auf die Umweltverschmutzung, Gesundheit und Sicherheit von Benutzern während der Zufuhr- und Handhabungsphase.

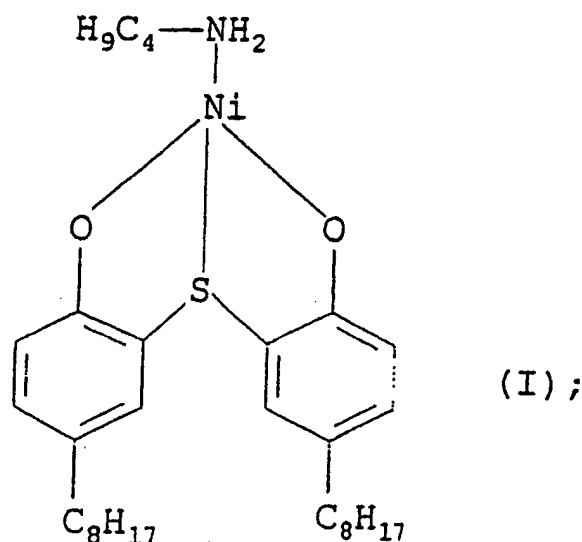
[0005] Im allgemeinen wird bei der Stabilisierung von Agrofилmen auch ein Benzophenon eingesetzt, zusammen mit Nickel-Löschern.

[0006] Konventionelle Verfahren zum Erhalten einer physikalischen Form eines Nickel-Löschers mit einem geringen Pulvergehalt (z. B. Kompaktieren der Pulver unter Druck), die sowohl für den Nickel-Löscher allein als auch für Mischungen aus Nickel-Löschern und Benzophenonen untersucht wurden, erwiesen sich als unbrauchbar oder ergaben keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

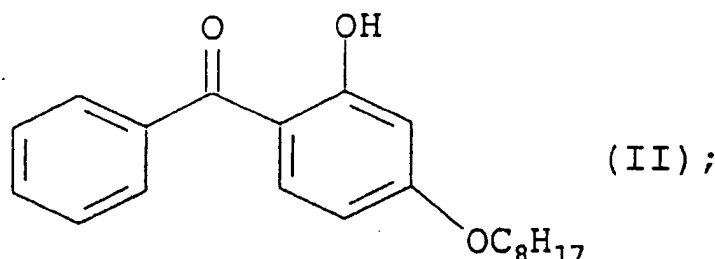
[0007] Der Anmelder hat nun eine granuläre Form einer Mischung eines Nickel-Löschers und eines Benzophenons gefunden, die fähig ist, die Nachteile des bekannten Standes der Technik zu überwinden.

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft folglich eine granuläre Form einer Mischung umfassend:

(a) einen Nickel-Löscher, der [2,2'-Thiobis(4-t-octyl-phenolat)-n-butylamin-Nickel(II)] mit der Formel (I) entspricht:



(b) ein 2-Hydroxy-4-alkyloxybenzophenon, das 2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon mit der Formel (II) entspricht:



dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei Diffraktionslinien bei den Winkeln $2\theta = 17,593$ und $2\theta = 22,023$ im Pulver-Röntgenbeugungsspektrum aufweist.

[0009] Das Röntgenbeugungsspektrum für Pulver wird unter Verwendung einer Cu-K_α-Strahlung durchgeführt ($\lambda = 1,54178$).

[0010] In der granulären Form der vorliegenden Erfindung werden der Nickel-Löscher (a) mit der Formel (I) und das Benzophenon (b) mit der Formel (II) in einem Verhältnis im Bereich von 0,4 bis 3 eingesetzt, bevorzugt in einem Verhältnis im Bereich von 1 bis 2.

[0011] Der Nickel-Löscher (a) mit der Formel (I) ist unter den folgenden Markennamen bekannt: Cyasorb UV 1084 von Cytec oder Chimassorb N-705 von Ciba.

[0012] Das Benzophenon (b) mit der Formel (II) ist unter den folgenden Markennamen bekannt: Lowilite 22 von Great Lakes, Chimassorb 81 von Ciba oder Cyasorb UV 531 von Cytec.

[0013] Die granuläre Form gemäß der vorliegenden Erfindung kann nach dem folgenden Verfahren erhalten werden.

[0014] Ein Verfahren zur Herstellung der granulären Form gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst:
 (1) Auflösen des Nickel-Löschers (a) mit der Formel (I) in dem Benzophenon (b) mit der Formel (II), das zuvor bei 50°C geschmolzen worden ist, unter Rühren;
 (2) Kühlen der wie unter Punkt (1) beschrieben erhaltenen Lösung.

[0015] Der Schritt (1) des vorstehend angegebenen Verfahrens wird in Abhängigkeit des verwendeten Verhältnisses zwischen dem Nickel-Löscher (a) mit der Formel (I) und dem Benzophenon (b) mit der Formel (II) bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt: Schritt (1) der vorliegenden Erfindung wird im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 50°C bis 150°C durchgeführt, bevorzugt zwischen 50°C und 120°C.

[0016] Das Kühlen gemäß dem Schritt (2) des vorstehend beschriebenen Verfahrens, das geeignet ist, eine Verfestigung der wie unter Punkt (1) beschrieben erhaltenen Lösung zu verursachen, kann nach einem beliebigen Verfahren aus dem Stand der Technik erhalten werden.

[0017] Die bevorzugten Verfahren bestehen aus:
 – Gießen der Lösung auf eine kalte Metallplatte, die z. B. bei einer Temperatur von Raumtemperatur oder geringer gehalten wird: in diesem Fall muss der erhaltene Feststoff granuliert werden, um Granulate mit den gewünschten Dimensionen zu erhalten;
 – Tröpfeln der Lösung auf eine kalte Metallplatte, die z. B. bei einer Temperatur von gleich Raumtemperatur oder weniger gehalten wird: in diesem Fall werden Tropfen erhalten, die bereits die gewünschten Dimensionen aufweisen.

[0018] Die Pulver von Nickel-Löscher (a) und Benzophenon (b) und die wie vorstehend beschrieben erhaltenen Granulate werden einer Röntgenbeugung unterzogen und die erhaltenen Spektren sind in den folgenden Figuren dargestellt:

[0019] [Fig. 1](#): Pulver-Röntgenbeugungsspektrum von dem Nickel-Löscher (a) in Pulverform;

[0020] [Fig. 2](#): Pulver-Röntgenbeugungsspektrum von Benzophenon (b) in Pulverform;

[0021] [Fig. 3](#): Pulver-Röntgenbeugungsspektrum der physikalischen Mischung von Nickel-Löscher (a)- und Benzophenon (b)-Pulvern;

[0022] [Fig. 4](#): Pulver-Röntgenbeugungsspektrum der wie vorstehend beschrieben erhaltenen Granulate aus der Mischung von Nickel-Löscher (a)- und Benzophenon (b)-Pulvern.

[0023] Es ist festzuhalten, dass die [Fig. 4](#) zwei Diffraktionslinien bei den Winkeln $2\theta = 17,593$ und $2\theta = 22,023$ im Pulver-Röntgenbeugungsspektrum aufweist, die nicht in dem Pulver-Röntgenbeugungsspektrum des Nickel-Löschers (a) und des Benzophenons (b) jeweils alleine ([Fig. 1](#) und [Fig. 2](#)) und deren physikalischer Mischung ([Fig. 3](#)) auftreten.

[0024] Die granuläre Form gemäß der vorliegenden Erfindung weist einen Schmelzbereich zwischen 47°C und 50°C auf, gemessen mittels einem Büchi-Instrument (Röhrchen mit einem Durchmesser von 1 mm). Da ein Additiv mit einem niedrigeren Schmelzpunkt im allgemeinen eine kürzere Homogenisierungszeit in dem Polymer, zu dem es zugegeben wird, aufweist, ist es offensichtlich, dass die granuläre Form gemäß der vorliegenden Erfindung zusätzlich zu dem Vorteil der Überwindung der vorstehend beschriebenen Nachteile aus dem Stand der Technik ferner auch eine schnellere Homogenisierung der Additive innerhalb des Polymers gewährleistet. Da das Verfahren zur Herstellung der granulären Form gemäß der vorliegenden Erfindung im Schritt (a) eine Phase umfasst, in der die beiden Verbindungen (a) und (b) in einem flüssigen Zustand vorliegen, tritt ferner auch eine perfekte homogene Verteilung der beiden Additive darin auf (z. B. führt mechanisches Vermischen, der beiden Pulver nicht zu einer Mischung mit dem gleichen Homogenitätsgrad).

[0025] Wie bereits vorstehend angegeben, kann die granuläre Form gemäß der vorliegenden Erfindung als Lichtstabilisator für Agrofилme auf der Basis von Polyolefinen und olefinischen Copolymeren verwendet werden.

[0026] Polyolefine und olefinische Copolymere, die für diesen Zweck verwendet werden können, sind:

(1) Polymere von Monoolefinen und Diolefinen wie z. B. Polypropylen, Polyisobutylen, Poly-1-buten, Poly-4-methyl-1-penten, Polyisopren oder Polybutadien; wie auch Polymere von Cycloolefinen wie z. B. Cyclopenten oder Norbornen; Polyethylen (das gegebenenfalls quervernetzt sein kann) wie z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (BLDPE).

[0027] Polyolefine als solche wie z. B. die im vorstehend Absatz angegebenen Monoolefine, bevorzugt Polyethylen und Polypropylen, können mit verschiedenen aus der Literatur bekannten Verfahren hergestellt werden, bevorzugt unter Verwendung der folgenden Verfahren:

(a) radikalische Polymerisation (im allgemeinen unter einem hohen Druck und hoher Temperatur durchgeführt);

(b) katalytische Polymerisation unter Verwendung eines Katalysators, der im allgemeinen ein oder mehrere Metalle der Gruppen IVb, Vb, VIb oder VIII des periodischen Systems der Elemente enthält. Diese Metalle besitzen im allgemeinen einen oder mehrere Liganden wie z. B. Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die π oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können in freier Form oder auf Substraten wie z. B. aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III-Chlorid), Alumina oder Siliciumoxid geträgert sein. Diese Katalysatoren können in dem Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können allein oder in Gegenwart von weiteren Aktivierungsmitteln wie z. B. Metallalkylen, Metallhydriden, Halogeniden von Metallalkylen, Oxiden von Metallalkylen oder Metallalkyloxanen verwendet werden, wobei diese Metalle Elemente darstellen, die zu den Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa des periodischen Systems der Elemente gehören. Diese Aktivierungsmittel können geeigneterweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese katalytischen Systeme werden im allgemeinen Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (Du-Pont), Metallocen oder "Single-Site-Catalyst" (SSC) genannt.

[0028] (2) Mischungen der unter Punkt (1) beschriebenen Polymere wie z. B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen; Mischungen von Polypropylen mit Polyethylen (z. B. PP/HDPE, PP/LDPE); Mischungen von verschiedenen Arten von Polyethylen (z. B. LDPE/HDPE).

[0029] (3) Copolymere von Monoolefinen und Diolefinen miteinander oder mit weiteren Vinylmonomeren wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und dessen Mischungen mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen/1-Buten-Copolymere, Propylen/Isobutylen-Copolymere, Ethylen/1-Buten-Copolymere, Ethylen/Hexen-Copolymere, Ethylen/Methylpenten-Copolymere, Ethylen/Hep-ten-Copolymere, Ethylen/Octen-Copolymere, Propylen/Butadien-Copolymere, Isobutylen/Isopren-Copolymere, Ethylen/Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen/Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenmonoxid oder Ethylen/Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere) sowie Terpolymeren von Ethylen mit Polypropylen und einem Dien wie z. B. Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylen-Norbornen; und Mischungen dieser Copolymere miteinander oder mit den im Absatz (1) aufgeführten Polymeren wie z. B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat(EVA)-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure(EAA)-Copolymere, LLDPE/EVA, LLDPE/EAA und alternierende oder statistische Polyalkylen/Kohlenmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit weiteren Polymeren wie z. B. Polyamiden.

[0030] Für die Anwendung bevorzugt sind Polymere von Monoolefinen, vorzugsweise α -Monoolefinen wie z. B. Polypropylen, Polyisobutylen, Poly-1-buten, Poly-4-methyl-1-penten, wie auch Polymere von Cycloolefinen,

Polyethylen (das gegebenenfalls quervernetzt sein kann) wie z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (BLDPE) und Copolymere dieser Monomeren mit Vinylacetat.

[0031] Noch bevorzugter sind Polyethylen, Ethylen/Propylen-Copolymer, Ethylen/Vinylacetat-Copolymer und Polypropylen, insbesondere Polyethylen, bevorzugt Polyethylen niedriger Dichte (LDPE).

[0032] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung betrifft Agrofille auf der Basis von Polyolefinen oder olefinischen Copolymeren, die eine wirksame Menge der granulären Form, die vorstehend beschrieben worden ist, enthalten.

[0033] Die granuläre Form gemäß der vorliegenden Erfindung kann als solche oder in Kombination mit weiteren Stabilisatoren in den vorstehend genannten Polymer-Agrofilmen eingesetzt werden.

[0034] Die granuläre Form gemäß der vorliegenden Erfindung wird im allgemeinen in einer Menge im Bereich von etwa 0,1% bis etwa 2%, bezogen auf das Gewicht der Filme, die stabilisiert werden sollen, eingesetzt, bevorzugt zwischen etwa 0,2% und etwa 1%.

[0035] Die granuläre Form gemäß der vorliegenden Erfindung, gegebenenfalls in Anwesenheit von weiteren Additiven, kann einfach in die zu stabilisierenden Polymere unter Verwendung von konventionellen Techniken eingeführt werden.

[0036] Die resultierenden Polymerzusammensetzungen können gemäß konventionellen Techniken zu Filmen transformiert werden.

[0037] Die vorstehend genannten Filme auf der Basis von Polyolefinen oder olefinischen Copolymeren können Metalloxide oder -hydroxide wie z. B. Oxide von Zink, Aluminium, Calcium oder Magnesium oder Hydroxide von Zink, Aluminium oder Calcium, vorzugsweise Zinkoxid (ZnO), Zinkhydroxid $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, ortho- oder meta-Aluminiumhydroxid $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, α - oder γ -Aluminiumoxid, Magnesiumoxid (MgO), enthalten. Zinkoxide oder -hydroxide sind bevorzugt, wobei Zinkoxid noch bevorzugter ist.

[0038] Die vorstehend genannten Metalloxide oder -hydroxide werden im allgemeinen in einer Menge im Bereich von 0,005 Gew.-% bis 3 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der zu stabilisierenden Filme zugegeben, vorzugsweise zwischen 0,005 Gew.-% und 1 Gew.-%, noch bevorzugter zwischen 0,025 Gew.-% und 0,5 Gew.-%.

[0039] In vielen Fällen enthalten die vorstehend genannten Filme ein Salz einer C_1 - C_{30} Carbonsäure, bevorzugt ein Salz einer C_8 - C_{22} Carbonsäure, noch bevorzugter ein Salz einer C_8 - C_{18} Carbonsäure.

[0040] Bevorzugte Filme sind jene, die eine oder mehrere Komponenten enthalten, gewählt aus Salzen von Erdalkalimetallen, Zinksalzen und Aluminiumsalzen einer C_1 - C_{30} Carbonsäure, Hydrotalciten und sterisch gehinderten Aminen.

[0041] Filme auf der Basis von Polyolefinen oder olefinischen Copolymeren, die Salze einer C_1 - C_{30} Carbonsäure enthalten, sind für die Anwendung von größtem Interesse. Bei Metallcarboxylaten, die gegebenenfalls zugegeben werden können, handelt es sich hauptsächlich um Salze von Al, Ba, Ca, Mg, Sr oder Zn. Salze von Al, Ca, Mg oder Zn, insbesondere von C_{12} - C_{18} Carbonsäuren, sind bevorzugt. Calciumsalze wie z. B. Calciumstearat sind noch bevorzugter.

[0042] Die Metallcarboxylate werden in einer Menge im Bereich von 0,05 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zu stabilisierenden Filme, eingesetzt, vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% und 1 Gew.-%.

[0043] Die sterisch gehinderten Amine werden in einer Menge im Bereich von etwa 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zu stabilisierenden Filme, zugegeben, bevorzugt zwischen 0,025 Gew.-% und 2 Gew.-%, noch bevorzugter zwischen 0,05 Gew.-% und 1 Gew.-%.

[0044] Die vorstehend beschriebenen Filme können vorzugsweise ein Hydrotalcit enthalten. Hydrotalcite, die für die Anwendung eingesetzt werden können, sind aus jenen ausgewählt, die die folgende allgemeine Formel (III) aufweisen:

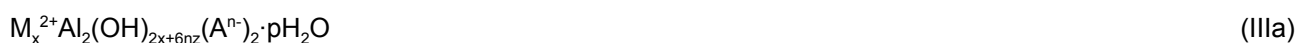


worin:

- M^{2+} für Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Sn und/oder Ni steht;
- M^{3+} für Al, B oder Bi steht;
- A^{n-} für ein Anion mit der Wertigkeit 1 steht;
- n für eine Zahl zwischen 1 und 4 steht, einschließlich der Grenzen;
- x für eine Zahl zwischen 0 und 0,5 steht, einschließlich der Grenzen;
- p für eine Zahl zwischen 0 und 2 steht, einschließlich der Grenzen;
- A für OH^+ , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $(COO)_2^{2-}$, $(CHOHCOO)_2^{2-}$, $(CHOH)_4CH_2OHCOO^-$, $C_2H_4(COO)_2^{2-}$, $(CH_2COO)_2^{2-}$, $CH_3CHOHCOO^-$, SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, BO_3^{3-} , PO_3^{3-} oder HPO_4^{2-} steht.

[0045] Bevorzugte Hydrotalcite der allgemeinen Formel (III) sind jene, worin M^{2+} für Ca^{2+} , Mg^{2+} oder eine Mischung von Mg^{2+} und Zn^{2+} steht, A^{n-} für CO_3^{2-} , BO_3^{3-} oder PO_3^{3-} steht, x für eine Zahl zwischen 0 und 0,5 steht, einschließlich der Grenzen, und p für eine Zahl zwischen 0 und 2 steht, einschließlich der Grenzen.

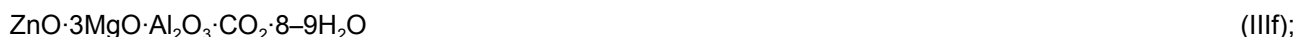
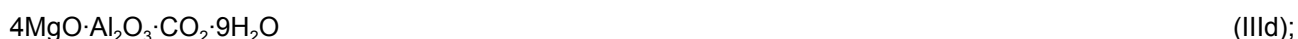
[0046] Weitere Hydrotalcite, die vorzugsweise verwendet werden können, sind jene der allgemeinen Formel (IIIa):



worin:

- M^{2+} für Mg oder Zn steht, vorzugsweise für Mg;
- A^{n-} für Anion steht, ausgewählt aus CO_3^{2-} , $(COO)_2^{2-}$, OH^- und S^{2-} , worin n für die Wertigkeit des Anions steht;
- p für eine positive Zahl steht, vorzugsweise zwischen 0 und 5, einschließlich der Grenzen, z. B. zwischen 0,5 und 5 einschließlich der Grenzen;
- x für eine positive Zahl steht, bevorzugt zwischen 2 und 6, einschließlich der Grenzen;
- z für eine positive Zahl von weniger als 2 steht.

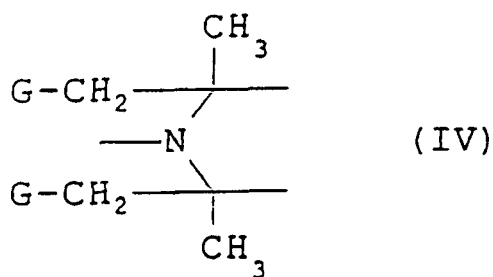
[0047] Bevorzugte Hydrotalcite mit der allgemeinen Formel (IIIa) sind jene, die durch die folgenden Formeln (IIIb) bis (IIIh) dargestellt werden:



[0048] Die Hydrotalcite können vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zu stabilisierenden Filme, verwendet werden, vorzugsweise zwischen 0,2 Gew.-% und 3 Gew.-%.

[0049] Bei sterisch gehinderten Aminen, die zu den vorstehend beschriebenen Filmen zugegeben werden können, kann es sich um einzelne Verbindungen oder Mischungen von Verbindungen handeln. Im Fall von Mischungen beziehen sich die vorstehend angegebenen Mengenangaben auf die Gesamtmenge von verwendeten sterisch gehinderten Aminen.

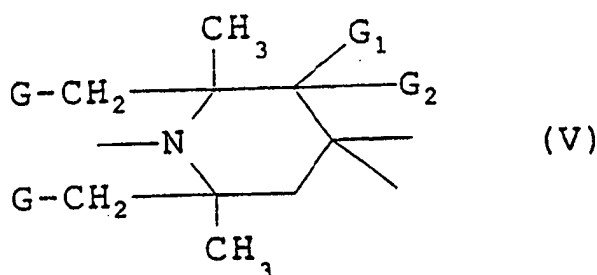
[0050] Sterisch gehinderte Amine beziehen sich auf Verbindungen, die eine oder mehrere trivalente Gruppen enthalten, mit der allgemeinen Formel (IV):



worin G für Wasserstoff oder Methyl steht und nicht mehr als eine der drei freien Valenzen in der vorstehenden allgemeinen Formel (IV) mit einem Wasserstoff gesättigt ist und zwei oder drei der freien Valenzen für eine Bindung mit Kohlenstoffatomen oder Heteroatomen stehen.

[0051] Beispiele für die vorstehend genannten sterisch gehinderten Amine sind z. B. in den US Patenten 4,086,204, 4,108,829, 4,263,434, 4,23,412, 4,288,593, 4,315,859, 4,321,374, 4,331,586, 4,413,093, 4,435,555, 4,477,615, 4,335,242, 4,378,836, 4,433,145, 4,459,395, 4,477,615, 4,533,688, 4,540,728, 4,547,548 und 4,740,544; in den europäischen Patentanmeldungen EP 22,080, EP 29,522, EP 24, 338, EP 42,554, EP 44,499, EP 70,386, EP 72,009, EP 75,849, EP 82,244, EP 94,048, EP 107,615, EP 402,889 und EP 357,223; und in der deutschen Patentanmeldung DE 3,530,666, beschrieben; die Texte der vorstehend genannten Dokumente sollten als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung angesehen werden.

[0052] In vielen Fällen sind die sterisch gehinderten Amine cyclisch, insbesondere handelt es sich um Verbindungen, ausgewählt aus Polyalkylpiperidin-Derivaten enthaltend wenigstens eine Gruppe mit der allgemeinen Formel (V):



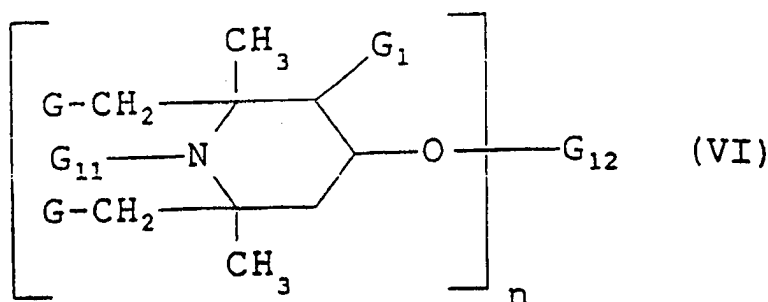
worin G für Wasserstoff oder Methyl steht, und G_1 und G_2 für Wasserstoff oder Methyl stehen oder zusammen einen Substituenten $=O$ bilden, die Polyalkylpiperidin-Gruppen der allgemeinen Formel (V) sind im allgemeinen an der Position 4 mit einem oder zwei polaren Substituenten oder mit einem polaren Ring mit einer Spiro-Struktur substituiert.

[0053] Von besonderer Bedeutung sind cyclische sterisch gehinderte Amine enthaltend wenigstens eine Gruppe der allgemeinen Formel (V), worin G für Wasserstoff steht und G_1 und G_2 für Wasserstoff stehen oder zusammen den Substituenten $=O$ bilden.

[0054] Vorzugsweise werden insbesondere Derivate von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin eingesetzt.

[0055] Von besonderer Bedeutung ist die Verwendung von Verbindungen, die der Gruppe von Polyalkylpiperidin angehören, die wenigstens eine Gruppe der allgemeinen Formel (V) im Molekül tragen, ausgewählt aus den im folgenden unter den Punkten (a) bis (i) aufgelisteten.

[0056] (a) Verbindungen der allgemeinen Formel (VI):



worin n für eine Zahl zwischen 1 und 4 steht, einschließlich der Grenzen; G_1 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen; G_{11} für Wasserstoff, eine C_1 - C_{18} Alkylgruppe, eine C_3 - C_8 Alkenylgruppe, eine C_3 - C_8 Alkynylgruppe, eine C_{17} - C_{12} Aralkylgruppe, eine C_1 - C_8 Alkanoylgruppe, eine C_3 - C_5 Alkenoylgruppe, eine Glycidylgruppe, eine $-CH_2CH(OH)-Z$ -Gruppe steht, worin Z für Wasserstoff, Methyl oder Phenyl steht, wobei G_{11} bevorzugt für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 Alkylgruppe, ein Allyl, ein Benzyl, ein Acetyl oder ein Acryloyl steht; G_{12} , wenn n für 1 steht, ist Wasserstoff, eine C_1 - C_{18} Alkylgruppe, die durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, eine Cyanoethylgruppe, eine Benzylgruppe, eine Glycidylgruppe, ein monovalenter Rest einer Carbonsäure, einer Carbaminsäure oder einer Phosphor-enthaltenden Säure, aliphatisch, cycloaliphatisch oder araliphatisch, ungesättigt oder aromatisch, oder ein monovalenter Silylrest, vorzugsweise ein Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Carbonsäuren gegebenenfalls in dem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Bestandteil mit 1 bis 3 $-COOZ_{12}$ -Gruppen substituiert sind, wobei Z_{12} für Wasserstoff, eine C_1 - C_{20} Alkylgruppe, eine C_3 - C_{12} Alkenylgruppe, eine C_5 - C_7 Cycloalkylgruppe, ein Phenyl oder ein Benzyl steht; G_{12} ist, wenn n für 2 steht, eine C_2 - C_{12} Alkenylgruppe, eine C_4 - C_{12} Alkenylengruppe, eine Xylylen-Gruppe, ein divalenter Rest einer Carbonsäure, einer Dicarbaminsäure oder einer phosphorhaltigen Säure, aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch oder aromatisch, oder ein divalenter Silylrest, vorzugsweise ein Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, wobei die Dicarbonsäuren gegebenenfalls in dem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Bestandteil mit ein oder zwei $-COOZ_{12}$ -Gruppen substituiert sein können, wobei Z_{12} die gleichen Bedeutungen wie vorstehend beschrieben aufweist; G_{12} ist, wenn n für 3 steht, ein trivalenter Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, gegebenenfalls in dem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Bestandteil mit einer $-COOZ_{12}$ -Gruppen substituiert, wobei Z_{12} die gleichen Bedeutungen wie vorstehend angegeben aufweist, oder ein Rest einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer phosphorhaltigen Säure, oder es handelt sich um einen trivalenten Silylrest; G_{12} ist, wenn n für 4 steht, ein tetravalenter Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure.

[0057] Die Reste von Tetracarbonsäuren umfassen auf jeden Fall Reste mit der Formel $(-CO)_nR$, worin n die gleiche Bedeutung wie vorstehend angegeben aufweist und R einfach von den vorstehend angegebenen Definitionen abgeleitet werden kann.

[0058] Beispiele für C_1 - C_{12} Alkylgruppen sind: Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, etc.

[0059] Beispiele für G_{11} - und G_{12} -Substituenten sind, wenn es sich um eine C_1 - C_{18} Alkylgruppe handelt, zusätzlich zu den vorstehend angegebenen Gruppen: n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, etc.

[0060] Beispiele für den Substituenten G_{11} sind, wenn es sich um eine C_3 - C_8 Alkenylgruppe handelt: 1-Propyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl, 4-t-Butyl-2-butenyl, etc.

[0061] Wenn es sich bei dem Substituent G_{11} um eine C_3 - C_8 Alkynylgruppe handelt, so ist es bevorzugt Propargyl.

[0062] Wenn der Substituent G_{11} für eine C_7 - C_{12} Aralkylgruppe steht, handelt es sich insbesondere um Phenethyl, vorzugsweise um Benzyl.

[0063] Beispiele für den Substituenten G_{11} sind, wenn es sich um eine C_1 - C_8 Alkanoylgruppe handelt: Formyl, Propionyl, Butyryl, Octanoyl, vorzugsweise Acetyl und, wenn es sich um eine C_3 - C_5 Alkenoylgruppe handelt, vorzugsweise Acryloyl.

[0064] Beispiele für den Substituenten G_{12} sind, wenn er für einen monovalenten Rest einer Carbonsäure steht: Reste der folgenden Säuren: Essigsäure, Capronsäure, Stearinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Benzoesäure, β -(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, etc.

[0065] Beispiele für den Substituenten G_{12} sind, wenn es sich um einen monovalenten Silylrest handelt: ein Rest der allgemeinen Formel $-(C_jH_{2j})-Si(Z')_2Z''$ worin j für eine ganze Zahl zwischen 2 und 5 steht, einschließlich der Grenzen, und Z' und Z'' unabhängig voneinander für eine C_1 - C_4 Alkylgruppe oder eine C_1 - C_4 Alkoxygruppe stehen.

[0066] Beispiele für den Substituenten G_{12} sind, wenn es sich um einen divalenten Rest einer Dicarbonsäure handelt, Reste der folgenden Säuren: Malonsäure, Succinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Sebaccinsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Phthalsäure, Dibutylmalonsäure, Dibenzylmalonsäure, Butyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonsäure, Bicycloheptendicarbonsäure, etc.

[0067] Beispiele für den Substituenten G_{12} sind, wenn es sich um einen trivalenten Rest einer Tricarbonsäure handelt, Reste der folgenden Säuren: Trimellinsäure, Zitronensäure, Nitrilotriessigsäure usw.

[0068] Beispiele für den Substituenten G_{12} sind, wenn es sich um einen tetravalenten Rest einer Tetracarbonsäure handelt, Reste der folgenden Säuren: Butan-1,2,3,4-tetra-carbonsäure, Pyromellitinsäure, etc.

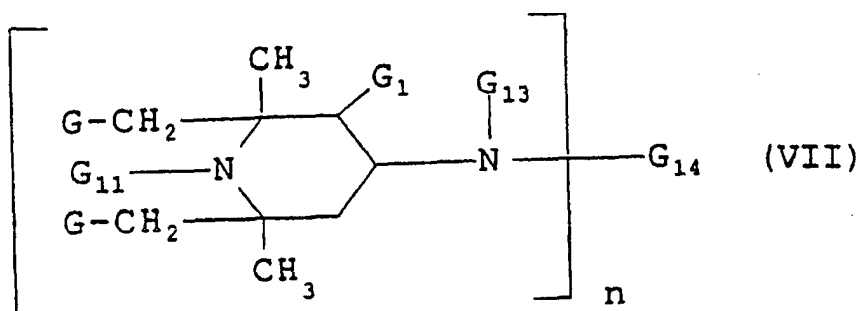
[0069] Beispiele für den Substituenten G_{12} sind, wenn es sich um einen divalenten Rest einer Dicarbaminsäure handelt, Reste der folgenden Säuren: Hexamethylendicarbaminsäure, 2,4-Toluylendicarbaminsäure, usw.

[0070] Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) sind bevorzugt, in denen G für Wasserstoff steht, G_{12} für Wasserstoff oder Methyl steht, n für 2 steht und G_{12} für einen Diacylrest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

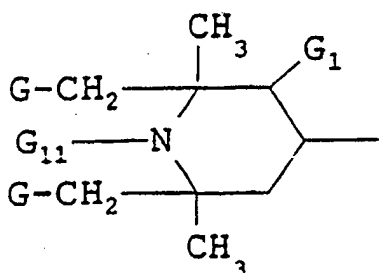
[0071] Spezifische Beispiele für Polyalkylpiperidine der allgemeinen Formel (VI) sind:

- 1) 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- 2) 1-Allyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- 3) 1-Benzyl-4-hydroxy-tetramethylpiperidin;
- 4) 1-(4-t-Butyl-2-butenyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- 5) 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- 6) 1-Ethyl-4-salicyloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- 7) 4-Methacryloyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin;
- 8) 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl- β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate;
- 9) Di(1-benzyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)maleat;
- 10) Di(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat;
- 11) Di(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)glutarat;
- 12) Di(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipat;
- 13) Di(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat;
- 14) Di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat;
- 15) Di(1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diethylpiperidin-4-yl)sebacat;
- 16) Di(1-allyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)phthalat;
- 17) (1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)acetat;
- 18) Ester von Tri(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)trimellinsäure;
- 19) 1-Acryloyl-4-benzyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- 20) Di(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)diethylmalonat;
- 21) Di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)dibutylmalonat;
- 22) Di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)butyl-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat;
- 23) Hexan-1',6'-bis(4-carbamoyloxy-1-n-butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin);
- 24) Toluol-2',4'-bis(4-carbamoyloxy-1-n-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin);
- 25) Dimethyl-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)silan;
- 26) Phenyl-tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)silan;
- 27) Tris(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)phosphit;
- 28) Tris(1-Propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)phosphat;
- 29) Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)phenylphosphonat;
- 30) 4-Hydroxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin;
- 31) 4-Hydroxy-N-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- 32) 4-Hydroxy-N-(2-hydroxypropyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- 33) 1-Glycidyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

[0072] (b) Verbindungen der allgemeinen Formel (VII):



worin n für 1 oder 2 steht; G, G₁ und G₁₁ die gleichen Bedeutungen wie vorstehend unter Punkt (a) definiert aufweisen; G₁₃ für Wasserstoff, eine C₁-C₁₂ Alkylgruppe, eine C₂-C₅ Hydroxyalkylgruppe, eine C₅-C₇ Cycloalkylgruppe, ein C₇-C₈ Aralkylgruppe, eine C₂-C₁₈ Alkanoylgruppe, eine C₃-C₅ Alkenoylgruppe, eine Benzylgruppe oder Gruppe steht, die die folgende allgemeine Formel aufweist:



worin G, G₁ und G₁₁ die gleichen Bedeutungen wie vorstehend unter Punkt (a) definiert aufweisen; G₁₄ steht, wenn n gleich 1 ist, für Wasserstoff, eine C₁-C₁₈ Alkylgruppe, C₃-C₈ Alkenylgruppe, C₅-C₇ Cycloalkylgruppe, eine C₁-C₄ Alkylgruppe, substituiert mit Hydroxylgruppe, mit einer Cyanogruppe, mit einer Alkoxy-carbonylgruppe oder mit einer Carbamidgruppe, eine Glycidylgruppe, eine Gruppe mit der Formel -CH₂-CH(OH)-Z oder mit der Formel -CONH-Z, worin Z für Wasserstoff, Methyl oder Phenyl steht, G₁₄ steht, wenn n gleich 2 ist, für eine C₂-C₁₂ Alkenylgruppe, eine C₆-C₁₂ Arylgruppe, eine Xylylgruppe, eine Gruppe der Formel -CH₂-CH(OH)-CH₂- oder der Formel -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O, worin D für eine C₂-C₁₀ Alkylgruppe, eine C₆-C₁₅ Arylgruppe, eine C₆-C₁₂ Cycloalkylgruppe steht oder, unter der Bedingung, dass G₁₃ keine Alkanoylgruppe, Alkenoylgruppe oder eine Benzoylgruppe ist, kann G₁₄ auch für eine 1-Oxo-(C₂-C₁₂)-Alkylgruppe, einen divalenten Rest einer Dicarbonsäure oder einer Dicarbaminsäure, aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch oder auch für eine -CO-Gruppe stehen, oder, wenn n für 1 steht, können G₁₃ und G₁₄ zusammen einen divalenten Rest einer 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure bilden, aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch.

[0073] Der Ausdruck Aryl bezieht sich auf einen aromatischen Kohlenwasserstoff wie z. B. Phenyl oder Naphthyl. Der Ausdruck Aralkyl bezieht sich auf ein Alkyl, substituiert mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff, z. B. einem Kohlenwasserstoff mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Beispiele für Aralkyle sind Benzyl, α-Methylbenzyl usw.

[0074] C₁-C₁₂ Alkyl oder C₁-C₁₈ Alkylgruppen wurden bereits vorstehend unter Punkt (a) definiert.

[0075] Bei C₅-C₇ Cycloalkylgruppen handelt es sich bevorzugt um Cyclohexyl.

[0076] Wenn G₁₃ für eine C₇-C₈ Aralkylgruppe steht, handelt es sich um Phenylethyl, vorzugsweise um Benzyl.

[0077] Wenn G₁₃ für eine C₂-C₅ Hydroxyalkylgruppe steht, handelt es sich um 2-Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, usw.

[0078] Beispiele für G₁₃ sind, wenn es sich um eine C₂-C₁₈ Alkanoylgruppe handelt: Propionyl, Butyryl, Oktanoyl, Dodecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl, usw., vorzugsweise Acetyl und, wenn es sich um eine C₃-C₅ Alkenoylgruppe handelt, bevorzugt Acryloyl.

[0079] Beispiele für G₁₄ sind, wenn es sich um eine C₂-C₈ Alkenylgruppe handelt: Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl, usw.

[0080] Beispiele für G₁₄ sind, wenn es sich um eine C₁-C₄ Alkylgruppe handelt, substituiert mit einer Hydro-

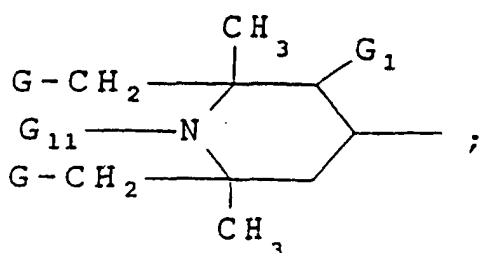
xylgruppe, einer Cyanogruppe, einer Alkoxycarbonylgruppe oder einer Carbamidgruppe: 2-Hydraxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Cyanoethyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Aminocarbonylpropyl, 2-(Dimethylaminocarbonyl)ethyl, usw.

[0081] Beispiele für C_2 - C_{12} Alkylengruppen sind: Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen, Dodecamethylen, usw.

[0082] Beispiele für C_6 - C_{15} Arylengruppen sind: o-, m-, oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen, 4,4'-Diphenylen, usw.

[0083] Beispiele für C_6 - C_{12} Cycloalkylengruppen sind vorzugsweise Cyclohexylen.

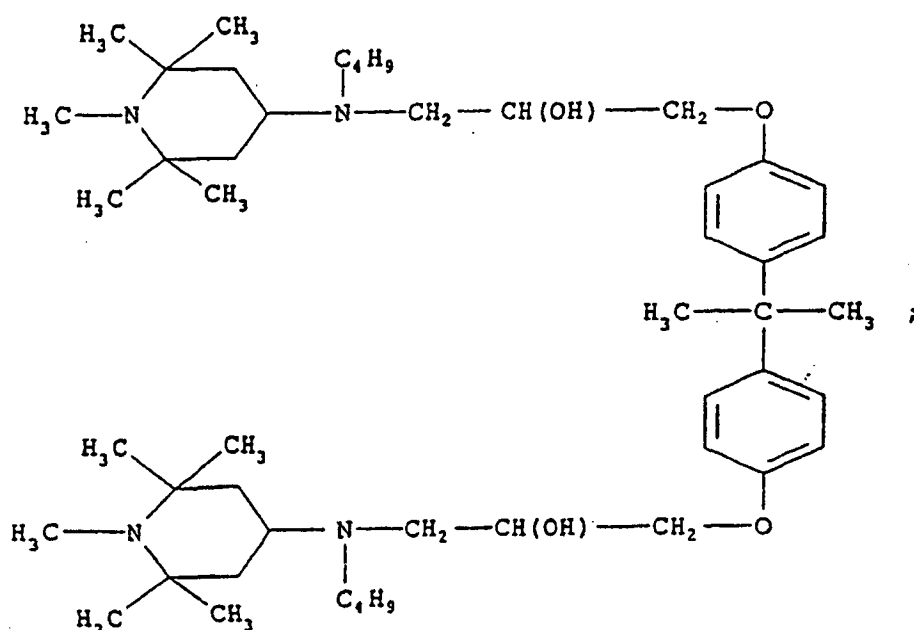
[0084] Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) sind jene, worin n für 1 oder 2 steht, G für Wasserstoff steht, G_{11} für Wasserstoff oder Methyl steht, G_{13} für Wasserstoff, eine C_1 - C_{12} Alkylgruppe oder eine Gruppe mit der folgenden Formel steht:



und G_{14} steht, wenn n gleich 1 ist, für Wasserstoff oder eine C_1 - C_{12} Alkylgruppe und, wenn n gleich 2 ist, für eine C_2 - C_8 Alkylengruppe oder eine 1-Oxo- C_2 - C_8 -Alkylengruppe.

[0085] Spezifische Beispiele für Polyalkylpiperidine mit der allgemeinen Formel (VII) sind:

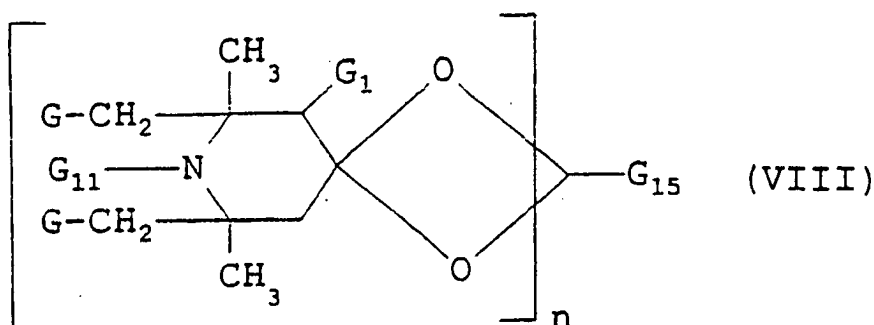
- 1) N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)hexamethylen-1,6-diamin;
- 2) N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)hexamethylen-1,6-diacetamid;
- 3) Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amin;
- 4) 4-Benzoylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- 5) N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-dibutyladipamid;
- 6) N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-dicyclohexyl-2-hydroxypropylen-1,3-diamin;
- 7) N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-p-xylylendiamin;
- 8) N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succindiamid;
- 9) N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)- β -aminodipropionat;
- 10) Verbindungen der Formel:



- 11) 4-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin;

- 12) 4-(3-Methyl-4-hydroxy-5-tert-butylbenzamido)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
 13) 4-Methacrylamido-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin.

[0086] (c) Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII):



worin n für 1 oder 2 steht, G, G₁ und G₁₁ die gleichen Bedeutungen wie vorstehend unter Punkt (a) beschrieben aufweisen; G₁₅, wenn n für 1 steht, eine C₂-C₈ Alkyl- oder Hydroxyalkylengruppe oder eine C₄-C₂₂ Acyloxyalkylengruppe ist, und wenn n für 2 steht, eine (-CH₂)₂C(CH₂)₂-Gruppe darstellt.

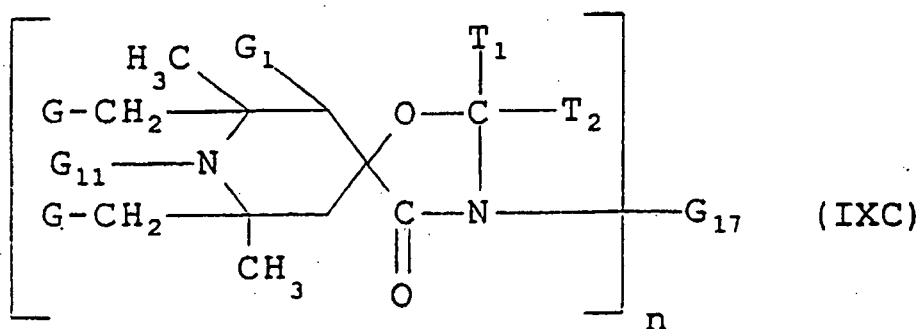
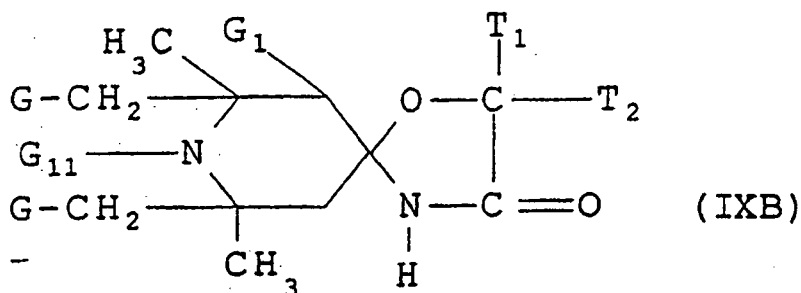
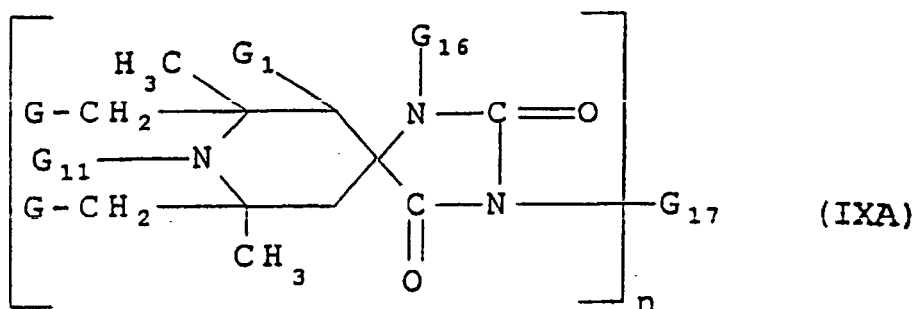
[0087] Beispiele für G₁₅ sind, wenn es für eine C₂-C₈ Alkylengruppe oder Hydroxyalkylengruppe steht: Ethylen, 1-Methylethylen, Propylen, 2-Ethylpropylen, 2-Ethyl-2-hydroxymethylpropylen, usw.

[0088] Ein Beispiel für G₁₅ ist, wenn es sich um eine C₄-C₂₂ Acyloxyalkylengruppe handelt, 2-Ethyl-2-acetoxymethylpropylen.

[0089] Spezifische Beispiele für Polyalkylpiperidine der allgemeinen Formel (VIII) sind:

- 1) 9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan;
- 2) 9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-3-ethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan;
- 3) 8-Aza-2,7,7,8,9,9-hexamethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan;
- 4) 9-Aza-3-hydroxymethyl-3-ethyl-8,8,9,10,10-pentamethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan;
- 5) 9-Aza-3-ethyl-acetoxymethyl-9-acetyl-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan;
- 6) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-spiro-2'-(1'-3'-dioxan)-5'-spiro-5''-(1'',3''-dioxan)-2''-spiro-4'''-(2''',2''',6''',6'''-tetramethylpiperidin).

[0090] (d) Verbindungen der allgemeinen Formeln (IXA), (IXB) und (IXC), wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (IXC) bevorzugt sind:



worin n für 1 oder 2 steht, G, G₁ und G₁₁ die vorstehend unter Punkt (a) angegebenen Bedeutungen aufweisen; G₁₆ für Wasserstoff, eine C₁-C₁₂ Alkylgruppe, eine Allylgruppe, eine Benzylgruppe, eine Glycidylgruppe oder eine C₂-C₆ Alkoxyalkylgruppe steht, G₁₇ ist, wenn n für 1 steht, Wasserstoff, eine C₁-C₁₂ Alkylgruppe, eine C₃-C₅ Alkenylgruppe, eine C₇-C₉ Aralkylgruppe, eine C₅-C₇ Cycloalkylgruppe, C₂-C₄ Hydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₆ Alkoxyalkylgruppe, eine C₆-C₁₀ Arylgruppe, eine Glycidylgruppe oder eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_p-COO-Q$ oder $-(CH_2)_p-O-CO-Q$, worin p für 1 oder 2 steht und Q für eine C₁-C₄ Alkylgruppe oder ein Phenyl steht; G₁₇ ist, wenn für 2 steht, eine C₂-C₁₂ Alkylengruppe, eine C₄-C₁₂ Alkylengruppe, eine C₆-C₁₂ Arylengruppe, eine Gruppe mit der Formel $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, worin D für eine C₂-C₁₀ Alkylengruppe, eine C₆-C₁₅ Arylengruppe, eine C₆-C₁₂ Cycloalkylengruppe oder eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OZ')CH_2-(OCH_2-CH(OZ')CH_2)_2$ steht, worin Z' für Wasserstoff, eine C₁-C₁₈ Alkylgruppe, ein Allyl, ein Benzyl, eine C₂-C₁₂ Alkanoylgruppe oder ein Benzoyl steht; T₁ und T₂ sind jeweils unabhängig voneinander eine C₁-C₁₈ Alkylgruppe, eine C₆-C₁₀ Arylgruppe, eine C₇-C₉ Aralkylgruppe, wobei diese Gruppen gegebenenfalls mit einem Halogenatom oder mit einer C₁-C₄ Alkylgruppe substituiert sein können, oder T₁ und T₂ bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen C₅-C₁₄ Cycloalkanring.

[0091] Beispiele für C₁-C₁₂ Alkylgruppen sind: Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, usw.

[0092] Beispiele für C₁-C₁₈ Alkylgruppen sind zusätzlich zu den vorstehend genannten: n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, usw.

[0093] Beispiele für C₂-C₆ Alkoxyalkylgruppen sind: Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, t-Butoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, n-Butoxyethyl, t-Butoxyethyl, Isopropoxyethyl, Propoxypropyl, usw.

[0094] Beispiele für G₁₇ sind, wenn es sich um eine C₃-C₅ alkenylische Gruppe handelt: 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, usw.

[0095] Beispiele für G₁₇, T₁ und T₂ sind, wenn sie eine C₇-C₉ Aralkylgruppe darstellen: Phenethyl, bevorzugt

Benzyl.

[0096] Beispiele für Cycloalkanringe, die durch T_1 und T_2 gebildet werden, sind bei Betrachtung dieser Substituenten zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind: Cyclopentan, Cyclohexan, Cyclooctan, Cyclododecan usw.

[0097] Beispiele für G_{17} sind, wenn es sich um eine C_2 - C_4 Hydroxyalkylgruppe handelt: 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl, 4-Hydroxybutyl, usw.

[0098] Beispiele für G_{17} , T_1 und T_2 sind, wenn es sich um eine C_6 - C_{10} Arylgruppe handelt: α - oder β -Naphthyl, gegebenenfalls mit einem Halogenatom oder einer C_1 - C_4 Alkylgruppe substituiert, usw.

[0099] Beispiele für G_{17} sind, wenn es sich um eine C_2 - C_{12} Alkylengruppe handelt: Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen, Dodecamethylen, usw.

[0100] Beispiele für G_{17} sind, wenn es sich um eine C_4 - C_{12} Alkenylengruppe handelt: 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 3-Hexenyl, usw.

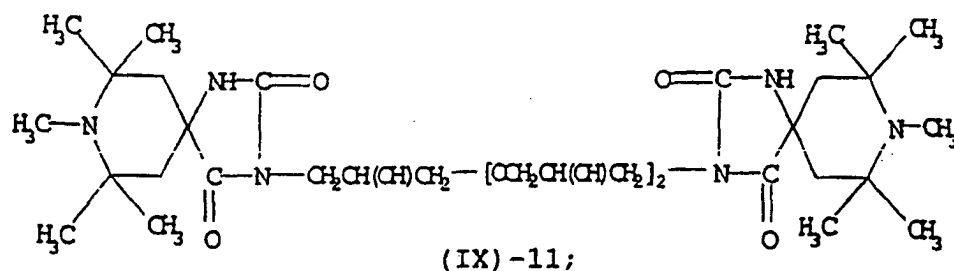
[0101] Beispiele für G_{17} sind, wenn es sich um eine C_6 - C_{12} Arylengruppe handelt, o-, m- oder p-Phenyl, 1,4-Naphthyl, 4,4'-Diphenyl, usw.

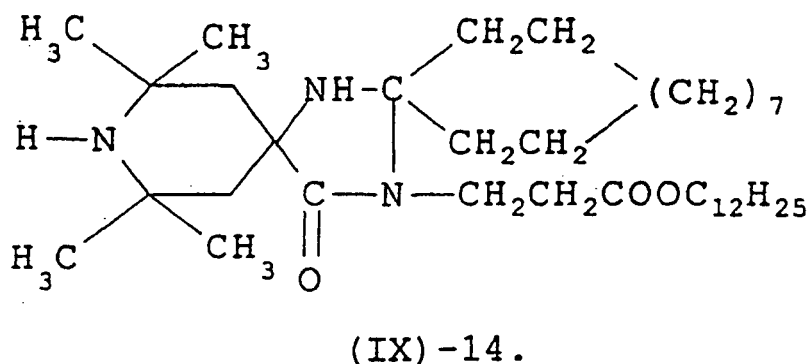
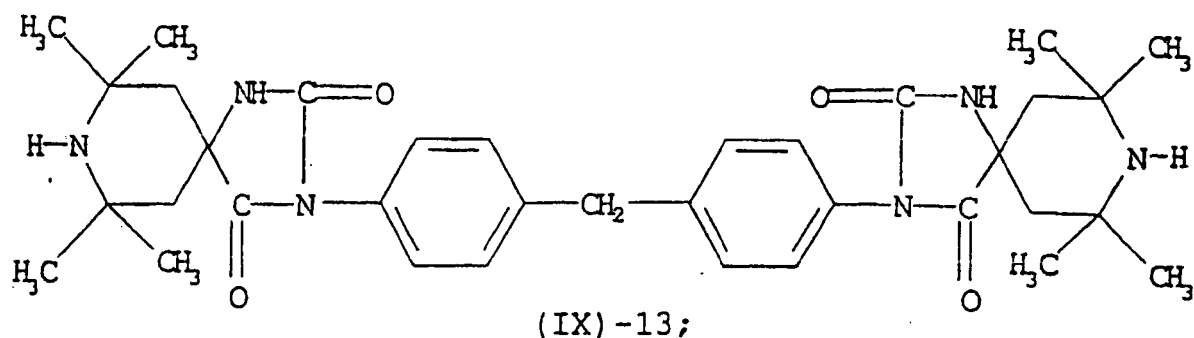
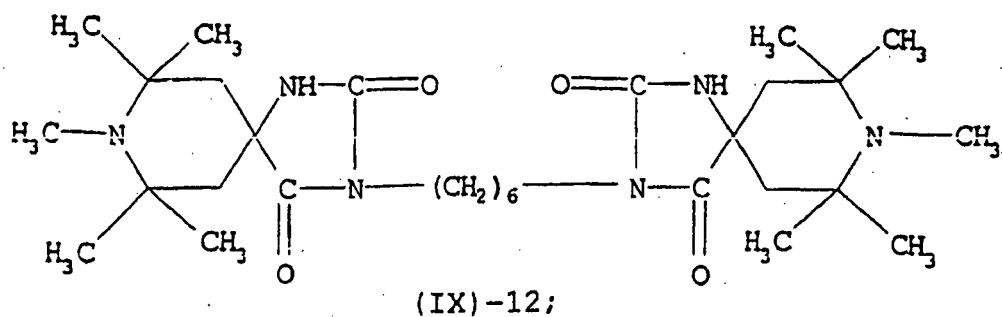
[0102] Beispiele für Z' sind, wenn es sich um eine C_2 - C_{12} Alkanoylgruppe handelt: Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, vorzugsweise Acetyl.

[0103] Beispiele für D sind, wenn es sich um eine C_2 - C_{10} Alkylengruppe, eine C_6 - C_{15} Arylengruppe oder eine C_6 - C_{12} Cycloalkylengruppe handelt, wie vorstehend unter Punkt (b) definiert.

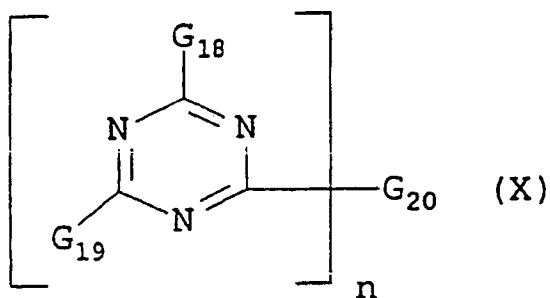
[0104] Spezifische Beispiele für Polyalkylpiperidine mit der allgemeinen Formel (IX) sind:

- 1) 3-Benzyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion;
- 2) 3-n-Octyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion;
- 3) 3-Allyl-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion;
- 4) 3-Glycidyl-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion;
- 5) 1,3,7,7,8,9,9-Heptamethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion;
- 6) 2-Isopropyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]decan;
- 7) 2,2-Dibutyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]decan;
- 8) 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxodispiro[4.1.11.2]heneicosan;
- 9) 2-Butyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-4,8-diaza-3-oxospiro[4.5]decan; und, bevorzugt
- 10) 8-Acetyl-3-dodecyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion; oder eine Verbindung mit den folgenden Formeln:

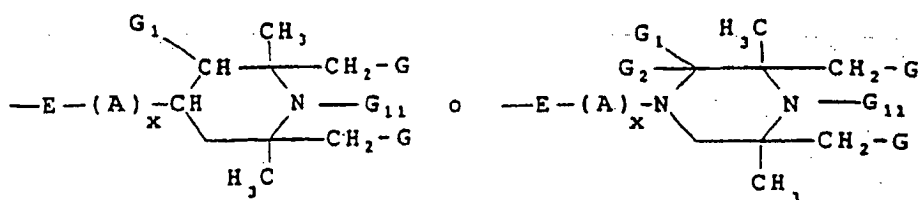




[0105] e) Verbindungen mit der allgemeinen Formel (X):

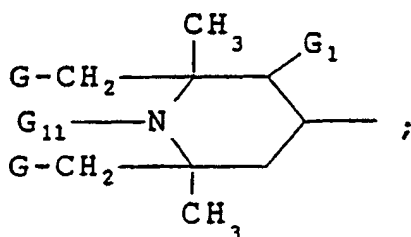


worin n für 1 oder 2 steht, und G_{18} für eine Gruppe mit einer der folgenden Formeln steht:

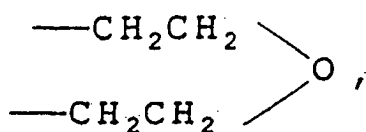


worin G und G_{11} die gleichen Bedeutungen wie vorstehend unter Punkt (a) beschrieben aufweisen; G_1 und G_2 stehen für Wasserstoff, Methyl oder zusammen für einen Substituenten =O; E steht für -O oder - NG_{13} ; A steht für eine C_2 - C_6 Alkylengruppe oder eine $(CH_2)_3$ -O-Gruppe; x steht für 0 oder 1; G_{13} steht für Wasserstoff, eine

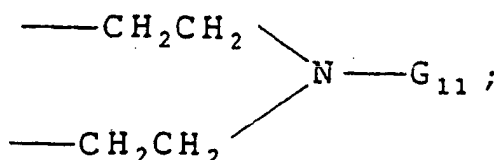
C_1 - C_{12} Alkylgruppe, eine C_2 - C_5 Hydroxyalkylgruppe, eine C_5 - C_7 Cycloalkylgruppe; G_{19} hat die gleichen Bedeutungen wie G_{18} oder ist eine der folgenden Gruppen: $-NG_{21}G_{22}$, $-OG_{23}$, $-NHCH_2OG_{23}$ oder $-N(CH_2OG_{23})_2$; G_{20} hat die gleichen Bedeutungen wie G_{18} oder G_{19} , wenn n für 1 steht, und wenn n für 2 steht, steht es für eine -E-B-E-Gruppe, worin B für eine C_2 - C_8 Alkylengruppe steht, die gegebenenfalls durch 1 oder 2 $-N(G_{21})$ -Gruppen unterbrochen ist; G_{21} steht für eine C_1 - C_{12} Alkylgruppe, eine Cyclohexylgruppe, ein Benzyl, eine C_1 - C_4 Hydroxyalkylgruppe oder eine Gruppe mit der folgenden Formel:



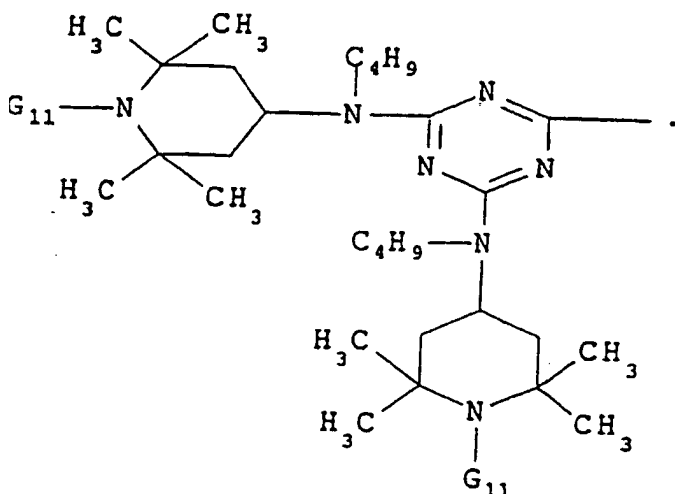
[0106] G_{22} steht für eine C_1 - C_{12} Alkylgruppe, eine Cyclohexylgruppe, ein Benzyl, eine C_1 - C_4 Hydroxyalkylgruppe; G_{23} steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_{12} Alkylgruppe, ein Phenyl, oder G_{21} und G_{22} bilden zusammen eine C_4 - C_5 Alkylengruppe oder Oxyalkylengruppe, z. B.



oder eine Gruppe mit der Formel



[0107] G_{21} ist eine Gruppe mit der allgemeinen Formel:

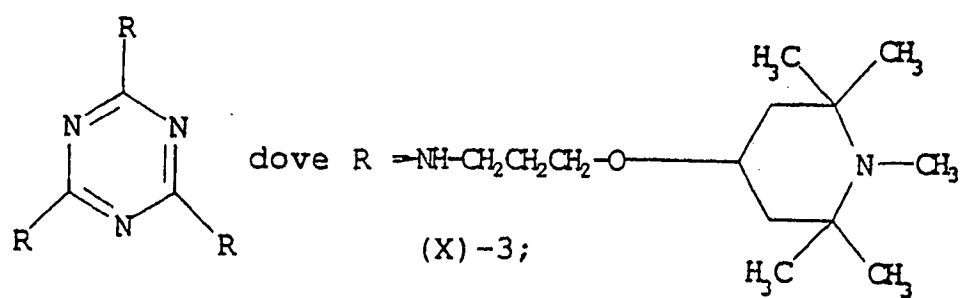
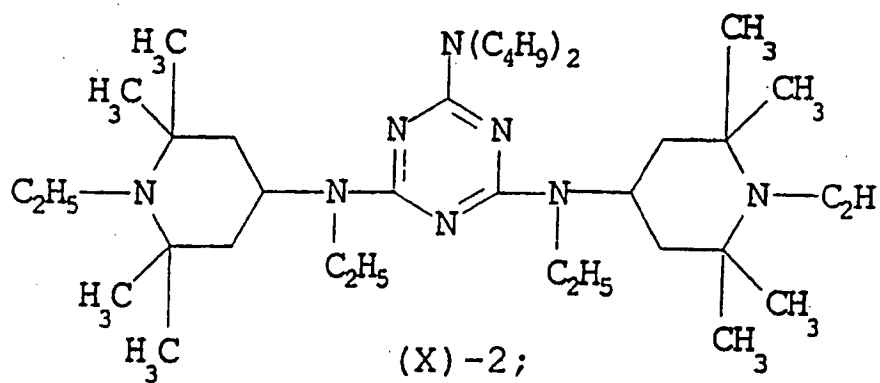
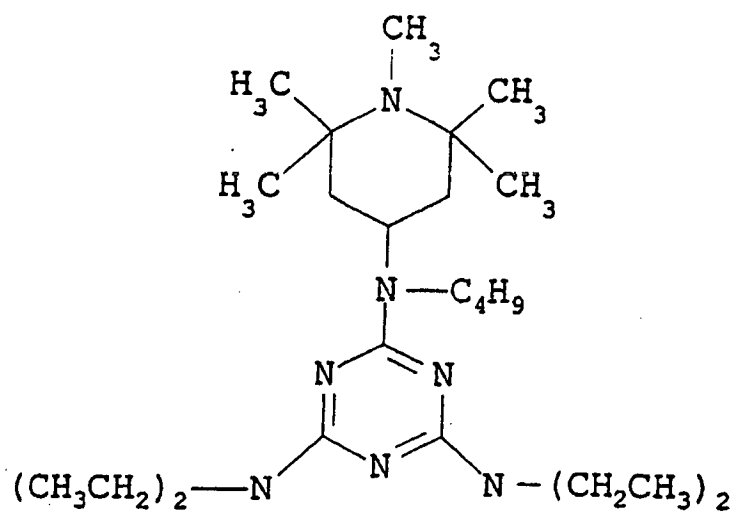


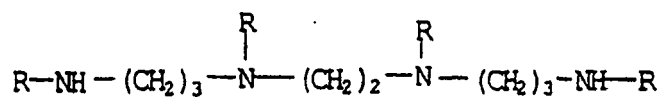
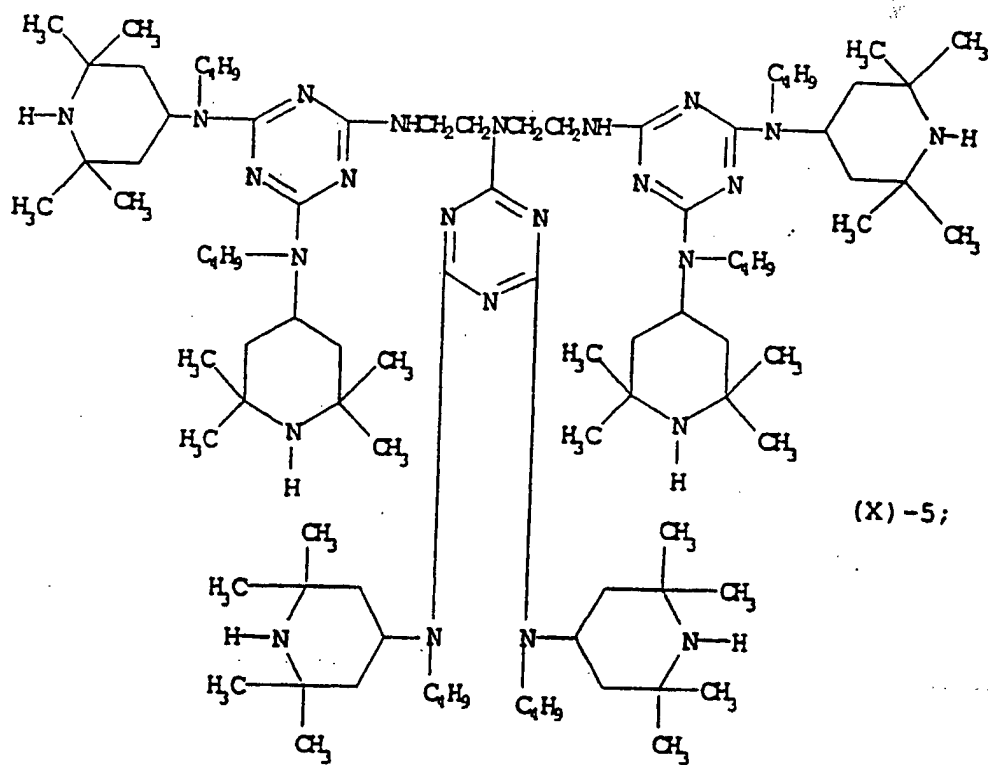
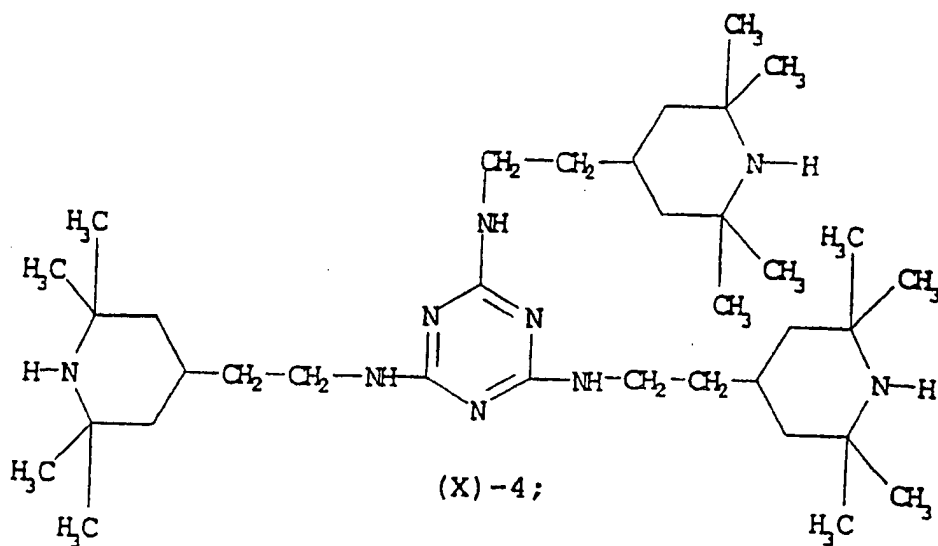
[0108] Beispiele für C_1 - C_{12} Alkylgruppen sind: Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, usw. Beispiele für C_1 - C_4 Hydroxyalkylgruppen sind: 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl, 4-Hydroxybutyl, usw.

[0109] Beispiele für A sind, wenn es sich um eine C_2 - C_6 Alkylengruppe handelt: Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, usw.

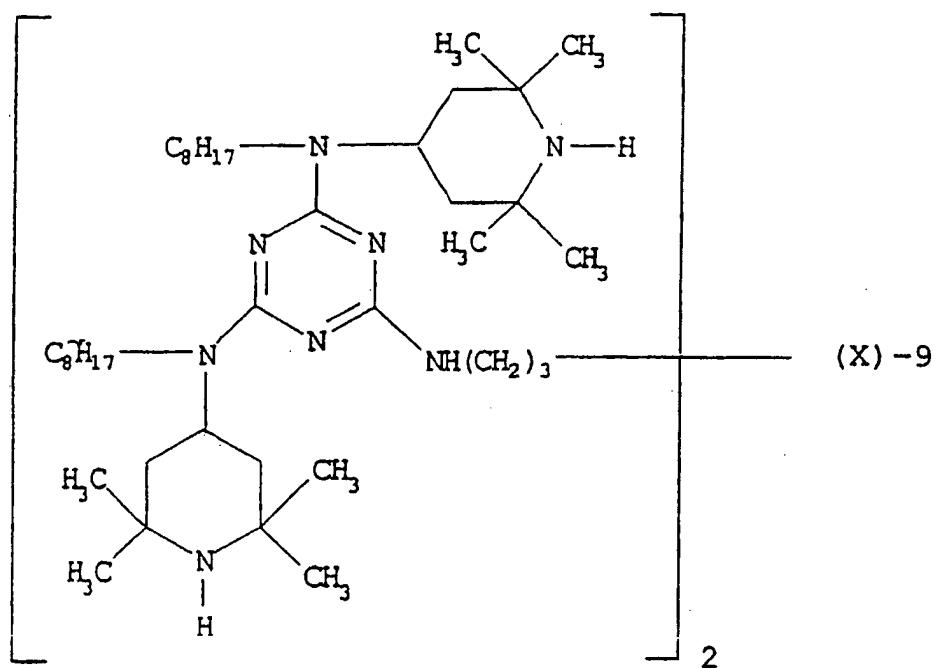
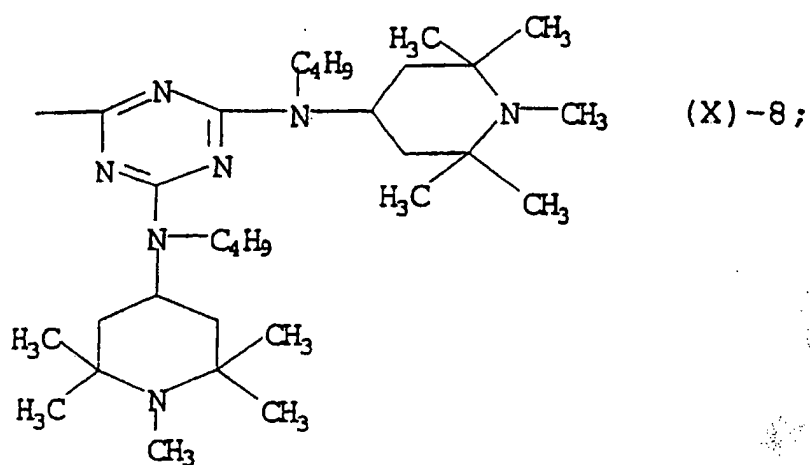
[0110] Beispiele für G_{21} und G_{22} sind, wenn sie zusammen eine C_4 - C_5 Alkylen- oder Oxyalkylengruppe bilden: Tetramethylen, Pentamethylen, 3-Oxapentamethylen, usw.

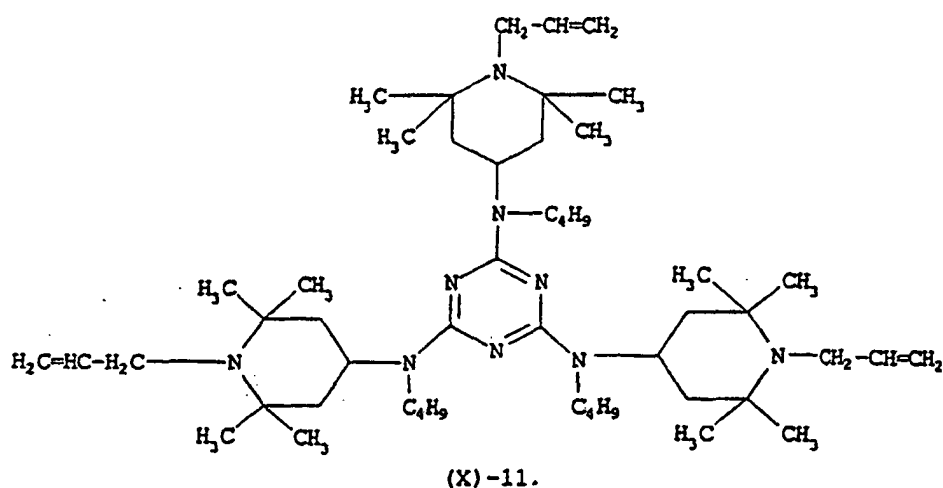
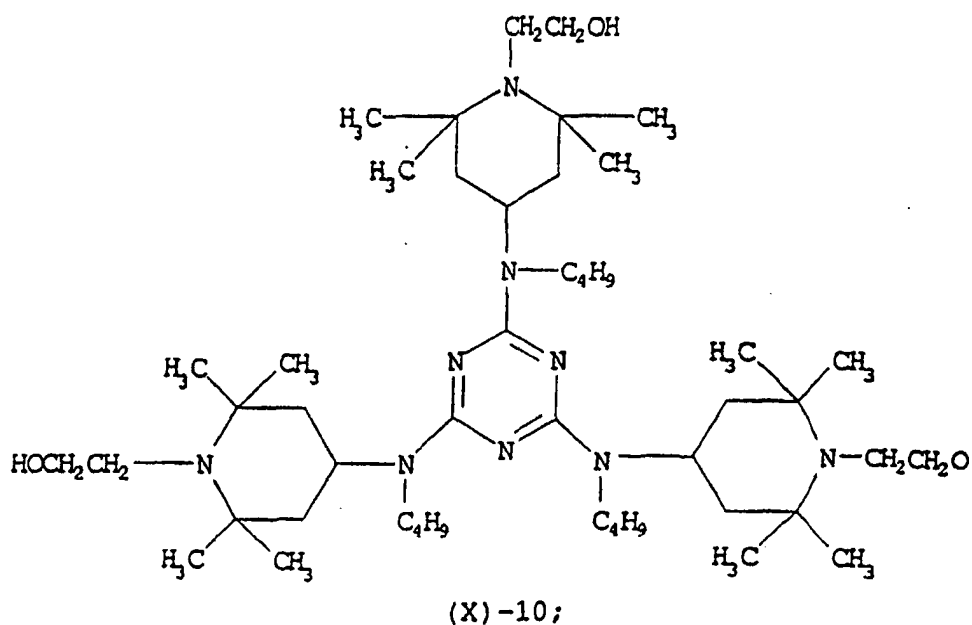
[0111] Spezifische Beispiele für Polyalkylpiperidine mit der allgemeinen Formel (X) sind:





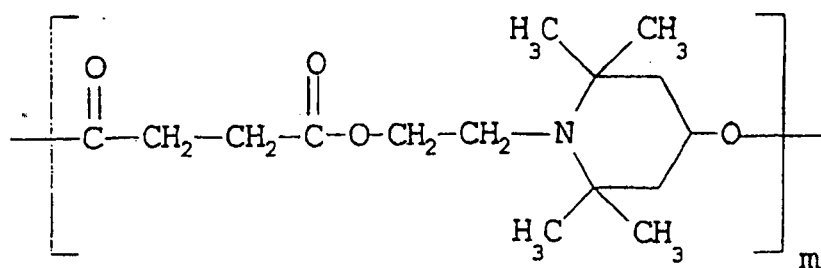
worin R darstellt:



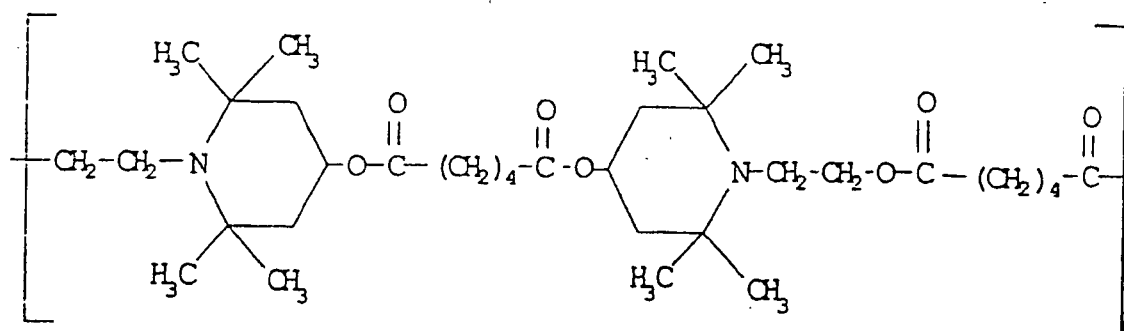


[0112] (f) Oligomere oder polymere Verbindungen, deren wiederkehrende Struktureinheit einen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Rest der allgemeinen Formel (V) enthält, insbesondere Polyester, Polyether, Polyamide, Polyamine, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyaminotriazine, Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide und deren Copolymere, die diesen Rest enthalten.

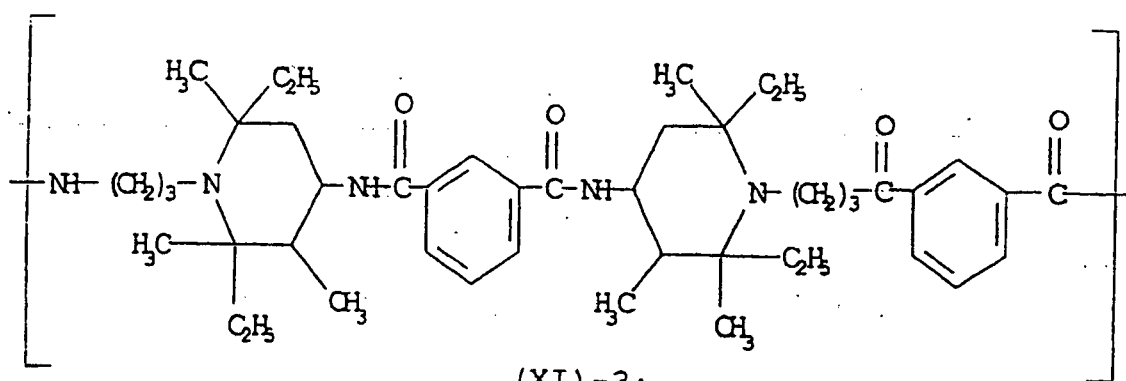
[0113] Spezifische Beispiele für die vorstehend genannten 2,2,6,6-Polyalkylpiperidine werden durch die folgenden Formeln dargestellt, worin m für eine Zahl zwischen 2 und 200 steht:



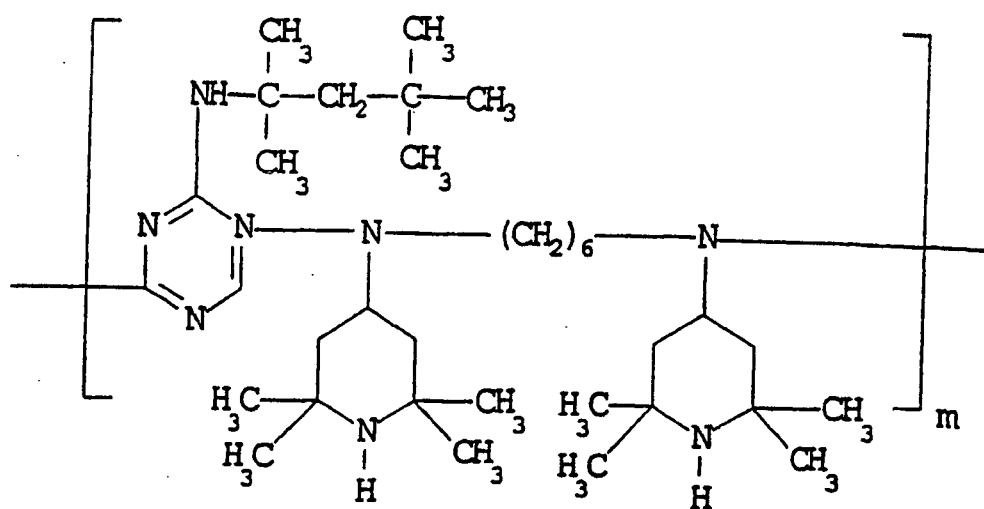
(XI) -1;



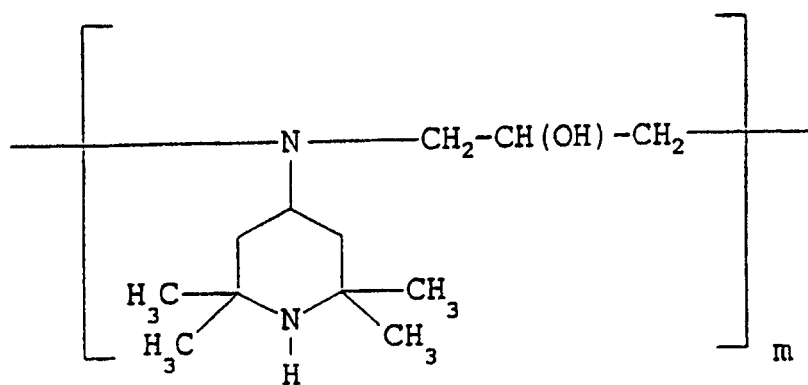
(XI) -2



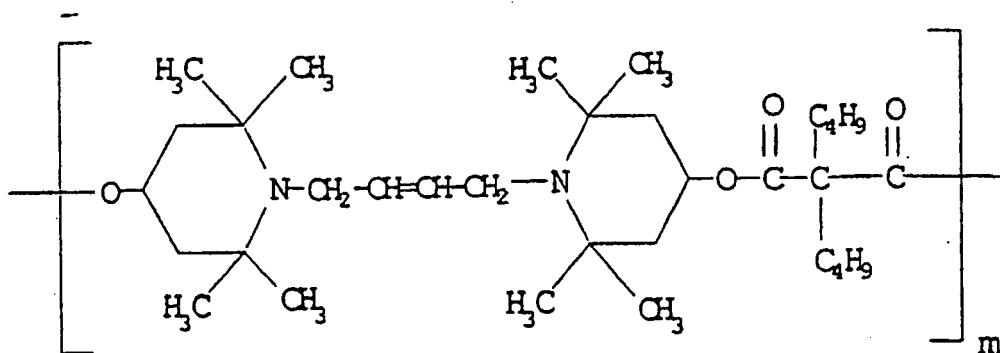
(XI) -3;



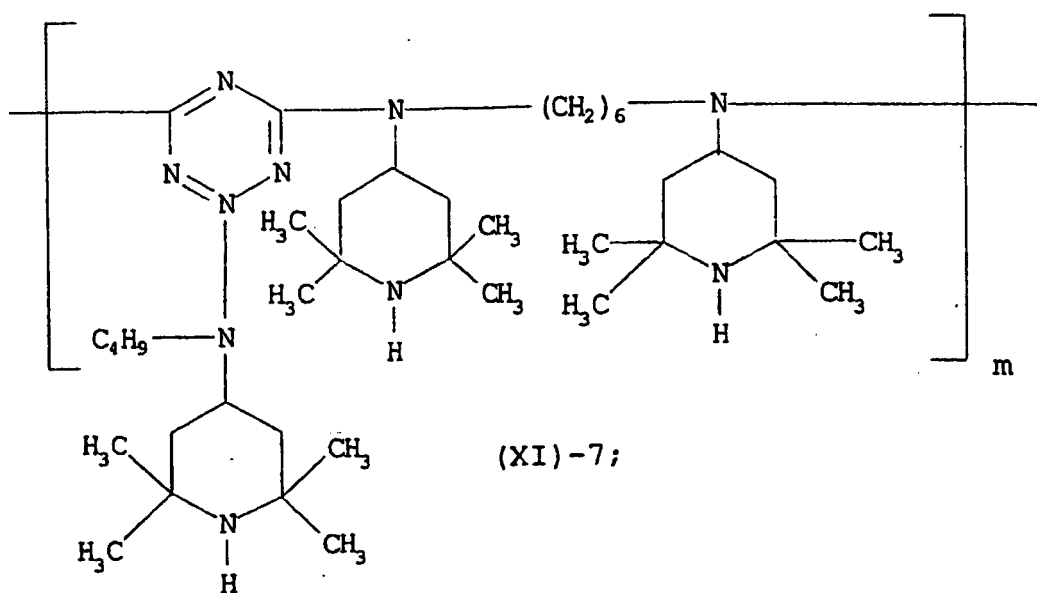
(XI) -4;



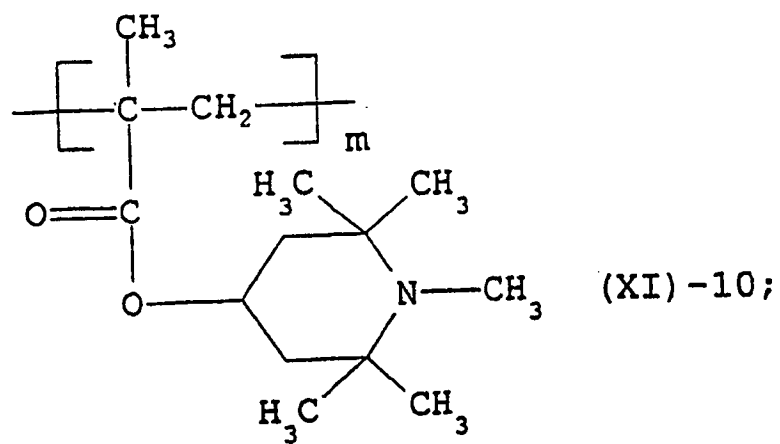
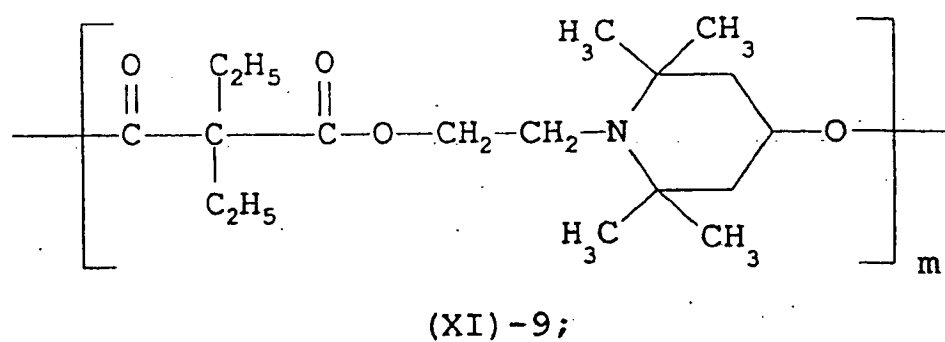
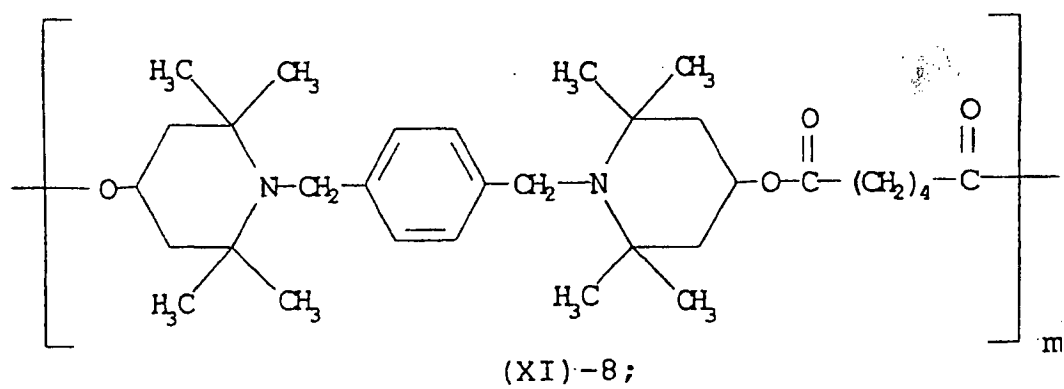
(XI) -5;

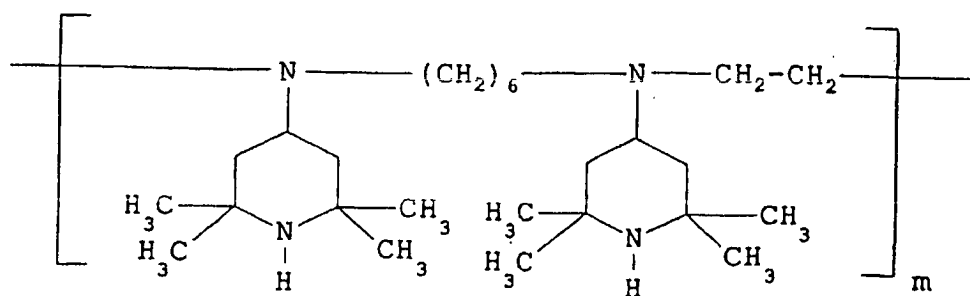
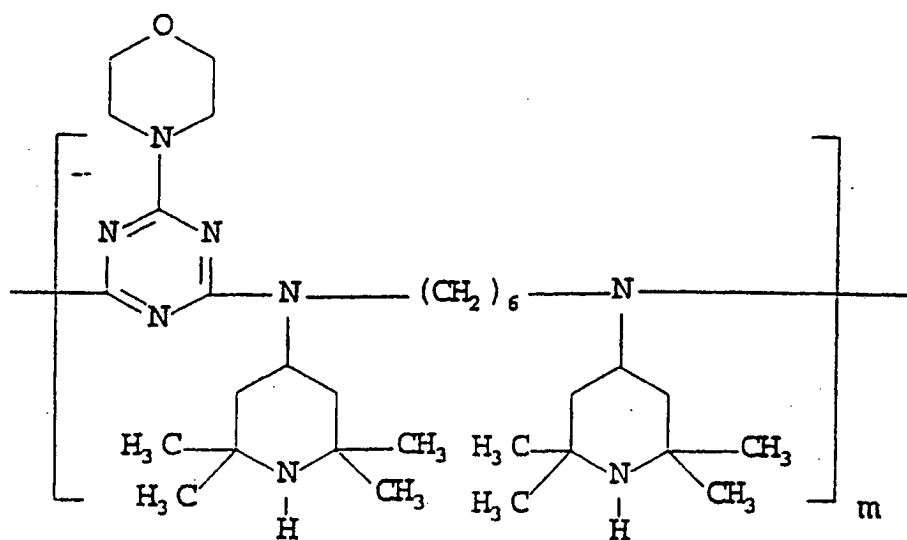
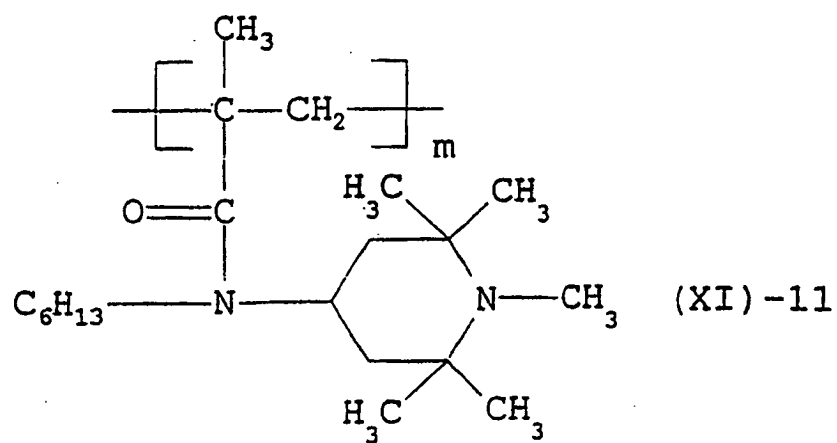


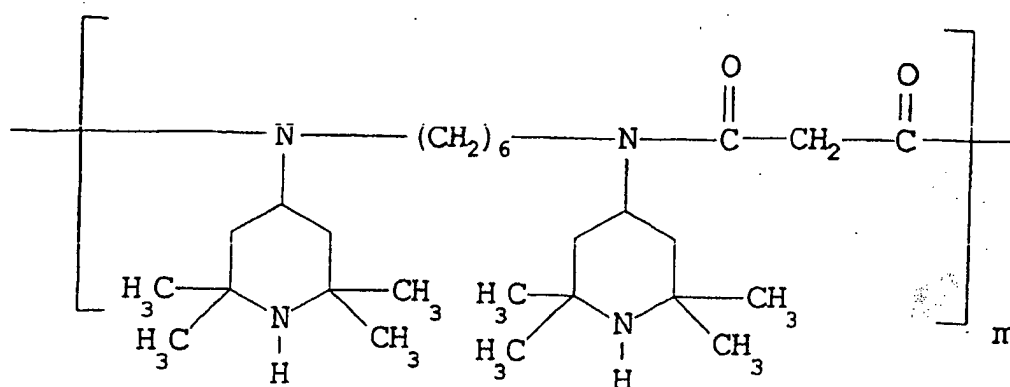
(XI) -6;



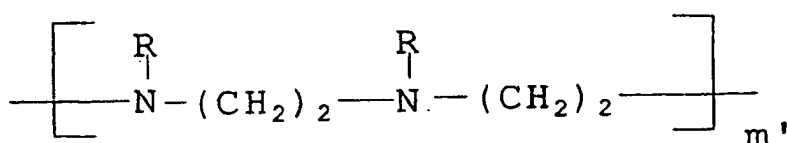
(XI) -7;



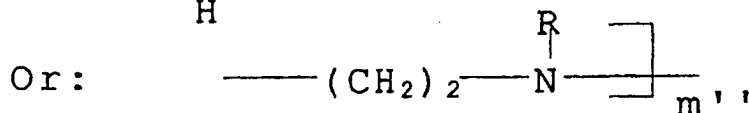
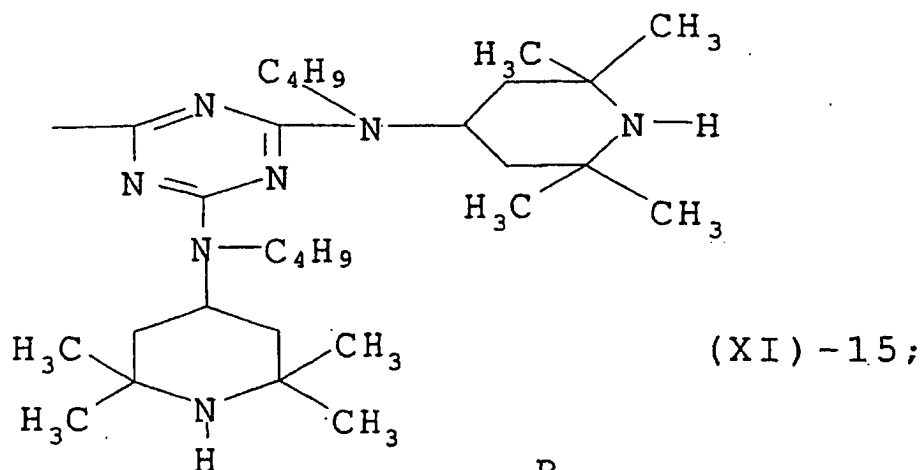




(XI) -14;



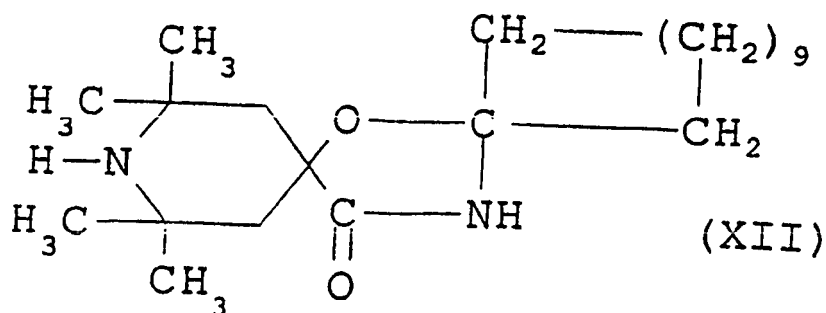
worin R steht für:



worin m' und m'' für eine ganze Zahl zwischen 0 und 200 stehen, einschließlich der Grenzen, unter der Bedingung, dass $m' + m''$ gleich m ist.

[0114] Weitere Beispiele von Lichtstabilisatoren, die für diese Anwendung eingesetzt werden können, umfassen:

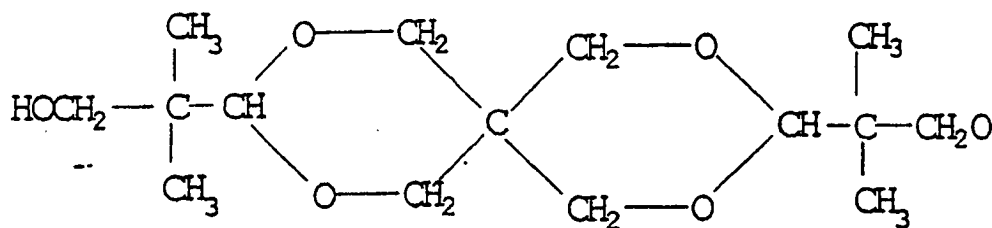
– die Reaktionsprodukte zwischen Verbindungen der Formel (XII):



und Epichlorhydrin;

– Polyester, erhalten durch Reaktion von Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure mit einem bifunktionellen Alkohol

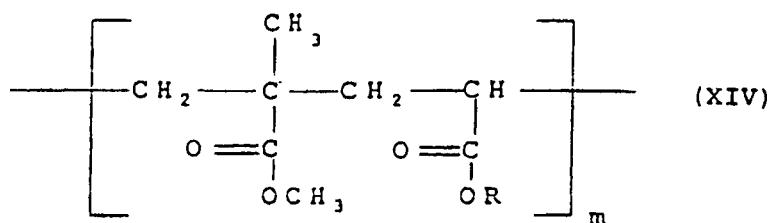
der Formel (XIII):



(XIII)

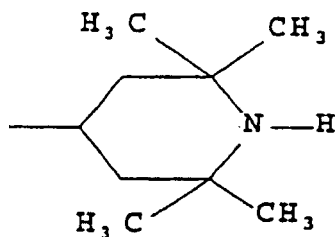
deren Carbonsäureterminus, erzeugt durch die Tetracarbonsäure, mit einer 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidingruppe verestert worden ist;

– Verbindungen mit der allgemeinen Formel (XIV):



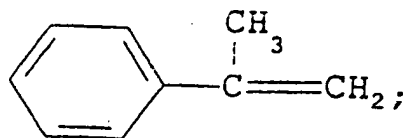
(XIV)

worin etwa ein Drittel der R-Reste eine $-C_2H_5$ -Gruppe darstellen und die übrigen für eine Gruppe mit der folgenden Formel stehen:

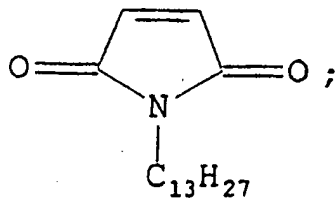


und m für eine Zahl zwischen 2 und 200 steht, einschließlich der Grenzen;

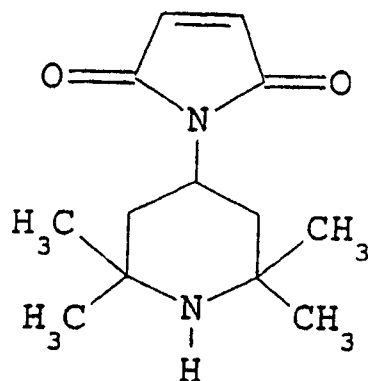
– Copolymere, deren Wiederholungseinheit aus zwei Einheiten der Formel:



einer Einheit der Formel:

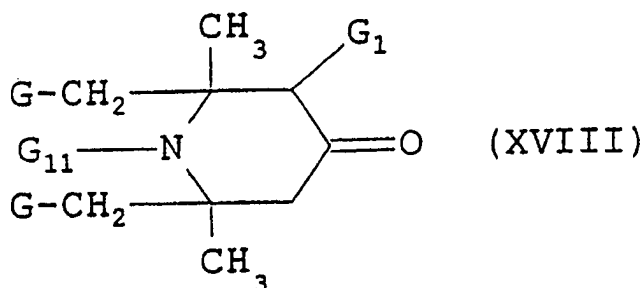


und einer Einheit der Formel:



besteht.

[0115] (g) Verbindungen der allgemeinen Formel (XVIII):

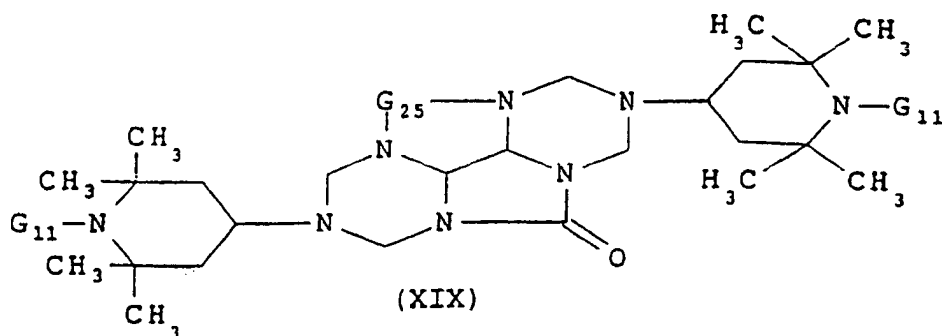


worin G, G₁ und G₁₁ die gleichen Bedeutungen wie vorstehend unter Punkt (a) angegeben aufweisen. Verbindungen der allgemeinen Formel (XVIII), worin G für Wasserstoff steht und G₁₁ für Wasserstoff oder Methyl steht, werden bevorzugt eingesetzt.

[0116] Spezifische Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (XVIII) sind:

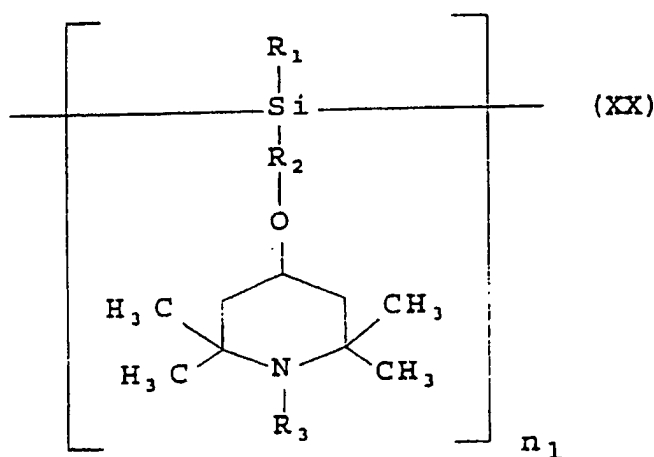
- 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon(triacetonamin);
- 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidon;
- 2,3,6-Trimethyl-2,6-diethyl-4-piperidon.

[0117] (h) Verbindungen mit der allgemeinen Formel (XIX):



worin G₁₁ die gleichen Bedeutungen wie vorstehend unter Punkt (a) angegeben aufweist und G₂₅ für eine direkte Bindung, ein Methylen oder bevorzugt ein Carbonyl steht, wie in der deutschen Patentanmeldung DE 3,530,666 beschrieben.

[0118] (i) Verbindungen mit der allgemeinen Formel (XX):



worin R_1 für eine C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine C_5 - C_{12} Cycloalkylgruppe, gegebenenfalls mit einer C_1 - C_4 Alkylgruppe substituiert, ein Phenyl, gegebenenfalls mit einer C_1 - C_{10} Alkylgruppe substituiert, steht; R_2 für eine C_3 - C_{10} Alkylengruppe steht; R_3 für ein Wasserstoff, eine C_1 - C_8 Alkylgruppe, 0, eine $-CH_2CN$ -Gruppe, eine C_3 - C_6 Alkylengruppe, eine C_7 - C_9 Phenylalkylgruppe, gegebenenfalls am Phenylrest mit einer C_1 - C_4 Alkylgruppe substituiert, eine C_1 - C_8 Acylgruppe steht; und n_1 für eine Zahl zwischen 1 und 15 steht, einschließlich der Grenzen.

[0119] Spezifische Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (XX) sind:

- (1) Polymethylpropyl-3-oxy-[4-(2,2,6,6-tetramethyl)-piperidiny]siloxan, bekannt unter dem Markennamen UVASIL 299 von Great Lakes;
- (2) Polymethylpropyl-3-oxy[4-(1,2,2,6,6-pentamethyl)-piperidiny]siloxan.

[0120] Die granuläre Form gemäß der vorliegenden Erfindung kann wie vorstehend angegeben mit weiteren konventionellen Additiven oder deren Mischungen kombiniert werden. Diese Additive werden in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Filme auf der Basis von Polyolefinen oder olefinischen Copolymeren, die stabilisiert werden sollen, vorzugsweise zwischen 0,5 Gew.-% und etwa 3 Gew.-% dazugegeben.

[0121] Beispiele für weitere konventionelle Additive, die verwendet werden können, umfassen: Antioxidationsmittel (wie z. B. alkylierte Monophenole, Alkylthiomethylphenole, Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, Tocopherole, hydroxylierte Thiophenylether, Alkyliden-Bisphenole, Benzylverbindungen, die O, N oder S enthalten, hydroxybenzylierte Malonate, aromatische Hydroxybenzylverbindungen, Triazinverbindungen, Benzylphosphonate, Acylaminophenole, Ester von β -(3,5-Di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen, Ester von β -(5-*t*-Butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen, Ester von β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen, Ester von (3,5-Di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)essigsäure mit einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen, Amiden von β -(3,5-Di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure; weitere UV- und Licht-Stabilisatoren (wie z. B. Derivate von 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazolen, Ester von Benzoesäuren, Acrylate, Oxamide, 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazin); "Metall-Deaktivierungsmittel"; Phosphite und Phosphonite; Mittel, die fähig sind, Peroxide zu zerstören; Basen-Costabilisatoren, keimbildende Mittel, Füllstoffe und Verstärkungsmaterialien; weitere Additive (wie z. B. Weichmacher, Emulgiermittel, Pigmente, optische Aufheller, flammhemmende Mittel, antistatische Mittel, Treibmittel, thiosynergetische Mittel); Benzofuranone und Indolinone.

[0122] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Stabilisierung von Agrofilmen (agricultural films) auf der Basis von Polyolefinen oder olefinischen Copolymeren, die insbesondere für Gewächshäuser geeignet sind, umfassend den Einbau der granulären Form gemäß der vorliegenden Erfindung in die Polyolefine oder olefinischen Copolymere, die anschließend in die vorstehend beschriebenen Filme transformiert werden. Gewächshäuser, die mit den vorstehend beschriebenen Agrofilmen überzogen sind, stellen einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

[0123] Im folgenden werden einige anschauliche, aber nicht beschränkende Beispiele für ein besseres Verständnis der vorliegenden Erfindung und deren Ausführungsform bereitgestellt.

BEISPIEL 1

[0124] 50 g der Verbindung (b), die 2-Hydroxy-4-*n*-octoxybenzophenon entspricht, werden in einen 250 ml

Kolben gegeben, der mit einem Magnetrührer versehen ist und extern mit einem Ölbad beheizt wird. Die Verbindung wird geschmolzen (bei 50°C) und anschließend auf etwa 100°C erhitzt; 100 g der Verbindung (a), die [2,2'-Thiobis(4-t-butyloctylphenolat)-n-butylamin-Nickel(II)] entspricht, werden anschließend schrittweise dazugegeben.

[0125] Die Verbindung (a) löst sich in der Verbindung (b) und beim Erhitzen auf 120°C wird eine flüssige Masse erhalten, die auf eine auf etwa 0°C abgekühlte Aluminiumplatte gegossen wird.

[0126] Nach etwa 1 Stunde wird das verfestigte Produkt mittels Vermahlen granuliert, wobei Granulate der gewünschten Dimensionen erhalten werden.

BEISPIEL 2

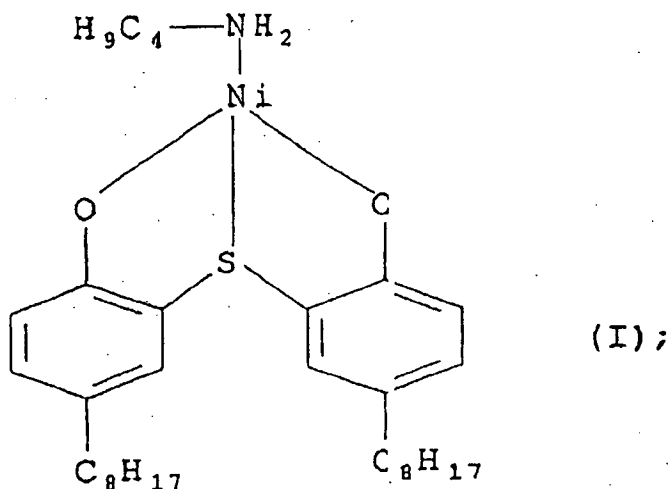
[0127] 50 g der Verbindung (b), die 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon entspricht, werden in einen 250 ml Kolben gegeben, der mit einem Magnetrührer versehen ist und extern mit einem Ölbad beheizt wird. Die Verbindung wird geschmolzen (bei 50°C) und anschließend auf etwa 70°C erhitzt; 100 g der Verbindung (a), die [2,2'-Thiobis(4-t-butyloctylphenolat)-n-butylamin-Nickel(II)] entspricht, werden anschließend schrittweise dazugegeben.

[0128] Die Verbindung (a) löst sich in der Verbindung (b) und unter Beibehaltung einer Temperatur von 70°C wird eine flüssige Masse erhalten, die auf eine auf etwa 0°C gekühlte Aluminiumplatte getropft wird. Nach 10 bis 15 Minuten verfestigen sich die Tropfen und Granulate der gewünschten Dimensionen werden erhalten.

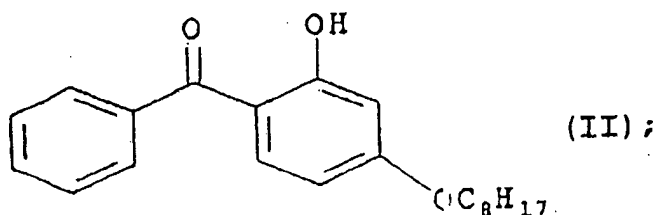
Patentansprüche

1. Eine granuläre Form einer Mischung umfassend:

(a) einen Nickel-Löscher, der [2,2'-Thiobis(4-t-octyl-phenolat)-n-butylamin- Nickel(II)] mit der Formel (I) entspricht:



(b) ein 2-Hydroxy-4-alkyloxybenzophenon, das 2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon mit der Formel (II) entspricht:



dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei Diffraktionslinien bei den Winkeln $2\theta = 17,593$ und $2\theta = 22,023$ im Pulver-Röntgenbeugungsspektrum aufweist.

2. Die granuläre Form gemäß Anspruch 1, worin der Nickel-Löscher (a) mit der Formel (I) und das Benzo-

phenon (b) mit der Formel (II) in einem Verhältnis von 0,4 bis 3 eingesetzt werden.

3. Die granuläre Form gemäß Anspruch 2, worin der Nickel-Löcher (a) mit der Formel (I) und das Benzophenon (b) mit der Formel (II) in einem Verhältnis von 1 bis 2 eingesetzt werden.

4. Ein Verfahren zur Herstellung der granulären Form gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend:

(1) Auflösen des Nickel-Lösers (a) mit der Formel (I) in dem Benzophenon (b) mit der Formel (II), das zuvor bei 50°C geschmolzen worden ist, unter Rühren;

(2) Kühlen der wie unter Punkt (1) beschrieben erhaltenen Lösung.

5. Das Verfahren gemäß Anspruch 4, worin der Schritt (1) bei einer Temperatur durchgeführt wird, die im Bereich von 50°C bis 150°C liegt.

6. Agrofille auf der Basis von Polyolefinen oder olefinischen Copolymeren, enthaltend eine wirksame Menge der granulären Form gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

7. Die Agrofille gemäß Anspruch 6, worin Metalloxide oder -hydroxide, Erdalkalimetallsalze, Zinksalze und Aluminiumsalze einer C₁-C₃₀ Carbonsäure, Hydrotalcite und sterisch gehinderte Amine vorliegen.

8. Ein Verfahren zur Stabilisierung von Agrofille auf der Basis von Polyolefinen oder olefinischen Copolymeren, umfassend den Einbau der granulären Form gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 in die Polyolefine oder polyolefinischen Copolymere, die anschließend in die vorstehenden Filme überführt werden.

9. Gewächshäuser, überzogen mit den Agrofille gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

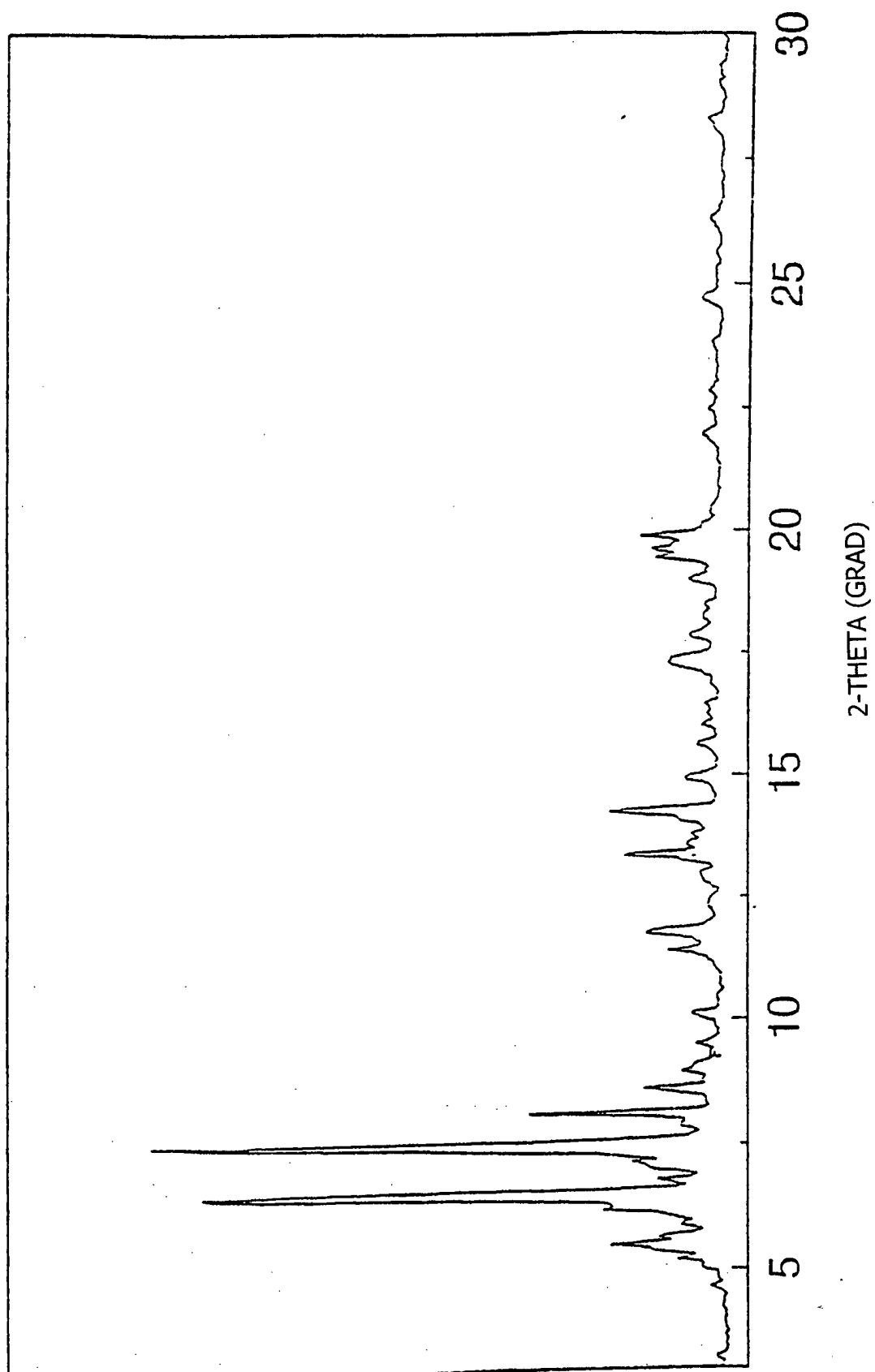


Fig. 1

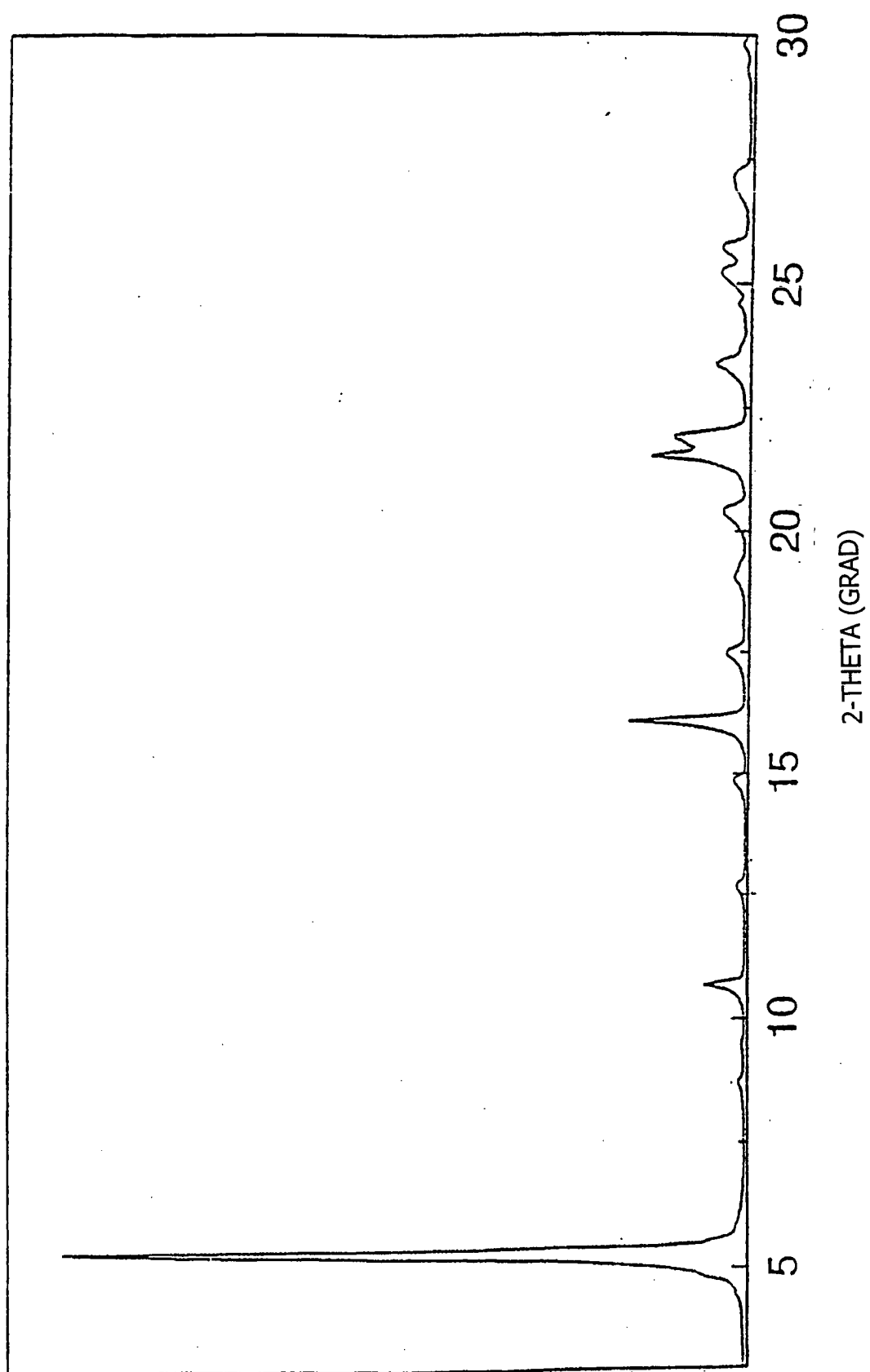


Fig. 2

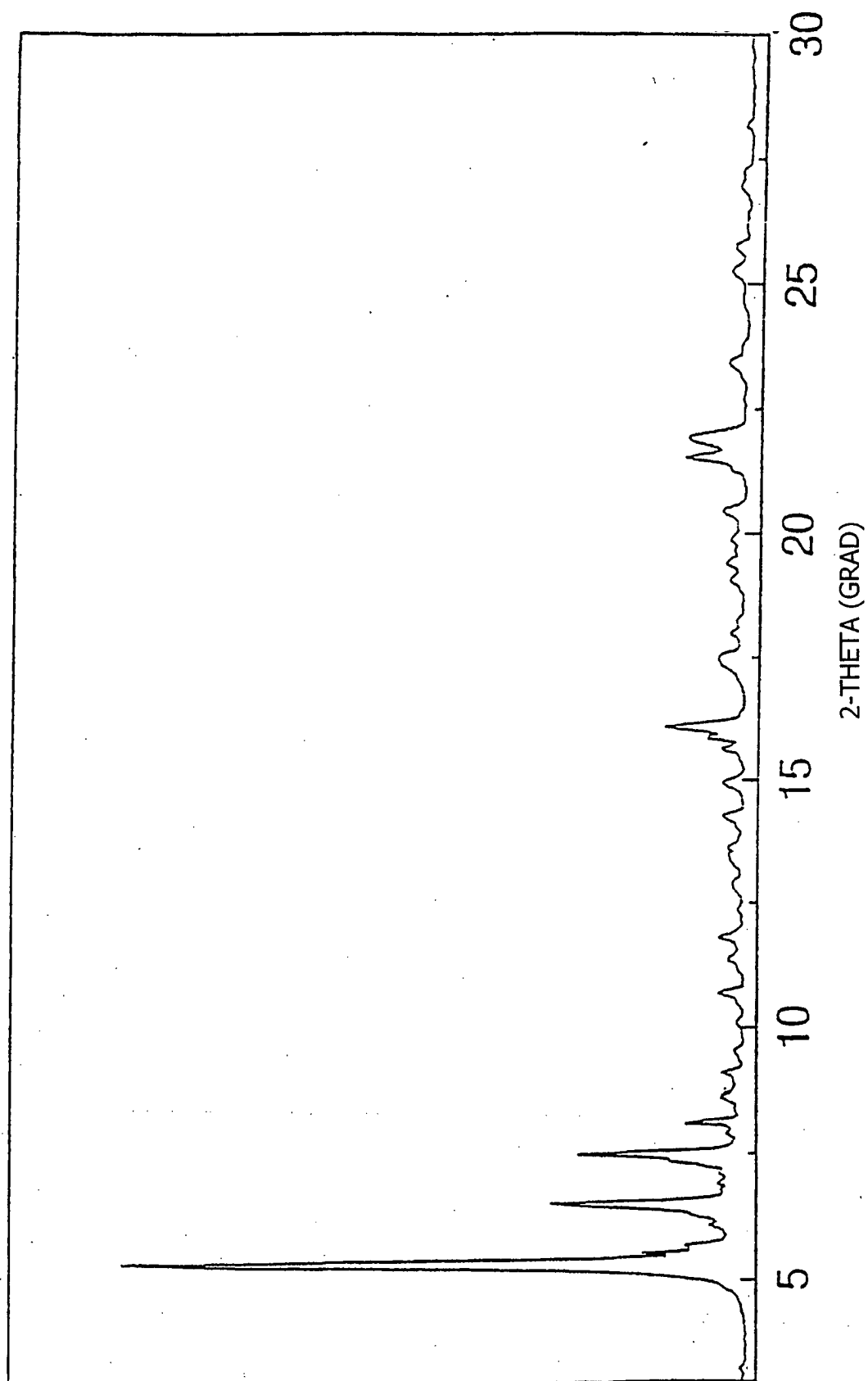


Fig. 3

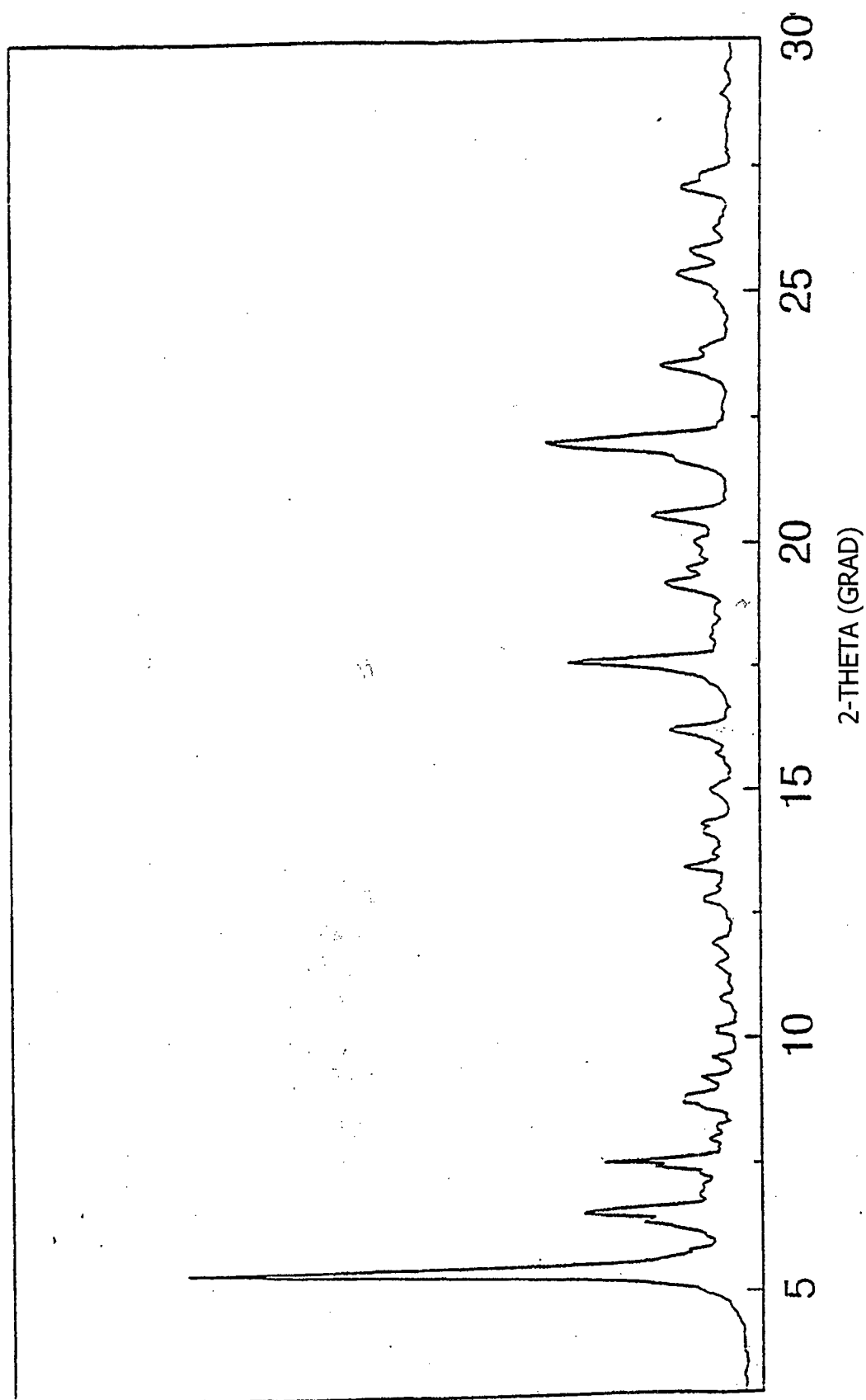


Fig. 4