



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 196 37 181 B4** 2007.11.15

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **196 37 181.3**  
(22) Anmeldetag: **12.09.1996**  
(43) Offenlegungstag: **20.03.1997**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **15.11.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08L 23/02** (2006.01)

**C08L 23/06** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08L 23/12** (2006.01)  
**C08L 23/14** (2006.01)  
**C08K 5/13** (2006.01)  
**C08K 5/17** (2006.01)  
**C08K 5/51** (2006.01)  
**C08K 5/52** (2006.01)  
**C08F 10/00** (2006.01)  
**C08J 5/00** (2006.01)

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

(30) Unionspriorität:  
**2616/95 15.09.1995 CH**

(73) Patentinhaber:  
**Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH**

(74) Vertreter:  
**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339 München**

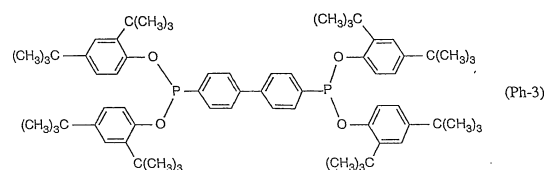
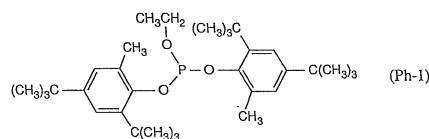
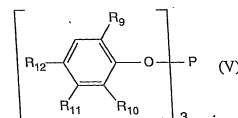
(72) Erfinder:  
**Schmutz, Thomas, Riehen, CH; Kramer, Erich, Basel, CH; Zweifel, Hans, Basel, CH; Rotzinger, Bruno, Birsfelden, CH**

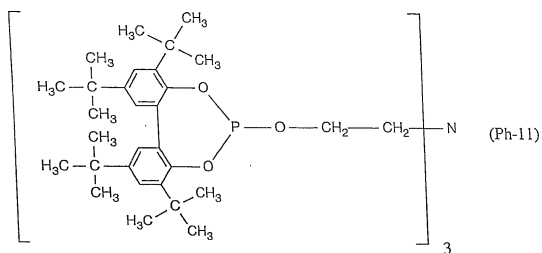
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**US 44 74 914**  
**US 43 74 219**  
**US 43 18 845**  
**EP 03 91 438 A2**  
**EP 03 24 106 A1**  
**EP 03 10 393 A2**  
**EP 01 84 191 A2**

(54) Bezeichnung: **Stabilisierung von Polyolefinen in Dauerkontakt mit extrahierenden Medien**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Stabilisieren von dickschichtigen Polyolefinformkörpern [Komponente (a)], die im Dauerkontakt mit extrahierenden Medien sind, dadurch gekennzeichnet, dass man diesen mindestens eine Mischung enthaltend eine Komponente (b) in einer Menge von 0,02 bis 0,6% bezogen auf das Gewicht der Komponente (a) und eine Komponente (c) in einer Menge von 0,02 bis 1,0% bezogen auf das Gewicht der Komponente (a) einverleibt oder auf diese aufbringt, worin die Komponente (b) eine Verbindung der Formeln V, Ph-1, Ph-3 oder Ph-11



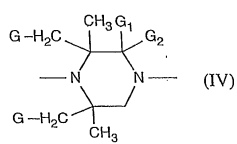
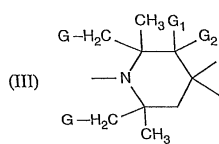


darstellt, worin

$R_9$  und  $R_{12}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten, und

$R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl darstellen;

die Komponente (c) mindestens eine Verbindung darstellt aus der Gruppe der sterisch gehinderten Amine mit einem Molekulargewicht, das grösser als 500 ist, und mindestens einen Rest der Formel III oder IV



enthält, worin

G Wasserstoff oder Methyl ist, und

$G_1$  und  $G_2$  Wasserstoff, Methyl...

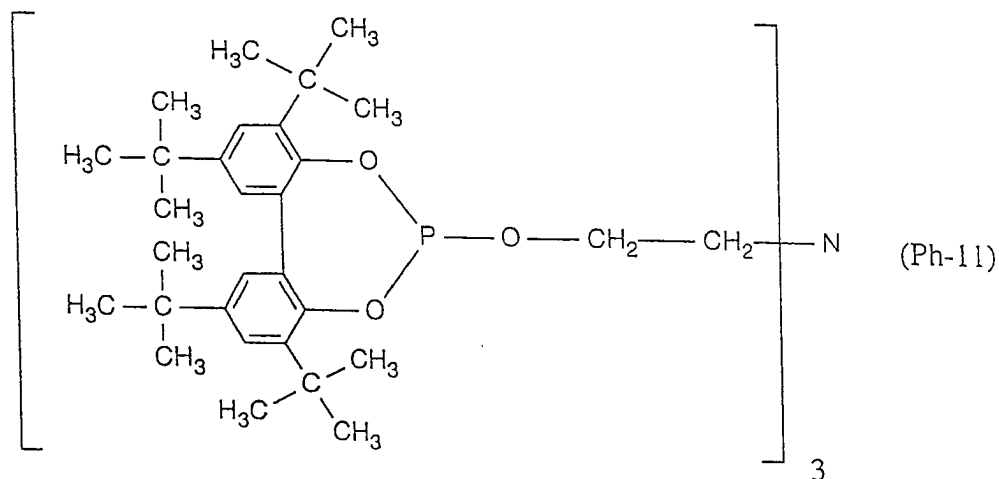
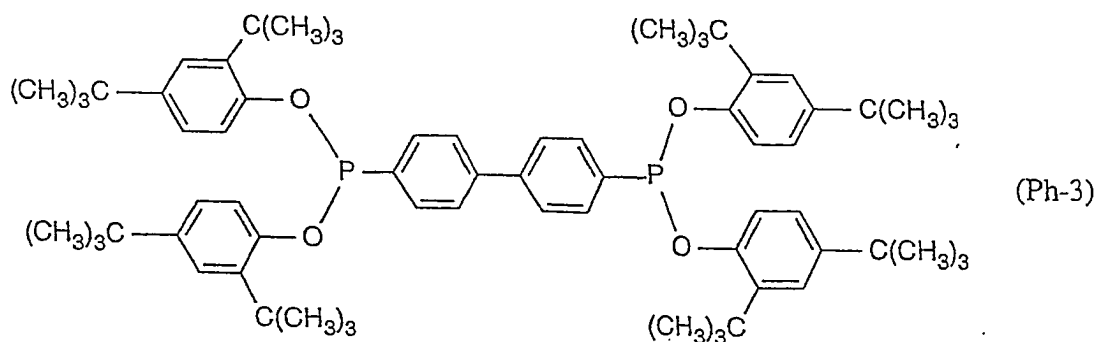
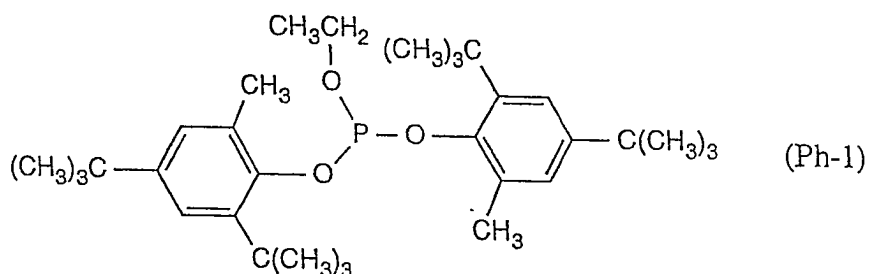
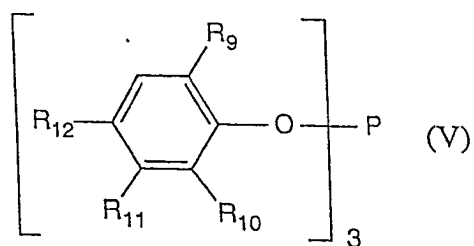
**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Stabilisieren von dickschichtigen Polyolefininformkörpern, die im Dauerkontakt mit extrahierenden Medien stehen.

**[0002]** Aus R. Gächter und H. Müller, "Plastics Additives Handbook, 3rd Edition", Seiten 1 bis 100 (1990) ist beispielsweise bekannt, dass Polyolefine durch geeignete Stabilisatormischungen gegen oxidative Schädigung während der Herstellung, der Verarbeitung und des Gebrauchs geschützt werden können. In vielen Fällen stehen die stabilisierten Polyolefininformkörper während ihres Gebrauchs in Kontakt mit flüssigen oder gasförmigen Medien. Deshalb ist es erforderlich, dass die dem Polyolefininformkörper zugesetzten Stabilisatormischungen eine ausreichende chemische Resistenz gegen die jeweiligen Kontaktmedien besitzen. Besonders gefährdete Polyolefininformkörper sind beispielsweise Rohre, Seekabel, Tanks oder Geomembrane welche im Dauerkontakt mit extrahierenden Medien sind.

**[0003]** EP-A-0 324 106 beschreibt eine Polyolefinformmasse, welche eine besonders gute Stabilität bei Dauerkontakt mit extrahierenden Medien besitzt. Als Stabilisatorgemisch wird ein symmetrisches Triarylphosphit und ein Ester der 3,3-Bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)butansäure verwendet.

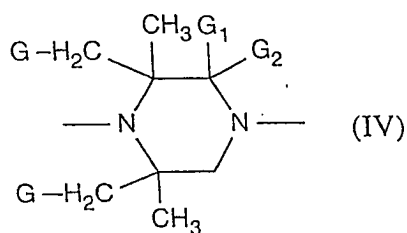
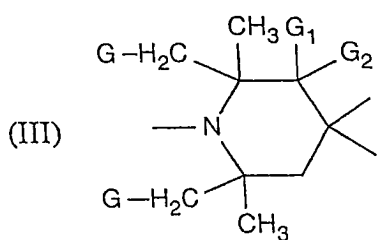
**[0004]** Es wurde nun gefunden, dass eine ausgewählte Mischung enthaltend ein organisches Phosphit oder Phosphonit und eine bestimmte Gruppe von sterisch gehinderten Aminen sich besonders gut eignet, in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Stabilisatoren für Polyolefininformkörper, die im Dauerkontakt mit extrahierenden Medien stehen, eingesetzt zu werden. Ebenso wurde gefunden, dass eine Dreiermischung enthaltend ein Phosphit oder Phosphonit, ein phenolisches Antioxidans und eine bestimmte Gruppe von sterisch gehinderten Aminen sich besonders gut eignet, in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Stabilisatoren für Polyolefininformkörper, die im Dauerkontakt mit extrahierenden Medien stehen, eingesetzt zu werden. Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zum Stabilisieren von dickschichtigen Polyolefininformkörpern [Komponente (a)], die im Dauerkontakt mit extrahierenden Medien sind, dadurch gekennzeichnet, dass man diesen mindestens eine Mischung enthaltend eine Komponente (b) in einer Menge von 0,02 bis 0,6% bezogen auf das Gewicht der Komponente (a) und eine Komponente (c) in einer Menge von 0,02 bis 1,0% bezogen auf das Gewicht der Komponente (a) einverleibt oder auf diese aufbringt, worin die Komponente (b) eine Verbindung der Formeln V, Ph-1, Ph-3 oder Ph-11



darstellt, worin

$\text{R}_9$  und  $\text{R}_{12}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten, und  $\text{R}_{10}$  und  $\text{R}_{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl darstellen;

die Komponente (c) mindestens eine Verbindung darstellt aus der Gruppe der sterisch gehinderten Amine mit einem Molekulargewicht, das grösser als 500 ist, und mindestens einen Rest der Formel III oder IV

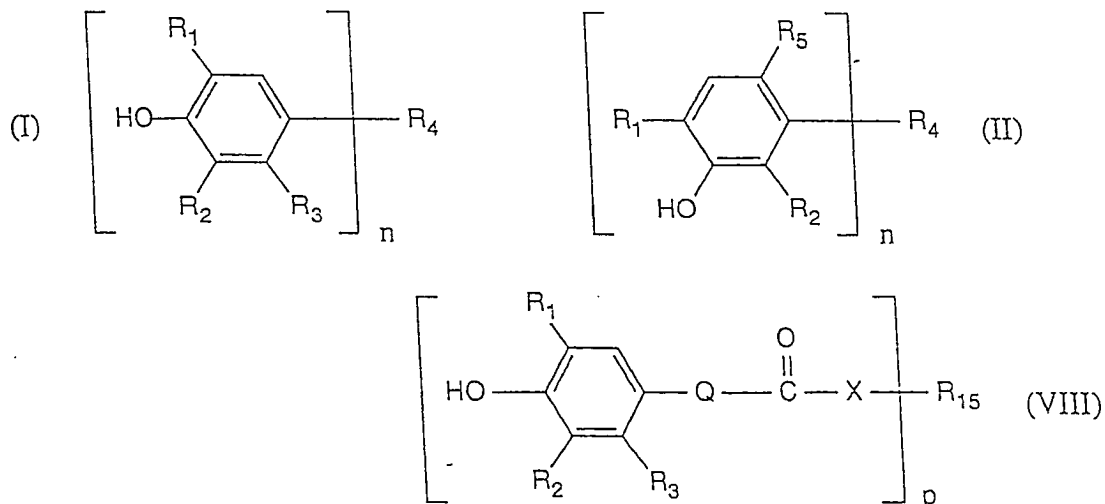


enthält, worin

G Wasserstoff oder Methyl ist, und

G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub> Wasserstoff, Methyl oder gemeinsam =O bedeuten,

**[0005]** Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren, wobei die Mischung zusätzlich eine Komponente (d) in einer Menge von 0,02 bis 0,5% bezogen auf das Gewicht der Komponente (a) enthält und die Komponente (d) eine Verbindung der Formel I, II oder VIII



darstellt, worin

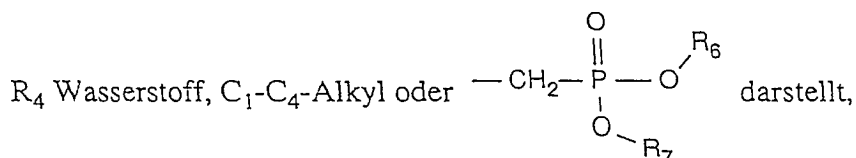
n die Zahl 1 oder 3 bedeutet,

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

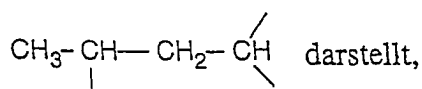
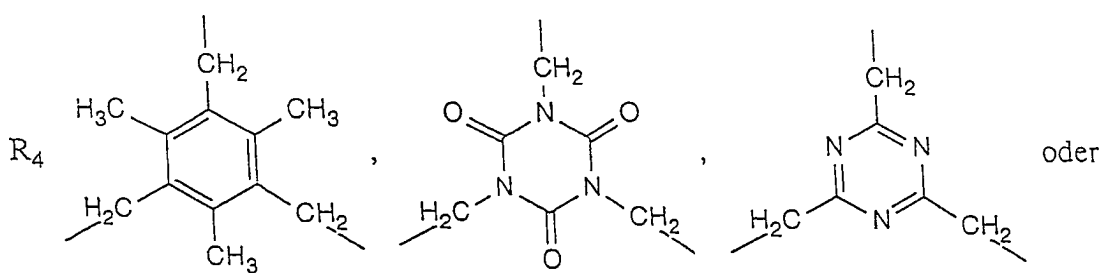
R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl bedeutet,

R<sub>3</sub> Wasserstoff oder Methyl darstellt,

wenn n 1 bedeutet,



wenn n 3 bedeutet,



R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

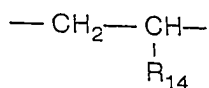
R<sub>6</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder



bedeutet,

R<sub>7</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl darstellt,

Q C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> oder



bedeutet,

$\text{R}_{14}$   $\text{C}_1\text{--C}_8$ -Alkyl darstellt,

X Sauerstoff oder -NH- bedeutet,

$\text{M}^{r+}$  ein r-wertiges Metallkation ist,

r 1, 2 oder 3 bedeutet,

m die Zahl 0, 1, 2 oder 3 darstellt,

p die Zahl 1, 2 oder 4 bedeutet, und

wenn p 1 ist,

$\text{R}_{15}$   $\text{C}_8\text{--C}_{20}$ -Alkyl oder  $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ -Cycloalkyl bedeutet, und

wenn p 2 ist und X Sauerstoff darstellt,

$\text{R}_{15}$   $\text{C}_2\text{--C}_8$ -Alkylen oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes  $\text{C}_4\text{--C}_8$ -Alkylen bedeutet; und

wenn p 2 ist und X -NH- darstellt,

$\text{R}_{15}$  eine direkte Bindung,  $\text{C}_2\text{--C}_8$ -Alkylen oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes  $\text{C}_4\text{--C}_8$ -Alkylen bedeutet, und

wenn p 4 ist,

$\text{R}_{15}$   $\text{C}_4\text{--C}_{10}$ -Alkantetrayl darstellt.

**[0006]** Alkyl mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl oder Docosyl. Eine bevorzugte Bedeutung von  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  ist  $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Alkyl, insbesondere  $\text{C}_1\text{--C}_8$ -Alkyl, z.B. tert-Butyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von  $\text{R}_7$  ist  $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Alkyl, insbesondere  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl, z.B.  $\text{C}_1\text{--C}_8$ -Alkyl.

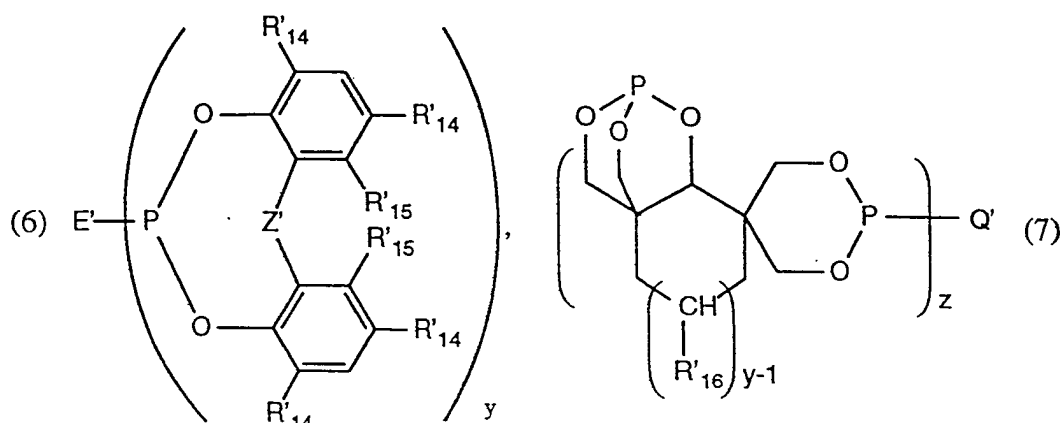
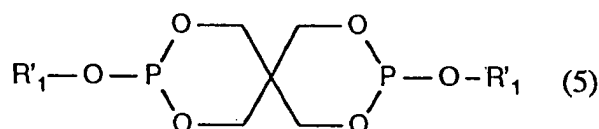
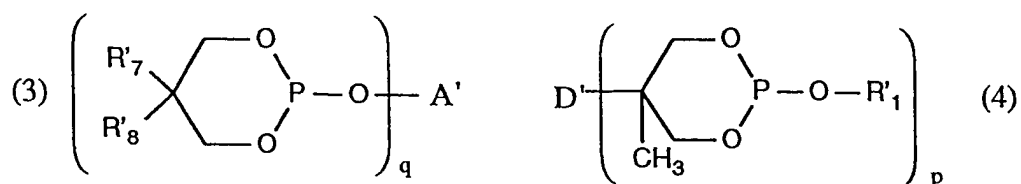
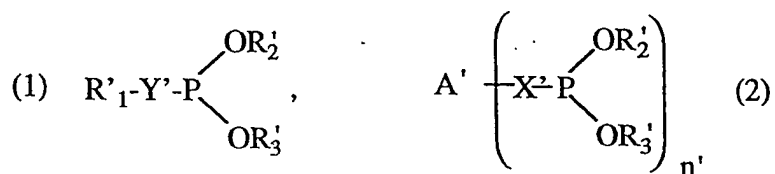
**[0007]**  $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere  $\text{C}_5\text{--C}_8$ -Cycloalkyl, bedeutet beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl. Bevorzugt ist Cyclohexyl.

**[0008]**  $\text{C}_7\text{--C}_9$ -Phenylalkyl bedeutet beispielsweise Benzyl,  $\alpha$ -Methylbenzyl,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl oder 2-Phenylethyl.

**[0009]** Durch  $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen enthält, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methyl-6-ethylphenyl, 4-tert-butylphenyl, 2-Ethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 1-Methylnaphthyl, 2-Methylnaphthyl, 4-Methylnaphthyl, 1,6-Dimethylnaphthyl oder 4-tert-Butylnaphthyl.

**[0010]** Ein ein-, zwei- oder drei-wertiges Metallkation ist vorzugsweise ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Schwermetall- oder Aluminium-Kation, beispielsweise  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  oder  $\text{Al}^{+++}$ . Speziell bevorzugt ist  $\text{Ca}^{++}$ .

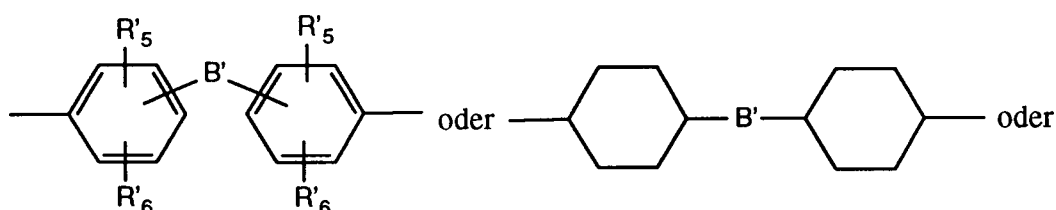
**[0011]** Im Zusammenhang mit der erfindungsgemäß einzusetzenden Komponente (b) sowie darüberhinaus geeigneter organischer Phosphite und Phosphonite seien genannt: organische Phosphite oder Phosphonite der Formeln (1) bis (7),



worin die Indices ganzzahlig sind und

$n'$  für 2, 3 oder 4;  $p$  für 1 oder 2;  $q$  für 2 oder 3;  $r$  für 4 bis 12;  $y$  für 1, 2 oder 3; und  $z$  für 1 bis 6 steht;

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



Phenylen ist;

$A'$ , wenn  $n'$  3 ist, ein Rest der Formel -C<sub>r</sub>H<sub>2r-1</sub>- ist;

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



bedeutet;

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

$B'$  einen Rest der Formel -CH<sub>2</sub>-; -CHR'<sub>4</sub>-; -CR'<sub>1</sub>R'<sub>4</sub>-; -S- oder eine direkte Bindung darstellt; oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyliden; oder mit 1 bis 4 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylresten in Position 3, 4 und/oder 5 substituiertes Cyclohexyliden bedeutet;

$D'$ , wenn  $p$  1 ist, Methyl und, wenn  $p$  2 ist, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>- bedeutet;

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

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

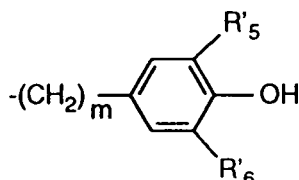
E', wenn y 3 ist, ein Rest der Formel



ist;

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

R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub> und R'<sub>3</sub> unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen; mit Halogen, -COOR'<sub>4</sub>, -CN oder -CONR'<sub>4</sub> substituiertes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; durch -S-, -O- oder -NR'<sub>4</sub>- unterbrochenes Alkyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen; Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl; Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen; Phenyl oder Naphthyl; mit Halogen, 1 bis 3 Alkylresten oder Alkoxyresten mit insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder mit Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder ein Rest der Formel



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

R'<sub>4</sub> beziehungsweise die Reste R'<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen; oder Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;

R'<sub>5</sub> und R'<sub>6</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen sind;

R'<sub>7</sub> und R'<sub>8</sub>, im Fall q = 2, unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder zusammen einen 2,3-Dehydro-pentamethylenrest darstellen; und

R'<sub>7</sub> und R'<sub>8</sub>, im Fall q = 3, Methyl bedeuten;

die Substituenten R'<sub>14</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; Alkyl mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder Cyclohexyl sind;

die Substituenten R'<sub>15</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl; und

R'<sub>16</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt und im Fall, dass mehrere Reste R'<sub>16</sub> vorhanden sind, die Reste R'<sub>16</sub> gleich oder verschieden sind;

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

Z' eine direkte Bindung; -CH<sub>2</sub>-; -C(R'<sub>16</sub>)<sub>2</sub>- oder -S- ist.

**[0012]** Besonders seien genannt: ein Phosphit oder Phosphonit der Formel (1), (2), (5) oder (6), worin n' für die Zahl 2 und y für die Zahl 1 oder 2 steht;

A' Alkyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen; p-Phenyl oder p-Biphenyl ist;

E' im Fall y = 1 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, -OR<sub>1</sub> oder Fluor; und im Fall y = 2 p-Biphenyl ist;

R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub> und R'<sub>3</sub> unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl; Cyclohexyl; Phenyl; mit 1 bis 3 Alkylresten mit insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl bedeutet;

die Substituenten R'<sub>14</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen sind;

R'<sub>15</sub> Wasserstoff oder Methyl ist;

X' eine direkte Bindung;

Y' -O-; und

Z' eine direkte Bindung oder -CH(R'<sub>16</sub>)- ist.

**[0013]** Ebenfalls seien genannt: Phosphite oder Phosphonite der Formel (1), (2), (5) oder (6), worin n' für die Zahl 2 und y für die Zahl 1 steht;

A' p-Biphenyl ist;

E' C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy oder Fluor ist;

R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub> und R'<sub>3</sub> unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; mit 2 oder 3 Alkylresten mit insgesamt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl bedeutet;

die Substituenten R'<sub>14</sub> unabhängig voneinander Methyl oder tert-Butyl sind;

R'<sub>15</sub> Wasserstoff ist;

X' eine direkte Bindung;

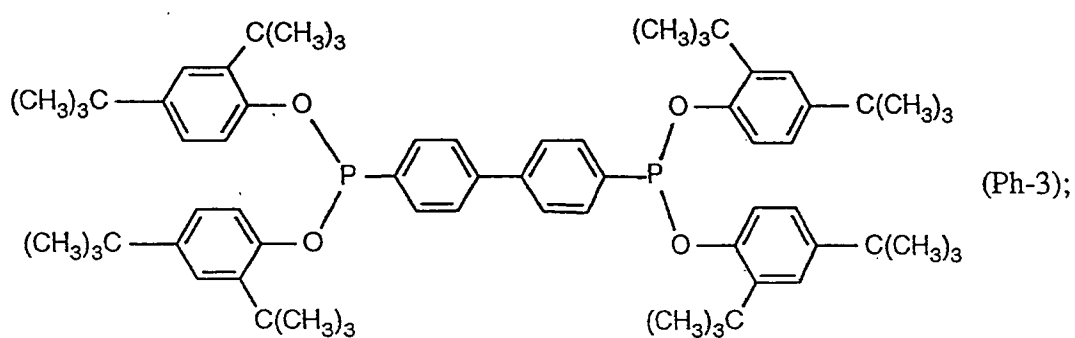
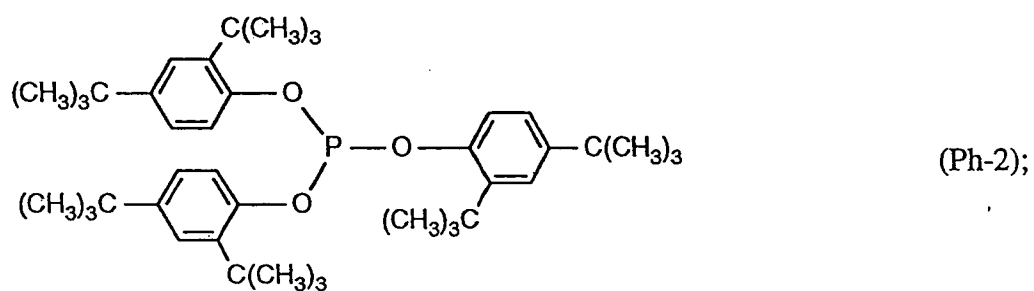
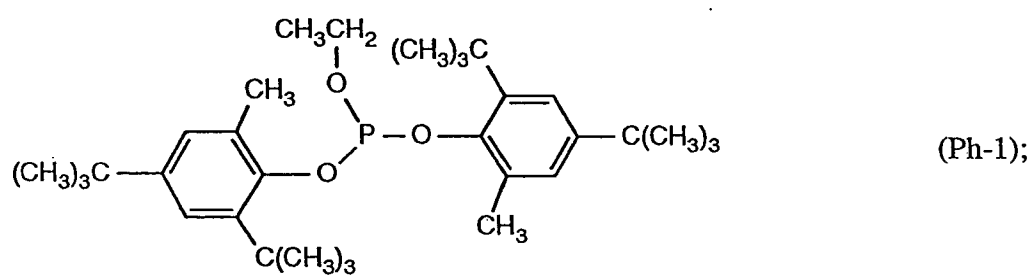
Y' -O-; und

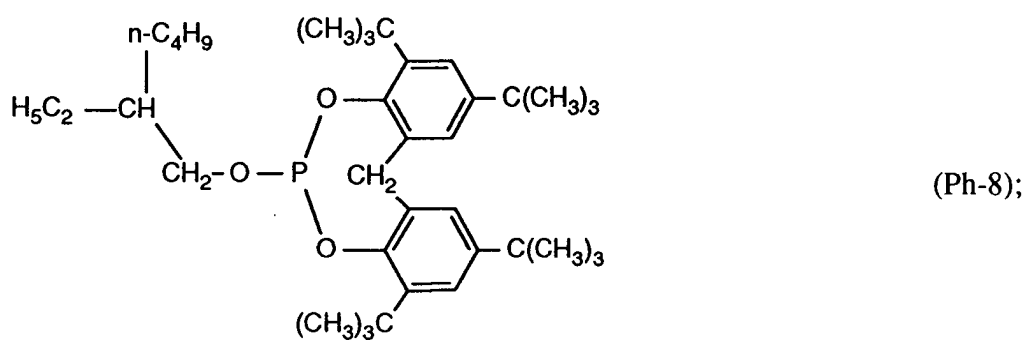
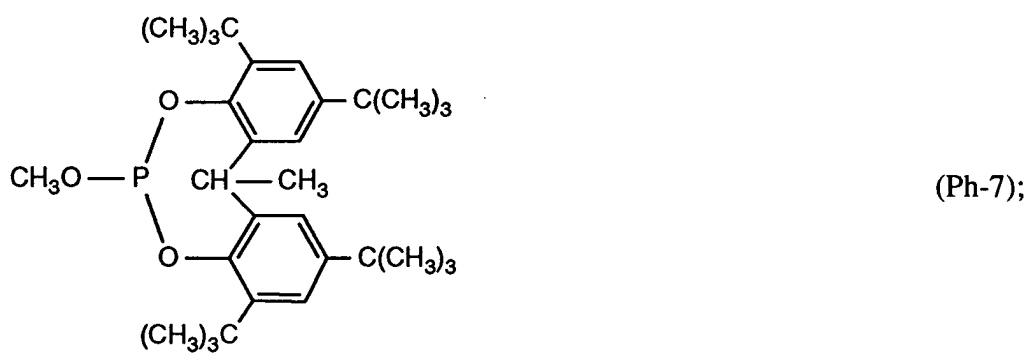
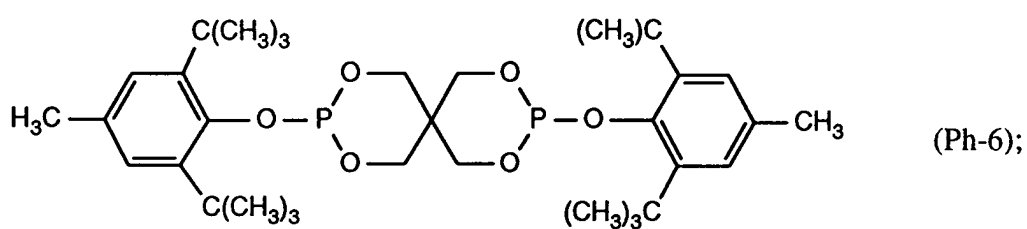
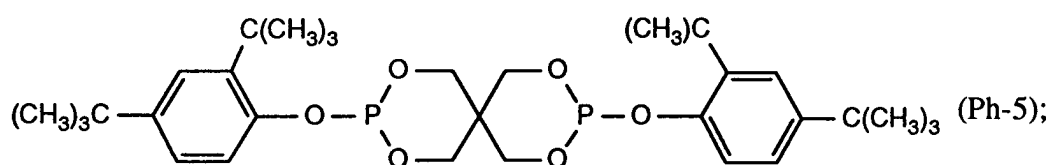
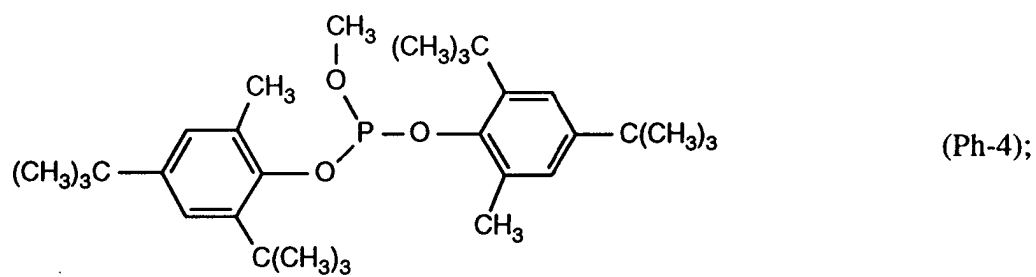
Z' eine direkte Bindung, -CH<sub>2</sub>- oder -CH(CH<sub>3</sub>)- ist.

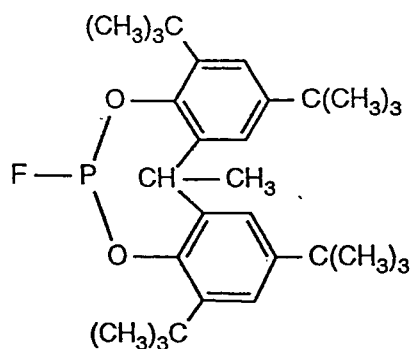
**[0014]** Besonders bevorzugt seien genannt: Phosphite, insbesondere solche der Formeln (1) und (5).



**[0015]** Die folgenden Verbindungen seien genannt als Beispiele für Phosphite und Phosphonite, die sich besonders eignen.



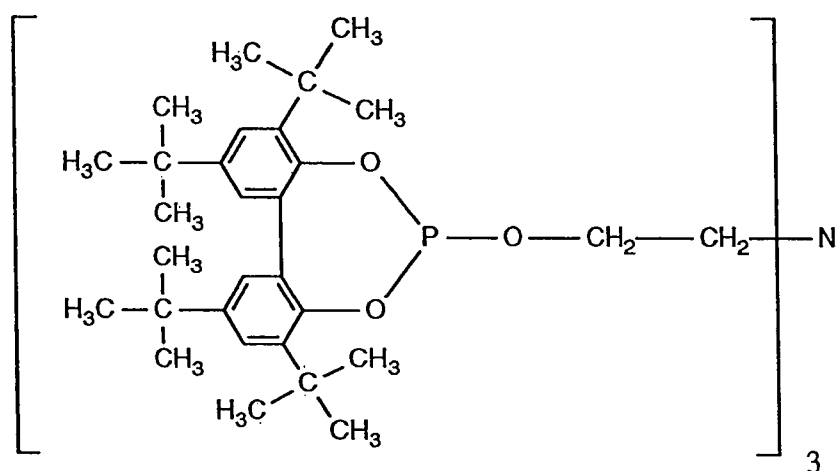




(Ph-9);



(Ph-10);



(Ph-11).

**[0016]** Die genannten Phosphite und Phosphonite sind bekannte Verbindungen; sie sind zum Teil kommerziell erhältlich.

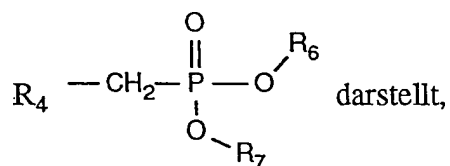
**[0017]** Von Interesse sind erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen, enthaltend als Komponente (d) eine Verbindung der Formel I oder II, worin n die Zahl 1 oder 3 bedeutet,

$R_1$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt,

$R_2$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet,

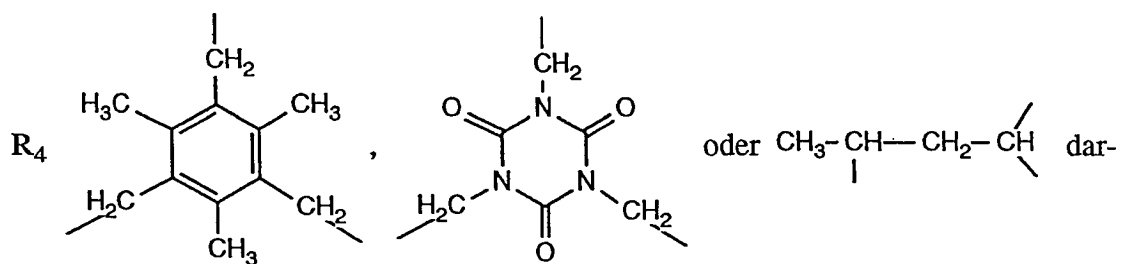
$R_3$  Wasserstoff oder Methyl darstellt,

wenn n 1 bedeutet,



darstellt,

wenn n 3 bedeutet,



stellt,

R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

R<sub>6</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder



bedeutet,

R<sub>7</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl darstellt,

M<sup>r+</sup> ein r-wertiges Metallkation ist, und

r 1, 2 oder 3 bedeutet.

**[0018]** Bevorzugt sind erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen, enthaltend als Komponente (d) eine Verbindung der Formel I, worin

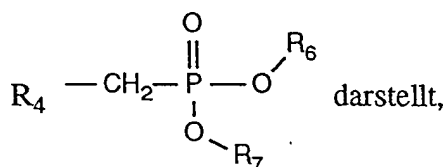
n die Zahl 1 oder 3 bedeutet,

R<sub>1</sub> tert-Butyl, Cyclohexyl oder Phenyl darstellt,

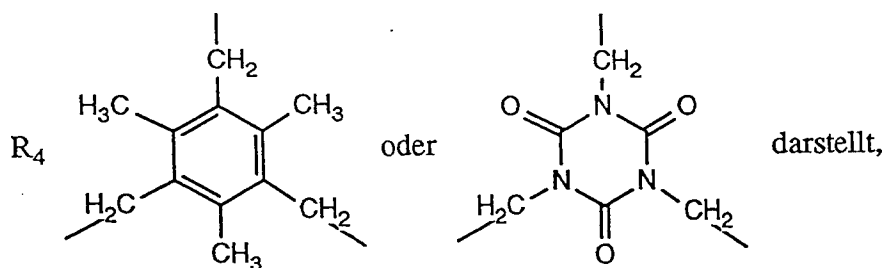
R<sub>2</sub> Wasserstoff, tert-Butyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet,

R<sub>3</sub> Wasserstoff darstellt,

wenn n 1 bedeutet,



wenn n 3 bedeutet,



R<sub>6</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder



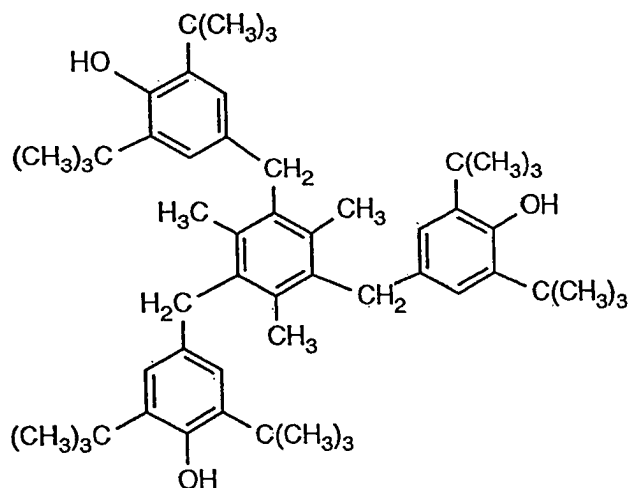
bedeutet,

R<sub>7</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl darstellt,

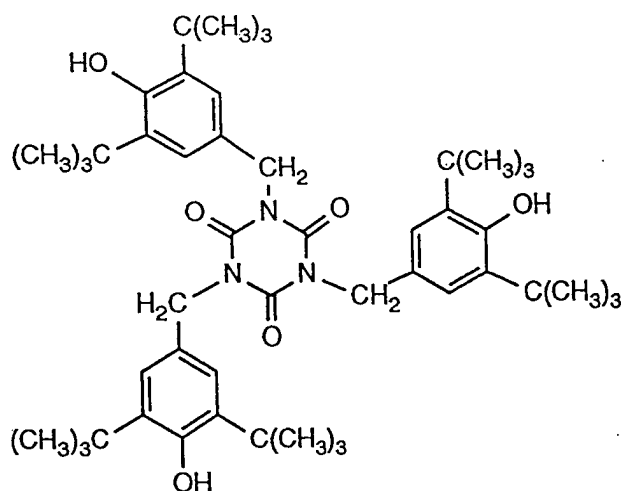
M<sup>r+</sup> Calcium ist, und

r 2 bedeutet.

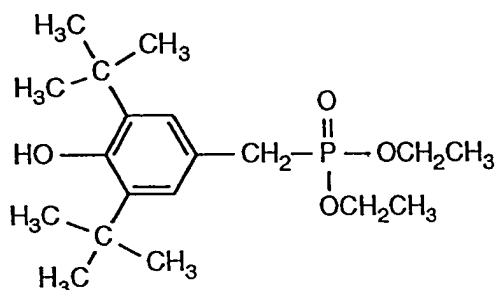
**[0019]** Ganz besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen, enthaltend als Komponente (d) Verbindungen der Formel



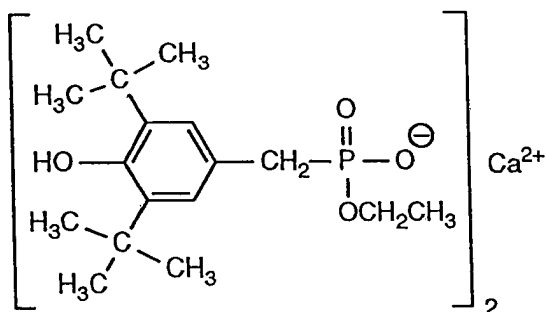
Irganox® 1330 (Ciba-Geigy)



Irganox® 3114 (Ciba-Geigy)



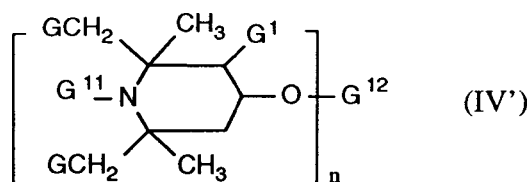
Irganox® 1222 (Ciba-Geigy)



Irganox® 1425 (Ciba-Geigy)

**[0020]** Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen, enthaltend als Komponente (c) sterisch gehinderte Amine der unter (a') bis (g') beschriebenen Klasse von Verbindungen mit einem Molekulargewicht, das größer als 500 ist, und die mindestens einen Rest der Formel III oder IV enthalten.

(a') Verbindungen der Formel IV'



worin  $n$  eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,  $G$  und  $G^1$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

$G^{11}$  Wasserstoff, Oxyl, Hydroxyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_8$ -Alkynyl,  $C_7$ - $C_{12}$ -Aralkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkoxy,  $C_7$ - $C_9$ -Phenylalkoxy,  $C_1$ - $C_8$ -Alkanoyl,  $C_3$ - $C_5$ -Alkenoyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Glycidyl oder eine Gruppe  $-CH_2CH(OH)-Z$ , worin  $Z$  Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, bedeutet, wobei  $G^{11}$  vorzugsweise H,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Allyl, Benzyl, Acetyl oder Acryloyl ist und

$G^{12}$ , wenn  $n$  1 ist, Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, Cyanethyl, Benzyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Carbonsäure, Carbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen, einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen bedeutet, wobei die Carbonsäure jeweils im aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Teil mit 1 bis 3 Gruppen  $-COOZ^{12}$  substituiert sein kann, worin  $Z^{12}$  H,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Alkenyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl ist,

wenn  $n$  2 ist,  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylen,  $C_4$ - $C_{12}$ -Alkenylen, Xylylen, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, Dicarbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Saure oder einen zweiwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 C-Atomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8-14 C-Atomen oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8-14 C-Atomen bedeutet, wobei die Dicarbonsäure jeweils im aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Teil mit 1 oder 2 Gruppen  $-COOZ^{12}$  substituiert sein kann,

wenn  $n$  3 ist, einen dreiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, der im aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Teil mit  $-COOZ^{12}$  substituiert sein kann, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure oder einen dreiwertigen Silylrest bedeutet

und wenn  $n$  4 ist, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure bedeutet.

**[0021]** Unter den angegebenen Carbonsäureresten sind dabei jeweils Reste der Formel  $(-CO)_nR$  zu verstehen, wobei die Bedeutung von  $n$  oben angegeben ist, und sich die Bedeutung von  $R$  aus der angegebenen Definition ergibt.

**[0022]** Bedeuten etwaige Substituenten  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, so stellen sie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

**[0023]** In der Bedeutung von  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl kann  $G^{11}$  oder  $G^{12}$  z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl darstellen.

**[0024]** Wenn  $G^{11}$   $C_3$ - $C_8$ -Alkenyl bedeutet, so kann es sich z.B. um 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl, 4-tert.-Butyl-2-butenyl handeln.

**[0025]**  $G^{11}$  ist als  $C_3$ - $C_8$ -Alkynyl bevorzugt Propargyl.

**[0026]** Als  $C_7$ - $C_{12}$ -Aralkyl ist  $G^{11}$  insbesondere Phenethyl und vor allem Benzyl.

**[0027]**  $G^{11}$  ist als  $C_1$ - $C_8$ -Alkanoyl beispielsweise Formyl, Propionyl, Butyryl, Octanoyl, aber bevorzugt Acetyl und als  $C_3$ - $C_5$ -Alkenoyl insbesondere Acryloyl.

**[0028]** Bedeutet  $G^{12}$  einen einwertigen Rest einer Carbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Essigsäure-, Capronsäure-, Stearinsäure-, Acryl-säure-, Methacrylsäure-, Benzoe- oder 13-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäurerest dar.

**[0029]** Bedeutet  $G^{12}$  einen einwertigen Silylrest, so stellt es beispielsweise einen Rest der Formel

$-(C_1H_{2j})_j-Si(Z')_2Z''$  dar, worin j eine ganze Zahl aus dem Bereich von 2 bis 5, und Z' und Z'' unabhängig voneinander  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy bedeuten.

**[0030]** Bedeutet  $G^{12}$  einen zweiwertigen Rest einer Dicarbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Malonsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipin-säure-, Korksäure-, Sebacinsäure-, Maleinsäure-, Itaconsäure-, Phthal-säure-, Dibutylmalonsäure-, Dibenzylmalonsäure-, Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure- oder Bicycloheptendicarbonsäurerest dar.

**[0031]** Stellt  $G^{12}$  einen dreiwertigen Rest einer Tricarbonsäure dar, so bedeutet es z.B. einen Trimellitsäure-, Citronensäure- oder Nitrilotriessigsäurerest.

**[0032]** Stellt  $G^{12}$  einen vierwertigen Rest einer Tetracarbonsäure dar, so bedeutet es z.B. den vierwertigen Rest von Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure oder von Pyromellitsäure.

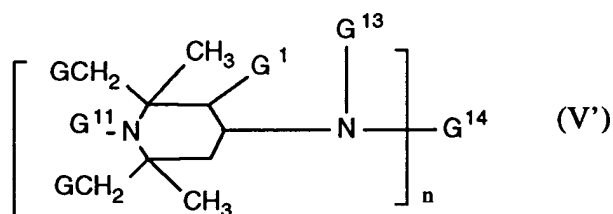
**[0033]** Bedeutet  $G^{12}$  einen zweiwertigen Rest einer Dicarbaminsäure, so stellt es beispielsweise einen Hexamethylendicarbaminsäure- oder einen 2,4-Toluylen-dicarbaminsäurerest dar.

**[0034]** Bevorzugt sind Verbindungen der Formel IV', worin G Wasserstoff ist,  $G^{11}$  Wasserstoff oder Methyl ist, n 2 ist und  $G^{12}$  der Diacylrest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 4-12 C-Atomen ist.

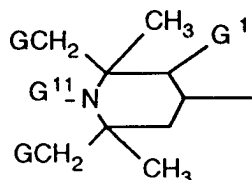
**[0035]** Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 1) 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 2) 1-Allyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 3) 1-Benzyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 4) 1-(4-tert.-Butyl-2-butenyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 5) 4-Stearoyloxy-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- $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat
- 9) Di-(1-benzyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-maleinat
- 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-diethyl-piperidin-4-yl)-sebacat
- 16) Di-(1-allyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phthalat
- 17) 1-Hydroxy-4- $\beta$ -cyanoethoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 18) 1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-acetat
- 19) Trimellitsäure-tri-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ester
- 20) 1-Acryloyl-4-benzyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 21) Diethylmalonsäure-di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ester
- 22) Dibutyl-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
- 23) Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
- 24) Di-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 25) Di-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 26) Hexan-1',6'-bis-(4-carbamoyloxy-1-n-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin)
- 27) Toluol-2',4'-bis-(4-carbamoyloxy-1-n-propyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin)
- 28) Dimethyl-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-silan
- 29) Phenyl-tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-silan
- 30) Tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phosphit
- 31) Tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)phosphat
- 32) Phenyl-[bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)]-phosphonat
- 33) 4-Hydroxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin
- 34) 4-Hydroxy-N-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 35) 4-Hydroxy-N-(2-hydroxypropyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 36) 1-Glycidyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

(b') Verbindungen der Formel V'



worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, G, G<sup>1</sup> und G<sup>11</sup> die unter (a') angegebene Bedeutung haben, G<sup>13</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-Aralkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanoyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel



ist und

G<sup>14</sup>, wenn n 1 ist, Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, mit einer Hydroxy-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-Z oder der Formel -CONH-Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet; wenn n 2 ist, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, Xylylen, eine -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-Gruppe oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-D-O- bedeutet, worin D C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylen, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen ist, oder vorausgesetzt, daß G<sup>13</sup> nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl bedeutet, G<sup>14</sup> auch 1-Oxo-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkylen, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure oder auch die Gruppe -CO- bedeuten kann, oder, wenn n 1 ist, G<sup>13</sup> und G<sup>14</sup> zusammen den zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure bedeuten können.

**[0036]** Stellen etwaige Substituenten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>- oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl dar, so haben sie die bereits unter (a') angegebene Bedeutung.

**[0037]** Bedeuten etwaige Substituenten C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, so stellen sie insbesondere Cyclohexyl dar.

**[0038]** Als C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-Aralkyl ist G<sup>13</sup> insbesondere Phenylethyl oder vor allem Benzyl. Als C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Hydroxyalkyl ist G<sup>13</sup> insbesondere 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl.

**[0039]** G<sup>13</sup> ist als C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanoyl beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl, aber bevorzugt Acetyl und als C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenoyl insbesondere Acryloyl.

**[0040]** Bedeutet G<sup>14</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, dann handelt es sich z.B. um Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl oder 2-Octenyl.

**[0041]** G<sup>14</sup> als mit einer Hydroxy-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl kann z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Cyanethyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Aminocarbonylpropyl oder 2-(Dimethylaminocarbonyl)-ethyl sein.

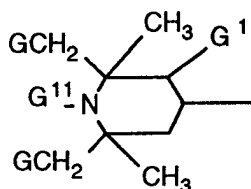
**[0042]** Stellen etwaige Substituenten C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen dar, so handelt es sich z.B. um Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

**[0043]** Bedeuten etwaige Substituenten C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylen, so stellen sie z.B. o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen dar.

**[0044]** Als C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen ist insbesondere Cyclohexylen zu nennen.

**[0045]** Bevorzugt sind Verbindungen der Formel V', worin n 1 oder 2 ist, G Wasserstoff ist, G<sup>11</sup> Wasserstoff oder Methyl ist, G<sup>13</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder eine Gruppe der Formel

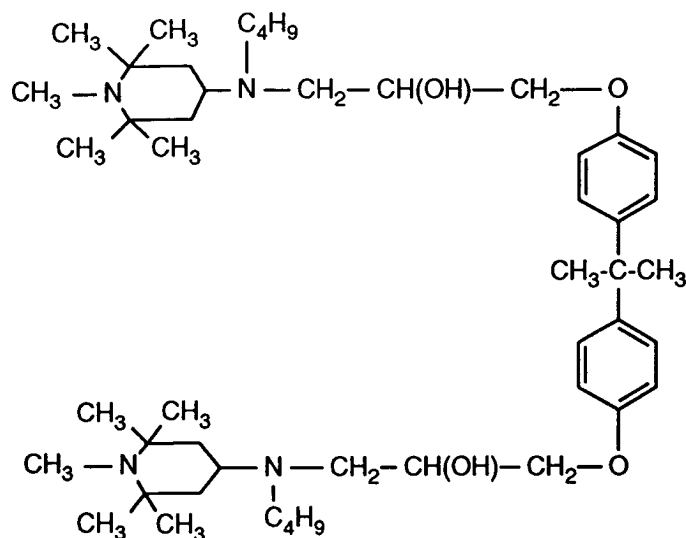




ist und  $G^{14}$  im Fall von  $n = 1$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl ist, und im Fall von  $n = 2$   $C_2$ - $C_8$ -Alkylen oder 1-Oxo- $C_2$ - $C_8$ -alkylen ist.

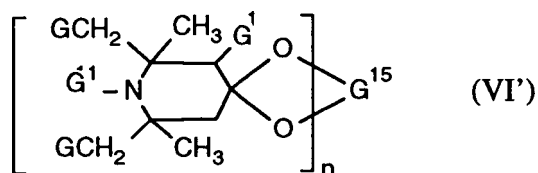
**[0046]** Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 37) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diamin
- 38) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-di-acetamid
- 39) Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-amin
- 40) 4-Benzoylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 41) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-dibutyl-adipamid
- 42) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-dicyclohexyl-2-hydroxypropylen-1,3-diamin
- 43) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-p-xylylen-diamin
- 44) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succindiamid
- 45) N-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)- $\beta$ -aminodipropionsäure-di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ester
- 46) Die Verbindung der Formel



- 47) 4-(Bis-2-hydroxyethyl-amino)-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin
- 48) 4-(3-Methyl-4-hydroxy-5-tert.-butyl-benzoesäureamido)-2,2,6,6-tetra-methylpiperidin
- 49) 4-Methacrylamido-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin

(c') Verbindungen der Formel VI'



worin  $n$  die Zahl 1 oder 2 bedeutet,  $G$ ,  $G^1$  und  $G^{11}$  die unter (a) angegebene Bedeutung haben und  $G^{15}$ , wenn  $n = 1$  ist,  $C_2$ - $C_8$ -Alkylen oder -Hydroxyalkylen oder  $C_4$ - $C_{22}$ -Acyloxyalkylen, wenn  $n = 2$  ist, die Gruppe  $(-CH_2)_2C(CH_2)_2$  bedeutet.

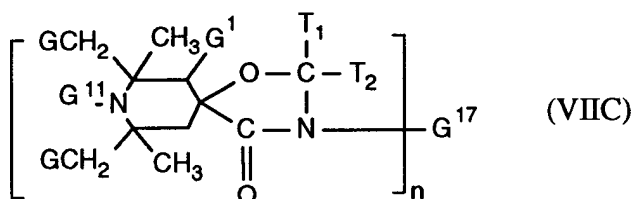
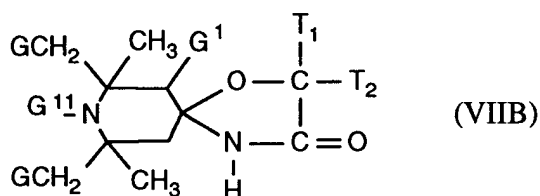
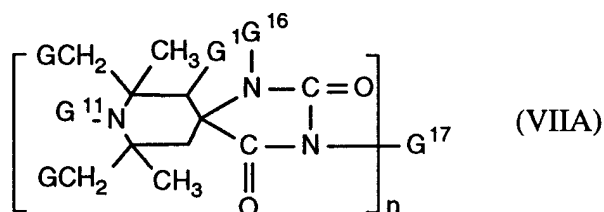
**[0047]** Bedeutet  $G^{15}$   $C_2$ - $C_8$ -Alkylen oder -Hydroxyalkylen, so stellt es beispielsweise Ethylen, 1-Methyl-ethylen, Propylen, 2-Ethyl-propylen oder 2-Ethyl-2-hydroxymethylpropylen dar.

**[0048]** Als  $C_4$ - $C_{22}$ -Acyloxyalkylen bedeutet  $G^{15}$  z.B. 2-Ethyl-2-acetoxymethylpropylen.

[0049] Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 50) 9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan
- 51) 9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-3-ethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan
- 52) 8-Aza-2,7,7,8,9,9-hexamethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan
- 53) 9-Aza-3-hydroxymethyl-3-ethyl-8,8,9,10,10-pentamethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan
- 54) 9-Aza-3-ethyl-3-acetoxymethyl-9-acetyl-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan
- 55) 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);

(d') Verbindungen der Formeln VIIA, VIIB und VIIC, wobei Verbindungen der Formel VIIC bevorzugt sind,



worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, G, G<sup>1</sup> und G<sup>11</sup> die unter (a') angegebene Bedeutung haben, G<sup>16</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Allyl, Benzyl, Glycidyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkyl ist und G<sup>17</sup>, wenn n 1 ist, Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, Glycidyl oder eine Gruppe der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-COO-Q oder der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-CO-Q ist, worin p 1 oder 2 und Q C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl sind, wenn n 2 ist, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenylen, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-D-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-, worin D C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylen, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen ist, oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>CH(OZ')CH<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>-CH(OZ')CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- bedeutet, worin Z' Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Allyl, Benzyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanoyl oder Benzoyl ist, T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl bedeuten oder T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> zusammen mit dem sie bindenden C-Atom einen C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Cycloalkanring bilden.

[0050] Bedeuten etwaige Substituenten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, so stellen sie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

[0051] Etwaige Substituenten in der Bedeutung von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl können z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl darstellen.

[0052] Bedeuten etwaige Substituenten C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkyl, so stellen sie z.B. Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, n-Butoxyethyl, tert.-Butoxyethyl, Isopropoxyethyl oder Propoxypropyl dar.

[0053] Stellt G<sup>17</sup> C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenyl dar, so bedeutet es z.B. 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl oder 2-Pentenyl.

[0054] Als C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl sind G<sup>17</sup>, T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> insbesondere Phenethyl oder vor allem Benzyl. Bilden T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub>

zusammen mit dem C-Atom einen Cycloalkanring, so kann dies z.B. ein Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cyclooctan- oder Cyclododecanring sein.

**[0055]** Bedeutet  $G^{17}$   $C_2$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl, so stellt es z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl dar.

**[0056]** Als  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl bedeuten  $G^{17}$ ,  $T_1$  und  $T_2$  insbesondere Phenyl,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthyl, die gegebenenfalls mit Halogen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiert sind.

**[0057]** Stellt  $G^{17}$   $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylen dar, so handelt es sich z.B. um Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

**[0058]** Als  $C_4$ - $C_{12}$ -Alkenylen bedeutet  $G^{17}$  insbesondere 2-Butenylen, 2-Pentenylen oder 3-Hexenylen.

**[0059]** Bedeutet  $G^{17}$   $C_6$ - $C_{12}$ -Arylen, so stellt es beispielsweise o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen dar.

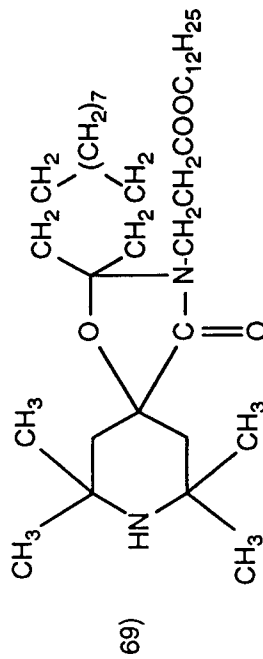
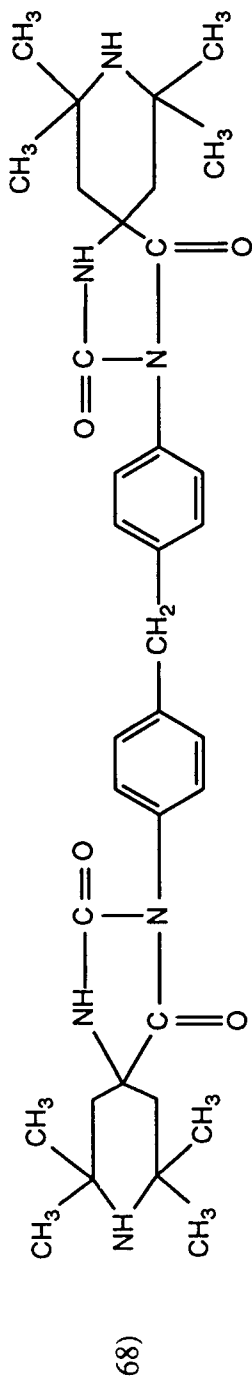
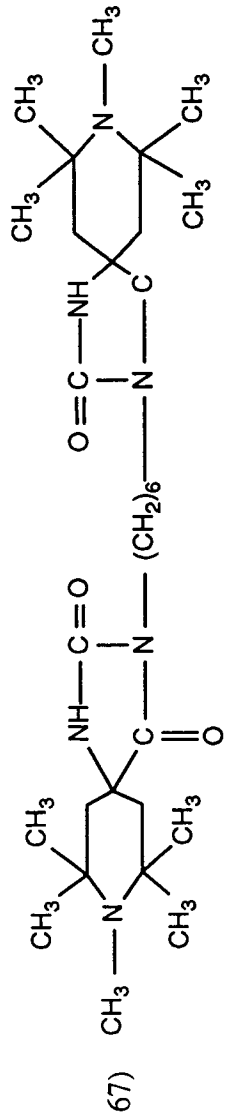
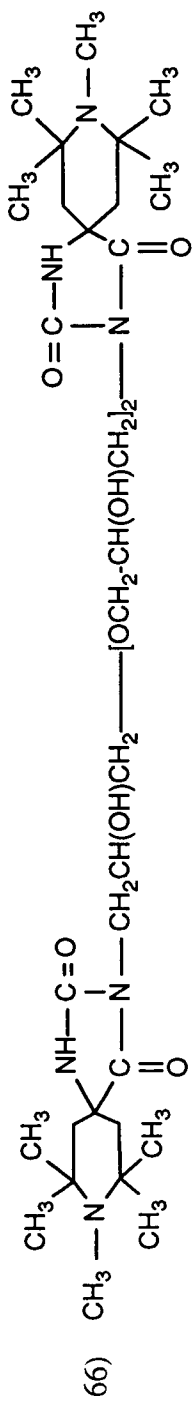
**[0060]** Bedeutet  $Z'$   $C_2$ - $C_{12}$ -Alkanoyl, so stellt es beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, aber bevorzugt Acetyl dar.

**[0061]** D hat als  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkylen,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylen oder  $C_6$ - $C_{12}$ -Cycloalkylen die unter (b') angegebene Bedeutung.

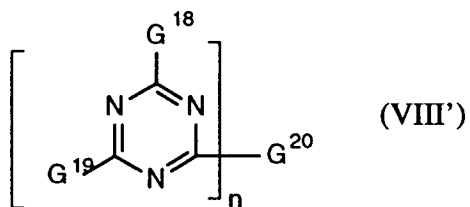
**[0062]** Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 56) 3-Benzyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion
- 57) 3-n-Octyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion
- 58) 3-Allyl-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion
- 59) 3-Glycidyl-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion
- 60) 1,3,7,7,8,9,9-Heptamethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion
- 61) 2-Iso-propyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4.5]decan
- 62) 2,2-Dibutyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4.5]decan
- 63) 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro[5.1.11.2]-heneicosan
- 64) 2-Butyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-4,8-diaza-3-oxo-spiro-[4.5]decan und bevorzugt:
- 65) 8-Acetyl-3-dodecyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion

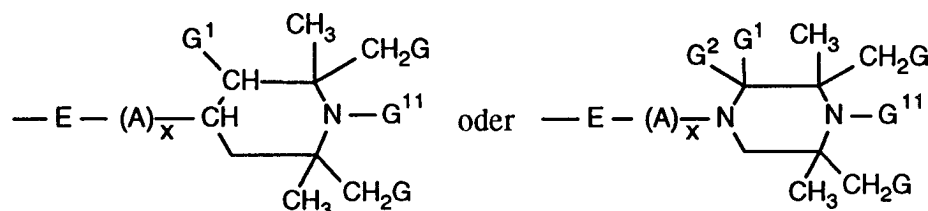
oder die Verbindungen der folgenden Formeln:



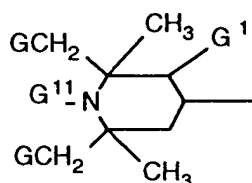
(e') Verbindungen der Formel VII', die ihrerseits bevorzugt sind,



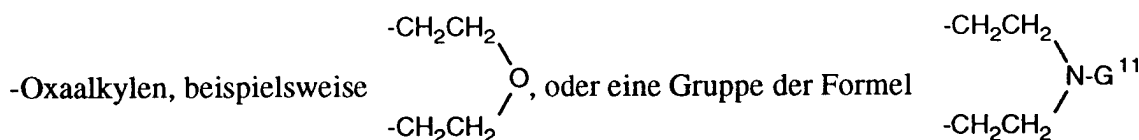
worin  $n$  die Zahl 1 oder 2 ist und  $G^{18}$  eine Gruppe einer der Formeln



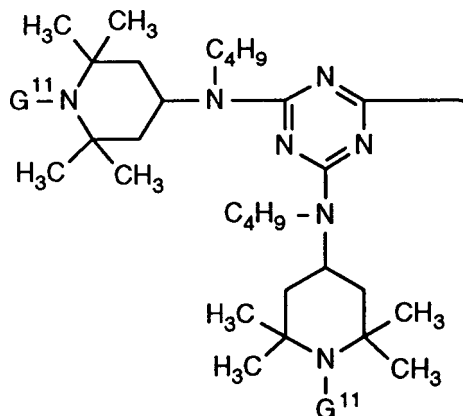
bedeutet, worin G und G<sup>11</sup> die unter (a') angegebene Bedeutung haben und G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl oder gemeinsam einen Substituenten =O bedeuten,  
 E -O- oder -NG<sup>13</sup>- ist, A C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O- und x eine der Zahlen 0 oder 1 bedeuten,  
 G<sup>13</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Hydroxyalkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl darstellt,  
 G<sup>19</sup> gleich G<sup>18</sup> oder eine der Gruppen -NG<sup>21</sup>G<sup>22</sup>, -OG<sup>23</sup>, -NHCH<sub>2</sub>OG<sup>23</sup> oder -N(CH<sub>2</sub>OG<sup>23</sup>)<sub>2</sub> ist,  
 G<sup>20</sup>, wenn n = 1 ist, gleich G<sup>18</sup> oder G<sup>19</sup>, und wenn n = 2 ist, eine Gruppe -E-B-E- ist, worin B C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder durch 1 oder 2 Gruppen -N(G<sup>21</sup>)- unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen bedeutet,  
 G<sup>21</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel



ist, G<sup>22</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl und G<sup>23</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Phenyl bedeuten oder G<sup>21</sup> und G<sup>22</sup> zusammen C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen oder



sind, oder G<sup>21</sup> eine Gruppe der Formel



bedeutet.

**[0063]** Bedeuten etwaige Substituenten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, so stellen sie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

**[0064]** Bedeuten etwaige Substituenten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, so stellen sie z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl dar.

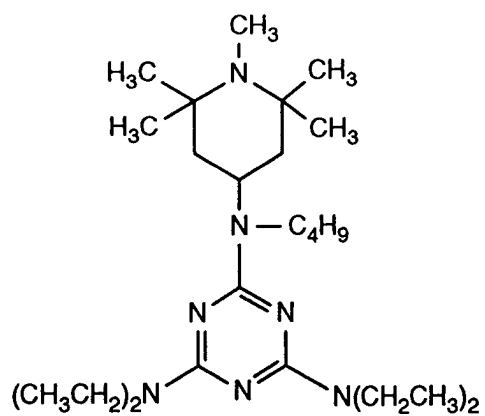
**[0065]** Bedeutet A C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, so stellt es beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen oder Hexamethylen dar.

**[0066]** Stellen G<sup>21</sup> und G<sup>22</sup> zusammen C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen oder Oxaalkylen dar, so bedeutet dies z.B. Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentamethylen.

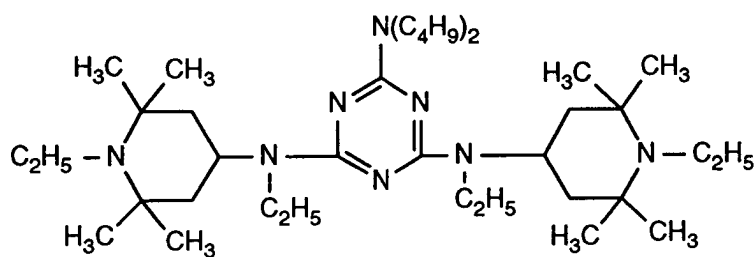
**[0067]** Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind die Verbindungen der folgenden For-

meln:

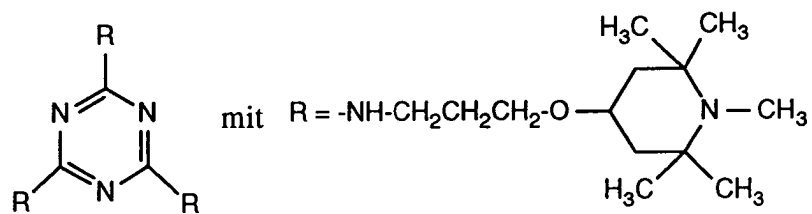
70)



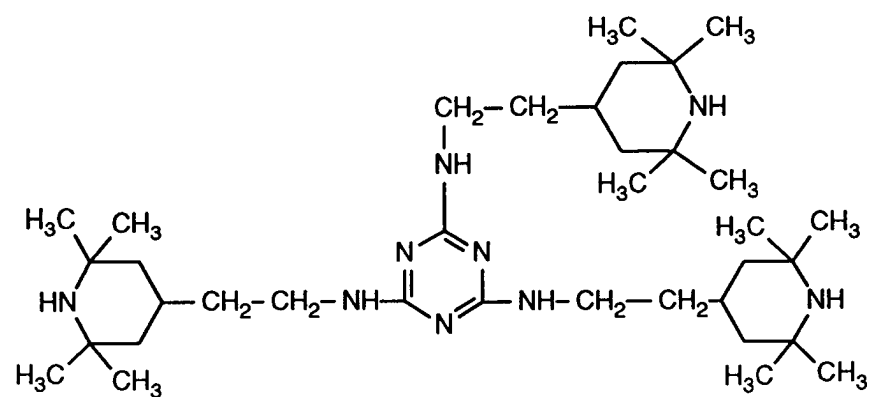
71)

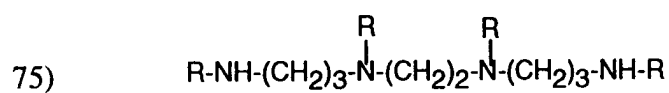
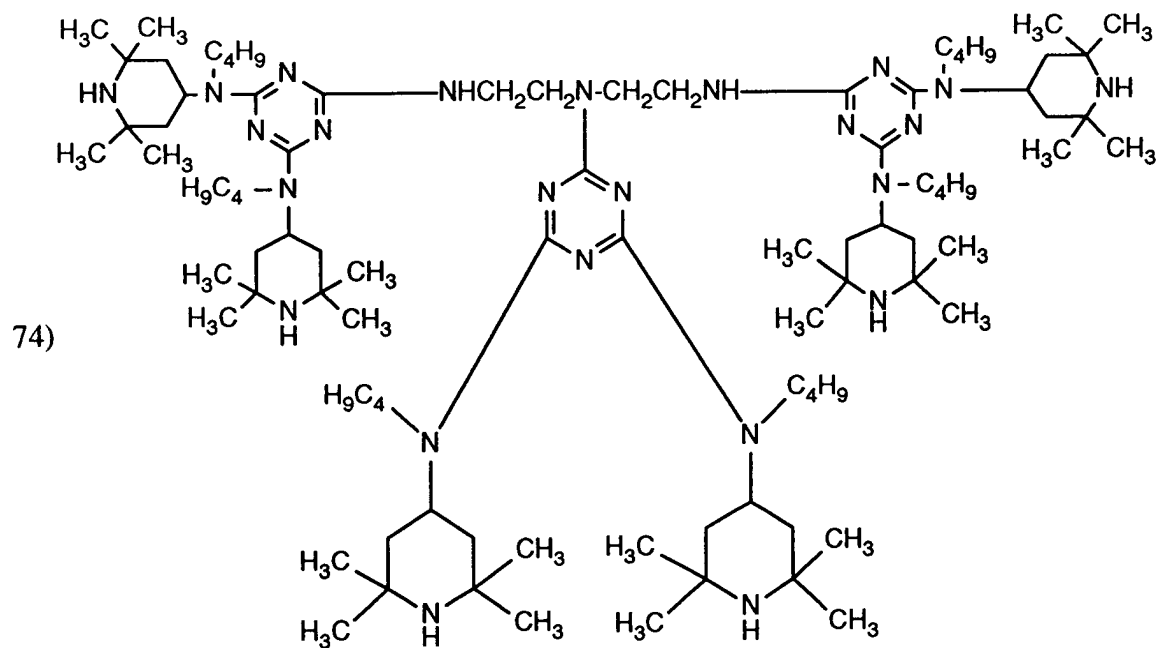


72)

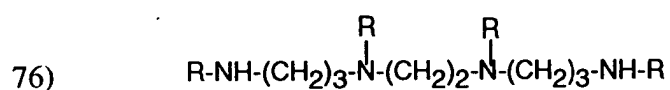
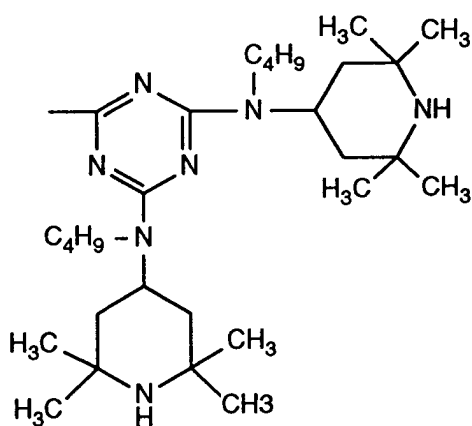


73)



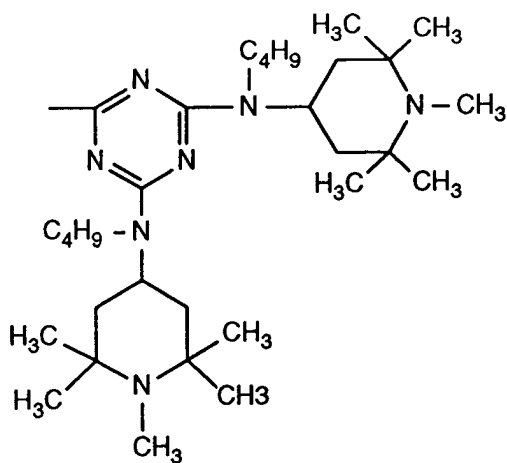


mit R =

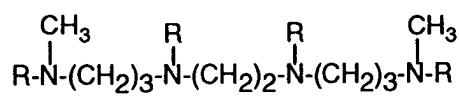


(Amin J)

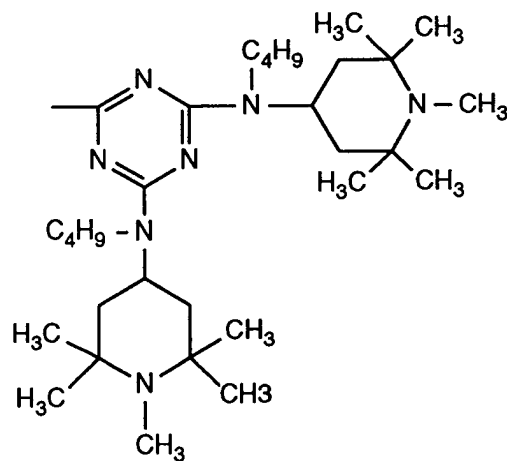
mit R =



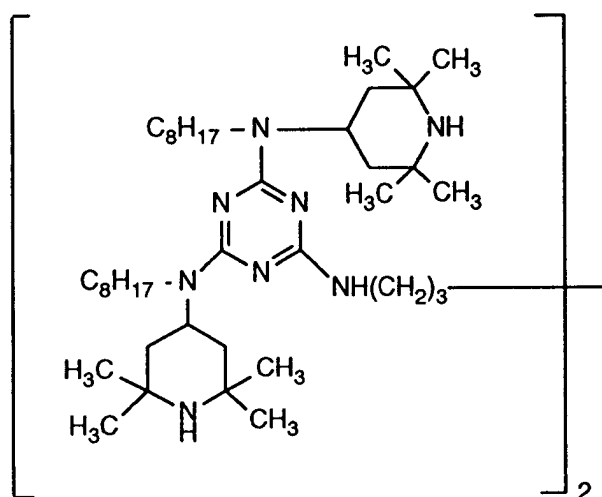
77)



mit R =

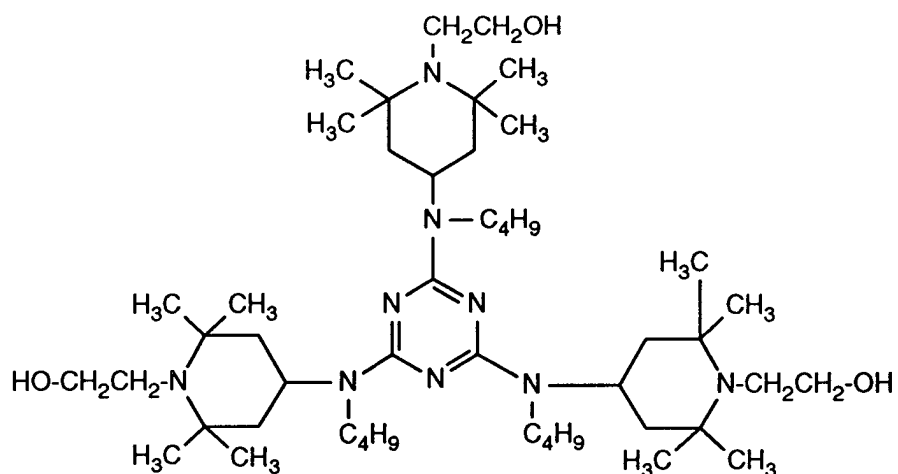


78)

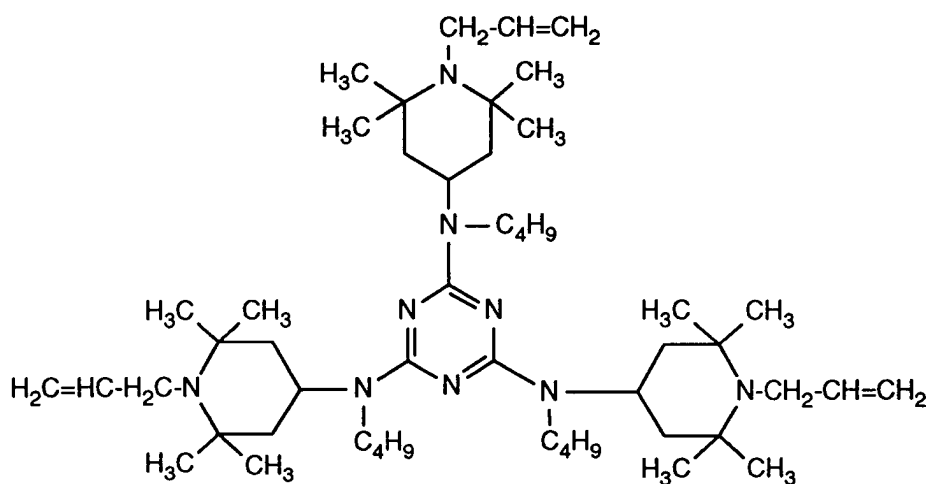




79)



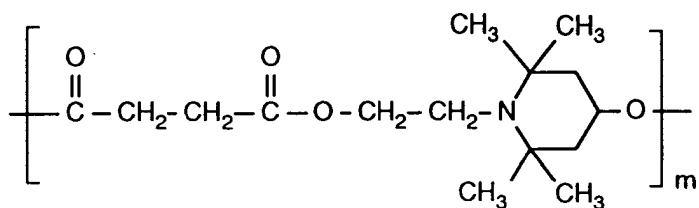
80)



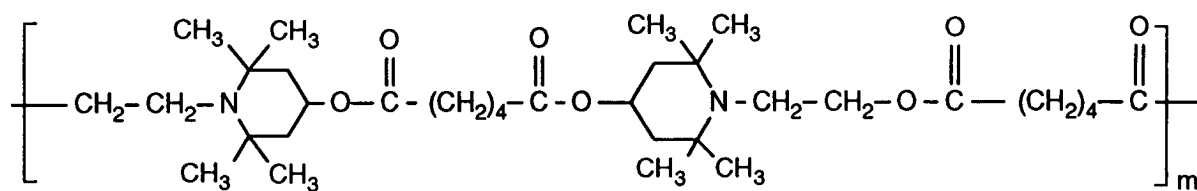
(f') Oligomere oder polymere Verbindungen, deren wiederkehrende Struktureinheit einen 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinrest enthält, insbesondere Polyester, Polyäther, Polyamide, Polyamine, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyaminotriazine, Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide und deren Copolymere, die solche Reste enthalten.

**[0068]** Beispiele für 2,2,6,6-Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind die Verbindungen der folgenden Formeln, wobei  $m$  eine Zahl von 2 bis etwa 200 bedeutet.

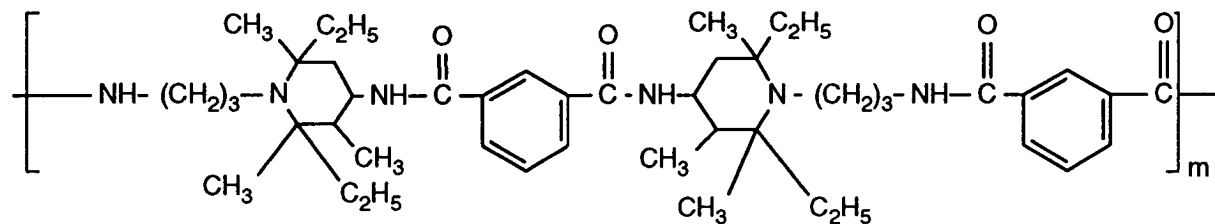
81)



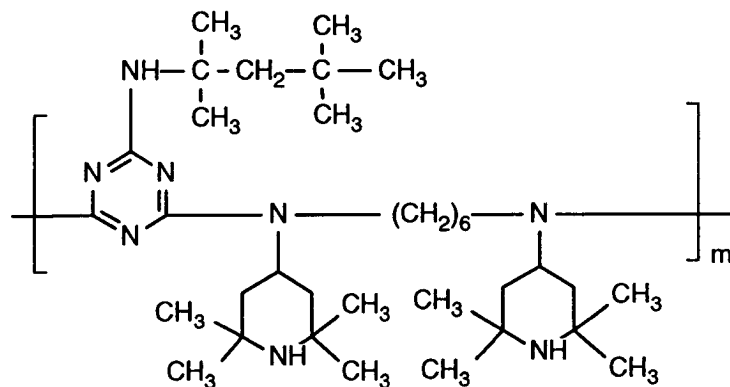
82)



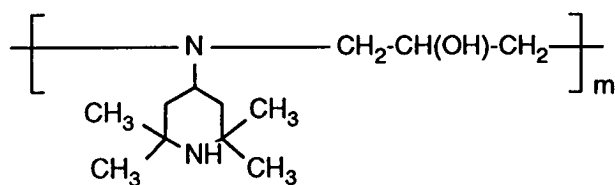
83)



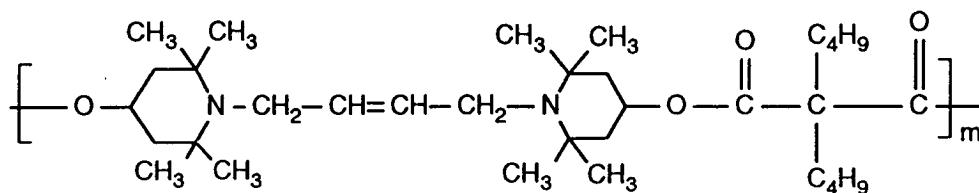
84)



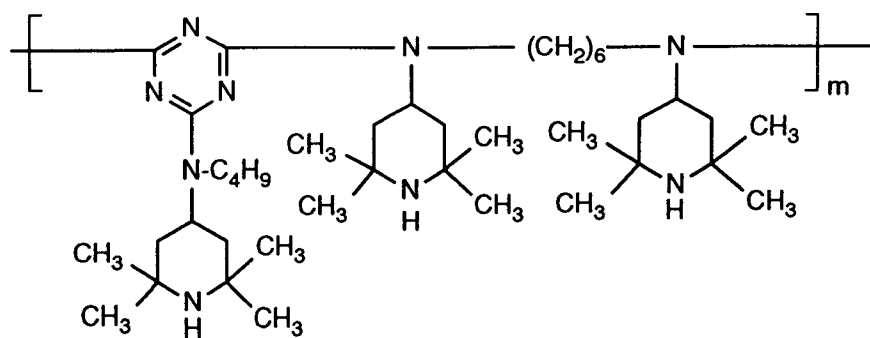
85)



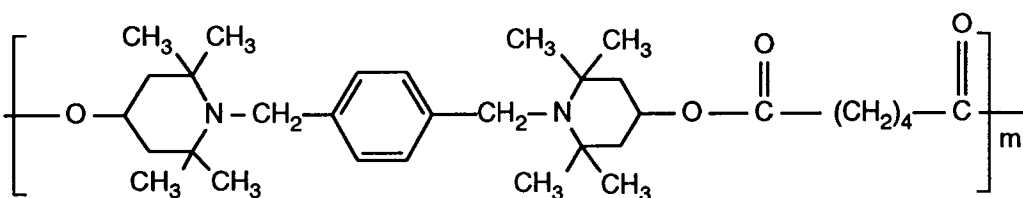
86)



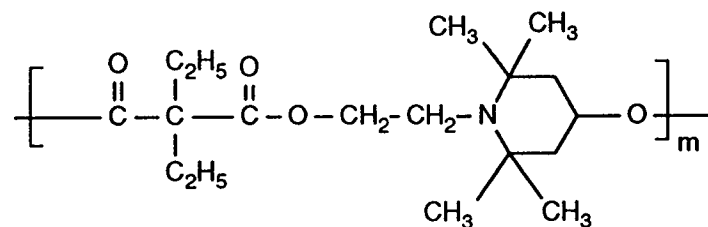
87)



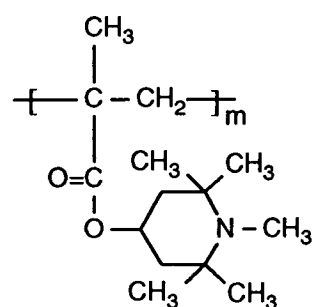
88)



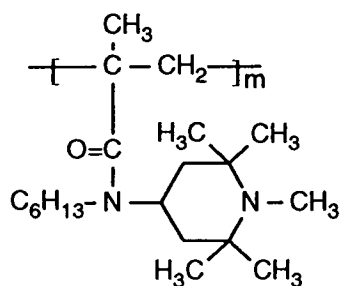
89)



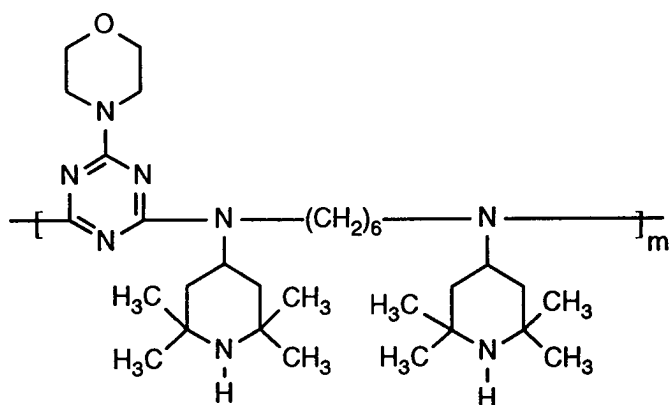
90)



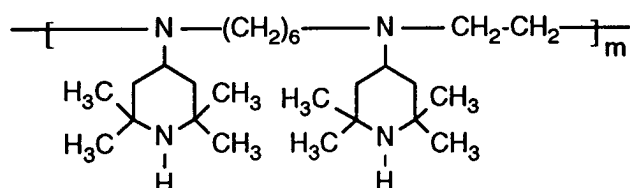
91)



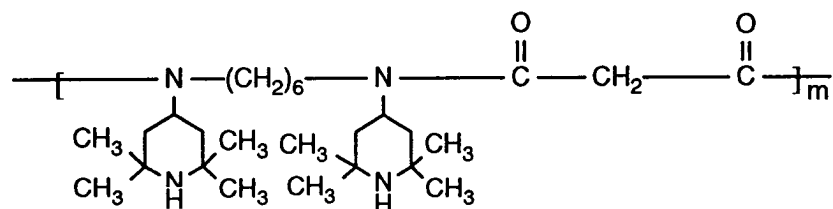
92)



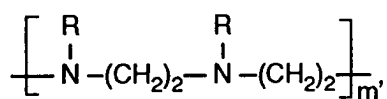
93)



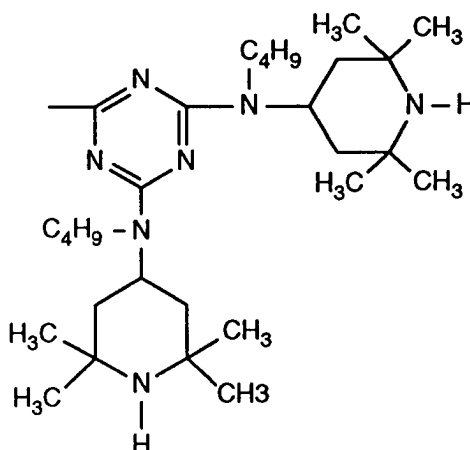
94)



95)

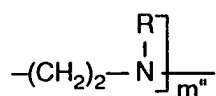


wobei R =



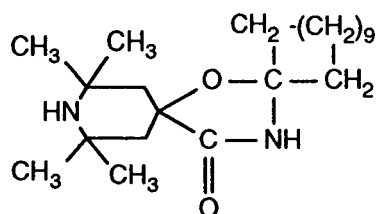
ist oder für

eine Verzweigung der Kette

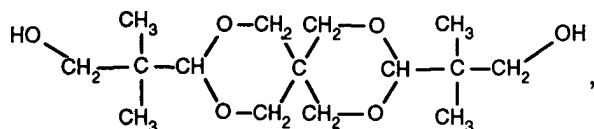
steht,  $m'$  und  $m''$  jeweils eine ganze Zahl aus dem Bereich 0-200 bedeuten mit der Bedingung

$$m' + m'' = m.$$

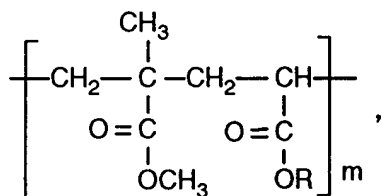
**[0069]** Weitere Beispiele für polymere Verbindungen sind Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formel



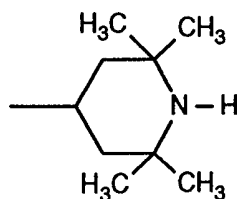
mit Epichlorhydrin; Polyester aus Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure mit einem bifunktionellen Alkohol der Formel



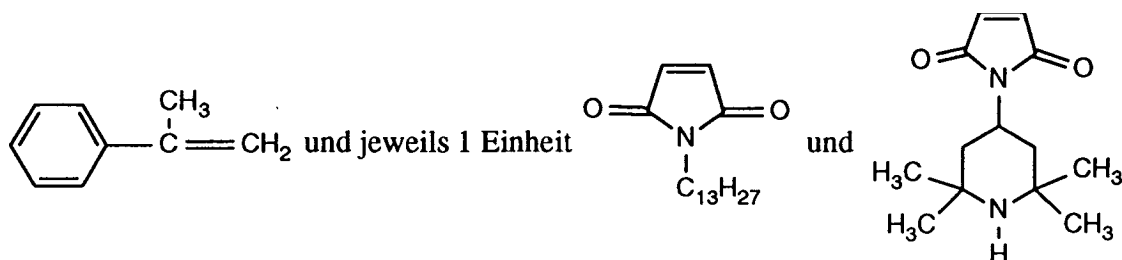
dessen von der Tetracarbonsäure stammenden Carboxyl-Seitenketten mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin verestert sind; Verbindungen der Formel



wobei ca. ein Drittel der Reste R die Bedeutung  $-C_2H_5$  haben und die anderen

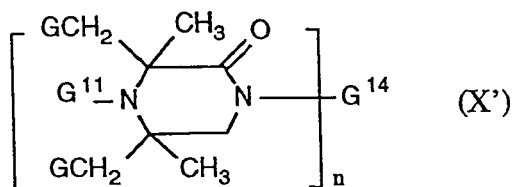


bedeuten und m eine Zahl aus dem Bereich von 2 bis 200 ist; oder Copolymerisate, deren Wiederkehrende Einheit aus 2 Einheiten



aufgebaut ist.

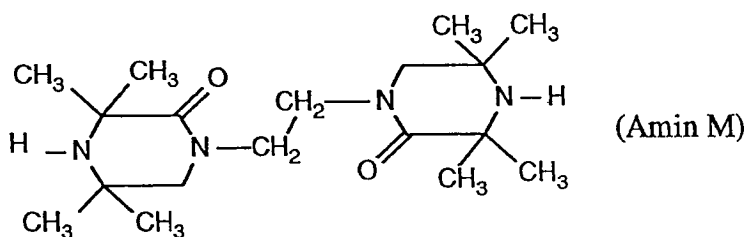
(g') Verbindungen der Formel X'



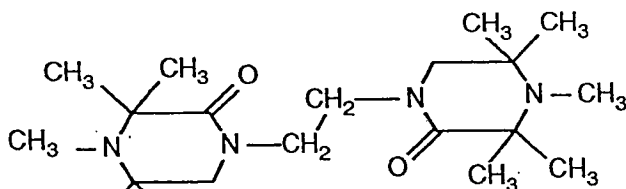
worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet und worin G und  $G^{11}$  die unter (a'), und  $G^{14}$  die unter (b') angegebene Bedeutung haben, wobei für  $G^{14}$  die Bedeutungen  $-CONH-Z$  und  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-$  ausgeschlossen sind.

[0070] Beispiele für solche Verbindungen sind:

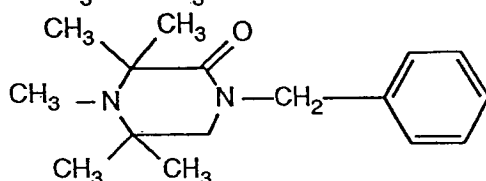
100)



101)



102)



**[0071]** Von Interesse sind erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen, worin die Komponente (c) eine Verbindung der Formel IV' darstellt, worin n eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 4 bedeutet, G und G<sup>1</sup> Wasserstoff sind und

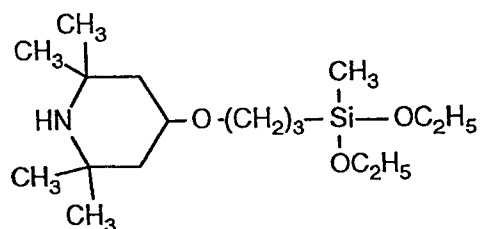
G<sup>11</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl und

G<sup>12</sup>, wenn n = 1 ist, einen Rest der Formel -(C<sub>j</sub>H<sub>2j</sub>)-Si(Z')<sub>2</sub>Z'', worin j eine ganze Zahl aus dem Bereich von 2 bis 5, und Z' und Z'' unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy bedeuten, darstellt und

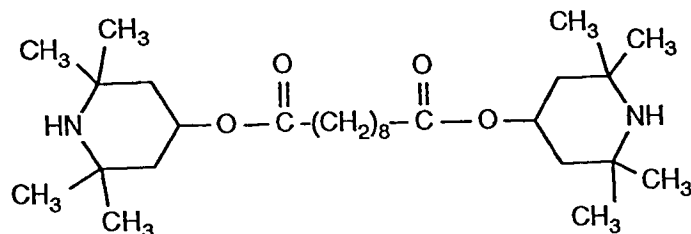
G<sup>12</sup>, wenn n = 2 ist, einen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 12 C-Atomen, der durch -COOZ<sup>12</sup> substituiert sein kann, wobei Z<sup>12</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl ist,

G<sup>12</sup>, wenn n = 3 ist, einen Rest einer aromatischen Tricarbonsäure mit 9 bis 15 C-Atomen,

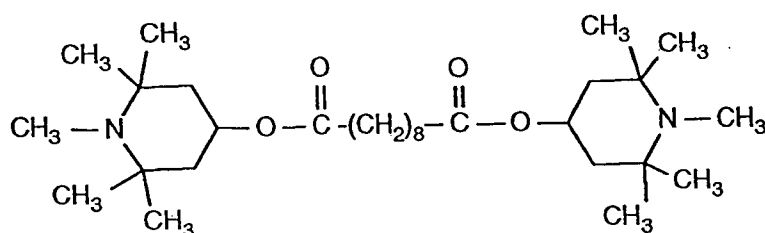
G<sup>12</sup>, wenn n = 4 ist, einen Rest einer aliphatischen Tetracarbonsäure mit 8 bis 12 C-Atomen darstellt; Amine von besonderem technischem Interesse aus dieser Klasse sind solche der Formeln



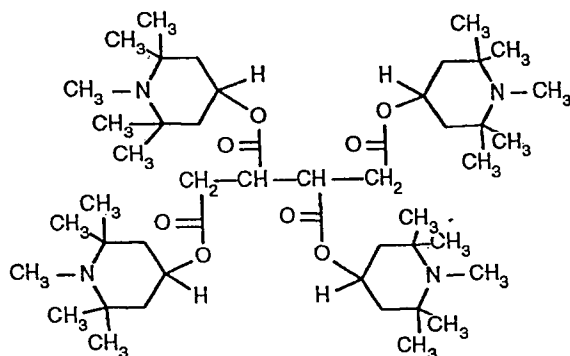
(Amin B),



(Amin C),



(Amin D),



(Amin E),

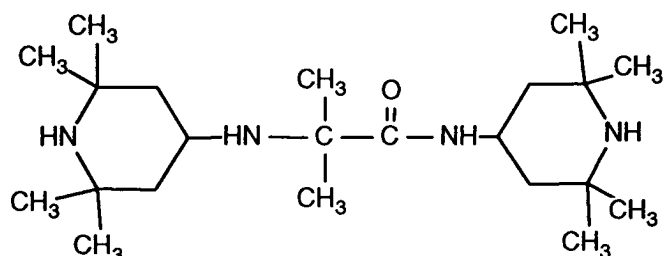
sowie Ester der Butan- 1,2,3,4-tetracarbonsäure mit je 2 Einheiten 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxy-piperidin und  $C_{13}H_{27}-OH$  (Amin F).

**[0072]** Ebenso von Interesse sind erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen, worin die Komponente (c) eine Verbindung der Formel V' darstellt, worin n 2 ist, G und G<sup>1</sup> Wasserstoff sind,

G<sup>11</sup> Wasserstoff oder Methyl darstellt,

G<sup>13</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl bedeuten, und

G<sup>14</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder 1-Oxo-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkylen ist; ein Amin von besonderem technischem Interesse aus dieser Klasse ist die Verbindung der Formel



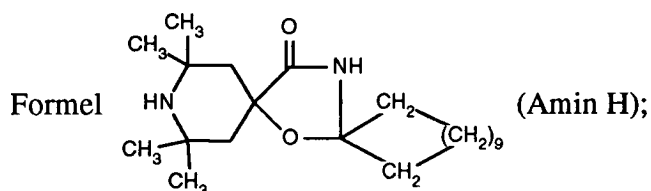
(Amin G);

**[0073]** Verbindungen der Formel VIIC, worin n 1 ist, G, G<sup>1</sup> und G<sup>17</sup> Wasserstoff sind,

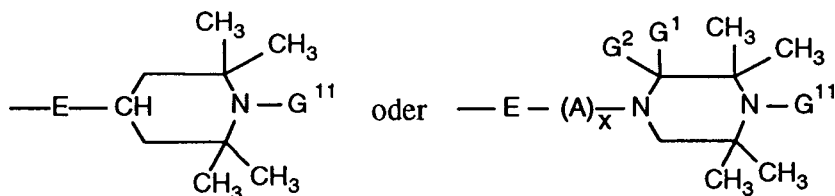
G<sup>11</sup> Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und

T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> zusammen mit dem sie bindenden C-Atom einen C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Cycloalkanring bilden;

ein Amin von besonderem technischem Interesse aus dieser Klasse ist die Verbindung der



[0074] Verbindungen der Formel VIII', worin n 1 oder 2 ist,  
 $G^{18}$  und  $G^{19}$  eine Gruppe einer der Formeln



bedeuten,

$G^{11}$  Wasserstoff oder Methyl ist,

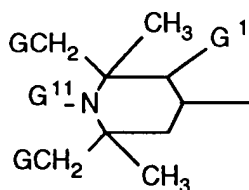
$G^1$  und  $G^2$  Wasserstoff oder gemeinsam einen Substituenten =O bedeuten,

E -O- oder -NG<sup>13</sup>- ist, A C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen und x eine der Zahlen 0 oder 1 bedeuten,

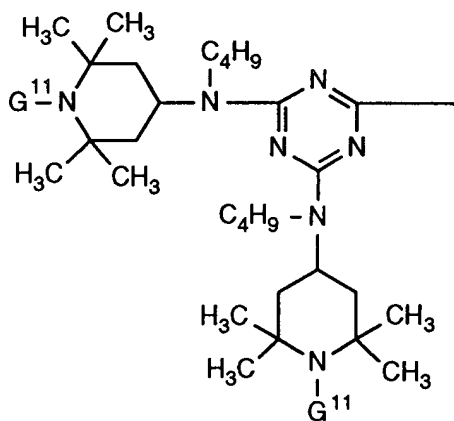
$G^{13}$  Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Cyclohexyl darstellt,

$G^{20}$ , wenn n = 1 ist, gleich  $G^{18}$ , und wenn n = 2 ist, eine Gruppe -E-B-E- ist, worin B C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder durch 1 oder 2 Gruppen -N( $G^{21}$ )- unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen bedeutet,

$G^{21}$  C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel



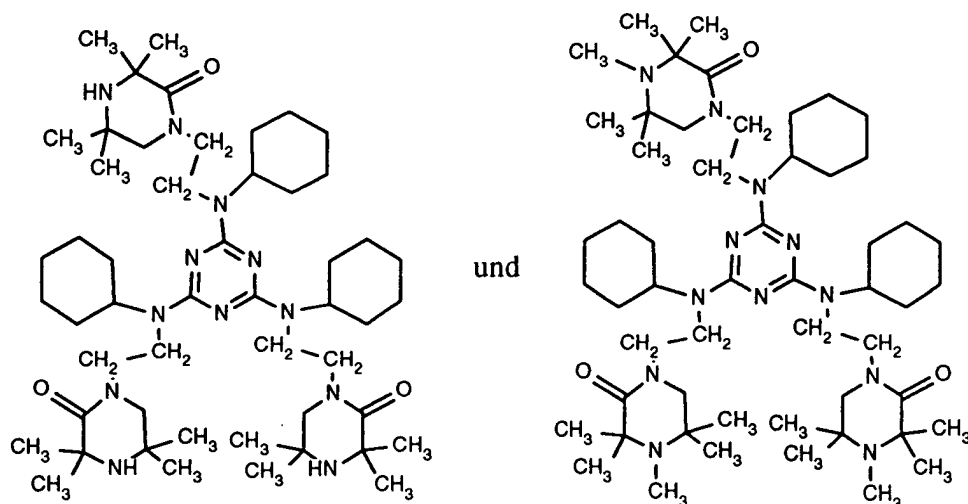
ist, oder  $G^{21}$  eine Gruppe der Formel



bedeutet;

sterisch gehinderte Amine von besonderem technischem Interesse aus dieser Klasse sind die oben beschriebene Verbindung (76)[= Amin J] sowie die Verbindungen der Formeln





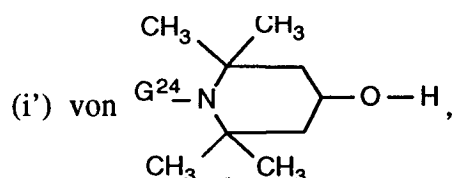
(Amine K und L);

**[0075]** Verbindungen der Formel X', worin n 2 ist, G<sup>11</sup> Wasserstoff oder Methyl und G<sup>14</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen bedeutet;

ein Amin von besonderem technischem Interesse aus dieser Klasse ist die oben beschriebene Verbindung (100) [= Amin M]; sowie

oligomere Verbindungen mit 2 bis 10 wiederkehrenden Einheiten, wie sie durch Reaktion

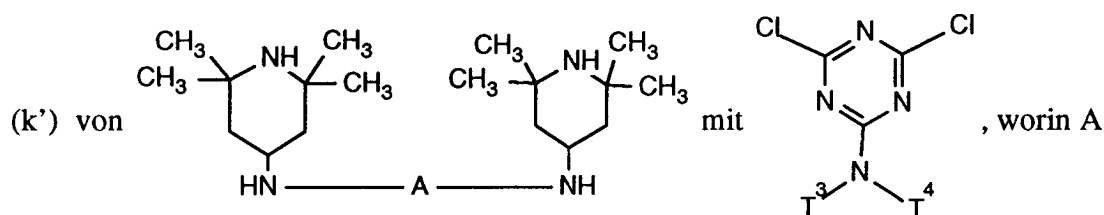
(i') von



worin G<sup>24</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Hydroxyalkyl bedeutet, mit einer aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäure oder einem geeigneten reaktiven Derivat wie dem Diester, dem Dichlorid oder dem Anhydrid;

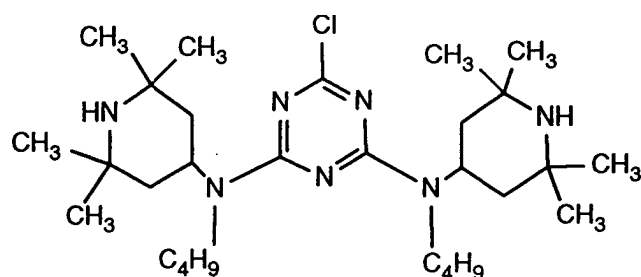
(j') von einem linearen oligomeren Polyester aus einem Dialkohol und Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin;

(k') von



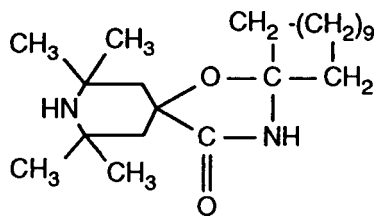
C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, T<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Cyclohexyl, T<sup>4</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, oder T<sup>3</sup> und T<sup>4</sup> zusammen C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen oder C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Oxaalkylen bedeuten;

(l') von H<sub>2</sub>N-A-NH-A-NH<sub>2</sub> mit

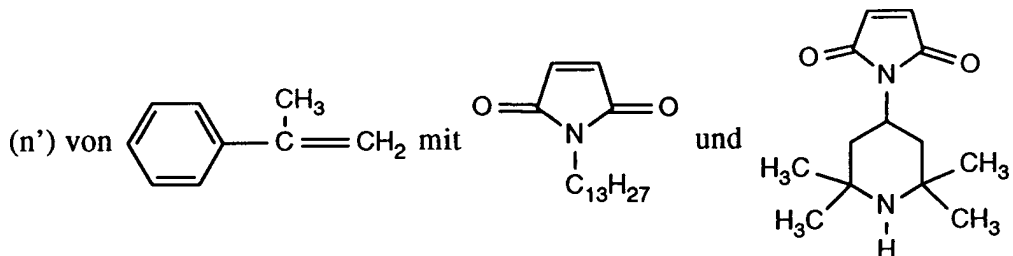


und Br-A-Br, worin A C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen bedeutet;

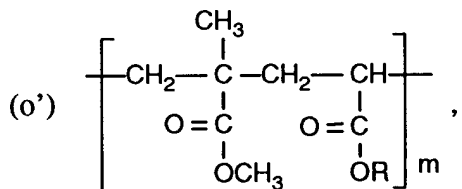
(m') von Verbindungen der Formel



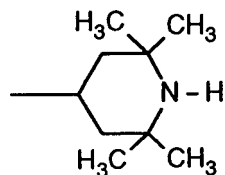
mit Epichlorhydrin;  
(n') von



erhältlich sind, sowie solche der Formel  
(o')

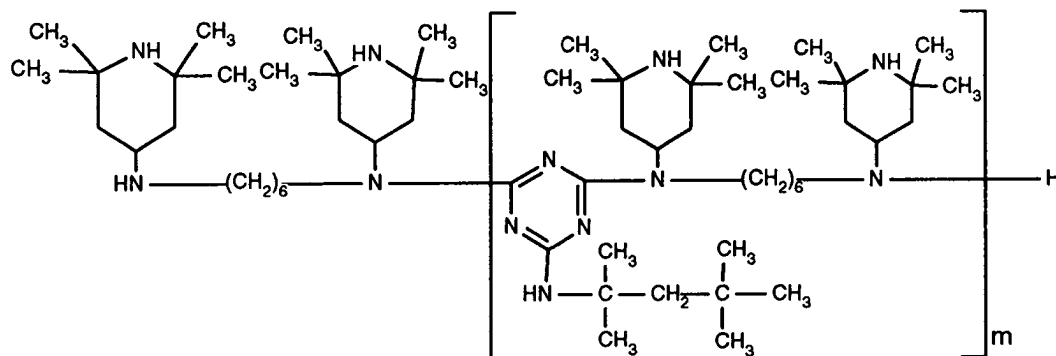
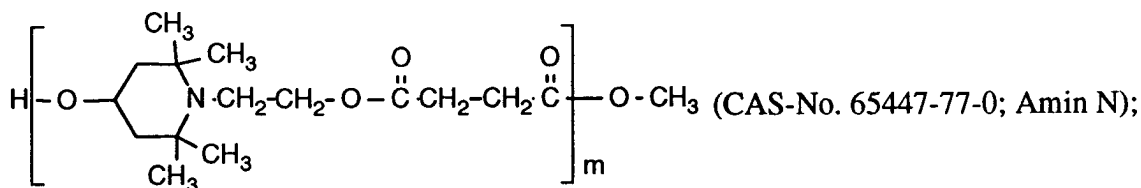


worin ca. ein Drittel der Reste R die Bedeutung  $-C_2H_5$  haben und die anderen

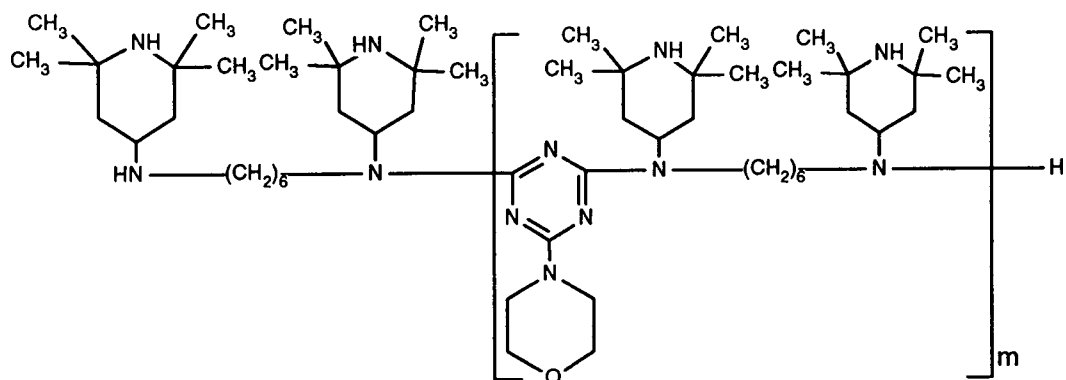


bedeuten und  $m$  eine Zahl aus dem Bereich von 2 bis 10 ist;

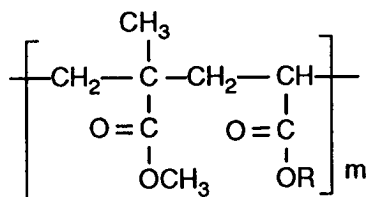
oligomere Amine von besonderem technischem Interesse sind darunter solche der Formeln (m bezeichnet wiederum eine Zahl aus dem Bereich von 2 bis 10)



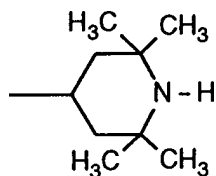
(CAS-No. 70624-18-9; Amin P);



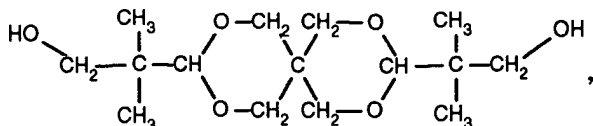
(Amin Q);



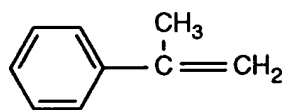
(Amin R), worin ca. ein Drittel der Reste R die Bedeutung  $-C_2H_5$  haben und die anderen



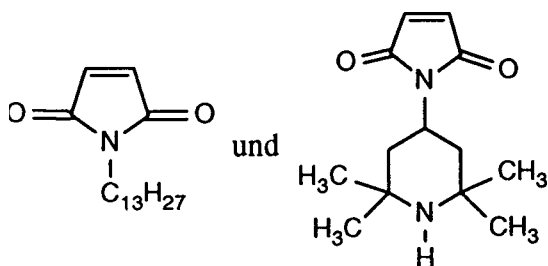
bedeuten; ein linearer Polyester mit 2 bis 10 wiederkehrenden Einheiten aus Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure und einem Dialkohol der Formel



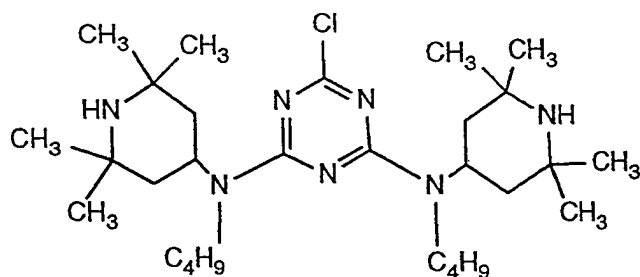
worin die Endgruppen und Seitenketten durch Veresterung der freien Carboxylgruppen mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin gebildet werden (Amin S); ein Copolymerisat, dessen wiederkehrende Einheit aus 2 Einheiten



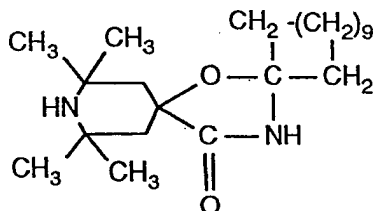
und jeweils 1 Einheit



aufgebaut ist (Amin T); das Umsetzungsprodukt von  $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$  mit



und  $\text{Br}-(\text{CH}_2)_2-\text{Br}$  (Amin U); sowie das Umsetzungsprodukt der Verbindung der Formel



mit Epichlorhydrin (Amin W).

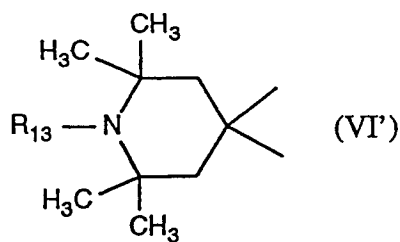
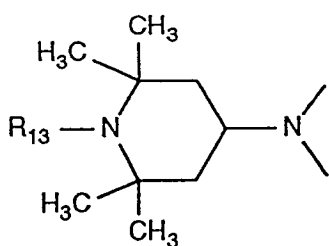
**[0076]** Bei den oligomeren Aminen handelt es sich häufig um Gemische von Verbindungen, die sich bezüglich ihrer Kettenlänge voneinander unterscheiden.

**[0077]** Von hervorgehobener Bedeutung ist die Verwendung der oben spezifizierten Amine A, B, C, D, E, F, G, H, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V und W.

**[0078]** Für die erfindungsgemäß einsetzbaren Mischungen ist insbesondere der Zusatz solcher sterisch gehinderter Amine bevorzugt, deren Molekulargewicht bzw. mittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  im Bereich von 500 bis 10000, vor allem im Bereich von 1000 bis 10000 liegt. Darunter besonders hervorzuheben sind nochmals diejenigen sterisch gehinderten Amine, deren Molekulargewicht bzw. mittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  im Bereich von 1500 bis 10000, beispielsweise im Bereich von 2000 bis 7500 liegt.

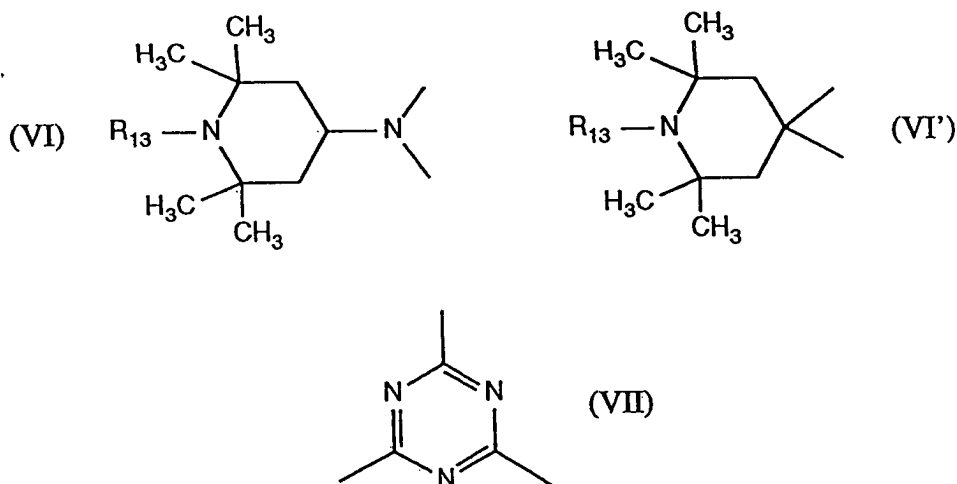
**[0079]** Hervorzuheben sind insbesondere diejenigen erfindungsgemäß einsetzbaren Mischungen, die als Komponente (c) zwei oder mehr Verbindungen vom Typ der sterisch gehinderten Amine enthalten.

**[0080]** Speziell bevorzugt sind erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen, enthaltend als Komponente (c) eine Verbindung aus der Gruppe der sterisch gehinderten Amine, worin das Molekulargewicht grösser als 1.000 ist und die Verbindung mindestens einen Rest der Formel VI oder VI'



enthält, worin  
 $R_{13}$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

**[0081]** Ganz speziell bevorzugt sind erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen, enthaltend als Komponente (c) eine Verbindung aus der Gruppe der sterisch gehinderten Amine, worin das Molekulargewicht grösser als 1000 ist und die Verbindung mindestens einen Rest der Formel VI oder VI' und einen Rest der Formel VII



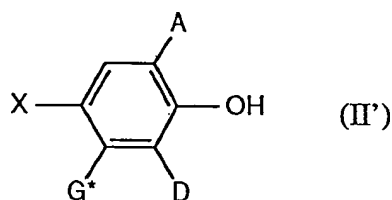
enthält, worin

$R_{13}$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

**[0082]** Von ganz besonderem Interesse sind erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen, enthaltend als Komponente (c) ein lineares oder cyclisches Kondensationsprodukt hergestellt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin [Chimassorb® 944LD (Ciba-Geigy), Amin P in obiger Beschreibung]; oder ein Kondensationsprodukt hergestellt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan [Chimassorb® 119FL/10 (Ciba-Geigy), Verbindung No. 76].

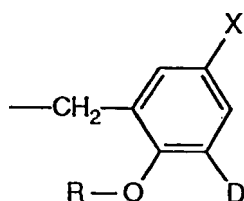
**[0083]** Die genannten sterisch gehinderten Amine sind bekannte Verbindungen; viele davon sind kommerziell erhältlich.

**[0084]** Im Zusammenhang mit der erfindungsgemäß einzusetzenden Komponente (d) sowie darüber hinaus geeigneter phenolischer Antioxidantien seien genannt: phenolische Antioxidantien der Formel II'



worin

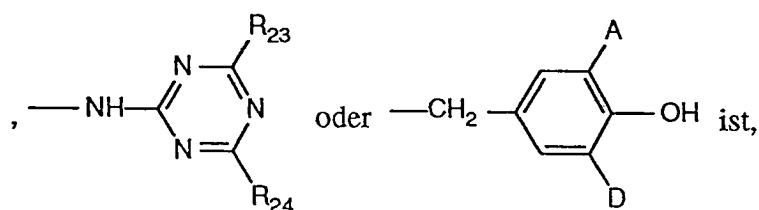
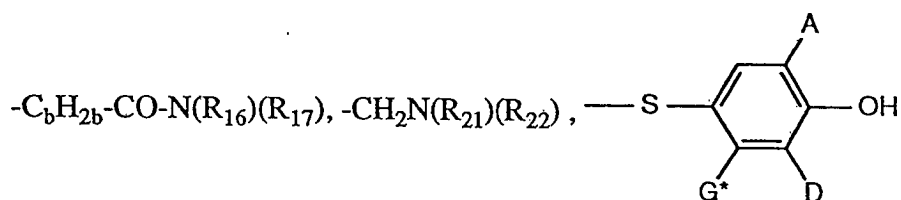
A Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl, Phenyl oder eine Gruppe  $-CH_2-S-R_{12}$  oder



bedeutet,

D  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl, Phenyl oder eine Gruppe  $-CH_2-S-R_{12}$  bedeutet,

X Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder eine der Gruppen  $-C_aH_{2a}-S_q-R_{13}$ ,  $-C_bH_{2b}-CO-OR_{14}$ ,

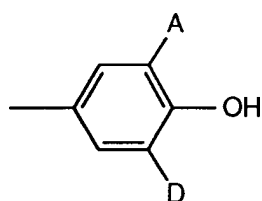


R Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$  ist,

G\* für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl steht,

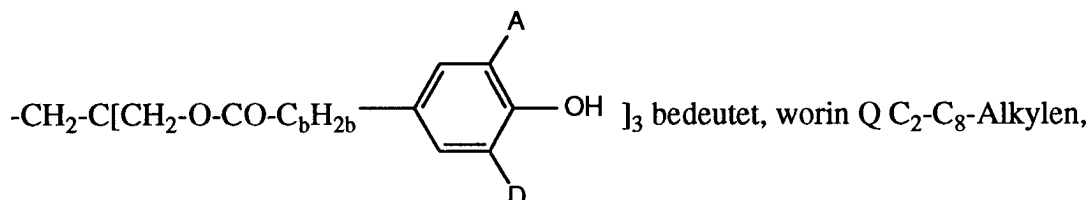
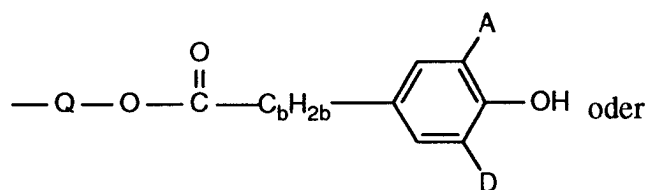
$\text{R}_{12}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe  $-(\text{CH}_2)_c-\text{CO}-\text{OR}_{15}$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{20}$  bedeutet,

$\text{R}_{13}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl oder eine Gruppe



oder  $-(\text{CH}_2)_c-\text{CO}-\text{OR}_{15}$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{20}$  bedeutet,

$\text{R}_{14}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl oder eine der Gruppen  $-\text{CHR}_{18}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}_{19}$ ,

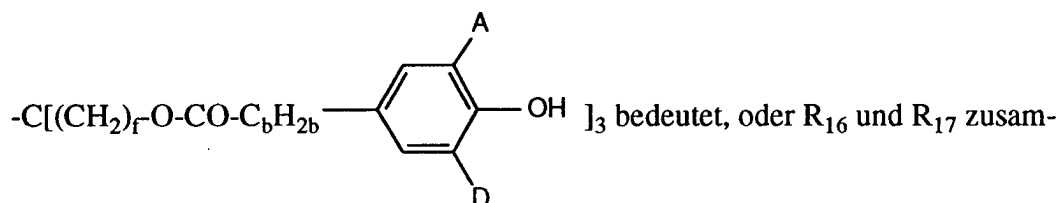
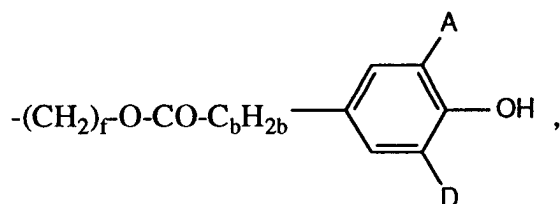
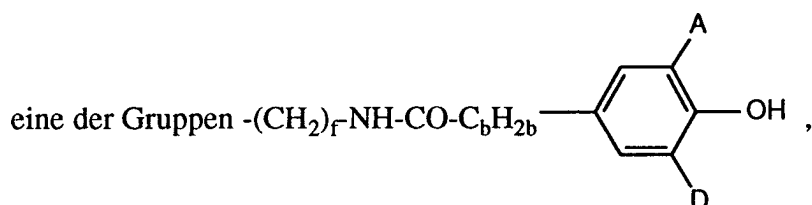


$\text{C}_4$ - $\text{C}_6$ -Thiaalkylen oder eine Gruppe  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d-$  ist,

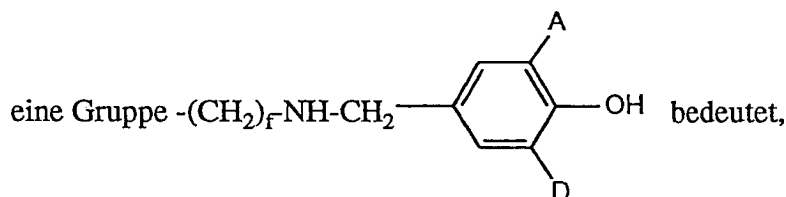
$\text{R}_{15}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{24}$ -Alkyl bedeutet,

$\text{R}_{16}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet,

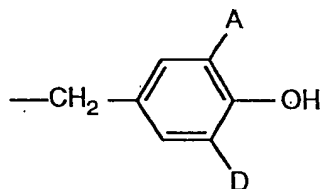
$\text{R}_{17}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder



bedeutet, oder  $\text{R}_{16}$  und  $\text{R}_{17}$  zusammen  $\text{C}_4\text{-C}_8$ -Alkylen, das durch -O- oder -NH- unterbrochen sein kann, bedeuten,  $\text{R}_{18}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder Phenyl bedeutet,  $\text{R}_{19}$   $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl bedeutet,  $\text{R}_{20}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl, Phenyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,  $\text{R}_{21}$   $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, durch  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder



$\text{R}_{22}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe



ist, oder

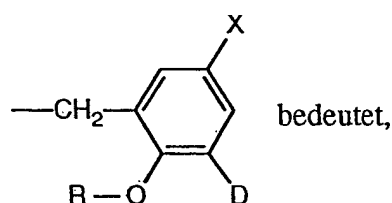
$\text{R}_{21}$  und  $\text{R}_{22}$  zusammen  $\text{C}_4\text{-C}_8$ -Alkylen, das durch -O- oder -NH- unterbrochen sein kann, bedeuten

$\text{R}_{23}$  und  $\text{R}_{24}$  -S- $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl bedeuten,

a 0, 1, 2 oder 3 ist, b 0, 1, 2 oder 3 ist, c 1 oder 2 ist, d 1 bis 5 ist, f 2 bis 8 ist und q 1, 2, 3 oder 4 ist.

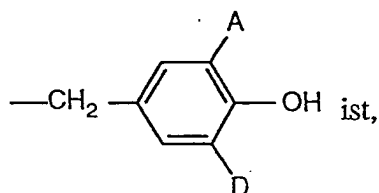
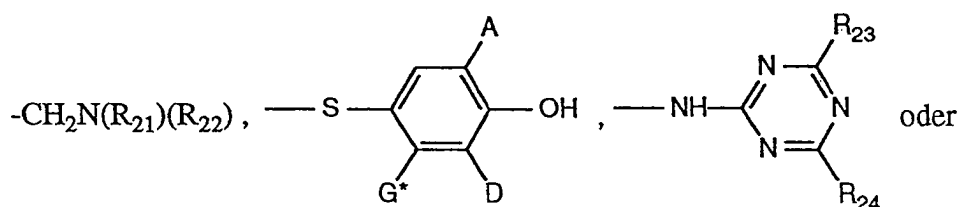
**[0085]** Besonders bevorzugt als phenolische Antioxidantien seien genannt: Verbindungen der Formel II', worin

A Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder eine Gruppe  $-\text{CH}_2\text{-R}_{23}$  oder

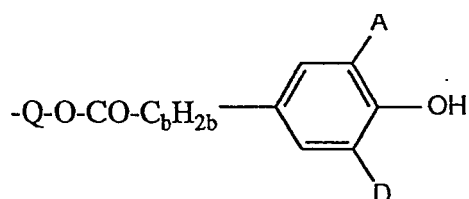


D  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder eine Gruppe  $-\text{CH}_2\text{-R}_{24}$  bedeutet,

X Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl oder eine der Gruppen  $-\text{C}_a\text{H}_{2a}\text{-S}_q\text{-R}_{13}$ ,  $-\text{C}_b\text{H}_{2b}\text{-CO-OR}_{14}$ ,



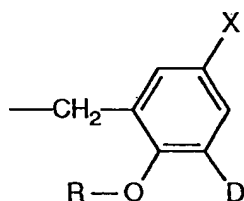
$\text{R}_{13}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe  $-(\text{CH}_2)_c-\text{CO}-\text{OR}_{15}$  bedeutet,  
 $\text{R}_{14}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl oder eine Gruppe



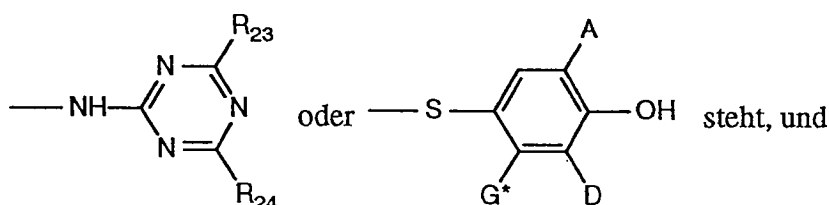
bedeutet, worin Q  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -Alkylen,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2$  oder eine Gruppe  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d-$  ist,  
 $\text{R}_{15}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl bedeutet,  
 $\text{R}_{21}$  und  $\text{R}_{22}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl sind oder  $\text{R}_{21}$  und  $\text{R}_{22}$  zusammen  $\text{C}_4$ - $\text{C}_8$ -Alkylen, das durch -O- oder -NH-unterbrochen sein kann, bedeuten,  
a 1 oder 2 ist, b 1 oder 2 ist, c 1 oder 2 ist und d 1, 2 oder 3 ist und  
 $\text{R}_{23}$  und  $\text{R}_{24}$  -S- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl bedeuten.

**[0086]** Ganz besonders bevorzugt als phenolische Antioxidantien seien genannt: Verbindungen der Formel II', worin

A Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $-\text{CH}_2-\text{R}_{23}$  oder eine Gruppe



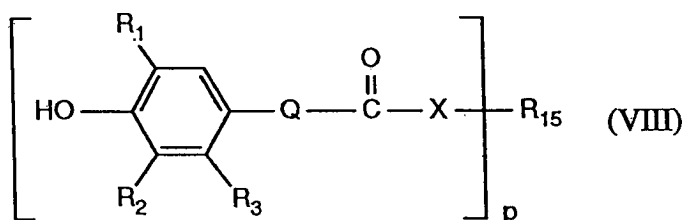
bedeutet,  
D für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl steht,  
X für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $-\text{CH}_2-\text{R}_{23}$  oder eine Gruppe der Formel



$\text{R}_{23}$  und  $\text{R}_{24}$  -S- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl bedeuten.

**[0087]** Von Interesse sind erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen, enthaltend als Komponente (d) eine Verbindung der Formel VIII





darstellt,

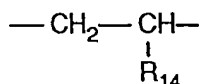
worin

$\text{R}_1$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, Phenyl oder  $\text{C}_7$ - $\text{C}_9$ -Phenylalkyl darstellt,

$\text{R}_2$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, Phenyl oder  $\text{C}_7$ - $\text{C}_9$ -Phenylalkyl bedeutet,

$\text{R}_3$  Wasserstoff oder Methyl darstellt,

$\text{Q}$   $\text{C}_m\text{H}_{2m}$  oder



bedeutet,

$\text{R}_{14}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl darstellt,

$\text{X}$  Sauerstoff oder -NH- bedeutet,

$m$  die Zahl 0, 1, 2 oder 3 darstellt,

$p$  die Zahl 1, 2 oder 4 bedeutet, und

wenn  $p$  1 ist,

$\text{R}_{15}$   $\text{C}_8$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl bedeutet, und

wenn  $p$  2 ist und  $\text{X}$  Sauerstoff darstellt,

$\text{R}_{15}$   $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -Alkylen oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes  $\text{C}_4$ - $\text{C}_8$ -Alkylen bedeutet; und

wenn  $p$  2 ist und  $\text{X}$  -NH- darstellt,

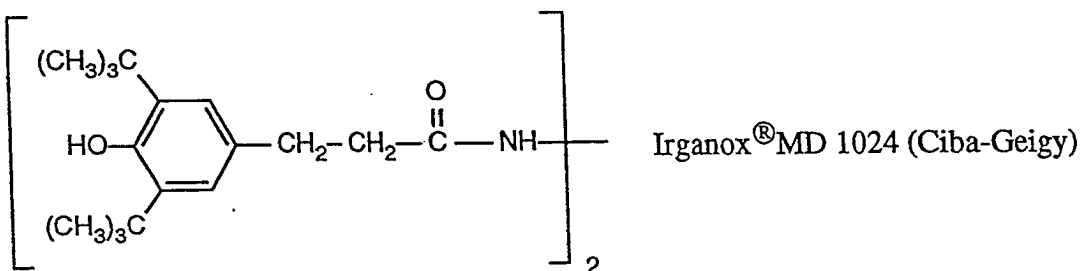
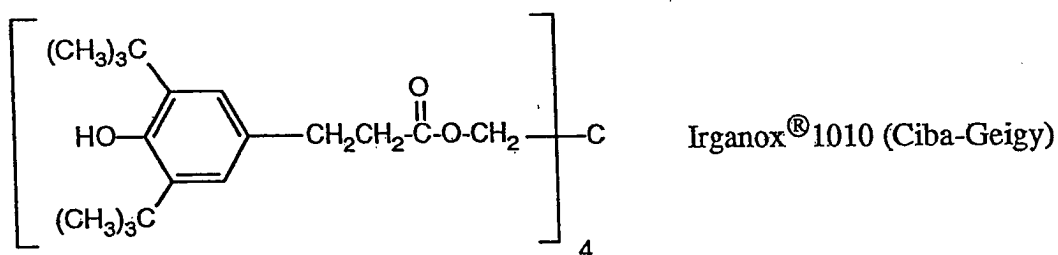
$\text{R}_{15}$  eine direkte Bindung,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -Alkylen oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes  $\text{C}_4$ - $\text{C}_8$ -Alkylen bedeutet, und

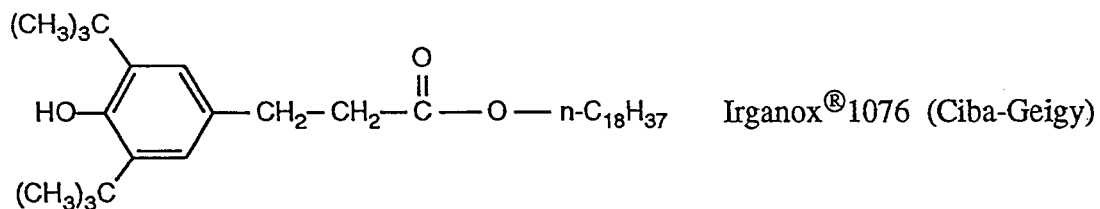
wenn  $p$  4 ist,

$\text{R}_{15}$   $\text{C}_4$ - $\text{C}_{10}$ -Alkantetrayl darstellt.

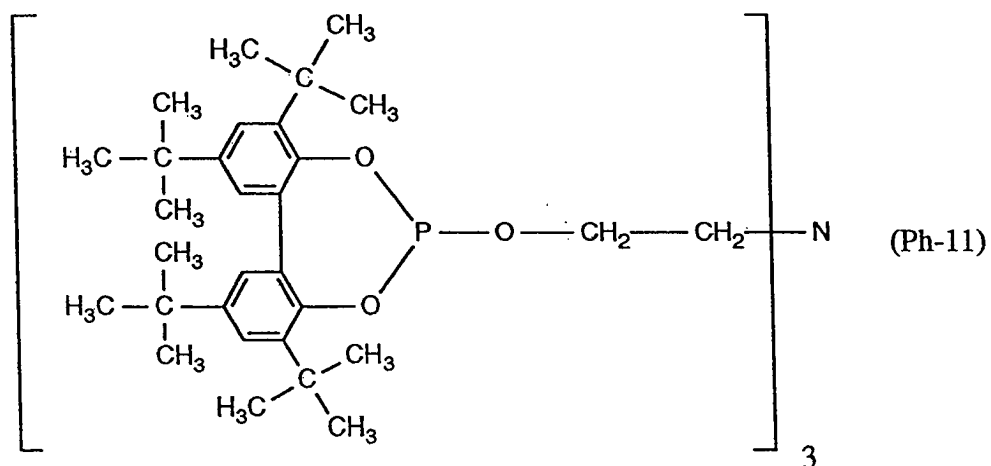
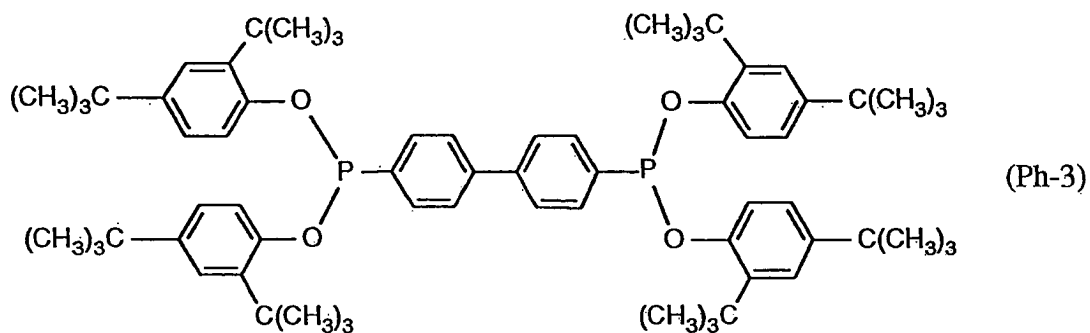
**[0088]** Speziell bevorzugt sind erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen, enthaltend als Komponente (d) Verbindungen der Formel I, II oder VIII, worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  tert-Butyl bedeutet, und  $m$  2 darstellt.

**[0089]** Von ganz speziellem Interesse sind erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen, enthaltend als Komponente (d) Irganox® 1010 (Ciba-Geigy), Irganox® MD 1024 (Ciba-Geigy) und Irganox® 1076 (Ciba-Geigy).





**[0090]** Von ganz speziellem Interesse sind erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen, worin die Komponente (b) Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methyl)ethylphosphit oder eine Verbindung der Formel Ph-3 oder Ph-11

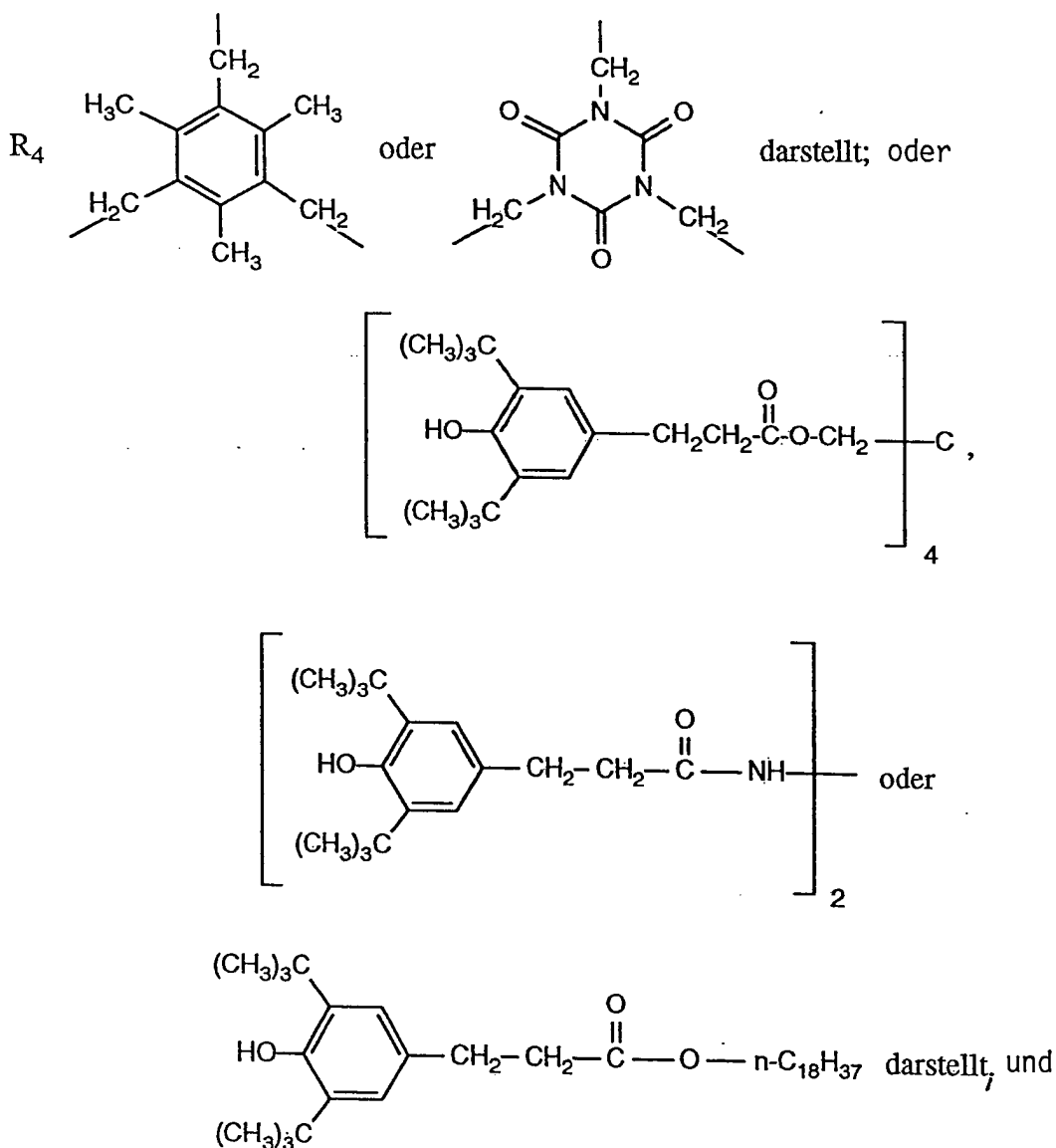


bedeutet;

die Komponente (d) eine Verbindung der Formel I, worin n 3 darstellt,

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> tert-Butyl bedeuten,

R<sub>3</sub> Wasserstoff ist und



die Komponente (c) lineare oder cyclische Kondensationsprodukte hergestellt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin; oder ein Kondensationsprodukt hergestellt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan bedeutet.

**[0091]** Die Komponenten (b), (c) und gegebenenfalls (d) eignen sich zum Stabilisieren von Polyolefinen, die im Dauerkontakt mit extrahierenden Medien sind.

**[0092]** Beispiele für Polyolefine sind:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), (VLDPE) und (ULDPE).

Polyolefine, d.h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:

a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).

b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder  $\pi$ - oder  $\sigma$ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid. Diese Katalysatoren können im Poly-

merisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, wie beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivatoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.

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

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.

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

**[0093]** Bevorzugte Polyolefine sind Polyethylen oder Polypropylen und deren Copolymere mit Mono- und Diolefinen.

**[0094]** Besonders hervorzuheben ist die Wirkung der erfindungsgemäß einsetzbaren Stabilisatormischung enthaltend eine Komponente (b) und eine Komponente (c) und gegebenenfalls eine Komponente (d) gegen oxidativen und thermischen Abbau von Polyolefinen wie sie bei der Verarbeitung von Thermoplasten auftritt. Die so stabilisierten Polyolefine zeichnen sich zudem durch eine hervorragende chemische Resistenz gegenüber in Dauerkontakt stehenden extrahierenden Medien aus.

**[0095]** Erfindungsgemäß setzt man dem zu stabilisierenden Polyolefin die Komponente (b) in einer Menge von 0,02 bis 0,6 %, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 %, und die Komponente (c) (gegebenenfalls in Kombination mit der Komponente (d) insgesamt) in einer Menge von 0,02 bis 1,0 %, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 %, zu, jeweils bezogen auf das Gewicht des zu stabilisierenden Polyolefins.

**[0096]** Erfindungsgemäß ist eine Komponentenmischung einsetzbar, bei der die Komponente (d) dem zu stabilisierenden Polyolefin in einer Menge von 0,02 bis 0,5 %, insbesondere 0,05 bis 0,2 %, und die Komponente (c) in einer Menge von 0,02 bis 1,0 %, insbesondere 0,05 bis 0,3 %, bezogen auf das Gewicht des zu stabilisierenden Polyolefins, zugesetzt wird.

**[0097]** Zusätzlich zu den Komponenten (b), (c) und gegebenenfalls (d) können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen weitere Costabilisatoren (Additive) enthalten, wie beispielsweise die folgenden:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-di-methylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-( $\alpha$ -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie z.B. 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, z.B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphe-

nyl-stearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Tocopherole, z.B.  $\alpha$ -Tocopherol,  $\beta$ -Tocopherol,  $\gamma$ -Tocopherol,  $\delta$ -Tocopherol und Mischungen davon (Vitamin E).

1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-di-methyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

1.6. Alkyliden-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercapto-butan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.

1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-mercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiote-rephthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.

1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

1.9. Hydroxybenzyl-Aromaten, z.B. 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

1.10. Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

1.11. Benzylphosphonate, z.B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylesters.

1.12. Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.13. Ester der  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.14. Ester der  $\beta$ -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.15. Ester der  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentade-

canol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

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

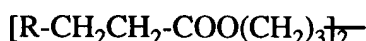
1.17. Amide der  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, N,N'-Bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]-propionyloxy)ethyl]oxamid.

1.18. Ascorbinsäure (Vitamin C).

1.19. Aminische Antioxidantien, wie z.B. N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Di-methyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z.B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3',-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyl-phenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-hexamethylendiamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)ethyl)-phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl]ethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)ethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl]ethyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyl)ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonyl)ethyl]-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300;



mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

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

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

2.4. Acrylate, wie z.B.  $\alpha$ -Cyan- $\beta,\beta$ -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester,  $\alpha$ -Carbomethoxy-zimt-

- säuremethylester,  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester,  $\alpha$ -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-( $\beta$ -Carbomethoxy- $\beta$ -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.
- 2.5. Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis[4-(1,1,3,3-tetra-methylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.
- 2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetraoat, 1,1,-(1,2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decan, Umsetzungsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decan und Epichlorhydrin.
- 2.7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.
- 2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.
3. Metalldesaktivatoren, wie z.B. N,N' -Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamin-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacin-säure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.
4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphe-

nyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

5. Hydroxylamine wie z.B. N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin aus hydrierten Talgfettaminen.

6. Nitrone wie z.B. N-Benzyl-alpha-phenyl-nitron, N-Ethyl-alpha-methyl-nitron, N-Octyl-alpha-heptyl-nitron, N-Lauryl-alpha-undecyl-nitron, N-Tetradecyl-alpha-tridecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Heptadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-hexadecyl-nitron, Nitrone abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen hergestellt aus hydrierten Talgfettaminen.

7. Thiosynergisten wie z.B. Thiodipropionsäure-di-laurylester oder Thiodipropionsäure-di-stearylester.

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

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

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

11. Nukleierungsmittel, wie z.B. anorganische Stoffe wie z.B. Talk, Metalloxide wie Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von vorzugsweise Erdalkalimetallen; organische Verbindungen wie Mono- oder Polycarbonsäuren sowie ihre Salze wie z.B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; polymere Verbindungen wie z.B. ionische Copolymerisate ("Ionomere").

12. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Glaskugeln, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Russ, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern.

13. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Verlaufshilfsmittel, Optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

14. Benzofuranone bzw. Indolinone, wie z.B. in US-A-4 325 863, US-A-4 338 244, US-A-5 175 312, US-A-5 216 052, US-A-5 252 643, DE-A-4 316 611, DE-A-4 316 622, DE-A-4 316 876, EP-A-0 589 839 oder EP-A-0 591 102 beschrieben, oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyl-oxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]-phenyl)-benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxy-phenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on.

**[0098]** Die Costabilisatoren werden mit Ausnahme der Füllstoffe und Verstärkungsmittel (Punkt 12 der Liste) dem Polyolefin beispielsweise in Konzentrationen von 0,01 bis 10 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Polyolefins, zugesetzt.

**[0099]** Die Füllstoffe und Verstärkungsmittel (Punkt 12 der Liste) wie beispielsweise Talk, Calciumcarbonat, Mica oder Kaolin werden dem Polyolefin beispielsweise in Konzentrationen von 0,01 bis 40 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Polyolefins, zugesetzt.

**[0100]** Die Füllstoffe und Verstärkungsmittel (Punkt 12 der Liste) wie beispielsweise Metallhydroxide, insbesondere Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, werden dem Polyolefin beispielsweise in Konzentrationen von 0,01 bis 60 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Polyolefins, zugesetzt.

**[0101]** Russ als Füllstoff wird dem Polyolefin zweckmässig in Konzentrationen von 0,01 bis 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Polyolefins, zugesetzt.

**[0102]** Glasfasern als Verstärkungsmittel wird dem Polyolefin zweckmässig in Konzentrationen von 0,01 bis 20 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Polyolefins, zugesetzt.

**[0103]** Weitere erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare Mischungen enthalten neben den Komponenten (a),



(b), (c) und gegebenenfalls (d) noch weitere Additive, insbesondere UV-Absorber und Lichtschutzmittel (Punkt 2 der Liste); Amide der  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure (Metalldesaktivatoren, Punkt 1.17 der Liste); Nukleierungsmittel (Punkt 11 der Liste) und/oder Füllstoffe und Verstärkungsmittel (Punkt 12 der Liste).

**[0104]** Von besonderem Interesse als zusätzliche Additive sind Metalldesaktivatoren wie beispielsweise N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin [Irganox®-MD1024 (Ciba-Geigy)] oder N,N'-Bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyloxy)ethyl]oxamid [Naugard®XL-1 (Uniroyal)].

**[0105]** Die Einarbeitung der in den erfindungsgemäß einsetzbaren Mischungen enthaltenen Komponenten (b), (c) und gegebenenfalls (d), sowie gegebenenfalls weiterer Additive in das Polyolefin, erfolgt nach bekannten Methoden, beispielsweise vor oder während der Formgebung oder auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Stabilisatormischung auf das Polyolefin, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels. Die erfindungsgemäß einsetzbare Stabilisatormischung der Komponenten (b), (c) und gegebenenfalls (d) kann auch in Form eines Masterbatches, der diese beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Polyolefinen zugesetzt werden.

**[0106]** Die erfindungsgemäß einsetzbare Stabilisatormischungen der Komponenten (b), (c) und gegebenenfalls (d) können auch vor oder während der Polymerisation oder vor der Vernetzung zugegeben werden.

**[0107]** Die erfindungsgemäß einsetzbare Stabilisatormischungen der Komponenten (b), (c) und gegebenenfalls (d) können in reiner Form oder in Wachsen, Ölen oder Polymeren verkapselt in das zu stabilisierende Polyolefin eingearbeitet werden.

**[0108]** Die Komponenten (b) oder (c) und gegebenenfalls (d) oder deren Mischungen können auch auf das zu stabilisierende Polyolefin aufgesprüht werden. Sie sind in der Lage, andere Zusätze (z.B. die oben angegebenen herkömmlichen Additive) bzw. deren Schmelzen zu verdünnen, so dass sie auch zusammen mit diesen Zusätzen auf das zu stabilisierende Polyolefin aufgesprüht werden können. Besonders vorteilhaft ist die Zugabe durch Aufsprühen während der Desaktivierung der Polymerisationskatalysatoren, wobei z.B. der zur Desaktivierung verwendete Dampf zum Versprühen verwendet werden kann.

**[0109]** Bei kugelförmig polymerisierten Polyolefinen kann es z.B. vorteilhaft sein, die Komponenten (b) oder (c) und gegebenenfalls (d), gegebenenfalls zusammen mit anderen Additiven, durch Aufsprühen zu applizieren.

**[0110]** Die so stabilisierten Polyolefine können in verschiedenster Form angewendet werden, insbesondere als dickschichtige Polyolefinformkörper, die im Dauerkontakt mit extrahierenden Medien sind, wie beispielsweise Rohre für Flüssigkeiten oder Gase, Folien, Geomembrane, Bändchen, Profile oder Tanks.

**[0111]** Bevorzugt ist ein Verfahren zum Stabilisieren von dickschichtigen Polyolefinformkörper, die im Dauerkontakt mit extrahierenden Medien sind, worin die dickschichtigen Polyolefinformkörper eine Schichtdicke von 1 bis 50 mm, insbesondere 1 bis 30 mm, z.B. 2 bis 10 mm aufweisen.

**[0112]** Von besonderem Interesse ist auch ein Verfahren zum Stabilisieren von dickschichtigen Polyolefinformkörpern, die im Dauerkontakt mit extrahierenden Medien sind, worin die dickschichtigen Polyolefinformkörper Rohre oder Geomembrane bedeuten.

**[0113]** Unter Geomembranen werden Folien verstanden, die beispielsweise in Abfalldeponien eingesetzt werden und eine Lebensdauer von bis zu 300 Jahren aufweisen müssen.

**[0114]** Extrahierende Medien bedeuten beispielsweise flüssige oder gasförmige anorganische oder organische Materialien.

**[0115]** Gasförmige anorganische Materialien sind beispielsweise Sauerstoff; Stickstoff; Stickoxide, z.B. NO, Lachgas oder NO<sub>2</sub>; Schwefeldioxide, z.B. Schwefeldioxid; Halogene, z.B. Fluor oder Chlor; Brönstedtsäuren, z.B. Fluorwasserstoffsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure oder Blausäure; oder Basen, z.B. Ammoniak.

**[0116]** Gasförmige organische Materialien sind beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkane, z.B. Methan, Ethan, Propan oder Butan; Kohlenmonoxid; Kohlendioxid; oder Phosgen.

**[0117]** Flüssige anorganische Materialien sind beispielsweise Wasser, chloriertes Trinkwasser oder wässrige Salzlösungen, z.B. Kochsalz-Lösung (Sole) oder Natriumsulfat-Lösung; Brom; Säurehalogenide, z.B. Titantrichlorid, Thionylchlorid, Nitrosylchlorid oder Trimethylsilylchlorid; Laugen, z.B. wässrige Natronlauge (NaOH), wässrige Kalilauge (KOH), wässrige Ammoniak-Lösung, wässrige Natriumbicarbonat-Lösung oder wässrige Soda-Lösung.

**[0118]** Flüssige organische Materialien sind beispielsweise organische Lösungsmittel oder flüssige organische Reagenzien.

**[0119]** Organische Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Benzin, Nonan, oder Decan; Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, Pentanol, Amylalkohol, Cyclohexanol, Pentaerythrit, Ethylenglykol, Ethylendiglykol, Methylcellosolve, Polyethylenglykol oder Glycerin; Ketone, z.B. Aceton, Diethylketon, Methylethylketon, Diphenylether oder Cyclohexanon; Ether, z.B. Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan; aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol oder Xylol; heterocyclische Lösungsmittel, z.B. Furan, Pyridin, 2,6-Lutidin oder Thiophen; dipolar aprotische Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Diethylacetamid oder Acetonitril; oder Tenside.

**[0120]** Extrahierende Medien gemäss der vorliegenden Erfindung bedeuten auch Mischungen und Lösungen, insbesondere wässrige Mischungen, Emulsionen oder Lösungen, von flüssigen oder gasförmigen anorganischen und organischen Materialien gemäss obiger Aufzählung.

**[0121]** Von besonderem Interesse sind diejenigen extrahierenden Medien, die in der chemischen Industrie oder in Abfalldeponien von Bedeutung sind.

**[0122]** Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer Mischung enthaltend eine Komponente (b) und eine Komponente (c) und gegebenenfalls Komponente (d) zum Stabilisieren von dickschichtigen Polyolefinformkörpern, die im Dauerkontakt mit extrahierenden Medien stehen.

**[0123]** Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsen beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäss): Stabilität von mit einer Komponente (b) und einer Komponente (d) stabilisiertem Polyethylen welches im Dauerkontakt mit Wasser steht.

**[0124]** Das verwendete unstabilisierte Polyethylen mittlerer Dichte (PE-MD) besitzt die in Tabelle 1 zusammengefassten Materialeigenschaften.

Tabelle 1: Materialeigenschaften des Polyethylens bei 23°C

Eigenschaft	Wert	Einheit	Prüfmethode
Dichte	0,934	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1872
MFI 190/2,16 MFI 190/5,00	0,15 0,55	g/10 Min g/10 Min	ISO 1133
Streckspannung $\sigma_s$	18	N/mm <sup>2</sup>	ISO 6259
Streckdehnung $\epsilon_s$	9	%	ISO 6259
Reissdehnung $\epsilon_r$	>600	%	ISO 6259
Tangentenmodul	550	N/mm <sup>2</sup>	ISO 6259
Härte	58	Shore D	ISO 868
Vicattemperatur	118	°C	ISO 306 A-50
Kristallitschmelztemperatur	123-127	°C	DSC

**[0125]** Zu dem direkt aus dem Reaktor entnommenen Polyethylen-Polymerisat werden 0,1 Gew.-% Calciumstearat und die in Tabelle 2 aufgelisteten Stabilisatoren trocken gegeben und in einem Pappenmaiermischer (Typ 20) während zwei Minuten eingearbeitet (Beispiele 1a, 1b und 1c).

Tabelle 2:

Beispiel	Stabilisator	Menge (Gew.-%)	Molmasse (g/mol)	Schmp. (°C)
Beispiel 1a	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,1	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,1	1178	110-125
Beispiel 1b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,1	647	180-185
	Irganox 1330 <sup>c)</sup>	0,1	775	241-245
Beispiel 1c	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,1	647	180-185
	Irganox 3114 <sup>d)</sup>	0,1	784	218-223

a) Irgafos<sup>®</sup> 168 (Ciba-Geigy) bedeutet Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Formel Ph-2, Seite 7).

b) Irganox<sup>®</sup> 1010 (Ciba-Geigy) bedeutet den Pentaerythritester der 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure (Formel siehe Seite 49).

c) Irganox<sup>®</sup> 1330 (Ciba-Geigy) bedeutet 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol (Formel siehe Seite 12).

d) Irganox<sup>®</sup> 3114 (Ciba-Geigy) bedeutet 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat (Formel siehe Seite 13).

**[0126]** In einem Extruder der Firma Dolci, Mailand (Schnecken geometrie:  $L/d = 35$ , Schneckendrehzahl: 55 Umdrehungen/Minute, maximale Düsentemperatur: 190°C, Kühlung der Einzugszone) wird das stabilisierte Polyolefin homogenisiert und zu ca. 60 kg Granulat pro Formulierung verarbeitet. Für die Extraktionsversuche in Wasser werden aus dem Granulat der einzelnen Formulierungen (Beispiele 1a, 1b und 1c) unter Verwendung der in Tabelle 3 festgelegten Maschinenparametern

Tabelle 3: Maschinenparameter für Prüfplatten

Aufschmelzzeit (Min.)	4
Presstemperatur (°C)	180
Presskraft (kN)	100
Presszeit (Min)	4
Kühlzeit (Min)	5
Kühlmedium	Wasser

mit einer Tischpresse 200 mm mal 150mm mal 2 mm grosse Prüfplatten gepresst. Damit die Entformbarkeit der Prüfplatten erleichtert wird, erfolgt der Pressvorgang zwischen zwei Aluminiumfolien.

**[0127]** Die Stabilisatorextraktionsversuche werden mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Die Temperierung der Extraktionsbehälter erfolgt im Umluftofen der Firma Heraeus (Hanau, Deutschland) mit einer maximalen Temperaturabweichung von 1,5°C. Für die Extraktionsversuche unter dem Siedepunkt des Wassers werden Glasgefäße verwendet. Bei einer Wassertemperatur von 105°C kommen Druckbehälter aus nichtrostendem Stahl zum Einsatz. Wegen der Gefahr einer Stabilisatorübersättigung des Wassers wird die Flüssigkeitsmenge für die Versuche mit ca. 400 ml bei ca. 70 g Polymer festgelegt und das Wasser in regelmässigen Zeitabständen, und zwar nach jeder Probenentnahme, durch Frischwasser ersetzt.

**[0128]** Die Prüfplatten werden während bis zu 16032 Stunden (668 Tage) den oben beschriebenen Versuchsbedingungen ausgesetzt. Nach Abschluss der Extraktionsversuche wird von den Prüfplatten die Oxidationstemperatur ( $T_{ox}$ ) bestimmt. Die Bestimmung der Oxidationstemperatur erfolgt mittels einem "DuPont-Instrument 910 Differential Scanning Calorimeter" der Firma TA Instruments (Alzenau, Deutschland) und mit einer Probenmenge von 5 bis 10 mg und beschreibt den Beginn der thermischen Zersetzung der Polyolefinprobe im dynamischen Versuch. Diese dynamischen Versuche werden in offenen Aluminiumtiegeln mit einer Heizgeschwindigkeit von 10°C/Minute und einer Starttemperatur von 30°C in Normalatmosphäre durchgeführt. Für den Temperaturbereich bis 260°C wird als Kalibrierstandard Indium (Schmelztemperatur  $T_s = 156,8^\circ\text{C}$ ; Schmelzenthalpie  $\Delta H_s = 26,8 \text{ J/g}$ ) verwendet. Je höher die Oxidationstemperatur ( $T_{ox}$ ) ist, desto besser sind die Polyolefine stabilisiert und desto stabiler sind die Polyolefine gegenüber extrahierendem Wasser, welches im Dauerkontakt mit den Polyolefinen steht. Die Resultate sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefasst.

Tabelle 4: Extraktionsversuche mit Wasser bei 95°C

Extraktionsdauer (Stunden)	Oxidationstemperatur (T <sub>ox</sub> ) in °C		
	Beispiel 1a	Beispiel 1b	Beispiel 1c
0	256,9	255,1	247,4
2112	231,9	247,3	242,7
4272	223,5	245,6	241,1
7488	220,1	243,1	235,2
16032	214,4	236,2	227,2

Tabelle 5: Extraktionsversuche mit Wasser bei 105°C

Extraktionsdauer (Stunden)	Oxidationstemperatur (T <sub>ox</sub> ) in °C		
	Beispiel 1a	Beispiel 1b	Beispiel 1c
0	256,9	255,1	247,4
1915	237,4	240,9	238,1
4080	216,8	231,5	234,5
6000	216,5	222,2	230,5

Beispiel 2: Stabilität von mit einer Komponente (b), einer Komponente (c) und einer Komponente (d) stabilisiertem Polyethylen welches im Dauerkontakt mit Wasser steht.

**[0129]** In Analogie zu Beispiel 1 werden die in Tabelle 6 dargestellten Stabilisatoren in das Polyethylen mittlerer Dichte (PE-MD) eingearbeitet (Beispiele 2a, 2b und 2c).

Tabelle 6:

Beispiel	Stabilisator	Menge (Gew.-%)	Molmasse (g/mol)	Schmp. ( °C)
Beispiel 2a *	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,10	1178	110-125
Beispiel 2b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 944LD <sup>c)</sup>	0,20	>2500	120-150
Beispiel 2c	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 119FL/10 <sup>d)</sup>	0,20	2286	115-150

\* Vergleichsbeispiel

a) Irgafos<sup>®</sup> 168 (Ciba-Geigy) bedeutet Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Formel Ph-2, Seite 7).

b) Irganox<sup>®</sup> 1010 (Ciba-Geigy) bedeutet den Pentaerythritester der 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure (Formel siehe Seite 49).

c) Chimassorb<sup>®</sup> 944LD (Ciba-Geigy) bedeutet lineare oder cyclische Kondensationsprodukte hergestellt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin (Formel Amin P, Seite 40).

d) Chimassorb<sup>®</sup> 119FL/10 (Ciba-Geigy) bedeutet ein Kondensationsprodukt hergestellt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan (Formel 76, Amin J, Seite 28/29).

**[0130]** In Analogie zu Beispiel 1 werden die stabilisierten Polyethylenprüfplatten während bis zu 16030 Stunden (668 Tage) den in Beispiel 1 beschriebenen Wasser-Extraktionsbedingungen bei 95°C ausgesetzt. Nach Abschluss der Extraktionsversuche wird von den Prüfplatten die Reissfestigkeit in Mega-Pascal (MPa) bestimmt. Die Reissfestigkeit wird unter Nutzung des Normstabes S2 nach DIN 53504 gemessen. Die Zugversuche werden frühestens 24 Stunden nachdem die jeweiligen Proben aus dem Wasserbad entnommen worden sind bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 200 mm/Minuten. Je grösser die Reissfestigkeitswerte sind, desto besser sind die Polyolefine stabilisiert und desto stabiler sind die Polyolefine gegenüber extrahierendem Wasser, welches im Dauerkontakt mit den Polyolefinen steht. Die Resultate sind in der Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Extraktionsversuche mit Wasser bei 95°C

Extraktionsdauer (Stunden)	Reissfestigkeit in MPa		
	Beispiel 2a*	Beispiel 2b	Beispiel 2c
0	36,3	38,8	35,5
2034	24,6	37,1	33,0
5708	20,3	35,2	30,2
7487	18,6	30,7	28,4
16030	16,9	27,7	19,9

\* Vergleichsbeispiel

Beispiel 3: Stabilität von mit einer Komponente (b), einer Komponente (c) und einer Komponente (d) stabilisiertem Polyethylen welches im Dauerkontakt mit Wasser steht.

**[0131]** In Analogie zu Beispiel 1 werden die in Tabelle 8 dargestellten Stabilisatoren in das Polyethylen mittlerer Dichte eingearbeitet.

Tabelle 8:

Beispiel	Stabilisator	Menge (Gew.-%)	Molmasse (g/mol)	Schmp. ( °C)
Beispiel 3a*	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,10	1178	110-125
Beispiel 3b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Tinuvin 622 <sup>c)</sup>	0,20	>2500	55-70
Beispiel 3c	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Cyasorb 3346 <sup>d)</sup>	0,20	1500-1800	110-130
Beispiel 3d	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Hostavin N30 <sup>e)</sup>	0,20	>1500	100-130
Beispiel 3e	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Uvasorb HA 88 <sup>f)</sup>	0,20	3300	120-150
Beispiel 3f	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Dastib 1082 <sup>g)</sup>	0,20	2970	162-181
Beispiel 3g	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Uvinul 5050 <sup>h)</sup>	0,20	3500	95-125

\* Vergleichsbeispiel



Tabelle 8: (Fortsetzung)

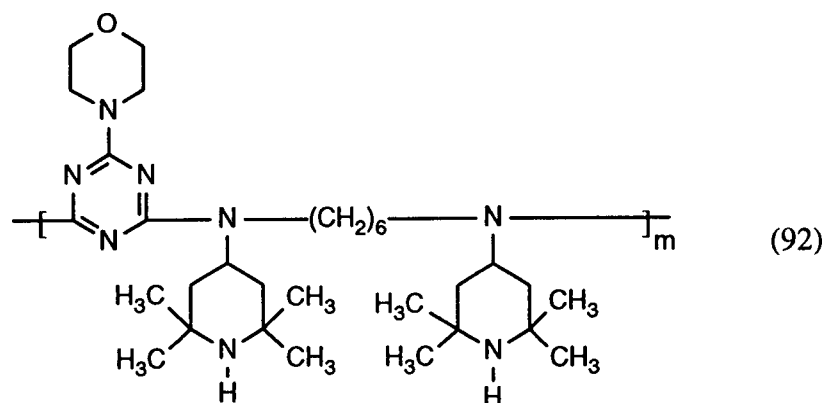
Beispiel	Stabilisator	Menge (Gew.-%)	Molmasse (g/mol)	Schmp. ( °C)
Beispiel 3h	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	MARK LA 63 <sup>i)</sup>	0,20	2000	80-90
Beispiel 3i	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	MARK LA 68 <sup>j)</sup>	0,20	1900	70-80
Beispiel 3j	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Uvasil 299 <sup>k)</sup>	0,20	1100-2500	
Beispiel 3k	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Lichtschutzstoff UV-31 <sup>l)</sup>	0,20	2580	100-125
Beispiel 3l	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 944 <sup>m)</sup>	0,20	2580	100-125
Beispiel 3m	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 119 FL/10 <sup>n)</sup>	0,20	2580	100-125

a) Irgafos<sup>®</sup> 168 (Ciba-Geigy) bedeutet Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Formel Ph-2, Seite 7).

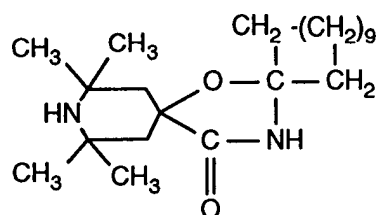
b) Irganox<sup>®</sup> 1010 (Ciba-Geigy) bedeutet den Pentaerythritester der 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure.

c) Tinuvin<sup>®</sup> 622 (Ciba-Geigy) bedeutet Poly-(N-β-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidyl succinat).

d) Cyasorb<sup>®</sup>UV 3346 (Cytec) bedeutet eine Verbindung der Formel 92.

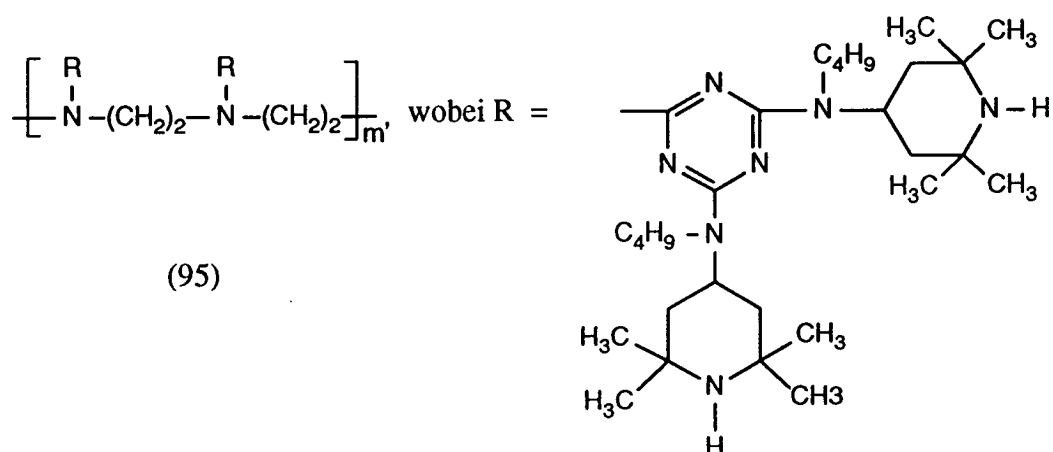


e) Hostavin<sup>®</sup>N30 (Hoechst) bedeutet eine Umsetzungsprodukt der Verbindung der Formel

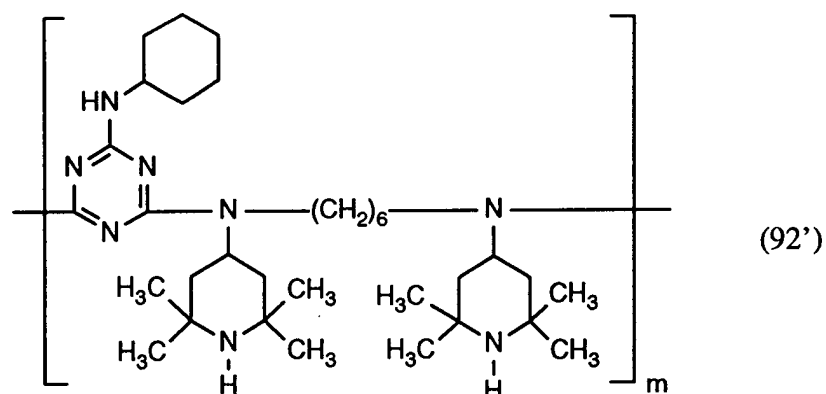


mit Epichlorhydrin (Amin W).

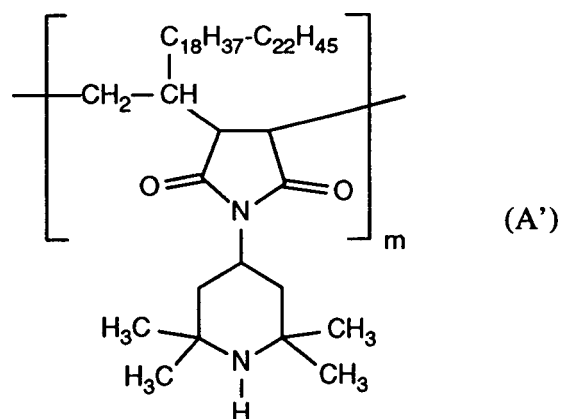
f) Uvasorb<sup>®</sup>HA 88 (Sigma) bedeutet eine Verbindung der Formel 95.



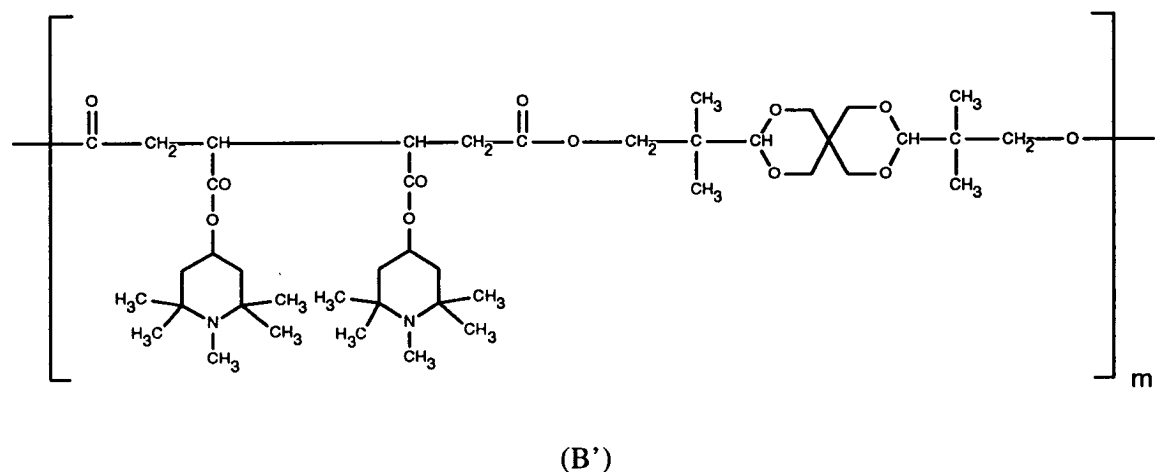
g) Dastib<sup>®</sup> 1082 (Slovakia) bedeutet eine Verbindung der Formel 92'.



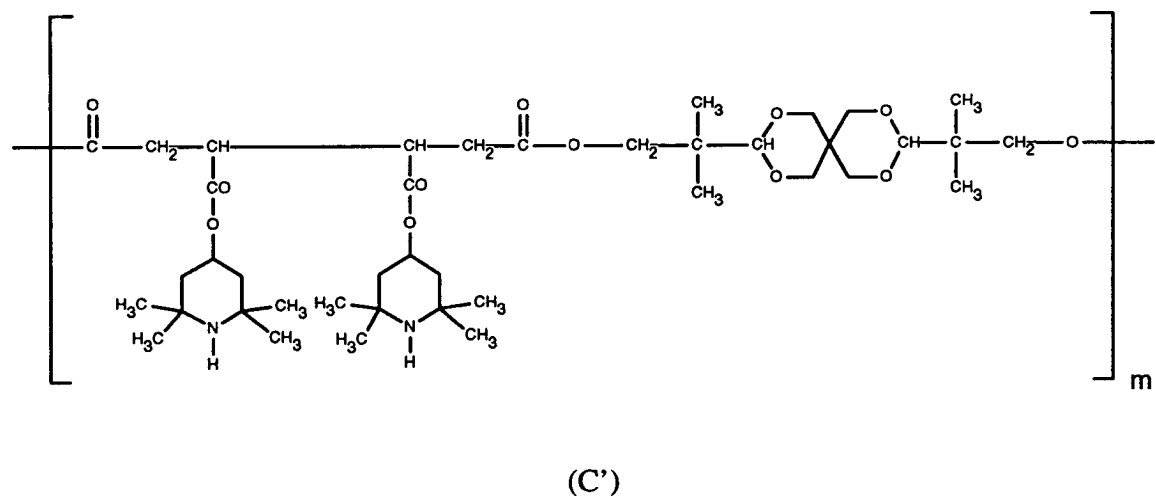
h) Uvinul<sup>®</sup> 5050 (BASF) bedeutet eine Verbindung der Formel A'.



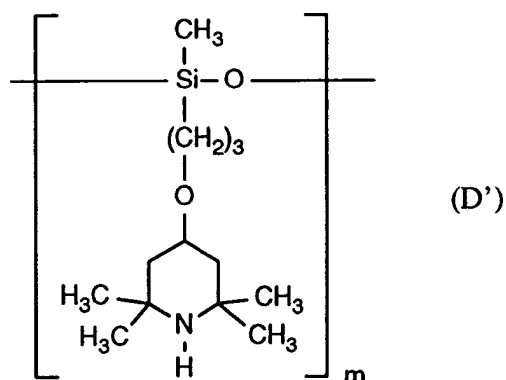
i) MARK® LA 63 (Asahi Denka) bedeutet eine Verbindung der Formel B'.



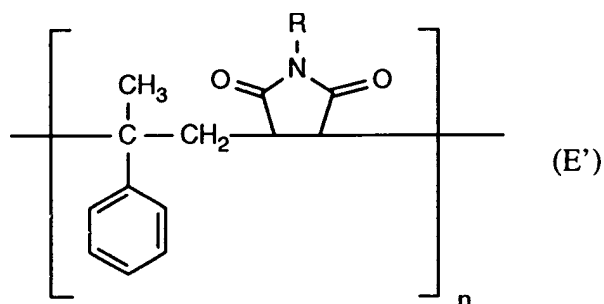
j) MARK® LA 68 (Asahi Denka) bedeutet eine Verbindung der Formel C'.



k) Uvasil® 299 (Great Lakes Chemicals) bedeutet eine Verbindung der Formel D'.



l) Lichtschutzstoff UV-31 (Leuna) bedeutet eine Verbindung der Formel E'



worin R Octadecyl oder 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl darstellt.

m) Chimassorb® 944LD (Ciba-Geigy) bedeutet lineare oder cyclische Kondensationsprodukte hergestellt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin.

n) Chimassorb®119FL/10 (Ciba-Geigy) bedeutet ein Kondensationsprodukt hergestellt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan.

**[0132]** In Analogie zu Beispiel 1 werden die stabilisierten Polyethylenprüfplatten während bis zu 16030 Stunden (668 Tage) den in Beispiel 1 beschriebenen Wasserextraktionsbedingungen bei 95°C ausgesetzt. Nach Abschluss der Extraktionsversuche wird von den Prüfplatten die Reissdehnung in Prozent bestimmt. Die Reissdehnung wird unter Nutzung des Normstabes S2 nach DIN 53504 gemessen. Die Zugversuche werden frühestens 24 Stunden nachdem die jeweiligen Proben aus dem Wasserbad entnommen worden sind, bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 200 mm/Minute. Je grösser die Reissdehnungswerte sind, desto besser sind die Polyolefine stabilisiert und desto stabiler sind die Polyolefine gegenüber extrahierendem Wasser, welches im Dauerkontakt mit den Polyolefinen steht. Die Resultate sind in der Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Extraktionsversuche mit Wasser bei 95°C

Beispiele	Reissdehnung in Prozent nach x Stunden Extraktionsdauer				
	0 Std.	2034 Std.	5708 Std.	7487 Std.	16030 Std.
Beispiel 3a *	840	651	592	598	581
Beispiel 3b	845	675	642	601	601
Beispiel 3c	841	762	678	685	620
Beispiel 3d	835	775	766	671	615
Beispiel 3e	836	681	634	645	617
Beispiel 3f	840	721	635	631	618
Beispiel 3g	842	702	688	679	619
Beispiel 3h	839	684	627	623	621
Beispiel 3i	838	681	679	595	619
Beispiel 3j	846	709	635	625	624
Beispiel 3k	850	711	630	576	622
Beispiel 3l	851	842	805	801	723
Beispiel 3m	849	815	733	702	675

\* Vergleichsbeispiel

Beispiel 4: Stabilität von mit einer Komponente (b), einer Komponente (c) und einer Komponente (d) stabilisiertem Polyethylen welches im Dauerkontakt mit Wasser steht.

**[0133]** In Analogie zu Beispiel 1 werden die in Tabelle 10 dargestellten Stabilisatoren in das Polyethylen mittlerer Dichte eingearbeitet.

Tabelle 10:

Beispiel	Stabilisator	Menge (Gew.-%)	Molmasse (g/mol)	Schmp. (°C)
Beispiel 4a*	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,10	1178	110-125
Beispiel 4b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 944 <sup>c)</sup>	0,20	2580	100-125
Beispiel 4c	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Cyasorb 3346 <sup>d)</sup>	0,20	1500-1800	110-130
Beispiel 4d	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Uvasorb HA 88 <sup>e)</sup>	0,20	3300	120-150
Beispiel 4e	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Hostavin N30 <sup>f)</sup>	0,20	>1500	100-130
Beispiel 4f	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Uvinul 5050 <sup>g)</sup>	0,20	3500	95-125

\* Vergleichsbeispiel

Tabelle 10: (Fortsetzung)

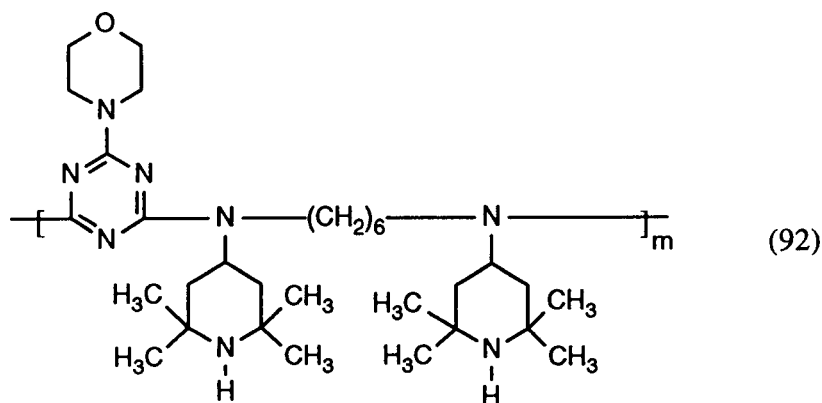
Beispiel	Stabilisator	Menge (Gew.-%)	Molmasse (g/mol)	Schmp. (°C)
Beispiel 4g	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 119 FL/10 <sup>b)</sup>	0,20	2580	100-125

a) Irgafos® 168 (Ciba-Geigy) bedeutet Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Formel Ph-2, Seite 7).

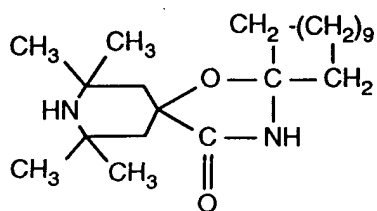
b) Irganox® 1010 (Ciba-Geigy) bedeutet den Pentaerythritester der 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure.

c) Chimassorb® 944 (Ciba-Geigy) bedeutet lineare oder cyclische Kondensationsprodukte hergestellt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin.

d) Cyasorb® UV 3346 (Cytec) bedeutet eine Verbindung der Formel 92.

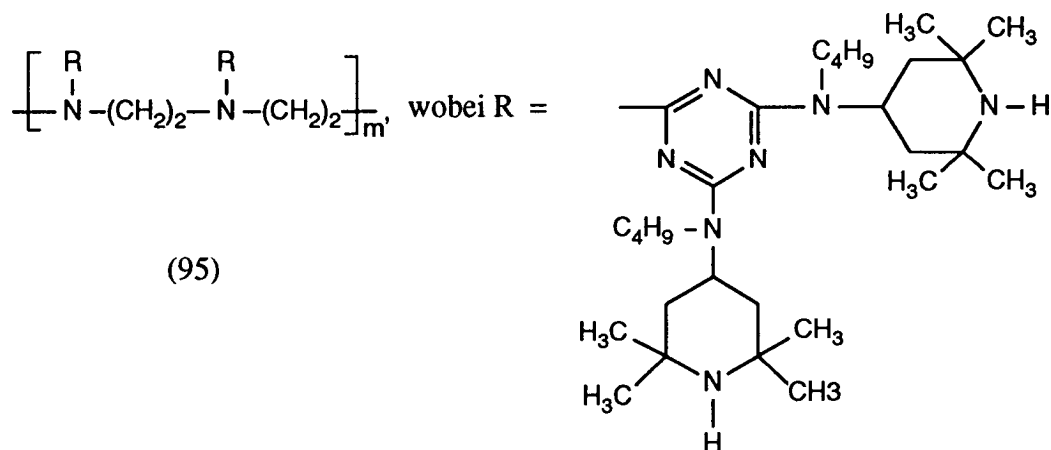


e) Hostavin®N30 (Hoechst) bedeutet eine Umsetzungsprodukt der Verbindung der Formel

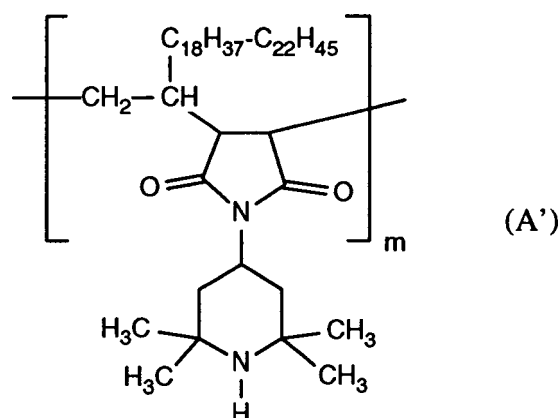


mit Epichlorhydrin (Amin W).

f) Uvasorb® HA 88 (Sigma) bedeutet eine Verbindung der Formel 95.



g) Uvinul® 5050 (BASF) bedeutet eine Verbindung der Formel A'.



h) Chimassorb® 119 FL/10 (Ciba-Geigy) bedeutet ein Kondensationsprodukt hergestellt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan.

**[0134]** Danach werden Rohre mit einem nominellen Aussendurchmesser von 20 mm bei einer nominellen Wanddicke von 2 mm mit einem Extruder des Typs Maillefer mit den in der Tabelle 11 angeführten Extrusionsparametern hergestellt.

Tabelle 11: Maschinenparameter für Rohrherstellung

Zylindertemperaturen	185, 195, 210 und 220°C
Düsentemperaturen	220, 200 und 190°C
Schneckengeometrie	L/d = 25, d = 60 mm
Schneckendrehzahl	56 Upm
Kühlmedium	Wasser
Abzugsgeschwindigkeit	6 m/Minute

**[0135]** Die stabilisierten Polyethylenrohre werden bei 105°C (Rohre innen Wasser, aussen Luft) und einer Vergleichsspannung von 1,5 MPa im Zeitstand-Inndruckversuch (DIN 53759) geprüft. Bei dieser geringen Vergleichsspannung versagt ein Polyolefinrohr ausschliesslich durch thermo-oxidativen Abbau des Polyolefinwerkstoffes. Je grösser die Standzeiten sind, desto besser sind die Polyolefine stabilisiert und desto stabiler sind die Polyolefine gegenüber extrahierendem Wasser oder Gas, welches im Dauerkontakt mit den Polyolefinen steht. Die Resultate sind in der Tabelle 12 zusammengefasst.



Tabelle 12: Stabilität von Rohren (innen Wasser, aussen Luft)

Beispiele	Standzeiten in Stunden bei einer Vergleichsspannung von 1,5 MPa
Beispiel 4a *	10005
Beispiel 4b	13245
Beispiel 4c	11968
Beispiel 4d	11902
Beispiel 4e	11858
Beispiel 4f	12012
Beispiel 4g	15521

\* Vergleichsbeispiel

Beispiel 5: Stabilität von mit einer Komponente (b), einer Komponente (c) und einer Komponente (d) stabilisiertem Polyethylen welches im Dauerkontakt mit Wasser steht.

**[0136]** In Analogie zu Beispiel 1 werden die in Tabelle 13 dargestellten Stabilisatoren in das Polyethylen mittlerer Dichte (PE-LLD, MFI bei 230°C/2,16 kg = 1,0 g/10 Minuten, Dichte = 0,937 g/cm<sup>3</sup>) eingearbeitet.

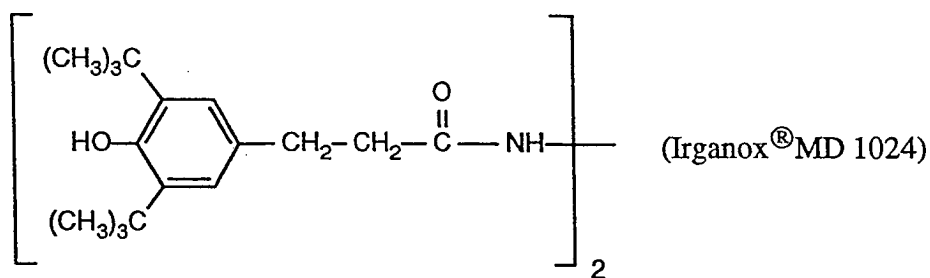
Tabelle 13:

Beispiel	Stabilisator	Menge (Gew.-%)	Molmasse (g/mol)	Schmp. (°C)
Beispiel 5a*	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox MD1024 <sup>b)</sup>	0,07	553	224-229
	Irganox 1330 <sup>a)</sup>	0,20	775	241-245
Beispiel 5b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox MD1024 <sup>b)</sup>	0,07	553	224-229
	Irganox 1330 <sup>a)</sup>	0,10	775	241-245
	Chimassorb 944 <sup>a)</sup>	0,10	2580	100-125
Beispiel 5c	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox MD 1024 <sup>b)</sup>	0,07	553	224-229
	Irganox 1330 <sup>a)</sup>	0,10	775	241-245
	Chimassorb 119 FL/10 <sup>a)</sup>	0,10	2580	100-125

\* Vergleichsbeispiel

a) Die chemischen Strukturen von Irgafos<sup>®</sup> 168, Irganox<sup>®</sup> 1330, Chimassorb<sup>®</sup> 944 und Chimassorb<sup>®</sup> 119 FL/10 sind in den Beispielen 1, 2, 3 oder 4 offenbart.

b) Irganox<sup>®</sup>MD 1024 (Ciba-Geigy) bedeutet eine Verbindung der Formel



**[0137]** In Analogie zu Beispiel 1 werden die stabilisierten Polyethylenprüfplatten während 12 Monaten den in Beispiel 1 beschriebenen Wasser-Extraktionsbedingungen bei 90°C ausgesetzt. Nach Abschluss der Extraktionsversuche werden die Prüfplatten einer Ofenalterung im Umluftofen bei 110°C ausgesetzt und die Zeit bis zum Verspröden des Polyolefinwerkstoffes gemessen. Je grösser die Zeit bis zum Verspröden ist, desto besser sind die Polyolefine stabilisiert und desto stabiler sind die Polyolefine gegenüber extrahierendem Wasser, welches im Dauerkontakt mit den Polyolefinen steht. Die Resultate sind in der Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Ofenalterung

Beispiele	Zeit bis zum Verspröden in Tagen
Beispiel 5a <sup>*</sup>	10
Beispiel 5b	1071
Beispiel 5c	1255

\* Vergleichsbeispiel

Beispiel 6: Stabilität von mit einer Komponente (b), einer Komponente (c) und einer Komponente (d) stabilisiertem Polyethylen welches im Dauerkontakt mit Wasser steht.

**[0138]** In Analogie zu Beispiel 1 werden die in Tabelle 15 dargestellten Stabilisatoren in das Polypropylen rPP (statistisches Polypropylencopolymer, MFI bei 230°C/2,16 kg = 0,8 g/10 Minuten, Dichte = 0,910 g/cm<sup>3</sup>) eingearbeitet.

Tabelle 15:

Beispiel	Stabilisator	Menge (Gew.-%)	Molmasse (g/mol)	Schmp. ( °C)
Beispiel 6a*	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
Beispiel 6b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Chimassorb 944 <sup>a)</sup>	0,10	2580	100-125
Beispiel 6c	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Cyasorb 3346 <sup>a)</sup>	0,10	1500-1800	110-130
Beispiel 6d	Irgafos PEPQ <sup>c)</sup>	0,10	991	85-110
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Chimassorb 944 <sup>a)</sup>	0,10	2580	100-125
Beispiel 6e	Irgafos PEPQ <sup>c)</sup>	0,10	991	85-110
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Cyasorb 3346 <sup>a)</sup>	0,10	1500-1800	110-130
Beispiel 6f	Irgafos 38 <sup>d)</sup>	0,10	514	89-92
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Chimassorb 944 <sup>a)</sup>	0,10	2580	100-125
Beispiel 6g	Irgafos 38 <sup>d)</sup>	0,10	514	89-92
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Cyasorb 3346 <sup>a)</sup>	0,10	1500-1800	110-130

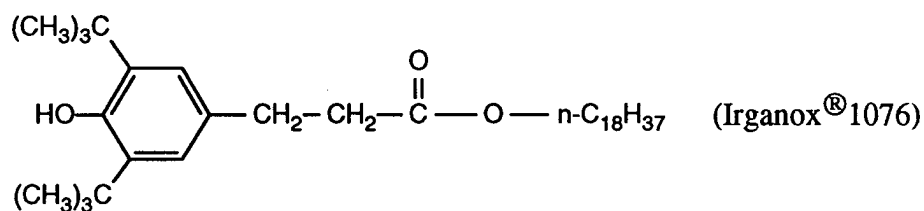
\* Vergleichsbeispiel

Tabelle 15: (Fortsetzung)

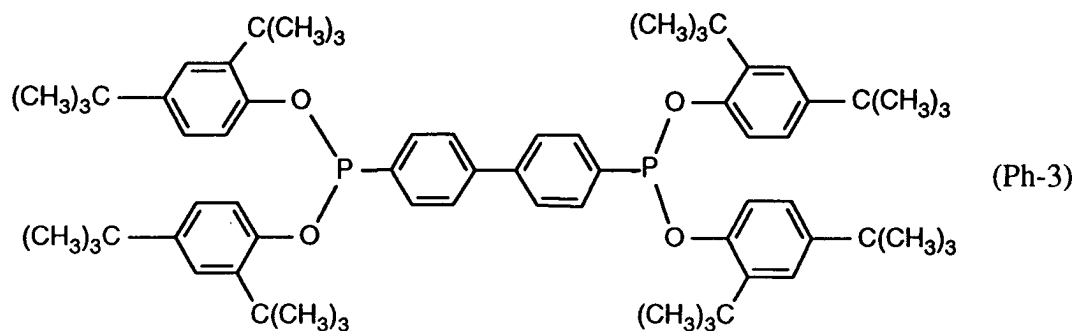
Beispiel	Stabilisator	Menge (Gew.-%)	Molmasse (g/mol)	Schmp. (°C)
Beispiel 6h	Irgafos 12 <sup>e)</sup>	0,10	1465	205
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Chimassorb 944 <sup>a)</sup>	0,10	2580	100-125
Beispiel 6i	Irgafos 12 <sup>e)</sup>	0,10	1465	205
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Cyasorb 3346 <sup>a)</sup>	0,10	1500-1800	110-130

a) Die chemischen Strukturen von Irgafos<sup>®</sup> 168, Chimassorb<sup>®</sup> 944 und Cyasorb<sup>®</sup> 3346 sind in den Beispielen 1, 2, 3, 4 oder 5 offenbart.

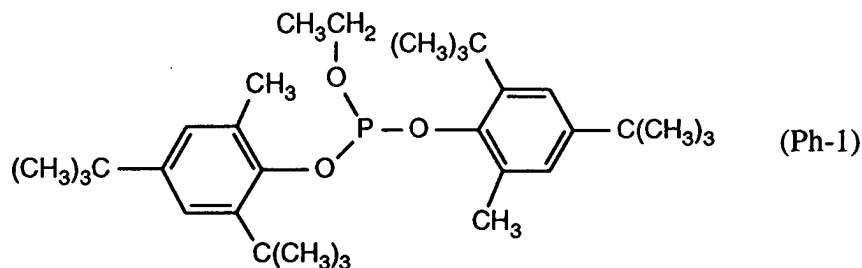
b) Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba-Geigy) bedeutet eine Verbindung der Formel



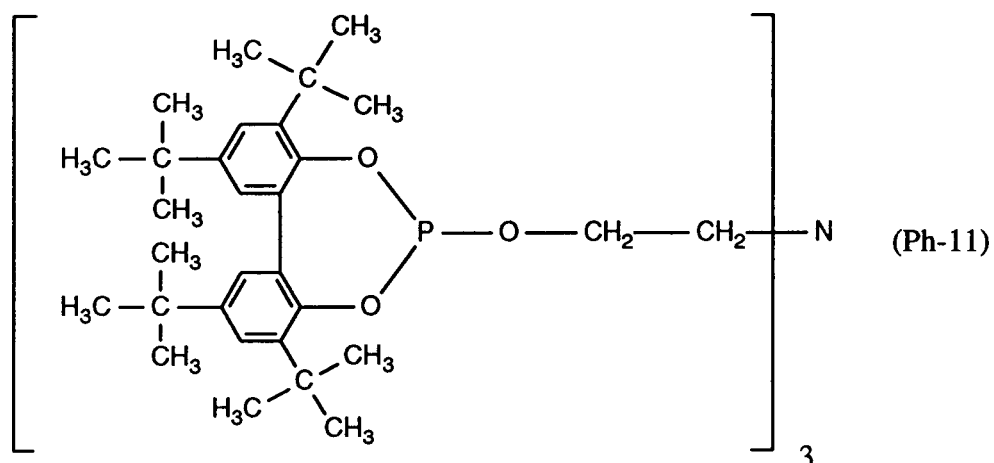
c) Irgafos<sup>®</sup>PEPQ (Ciba-Geigy) bedeutet eine Verbindung der Formel Ph-3.



d) Irgafos<sup>®</sup> 38 (Ciba-Geigy) bedeutet eine Verbindung der Formel Ph-1.



e) Irgafos<sup>®</sup> 12 (Ciba-Geigy) bedeutet eine Verbindung der Formel Ph-11.



**[0139]** In Analogie zu Beispiel 1 werden die stabilisierten Polypropylenprüfplatten während 6 Monaten den in Beispiel 1 beschriebenen Wasser-Extraktionsbedingungen bei 98°C ausgesetzt. Nach Abschluss der Extraktionsversuche werden die Prüfplatten einer Ofenalterung im Umluftofen bei 135°C ausgesetzt und die Zeit bis zum Verspröden des Polyolefinwerkstoffes gemessen. Je grösser die Zeit bis zum Verspröden ist, desto besser sind die Polyolefine stabilisiert und desto stabiler sind die Polyolefine gegenüber extrahierendem Wasser, welches im Dauerkontakt mit den Polyolefinen steht. Die Resultate sind in der Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Ofenalterung

Beispiele	Zeit bis zum Verspröden in Tagen
Beispiel 6a*	5
Beispiel 6b	33
Beispiel 6c	36
Beispiel 6d	32
Beispiel 6e	36
Beispiel 6f	38
Beispiel 6g	42
Beispiel 6h	35
Beispiel 6i	34

\* Vergleichsbeispiel

Beispiel 7: Stabilität von mit einer Komponente (b), einer Komponente (c) und einer Komponente (d) stabilisiertem Polyethylen welches im Dauerkontakt mit Wasser steht.

**[0140]** In Analogie zu Beispiel 1 werden die in Tabelle 17 dargestellten Stabilisatoren in das Polypropylen (MFI bei 230°C/2,16 kg = 2,0 g/10 Minuten, Dichte = 0,905 g/cm<sup>3</sup>) eingearbeitet.

Tabelle 17:

Beispiel	Stabilisator	Menge (Gew.-%)	Molmasse (g/mol)	Schmp. ( °C)
Beispiel 7a *	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>a)</sup>	0,35	1178	110-125
Beispiel 7b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>a)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 119 FL/10 <sup>a)</sup>	0,35	2580	100-125

\* Vergleichsbeispiel

a) Die chemischen Strukturen von Irgafos<sup>®</sup> 168, Irganox<sup>®</sup> 1010 und Chimassorb<sup>®</sup> 119 FL/10 sind in den Beispielen 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 offenbart.

**[0141]** In Analogie zu Beispiel 1 werden die stabilisierten Polypropylenprüfplatten während 12 Monaten den in Beispiel 1 beschriebenen Wasser-Extraktionsbedingungen bei 98°C ausgesetzt. Nach Abschluss der Extraktionsversuche werden die Prüfplatten einer Ofenalterung im Umluftofen bei 120°C ausgesetzt und die Zeit bis zum Verspröden des Polyolefinwerkstoffes gemessen. Je grösser die Zeit bis zum Verspröden ist, desto besser sind die Polyolefine stabilisiert und desto stabiler sind die Polyolefine gegenüber extrahierendem Wasser, welches im Dauerkontakt mit den Polyolefinen steht. Die Resultate sind in der Tabelle 18 zusammengefasst.

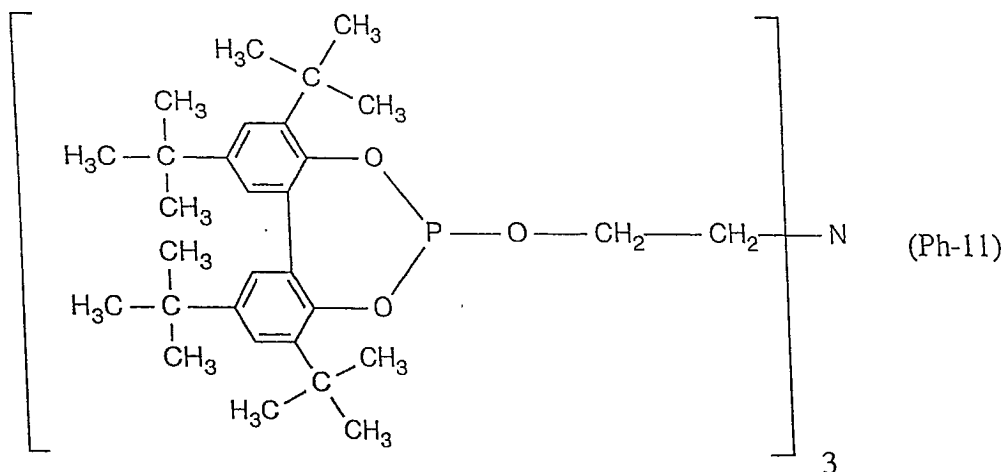
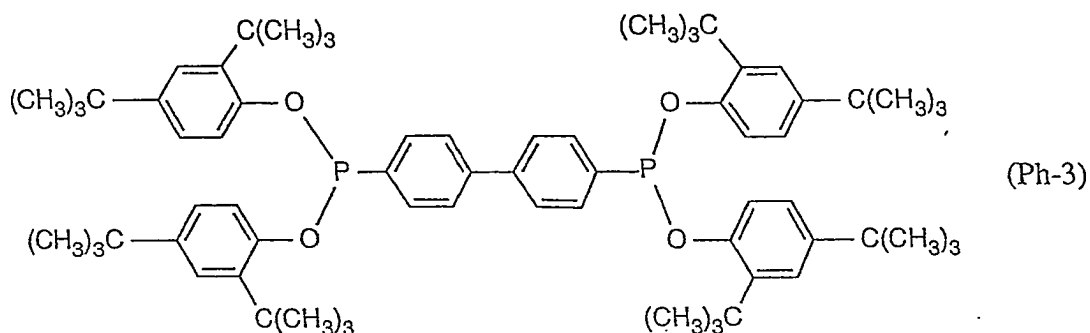
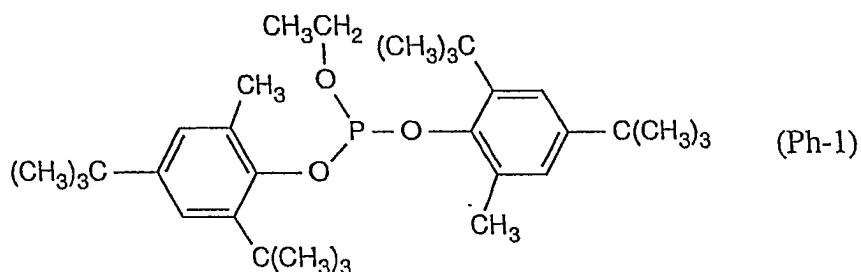
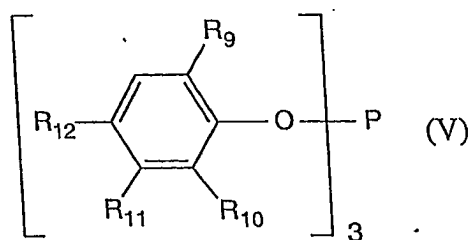
Tabelle 18: Ofenalterung

Beispiele	Zeit bis zum Verspröden in Tagen
Beispiel 7a*	215
Beispiel 7b	504

\* Vergleichsbeispiel

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Stabilisieren von dickschichtigen Polyolefinformkörpern [Komponente (a)], die im Dauerkontakt mit extrahierenden Medien sind, **dadurch gekennzeichnet**, dass man diesen mindestens eine Mischung enthaltend eine Komponente (b) in einer Menge von 0,02 bis 0,6% bezogen auf das Gewicht der Komponente (a) und eine Komponente (c) in einer Menge von 0,02 bis 1,0% bezogen auf das Gewicht der Komponente (a) einverleibt oder auf diese aufbringt, worin die Komponente (b) eine Verbindung der Formeln V, Ph-1, Ph-3 oder Ph-11

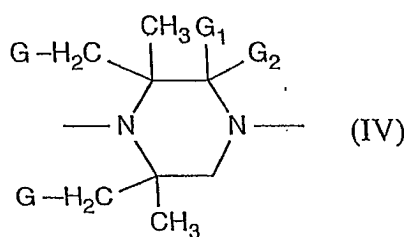
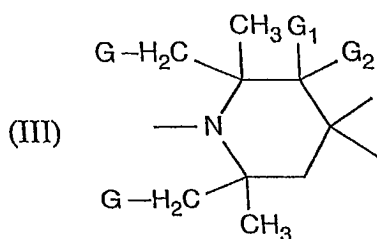


darstellt, worin

$R_9$  und  $R_{12}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten, und

$R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl darstellen;

die Komponente (c) mindestens eine Verbindung darstellt aus der Gruppe der sterisch gehinderten Amine mit einem Molekulargewicht, das grösser als 500 ist, und mindestens einen Rest der Formel III oder IV

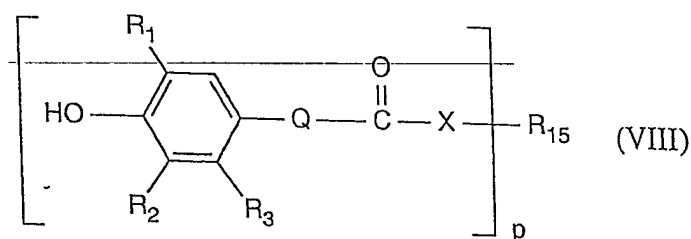
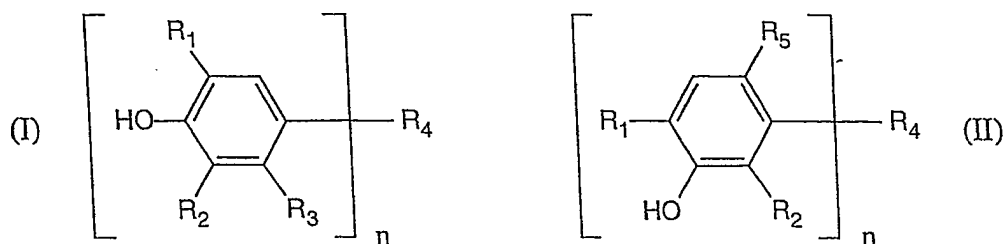


enthält, worin



G Wasserstoff oder Methyl ist, und  
 $G_1$  und  $G_2$  Wasserstoff, Methyl oder gemeinsam =O bedeuten.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Mischung zusätzlich eine Komponente (d) in einer Menge von 0,02 bis 0,5% bezogen auf das Gewicht der Komponente (a) enthält und die Komponente (d) eine Verbindung der Formel I, II oder VIII



darstellt, worin

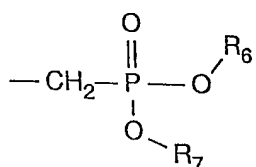
$n$  die Zahl 1 oder 3 bedeutet,

$R_1$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, Phenyl oder  $C_7$ - $C_9$ -Phenylalkyl darstellt,

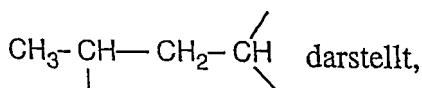
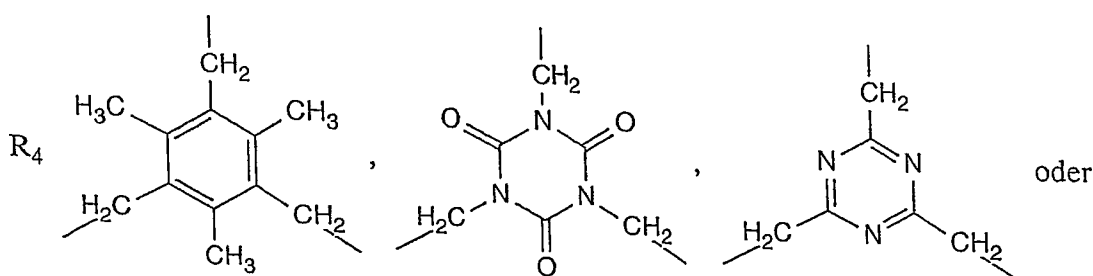
$R_2$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl, Phenyl oder  $C_7$ - $C_9$ -Phenylalkyl bedeutet,

$R_3$  Wasserstoff oder Methyl darstellt, wenn  $n$  1 bedeutet,

$R_4$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder



darstellt, wenn 3 bedeutet,



$R_5$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

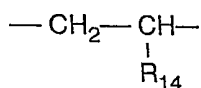
$R_6$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, unsubstituiertes oder durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder



bedeutet,

$R_7$   $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, unsubstituiertes oder durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl darstellt,

Q C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> oder



bedeutet,

R<sub>14</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl darstellt,

X Sauerstoff oder -NH- bedeutet, M<sup>r+</sup> ein r-wertiges Metallkation ist,

r 1, 2 oder 3 bedeutet,

m die Zahl 0, 1, 2 oder 3 darstellt,

p die Zahl 1, 2 oder 4 bedeutet, und

wenn p 1 ist,

R<sub>15</sub> C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl bedeutet, und

wenn p 2 ist und X Sauerstoff darstellt,

R<sub>15</sub> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen bedeutet; und

wenn p 2 ist und X -NH- darstellt,

R<sub>15</sub> eine direkte Bindung, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen bedeutet, und

wenn p 4 ist,

R<sub>15</sub> C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkantetrayl darstellt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, worin die Komponente (d) eine Verbindung der Formel I oder II darstellt, worin

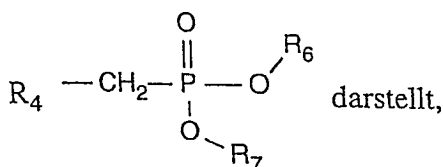
n die Zahl 1 oder 3 bedeutet,

R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt,

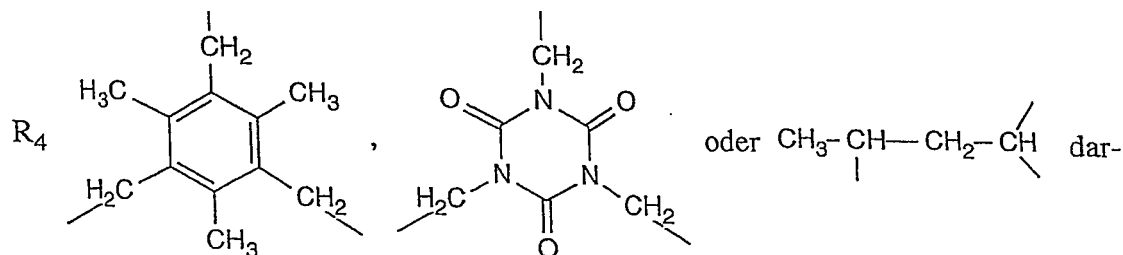
R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet,

R<sub>3</sub> Wasserstoff oder Methyl darstellt,

wenn n 1 bedeutet,



wenn n 3 bedeutet,



stellt,

R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

R<sub>6</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder



bedeutet,

R<sub>7</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl darstellt,

M<sup>r+</sup> ein r-wertiges Metallkation ist, und

r 1, 2 oder 3 bedeutet.

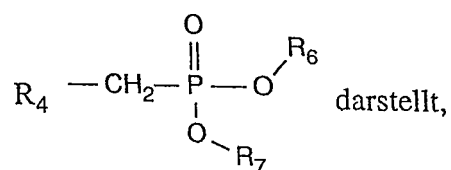
4. Verfahren gemäß Anspruch 2, worin die Komponente (d) eine Verbindung der Formel I darstellt, worin

n die Zahl 1 oder 3 bedeutet,

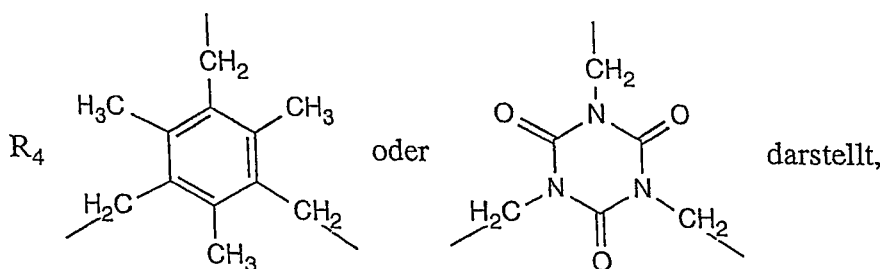
$R_1$  tert-Butyl, Cyclohexyl oder Phenyl darstellt,

$R_2$  Wasserstoff, tert-Butyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet,

$R_3$  Wasserstoff darstellt, wenn n 1 bedeutet,



wenn n 3 bedeutet,



$R_6$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder



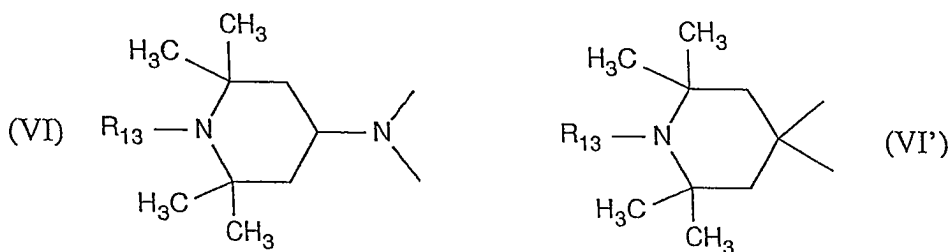
bedeutet,

$R_7$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl darstellt,

$M^{r+}$  Calcium ist, und

r 2 bedeutet.

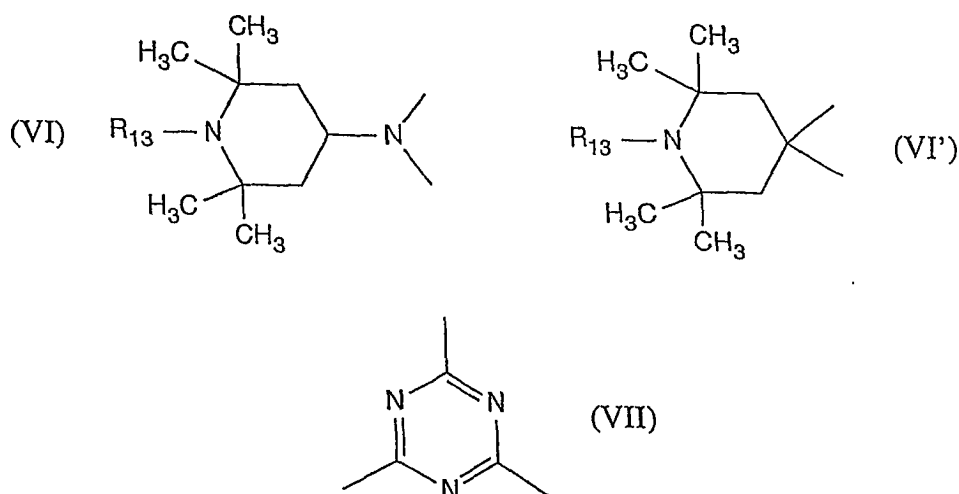
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-2, worin die Komponente (c) eine Verbindung aus der Gruppe der sterisch gehinderten Amine darstellt, worin das Molekulargewicht grösser als 1000 ist und die Verbindung mindestens einen Rest der Formel VI oder VI' darstellt



enthält, worin

$R_{13}$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-2, worin die Komponente (c) eine Verbindung aus der Gruppe der sterisch gehinderten Amine darstellt, worin das Molekulargewicht grösser als 1000 ist und die Verbindung mindestens einen Rest der Formel VI oder VI' und einen Rest der Formel VII darstellt

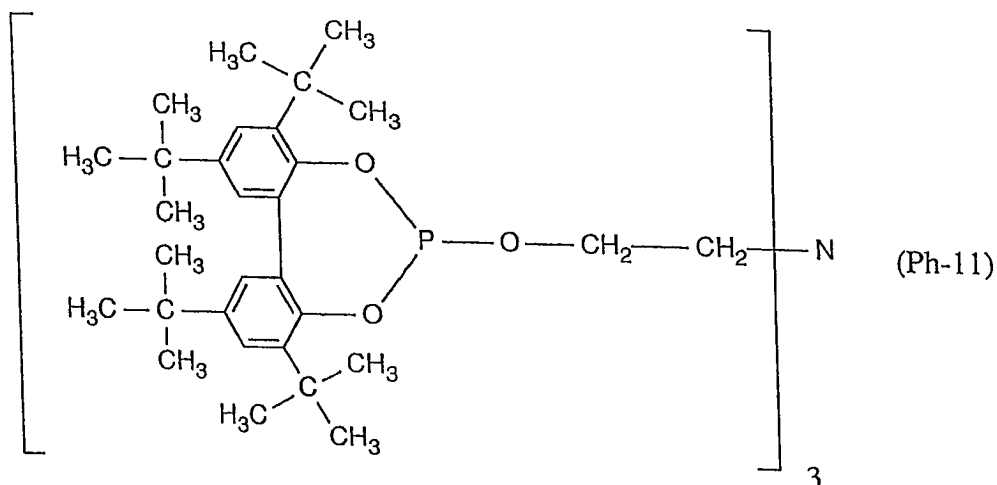
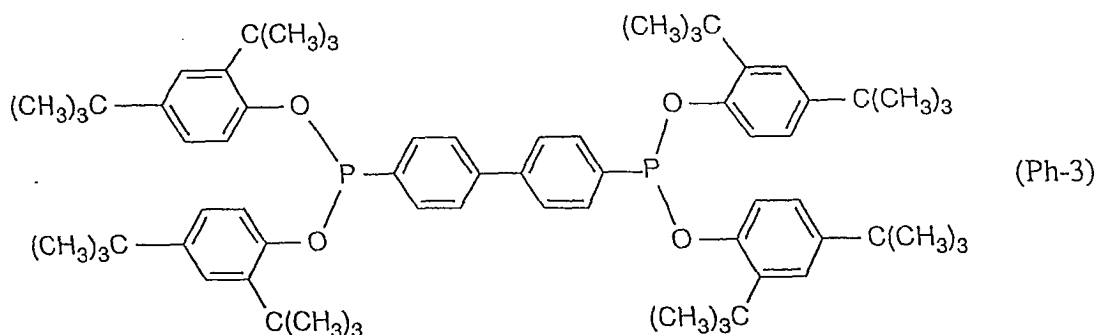


enthält, worin

$R_{13}$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

7. Verfahren gemäß Anspruch 2, worin die Komponente (d) eine Verbindung der Formel I, II oder VIII darstellt, worin  $R_1$  und  $R_2$  tert-Butyl bedeutet, und m 2 darstellt.

8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-2, worin die Komponente (b) Tris(2,4-di-tert-butyl-phenyl)phosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methyl)ethylphosphit oder eine Verbindung der Formel Ph-3 oder Ph-11

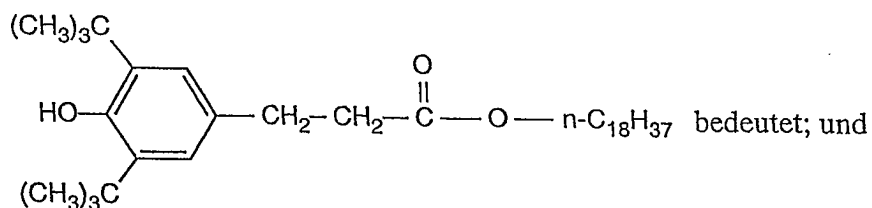
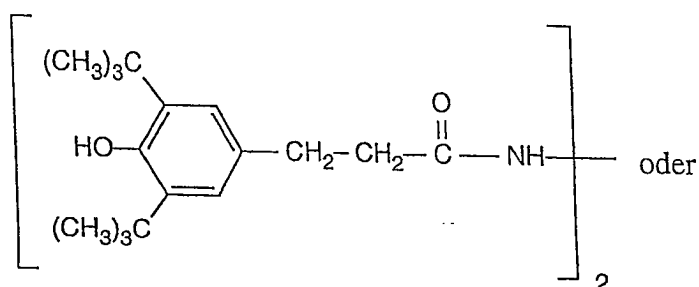
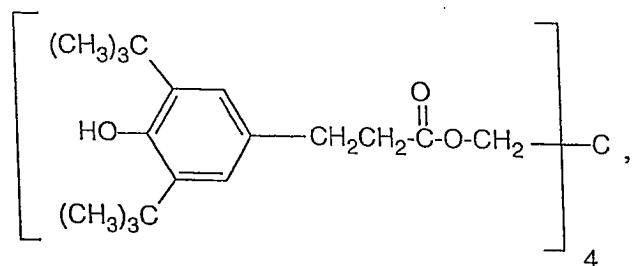
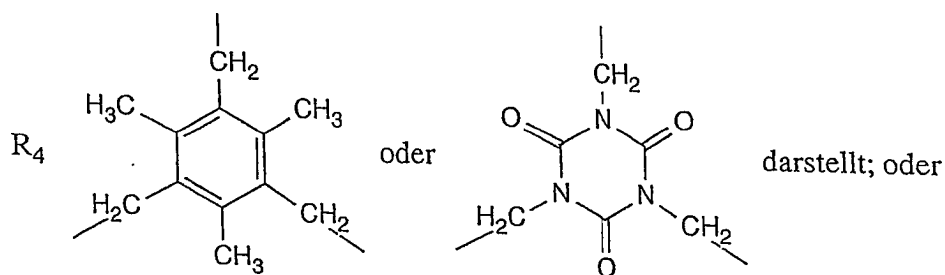


bedeutet;

die Komponente (d) eine Verbindung der Formel I ist, worin n 3 darstellt,

$R_1$  und  $R_2$  tert-Butyl bedeuten,

$R_3$  Wasserstoff ist und



die Komponente (c) lineare oder cyclische Kondensationsprodukte hergestellt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin; oder ein Kondensationsprodukt hergestellt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan bedeutet.

9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-2, worin das extrahierende Medium ein flüssiges oder gasförmiges anorganisches oder organisches Material darstellt.

10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-2, enthaltend neben den Komponenten (b), (c) und gegebenenfalls (d) zusätzlich weitere Additive.

11. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-2, enthaltend als Komponente (a) Polyethylen oder Polypropylen und deren Copolymere mit Mono- und Diolefinen.

12. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-2, worin der Polyolefinformkörper eine Schichtdicke von 1 bis 50 mm aufweist.

13. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-2, worin der Polyolefinformkörper Rohre oder Geomembrane darstellt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen