



BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪

51

⑫

21

22

24

45

73

Vladimir Ivanovich Paramonov, Tambov (SU)
Zinaida Grigorievna Popova, Tambov (SU)
Raisa Dmitrievna Filina, Tambov (SU)
Tatyana Anatolievna Pankova, Tambov (SU)
Galina Vasilievna Kutimova, Tambov (SU)
Anatoly Alexandrovich Efimov, Tambov (SU)
Elvina Ivanovna Kirillova, Leningrad (SU)
Boris Nikolaevich Gorbunov, Tambov (SU)
Vladimir Petrovich Kolomytsyn, Tambov (SU)
Margarita Nikolaevna Volkotrub, Tambov (SU)
Leonid Konstantinovich Popov, Tambov (SU)
Albert Ivanovich Medvedev, Tambov (SU)
Tamara Sidorovna Romanchenko, Tambov (SU)
Rimma Sergeevna Ushakova, Tambov (SU)
Angelina Fedorovna Tjuterova, Tambov (SU)

72

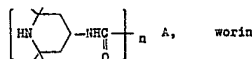
Paramonov, Vladimir Ivanovich, Tambov (SU)
 Popova, Zinaida Grigorievna, Tambov (SU)
 Filina, Raisa Dmitrievna, Tambov (SU)
 Pankova, Tatyana Anatolievna, Tambov (SU)
 Kutimova, Galina Vasilievna, Tambov (SU)
 Efimov, Anatoly Alexandrovich, Tambov (SU)
 Kirillova, Elvina Ivanovna, Leningrad (SU)
 Gorbunov, Boris Nikolaevich, Tambov (SU)
 Kolomytsyn, Vladimir Petrovich, Tambov (SU)
 Volkotrub, Margarita Nikolaevna, Tambov (SU)
 Popov, Leonid Konstantinovich, Tambov (SU)
 Medvedev, Albert Ivanovich, Tambov (SU)
 Romanchenko, Tamara Sidorovna, Tambov (SU)
 Ushakova, Rimma Sergeevna, Tambov (SU)
 Tjuterova, Angelina Fedorovna, Tambov (SU)
 Emelvanova, Antonina Timofeevna, Leningrad (SU)
 Malakhova, Galina Petrovna, Leningrad (SU)
 Kuznetsova, Svetlana Vasilievna, Leningrad (SU)

74

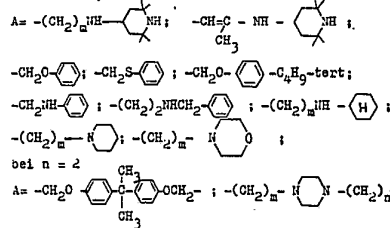
Patentanwälte Schaad, Balass & Partner, Zürich

54

57

 $n = 1, 2$

bei $n = 1$:



$m = 1, 2$ bedeuten.

Sie wirken als Lichtstabilisatoren in Polymermischun-

gen.

Polypropylen und ihre Copolymere), Polystyrol und seine Copolymere, Polyvinylchlorid, Polyamide, Polyurethane und andere verwendet werden.

Zur Steigerung der Wärmebeständigkeit der lichtbeständigen Polymermischung wird es empfohlen, auch Wärmestabilisatoren in einer Menge von 0,05 bis 0,3%, bezogen auf die Polymermasse, in ihre Zusammensetzung einzuführen. Als Wärmestabilisatoren können Verbindungen der allgemein bekannten Typen der Wärmestabilisatoren, beispielsweise Derivate des sterisch behinderten Phenols (beispielsweise Tetraester der 3,5-Di-tert.-butyl-4-oxyphenylpropionsäure und des Pentaerythrits (Irganox 1010); Oktadeylester der 3,5-Di-tert.-butyl-4-oxyphenylpropionsäure (Irganox 1076); 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenol) (AO-2246), Phosphite (beispielsweise Tri-(paranonylphenyl)-phosphit (Polygard) und andere verwendet werden.

Mit dem Ziel der Verstärkung des lichtstabilisierenden Effektes wird es empfohlen, in die Zusammensetzung der lichtbeständigen Polymermischung auch Absorptionsmittel der Ultraviolettstrahlung (UV-Absorber) in einer Menge von 0,1 bis 0,3%, bezogen auf die Polymermasse, einzuführen. Als UV-Absorptionsmittel können Derivate des o-Hydroxybenzophenons (beispielsweise 2-Hydroxy-4-oxyloxybenzophenon. Cyasorb UV 531) und Derivate des o-Hydroxybenzotriazols (2-(3'5'-Di-tert.-butyl-2'-2'-oxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol-(Tinuvin 327), 2-(2'-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazol (Tinuvin P) verwendet werden.

Die Menge der in die lichtbeständige Polymermischung einzuführenden Lichtstabilisatoren, der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamide substituierter Karbonsäuren, sowie der Wärmestabilisatoren und UV-Absorptionsmittel wird durch die Erreichung des maximalen Stabilisierungseffektes einerseits und durch die sparsame Verwendung der Mischung andererseits bestimmt.

Die mit den erfindungsgemässen Verbindungen stabilisierten Polymerstoffe können in Form von verschiedenen Erzeugnissen, beispielsweise als Folien, Faser, Platten und Blöcke, eingesetzt werden.

Die lichtbeständigen Polymermischungen, die mit den erfindungsgemässen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamiden substituierter Karbonsäuren stabilisiert werden, übertreffen in ihrer Lichtbeständigkeit um das 1,5 bis 4fache die lichtbeständigen Polymermischungen, die mit Derivaten des o-Hydroxybenzophenons und o-Hydroxybenzotriazols stabilisiert werden, und um 10 bis 15% die Mischungen auf der Grundlage von Estern des 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxyperidins und der Karbonsäuren. Die erfindungsgemässen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamide substituierter Karbonsäuren weisen ausserdem eine wärmestabilisierende Wirkung in Polystyrolplatten auf.

Verfahren zur Herstellung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamiden substituierter Karbonsäuren sowie von lichtbeständigen, mit ihnen stabilisierten Polymermischungen ist einfach in technischer Ausführung und wird wie folgt durchgeführt:

Die Prozessführung der Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen beruht auf der bekannten Reaktion der Amidierung von Säuren beziehungsweise ihren niederen Estern mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin (Triazetondiamin) bei einer Temperatur von 170 bis 210 °C unter gleichzeitigem Abdestillieren von abgetriebenem Niederalkohol beziehungsweise von Wasser (Weigand-Hilgetag «Experimentmethoden in der organischen Chemie»), («Metody experimente v organicheskoi khimii») 1968, Verlag «Chemie», Moskau, Seiten 445 und 454). Die Endprodukte werden durch Umkristallisation aus einem organischen Lösungsmittel ausgeschieden.

Die lichtbeständigen Polymermischungen werden in den konventionellen, in der Industrie bekannten Verfahren, hergestellt. Ein Lichtstabilisator wird in das Polymer in der Stufe der Herstellung des Polymers, beziehungsweise in der Stufe seiner Verarbeitung zu Erzeugnissen eingeführt. Das Verfahren wird

mit beliebigen standardisierten Ausrüstungen Extruder (Walzwerke und Spritzgussmaschinen) realisiert. Der Lichtstabilisator kann in das Polymer individuell, beziehungsweise in Form seiner Lösung oder Suspension in einem entsprechenden Lösungsmittel oder in einem Dispergiermittel eingeführt werden.

Wärmestabilisatoren und UV-Absorptionsmittel können sowohl in der Stufe der Herstellung des Polymers als auch in der Stufe seiner Verarbeitung eingeführt werden.

Zur besseren Erläuterung der vorliegenden Erfindung werden folgende konkrete Beispiele angeführt.

Beispiel 1

In einen Dreihalskolben mit 100 ml Fassungsvermögen, versehen mit einem Rührwerk, einem Thermometer, einem Würz-Destillieraufsatz mit absteigendem Kühler und einer Vorlage bringt man 15,62 g Triazetondiamin und 18,39 g N-Zyklohexylaminoessigsäureäthylester ein erhitzt und auf eine Temperatur von 180 bis 210 °C bis zur Einstellung der Ausscheidung von Äthylalkohol. Nach der Abkühlung der Reaktionsmasse wird das Produkt aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 25,1 g (85% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin) des Endproduktes, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid-N-Zyklohexylaminoessigsäure (I) mit einem Schmelzpunkt von 83 °C.

Elementenzusammensetzung: $C_{17}H_{38}N_3O$
berechnet, %: C 69,11; H 11,26; N 14,23;
gefunden, %: C 68,98; H 11,56; N 14,08.
Molekularmasse: 295,47, 290,7

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) = 1665 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1510 cm^{-1} , ν_{NH} = 3360 cm^{-1} .

Beispiel 2

Die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid der N-Morpholinessigsäure (II) gewinnt man nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 15,62 g Triazetondiamin und 17,28 g N-Morpholinessigsäureäthylester. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 26,4 g (92,6% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin). Schmelzpunkt beträgt 103 °C (Toluol).

Elementenzusammensetzung: $C_{15}H_{29}N_3O_2$
berechnet, %: C 63,57; H 10,31; N 14,82;
gefunden, %: C 63,74; N 10,28; N 14,48.
Molekularmasse: 283,42, 317,8

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) = 1685 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1515 cm^{-1} , ν_{NH} = 3385 cm^{-1} .

Beispiel 3

Die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid der N-Piperidinessigsäure (III) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 62,5 g Triazetondiamin und 63,34 g N-Piperidinessigsäureäthylester gewonnen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 90,74 g (80,6% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin). Schmelzpunkt beträgt 77 °C (Toluol).

Elementenzusammensetzung: $C_{16}H_{31}N_3O$
berechnet, %: C 68,82; H 11,10; N 14,93;
gefunden, %: C 68,61; H 10,91; N 14,83.
Molekularmasse: 281,45, 280,4.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) = 1680 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1510 cm^{-1} , ν_{NH} = 3375 cm^{-1} .

Beispiel 4

Die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid der Anilinessigsäure (IV) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 23,44 g Triazetondiamin und 26,8 g Anilinessigsäureäthylester gewonnen.

Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 35,7 g (82,2% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin), Schmelzpunkt beträgt 175 °C (Isopropanol).

Elementenzusammensetzung: $C_{17}H_{27}N_3O$

berechnet, %: C 70,55; H 9,40; N 14,52;

gefunden, %: C 70,34; H 9,96; N 14,68.

Molekularmasse: 289,4, 282,5.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) = 1655 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1500 cm^{-1} , ν_{NH} = $3390, 3440\text{ cm}^{-1}$.

Beispiel 5

Die Verbindung N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-azetamid des Piperazins (V) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 31,25 g Triazetondiamin und 25,75 g N,N'-Piperazindiessigsäurediäthylester gewonnen.

Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 37 g (77,3% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin). Schmelzpunkt beträgt $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Toluol).

Elementenzusammensetzung: $C_{26}H_{50}N_6O_2$

berechnet, %: C 65,23; H 10,53; N 17,55;

gefunden, %: C 65,30; H 10,60; N 17,78;

Molekularmasse: 478,7, 472,5.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) = 1650 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1530 cm^{-1} , ν_{NH} = 3350 cm^{-1} .

Beispiel 6

Die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid der N-Zyklohexylaminopropionsäure (VI) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 31,25 g Triazetondiamin und 37,05 g N-Zyklohexylaminopropionsäuremethylester gewonnen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 53,4 g (86,4% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin). Schmelzpunkt beträgt $122\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Elementenzusammensetzung: $C_{18}H_{35}N_3O$

berechnet, %: C 69,85; H 11,40; N 13,58;

gefunden, %: C 69,55; H 11,32; N 13,43;

Molekularmasse: 309,5, 308,2.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) = 1670 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1560 cm^{-1} , ν_{NH} = $3240, 3320\text{ cm}^{-1}$.

Beispiel 7

Die Verbindung N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-propionamid des Piperazins (VII) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 31,25 g Triazetondiamin und 25,8 g N,N'-Piperazindipropionsäuredimethylester gewonnen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 34,4 g (68% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin). Schmelzpunkt beträgt $161\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Toluol).

Elementenzusammensetzung: $C_{28}H_{54}N_6O_2$

berechnet, %: C 66,36; H 10,74; N 16,58;

gefunden, %: C 66,64; H 10,71; N 16,01.

Molekularmasse: 506,78, 502,3.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) = 1650 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1530 cm^{-1} , ν_{NH} = $3330, 3400\text{ cm}^{-1}$.

Beispiel 8

Die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid der Benzylaminopropionsäure (VIII) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 46,9 g Triazetondiamin und 58 g Benzylaminopropionsäuremethylester gewonnen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 73,14 g (76,8% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin). Schmelzpunkt beträgt $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Toluol).

Elementenzusammensetzung: $C_{19}H_{31}N_3O$

berechnet, %: C 71,88; H 9,84; N 13,24;

gefunden, %: C 71,92; H 9,68; N 13,71.

Molekularmasse: 317,5, 318,5.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) = 1660 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1565 cm^{-1} , ν_{NH} = 3330 cm^{-1} .

Beispiel 9

Die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid der N-morpholinopropionsäure (IX) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 15,62 g Triazetondiamin und 17,32 g N-Morpholinopropionsäuremethylester gewonnen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 27 g (90,8% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin). Schmelzpunkt beträgt $82\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Isopropanol).

Elementenzusammensetzung: $C_{16}H_{31}N_3O_2$

berechnet, %: C 64,61; H 10,51; N 14,13;

gefunden, %: C 64,45; H 10,26; N 14,22.

Molekularmasse: 297,4, 298,5.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) = 1630 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1510 cm^{-1} , ν_{NH} = $3450, 3270\text{ cm}^{-1}$.

Beispiel 10

Die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid der N-Piperidinpropionsäure (X) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 31,25 g Triazetondiamin und 34,20 g N-Piperidinpropionsäuremethylester gewonnen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 29,3 g (49,6% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin). Schmelzpunkt beträgt $133\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Hexan).

Elementenzusammensetzung: $C_{17}H_{33}N_3O$

berechnet, %: C 69,11; H 11,26; N 14,22;

gefunden, %: C 69,47; H 11,84; N 14,63.

Molekularmasse: 295,47, 298,3.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) = 1630 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1520 cm^{-1} , ν_{NH} = $3400, 3250\text{ cm}^{-1}$.

Beispiel 11

Die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid der 2',2',6',6'-Tetramethylpiperidylaminopropionsäure (XI) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 31,25 g Triazetondiamin und 8,6 g Methylacrylat gewonnen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 29,33 g (80% der Theorie, umgerechnet auf Methylacrylat). Schmelzpunkt beträgt $139\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Äthylazetat).

Elementenzusammensetzung: $C_{21}H_{43}N_4O$

berechnet, %: C 68,80; H 11,55; N 15,28;

gefunden, %: C 68,75; H 11,62; N 15,47.

Molekularmasse: 366,6, 365,8.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) = 1660 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1510 cm^{-1} , ν_{NH} = $3260, 3435\text{ cm}^{-1}$.

Beispiel 12

Die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid der Phenoxyessigsäure (XII) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 15,21 g Phenoxyessigsäure und 15,62 g Triazetondiamin gewonnen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 24,5 g (84,3% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin). Schmelzpunkt beträgt $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Toluol).

Elementenzusammensetzung: $C_{17}H_{26}N_2O_2$

berechnet, %: C 70,31; H 9,02; N 9,65;

gefunden, %: C 69,91; H 8,91; N 9,48.

Molekularmasse: 290,41, 307,0.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) = 1670 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1500 cm^{-1} , ν_{NH} = 3290 cm^{-1} .

Beispiel 13

Die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid der Phenylthioessigsäure (XIII) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 15,62 g Triazetondiamin und 206 g Phenylthioessigsäureäthylester gewonnen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 23,25 g (75,9% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin). Schmelzpunkt beträgt $94\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Hexan).

Elementenzusammensetzung: $C_{17}H_{26}N_2SO$
berechnet, %: C 66,62; H 8,55; N 9,14; S 10,46;
gefunden, %: C 66,35; H 8,61; N 9,08; S 10,23.
Molekularmasse: 306,47, 303,4.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) =
1680 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1505 cm^{-1} , ν_{NH} = 3420, 3220 cm^{-1} .

Beispiel 14

Die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid der p-tert.-Butylphenoxyessigsäure (XIV) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 15,62 g Triazetondiamin und 23,7 g p-tert.-Butylphenoxyessigsäureäthylester gewonnen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 19,9 g (57,4% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin), Schmelzpunkt beträgt 88 °C (Hexan).

Elementenzusammensetzung: $C_{21}H_{34}N_2O_2$
berechnet, %: C 72,79; H 9,89; N 8,08;
gefunden, %: C 72,70; H 9,94; N 8,08.
Molekularmasse: 346,52, 349,10.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) =
1685 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1530 cm^{-1} , ν_{NH} = 3430 cm^{-1} .

Beispiel 15

Die Verbindung Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidylazeto-amido)-2',2'-phenoxypropan (XV) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 15,52 g Triazetondiamin und 18,42 g Diäthylester-4,4'-acetylphenoxypropan gewonnen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 27,6 g (89,0% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin). Schmelzpunkt beträgt 79 °C (Benzin/Toluol).

Elementenzusammensetzung: $C_{37}H_{56}N_4O_4$
berechnet, %: C 71,58; H 9,09; N 9,02;
gefunden, %: C 71,44; H 9,13; N 8,86.
Molekularmasse: 620,88, 627,00.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) =
1670 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1520 cm^{-1} , ν_{NH} = 3430, 3270 cm^{-1} .

Beispiel 16

Die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid- β (2',2',6',6'-Tetramethylpiperidylamino)-krotonsäure (XVI) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methodik aus 65,07 g Azetoessigester und 156,26 g Triazetondiamin gewonnen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 115,3 g (61,0% der Theorie, umgerechnet auf Triazetondiamin). Schmelzpunkt beträgt 202 °C (Isopropanol).

Elementenzusammensetzung: $C_{22}H_{42}N_4O$
berechnet, %: C 69,79; H 11,18; N 14,80;
gefunden, %: C 69,94; H 11,20; N 14,70.
Molekularmasse: 378,61, 388,0.

Angaben der Infrarotspektroskopie: $\nu_{C=O}$ (Amid I) =
1680 cm^{-1} , δ_{NH} (Amid II) = 1520 cm^{-1} , ν_{NH} = 3400 cm^{-1} ,
 $\nu_{C=C}$ 1640 cm^{-1} .

Beispiel 17

In die 99,7 Masseanteile des pulverartigen Polypropylen werden 0,3 Masseanteile des in Azeton aufgelösten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamids der 2',2',6',6'-Tetramethylpiperidylaminopropionsäure (Verbindung XI) eingeführt. Das erhaltene Gemisch wird unter Verdampfung von Azeton vermischt, dann in ein Laborrührwerk aufgegeben und innerhalb von 30 min behandelt. Man erhält dadurch eine homogene Masse, aus der bei einer Temperatur von 210 ± 2 °C Folien mit einer Stärke von 120 μm gepresst werden. Die Folien werden der lichtoxydierenden Alterung im Apparat für künstliches Wetter «Xenotest 1200» ausgesetzt. Der Grad der Zersetzung der Folien wird in einem IR-Spektrometer nach der Zeit der Erreichung des Karbonylindex bewertet, der gleich 0,3 ist.

Nach der genannten Methodik werden lichtbeständige Polymerfolien mit den anderen erfindungsgemässen Lichtstabilisatoren (Verbindungen XII, XIV und XV) hergestellt.

Zur Bewertung der lichtstabilisierenden Effektivität der 5 erfindungsgemässen Lichtstabilisatoren werden in ähnlichen Verfahren lichtbeständige Folien hergestellt, die mit bekannten Lichtstabilisatoren, Tinuvin 327, Tinuvin 770 und Cyasorb UV-531, stabilisiert werden.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Lfd. Nr.	Lichtstabilisator	Gehalt am Lichtstabilisator, Masseanteile	Zeit bis zur Erreichung des Karbonylindex 0,3 h
1	2	3	4
1	Tinuvin 327	0,3	130
2	Cyasorb UV 531	0,3	210
3	Tinuvin 770	0,05	240
4	Tinuvin 770	0,1	380
5	Tinuvin 770	0,3	500
6	Tinuvin 770	1,0	650
7	Verbindung XI	0,05	275
8	Verbindung XI	0,1	420
9	Verbindung XI	0,3	530
10	Verbindung XI	1,0	720
11	Verbindung XII	0,1	460
12	Verbindung XII	0,3	625
13	Verbindung XII	1,0	750
14	Verbindung XIV	0,1	420
15	Verbindung XIV	0,3	545
16	Verbindung XIV	1,0	760
17	Verbindung XV	0,05	310
18	Verbindung XV	0,3	540
19	Verbindung XV	1,0	780

40

Die in Tabelle 1 aufgeführten Angaben zeigen, dass die Lichtbeständigkeit der Polypropylenfolien, die mit den Verbindungen XI, XII, XIV und XV stabilisiert wurden, ungefähr um das 2,5fache die Lichtbeständigkeit der Folien übersteigt, die mit 45 Cyasorb UV-531 stabilisiert wurden, und ungefähr um 15% die Lichtbeständigkeit der Folien, die mit Tinuvin 770 stabilisiert wurden.

Beispiel 18

In die 99,9 Masseanteile des pulverartigen Niederdruckpolyäthylen werden 0,1 Masseanteile des in Äthanol aufgelösten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamids der Phenoxyessigsäure (Verbindung XII) eingeführt. Aus dem erhaltenen Gemisch wird Äthanol in einem Vakuum-Schrank entfernt. Hierdurch erhält 55 man eine homogene Masse, aus der bei einer Temperatur von 160 °C und bei einem Druck von $147 \cdot 10^5$ Pa Folien mit einer Stärke von 100 μm gepresst werden. Die Folien werden der lichtoxydierenden Alterung im Xenotest-Apparat 150 für künstliches Wetter ausgesetzt. Der Grad der Zersetzung der Folien wird 60 in einem IR-Spektrometer nach der Zeit der Erreichung des Karbonylindex, der gleich 0,3 ist, und nach der Zeit bis zu ihrer Zersetzung bewertet.

Nach der genannten Methodik werden lichtbeständige Polymerfolien mit anderen erfindungsgemässen Lichtstabilisatoren (Verbindungen II, III, VII, IX, XIII und XVI) und für die Bewertung ihrer lichtstabilisierenden Effektivität mit Tinuvin 770 und Cyasorb UV-531 hergestellt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Lfd. Nr.	Lichtstabilisator	Gehalt an Stabilisator, Masseanteile	Zeit der Erreichung des Karbonylindex von 0,3 h	Zeit der Zersetzung, h
1	2	3	4	5
1	Cyasorb UV-531	0,1	975	1700
2	Cyasorb UV-531	0,3	1250	2500
3	Tinuvin 770	0,05	1100	1900
4	Tinuvin 770	0,15	1550	2895
5	Tinuvin 770	0,3	1850	3350
6	Tinuvin 770	1,0	2100	3900
7	Verbindung XVI	0,15	1750	3250
8	Verbindung XVI	0,3	2050	3700
9	Verbindung XII	0,3	1795	3360
10	Verbindung XII	1,0	2420	4500
11	Verbindung II	0,05	1230	2100
12	Verbindung II	0,3	1995	3685
13	Verbindung II	0,5	2070	3885
14	Verbindung III	0,05	1250	2155
15	Verbindung III	0,1	1695	2475
16	Verbindung III	1,0	2360	4295
17	Verbindung VII	0,1	1710	3200
18	Verbindung VII	0,3	2100	3685
19	Verbindung IX	0,1	1720	3340
20	Verbindung IX	0,5	2000	3580
21	Verbindung XIII	0,3	1920	3380
22	Verbindung XIII	1,0	2000	3955

Die in Tabelle 2 angeführten Angaben zeigen, dass die Lichtbeständigkeit der Folien aus dem Niederdruckpolyäthylen, die mit den Verbindungen II, III, VII, IX, XII und XVI stabilisiert wurden, ungefähr auf das 1,5fache die Lichtbeständigkeit der Folien, die mit Cyasorb UV-531 stabilisiert wurden, und ungefähr um 10% die Lichtbeständigkeit der Folien, die mit Tinuvin 770 stabilisiert wurden, übersteigt.

Beispiel 19

In die 99,75 Masseanteile des pulverartigen Polypropylen werden 0,05 Masseanteile des in Azeton aufgelösten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamids der N-Zyklohexylaminopropionsäure (Verbindung VI) und 0,2 Masseanteile eines Phenol-Wärmestabilisators, Irganox 1010, eingeführt. Das erhaltene Gemisch wird unter Verdampfung von Azeton vermischt, dann in ein Laborrührwerk aufgegeben und innerhalb von 30 min gehalten. Hierdurch erhält man eine homogene Masse, die durch einen Labor-Extruder bei einer Temperatur von 210 bis 220 °C durchgelassen und granuliert wird. Das Granulat wird in einen auf 260 °C erhitzten Schmelzblock einer Laboranlage für Faserbildung aufgegeben. Der aus der Spinnndüse austretende Monofaden wird in einem Bad mit Wasser auf eine Temperatur von 18 bis 20 °C abgekühlt und dann viermalig bei einer Temperatur von 130 °C orientiert. Die hergestellten Monofäden mit einer linearen Dichte von 8 Tex. werden der lichtoxydierenden Zersetzung im Apparat für künstliches Wetter «Xenotest 1200» ausgesetzt. Der Grad der Zersetzung der Monofäden wird durch die Grösse der Aufrechterhaltung ihrer Festigkeit nach 400 h der Bestrahlung (in %) bewertet.

Nach der genannten Methodik werden Monofäden mit anderen erfindungsgemässen Lichtstabilisatoren (Verbindungen I, IV, V, VI, X, XIII und XV) sowie mit dem Wärmestabilisator Irganox 1076 hergestellt.

Für die Bewertung der lichtstabilisierenden Effektivität werden im analogen Verfahren Fasern hergestellt, die mit dem Irganox 1010, Tinuvin 327 und Tinuvin 770 stabilisiert wurden. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3

Lfd. Nr. der Mischung	Bezeichnung der Komponente	Gehalt an Stabilisator, Masseanteile	Prozentsatz der Aufrechterhaltung der Festigkeit nach 400 h der Bestrahlung
1	2	3	4
10	Tinuvin 327	0,3	20,0
	Irganox 1010	0,2	
15	Tinuvin 770	0,1	62,0
	Irganox 1010	0,3	
	Tinuvin 770	0,2	60,0
	Irganox 1010	0,1	
20	Tinuvin 770	1,0	68,0
	Irganox 1010	0,05	
25	Verbindung XV	0,05	73,0
	Irganox 1010	0,3	
	Verbindung XV	0,2	75,0
	Irganox 1010	0,1	
30	Verbindung XV	0,5	80,0
	Irganox 1010	0,2	
	Verbindung XV	1,0	83,0
	Irganox 1010	0,05	
35	Verbindung IV	0,1	72,5
	Irganox 1010	0,05	
40	Verbindung V	0,2	74,0
	Irganox 1010	0,1	
	Verbindung XIII	0,3	77,5
	Irganox 1076	0,3	
	Verbindung X	1,0	80,0
	Irganox 1076	0,05	
	Verbindung VI	0,05	72,0
	Irganox 1076	0,2	
45	Verbindung I	0,2	70,0
	Irganox 1076	0,1	

Die in Tabelle 3 angeführten Angaben zeigen, dass die Lichtstabilität der Fasern, die mit den Verbindungen I, IV, V, VI, X und XV stabilisiert wurden, um das 3- bis 4fache die Lichtstabilität der Fasern, die mit Tinuvin 327 stabilisiert wurden, und ungefähr um 15% die mit Tinuvin 770 stabilisierten Fasern übersteigt.

Beispiel 20

In die 99,55 Masseanteile des Niederdruckpolyäthylens werden in Walzwerken nach 3 min des Walzens 0,2 Masseanteile des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamids der p-tert. Butylphenoxysäure (Verbindung XIV), 0,2 Masseanteile von Cyasorb UV-531 und 0,05 Masseanteile AO-2246 eingeführt. Die Polymermischung erhält man bei einer Temperatur der Walzwerke von 160 °C bei ständigem Anschneiden der Bahn während 10 min. Aus der gewalzten Polymerbahn werden bei einer Temperatur von 160 ± 2 °C 2 mm starke Platten gepresst, aus denen man zweiseitige Schaufeln ausschneidet. Die Schaufeln werden der

lichtoxydierenden Alterung im Apparat für künstliches Wetter «Xenotest 1200» innerhalb von 2000 h ausgesetzt.

Der Grad der Zersetzung von Probestücken wird nach dem Prozentsatz der Aufrechterhaltung der bezogenen Bruchdehnung nach der Alterung während 2000 h bewertet.

Nach der genannten Methodik werden lichtbeständige Mischungen mit den anderen erfindungsgemässen Lichtstabilisatoren und mit bekannten Zusätzen mit Tinuvin 327, Cyasorb UV-531 und Tinuvin 770 hergestellt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4

Lfd. Nr.	Bezeichnung der Komponenten	Gehalt an Stabilisatoren, Masseanteile	Prozentsatz der Aufrechterhaltung der bezogenen Dehnung nach 2000 h der Alterung
1	2	3	4
1	Cyasorb UV-531	0,1	5,7
	AO-2246	0,05	
2	Cyasorb UV-531	0,2	7,0
	AO-2246	0,05	
3	Cyasorb UV-531	0,3	8,0
	AO-2246	0,05	
4	Tinuvin 327	0,3	Zerstörte sich nach 1200 h
	AO-2246	0,05	
5	Tinuvin 770	0,1	10,0
	AO-2246	0,05	
6	Tinuvin	0,2	21,5
	AO-2246	0,05	
7	Tinuvin 770	0,3	44,8
	AO-2246	0,05	
8	Verbindung XI	0,1	14,8
	AO-2246	0,05	
9	Verbindung XI	0,2	27,0
	AO-2246	0,05	
10	Verbindung XI	0,3	55,6
	AO-2246	0,05	
11	Verbindung XIV	0,1	10,5
	AO-2246	0,05	
12	Verbindung XIV	0,2	23,6
	AO-2246	0,05	
13	Verbindung XIV	0,3	45,0
	AO-2246	0,05	
14	Tinuvin 770	0,2	71,5
	Tinuvin 327	0,2	
	AO-2246	0,05	
15	Tinuvin 770	0,1	58,1
	Cyasorb UV-531	0,1	
	AO-2246	0,05	
16	Tinuvin 770	0,2	78,0
	Cyasorb UV-531	0,2	
	AO-2246	0,05	
17	Tinuvin 770	0,3	80,0
	Cyasorb UV-531	0,3	
	AO-2246	0,05	
18	Tinuvin 770	0,3	70,0
	Cyasorb UV-531	0,1	
	AO-2246	0,05	
19	Tinuvin 770	0,1	67,5
	Cyasorb UV-531	0,3	
	AO-2246	0,05	

Lfd. Nr.	Bezeichnung der Komponenten	Gehalt an Stabilisatoren, Masseanteile	Prozentsatz der Aufrechterhaltung der bezogenen Dehnung nach 2000 h der Alterung	
1	2	3	4	
5				
10	20	Tinuvin 770	0,1	62,0
		Tinuvin 327	0,3	
		AO-2246	0,05	
	21	Verbindung XI	0,1	67,9
		Cyasorb UV-531	0,1	
15		AO-2246	0,05	
	22	Verbindung XI	0,2	88,2
		Cyasorb UV-531	0,2	
		AO-2246	0,05	
	23	Verbindung XI	0,2	82,0
20		Tinuvin 327	0,2	
		AO-2246	0,05	
	24	Verbindung XI	0,3	90,0
		Cyasorb UV-531	0,3	
		AO-2246	0,05	
25	25	Verbindung XI	0,3	71,9
		Cyasorb UV-531	0,1	
		AO-2246	0,05	
	26	Verbindung XI	0,1	72,5
		Cyasorb UV-531	0,3	
30		AO-2246	0,05	
	27	Verbindung XIV	0,1	56,5
		Tinuvin 327	0,1	
		AO-2246	0,05	
	28	Verbindung XIV	0,1	60,0
35		Cyasorb UV-531	0,1	
		AO-2246	0,05	
	29	Verbindung XIV	0,2	80,5
		Cyasorb UV-531	0,2	
		AO-2246	0,05	
40				

Die in Tabelle 4 angeführten Angaben zeigen, dass die Lichtbeständigkeit der Platten aus Niederdruckpolyäthylen, die mit Verbindungen XI und XIV stabilisiert wurden, ungefähr auf das 3fache lichtbeständiger als die der Platten, die mit Cyasorb UV-531 oder mit Tinuvin 327 stabilisiert sind, und ungefähr um 10% höher als die mit dem Tinuvin 770 stabilisierten Platten.

Beispiel 21

In die 98,85 Masseanteile des pulverartigen Polypropylens werden 1,0 Masseanteile des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamid- β -(2',2',6',6'-tetramethylpiperidylamin)-krotonsäure (Verbindung XVI), 0,1 Masseanteile Tinuvin 327 und 0,05 Masseanteile Irganox 1010 eingeführt. Das erhaltene Gemisch wird vermisch, granuliert und aus demselben werden Monofäden mit einer Stärke von 10 Tex. wie in Beispiel 19 gebildet. Die Monofäden werden der lichtoxydierenden Alterung im Apparat für künstliches Wetter «Xenotest 1200» innerhalb von 500 h ausgesetzt.

Die Effektivität der lichtstabilisierenden Wirkung der Zusätze wird nach dem Prozentsatz der Aufrechterhaltung der Zerreissfestigkeit der Monofäden bewertet.

Nach der genannten Methodik werden lichtbeständige Mischungen mit anderen erfindungsgemässen Lichtstabilisatoren und mit den bekannten Zusätzen, Tinuvin 327, Cyasorb UV-531 und Tinuvin 770, hergestellt und geprüft.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 5 angeführt.

Tabelle 5

Lfd. Nr.	Bezeichnung der Komponenten	Gehalt an Stabilisator, Masseanteile	Prozentsatz der Aufrechterhaltung der Festigkeit nach 500 h der Bestrahlung
1	2	3	4
1	Tinuvin 327	0,3	19
	Irganox 1010	0,1	
2	Cyasorb UV-531	0,3	35
	Irganox 1010	0,1	
3	Tinuvin 770	0,05	70,0
	Tinuvin 327	0,3	
	Irganox 1010	0,05	
4	Tinuvin 770	1,0	76,0
	Tinuvin 327	0,1	
	Irganox 1010	0,05	
5	Tinuvin 770	0,1	72,0
	Cyasorb UV-531	0,2	
	Irganox 1010	0,3	
6	Verbindung XV	0,05	82,0
	Tinuvin 327	0,3	
	Irganox 1010	0,05	
7	Verbindung XVI	1,0	90,0
	Tinuvin 327	0,1	
	Irganox 1010	0,05	
8	Verbindung VIII	0,1	87,0
	Cyasorb UV-531	0,2	
	Irganox 1010	0,3	
9	Verbindung IX	0,05	85,0
	Cyasorb UV-531	0,3	
	Irganox 1010	0,05	
10	Verbindung XI	0,1	88,0
	Cyasorb UV-531	0,3	
	Irganox 1010	0,1	

Die in Tabelle 5 angeführten Angaben zeigen, dass die mit den Verbindungen VIII, IX, XI, XV, XVI stabilisierten Monofäden auf das 2- bis 4fache lichtbeständiger sind, als die mit Tinuvin 327 beziehungsweise mit Cyasorb UV-531 und ungefähr um 15% lichtbeständiger als die Fäden mit Tinuvin 770.

Beispiel 22

In 99,9 Masseanteile des granulierten schlagfesten Polystyrols werden 0,1 Masseanteile N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-azetamid des Piperazins (Verbindung V) eingeführt. Aus der erhaltenen Masse wird eine 5%ige Benzollösung hergestellt. Nach der vollständigen Auflösung des schlagfesten Polystyrols und des stabilisierenden Zusatzes werden Folien mit einer Stärke von 70 µm gegossen.

Nach der Verdampfung des Lösungsmittels (etwa in 2 Tagen) werden die hergestellten Folien der lichtoxydierenden Alterung mittels Bestrahlung mit ungefiltertem UV-Licht ausgesetzt. Der Grad der Zersetzung der Folien wird in einem UV-Spektrometer nach der Anhäufung von Karbonylgruppen bei 1720 cm⁻¹ (relative Einheiten) und nach der Aufrechterhaltung von Doppelbindungen (C=C-Bindungen) bei 900 cm⁻¹ (Prozentsatz, bezogen auf den Ausgangswert) in 100 h der Alterung bewertet.

Nach der genannten Methodik werden lichtbeständige Mischungen mit anderen erfindungsgemässen Lichtstabilisatoren und zum Vergleich der stabilisierenden Effektivität mit dem bekannten Stabilisator, Tinuvin P hergestellt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 6 angeführt.

Tabelle 6

Lfd. Nr.	Lichtstabilisator	Gehalt an Lichtstabilisator, Masseanteile	Anhäufung von Karbonylgruppen, %, bezogen auf Ausgangswert	Aufrechterhaltung der Doppelbindungen, %, bezogen auf den Ausgangswert
1	2	3	4	5
1	Tinuvin P	0,05	8,8	15
2	Tinuvin P	0,10	7,4	20
3	Tinuvin P	0,30	6,2	30
4	Tinuvin P	1,00	7,0	32
5	Verbindung XI	0,05	4,1	45
6	Verbindung XI	0,30	3,0	69
7	Verbindung III	0,10	3,7	59
8	Verbindung IV	0,30	3,1	65
9	Verbindung V	0,30	2,8	80
10	Verbindung XIII	0,10	3,4	62
11	Verbindung VIII	0,05	4,8	42
12	Verbindung X	1,00	1,7	92
13	Verbindung X	0,30	2,7	82

Die in Tabelle 6 angeführten Angaben zeigen, dass die Verbindungen III, IV, V, VIII, X und XI dem schlagfesten Polystyrol eine auf das 2- bis 3fache höhere Lichtbeständigkeit als Tinuvin P gewährleisten.

Beispiel 23

Folienprobestücke aus schlagfestem Polystyrol werden nach der in Beispiel 22 genannten Methodik hergestellt.

Man bereitet wärmebeständige Mischungen mit den erfindungsgemässen Stabilisatoren und zum Vergleich der stabilisierenden Effektivität mit dem bekannten Stabilisator, Polygard, zu.

Die Folien werden der Wärmealterung bei einer Temperatur von 120 °C in einem Luftthermostat ausgesetzt. Der Grad der Zersetzung der Folien wird wie in Beispiel 22 nach 500 h der Wärmealterung ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7

Lfd. Nr.	Verbindung	Gehalt an Wärmestabilisator, Masseanteile	Anhäufung von Karbonylgruppen	Aufrechterhaltung C=C-Bindungen
1	2	3	4	5
1	Polygard	0,05	Zerstört	Zerstört
2	Polygard	0,10	5,0	29
3	Polygard	0,30	5,2	31
4	Polygard	0,50	3,4	37
5	Polygard	1,00	2,9	41
6	Verbindung XI	0,05	3,2	49
7	Verbindung V	0,10	2,5	53
8	Verbindung XIV	0,30	1,9	67
9	Verbindung XV	0,50	1,7	77
10	Verbindung IX	1,00	1,3	81

Die in Tabelle 7 angeführten Angaben zeigen, dass die Verbindungen V, IX, XI, XIV und XV in ihrer wärmestabilisierenden Effektivität auf des 1.5- bis 2fachen Polygard übertreffen.

Beispiel 24

In die 99,5 Masseanteile eines ternären Kopolymers (Zusammensetzung in Masseanteilen: Styrol-54, Akrylsäurenitril-28 und Polybutadien-18) werden 0,5 Masseanteile 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylamids der Phenoxyessigsäure (Verbindung XII) eingeführt. Die Mischung wird in einer Kugelmühle mit anschliessender Homogenisierung in einem Rührwerk bei einer Temperatur von 190 bis 210°C vermischt. Aus dem hergestellten Gemisch werden standardisierte Blöcke (50×6×4 mm) gegossen. Die Blöcke werden der Alterung unter Kohlen-Bogen-Lampen innerhalb von 200 h ausgesetzt. Nach der Alterung der Blöcke wird die Verringerung der Schlagzähigkeit in Pa ermittelt (Prozentsatz, bezogen auf den Ausgangswert) an einem Pendelhammer ermittelt.

Nach der gleichen Methodik werden lichtbeständige Mischungen mit den anderen erfindungsgemässen Lichtstabilisatoren und mit dem bekannten Lichtstabilisator, Tinuvin P hergestellt und erprobt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 angeführt.

Tabelle 8

Lfd. Nr.	Lichtstabilisator	Gehalt an Lichtstabilisator, Masseanteile	Schlagzähigkeit, % bezogen auf den Ausgangswert
1	2	3	4
1	Tinuvin P	0,05	29
10 2	Tinuvin P	0,10	34
3	Tinuvin P	0,50	47
4	Tinuvin P	1,00	50
5	Verbindung XI	0,05	41
6	Verbindung I	0,10	68
15 7	Verbindung XIII	0,50	88
8	Verbindung VII	1,00	91

Die in Tabelle 8 angeführten Angaben zeigen, dass die Verbindungen I, VII, XI und XIII in ihrer lichtstabilisierenden Effektivität ungefähr auf das 2fache Tinuvin P übertreffen.