

PATENT SCHRIFT 141 429

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	141 429	(44)	30.04.80	Int. Cl. ³ 3(51)	C 09 D 7/12
(21)	AP C 09 D / 210 287	(22)	29.12.78		
(31)	16297/77 4651/78-0	(32)	30.12.77 28.04.78	(33)	CH

(71) siehe (73)
(72) Berner, Godwin, Dr., DE
(73) CIBA-GEIGY AG, Basel, CH
(74) Internationales Patentbüro Berlin, 102 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Lichtstabilisierung von Metalleffektlacken

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von Piperidinverbindungen zur Stabilisierung, insbesondere von Metalleffekteinbrennlacken auf der Basis heißvernetzbarer Alkyd- oder Acrylharze gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Feuchtigkeit. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Stabilisierungsmitteln, welche den Metalleinbrennlacken einen ausreichenden Schutz gegenüber Witterungseinflüssen verleihen, so daß keine Glanzminderung und keine Rißbildung auftritt. Erfindungsgemäß werden 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindungen verwendet, ihre Säureadditionssalze oder Komplexe mit Metallverbindungen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Stabilisatoren zum Stabilisieren von Metalleffekteinbrennlacken auf der Basis heißvernetzbarer Alkyd- oder Acrylharze gegen die Einwirkung von Licht, Feuchtigkeit und Sauerstoff.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Piperidinverbindungen zur Stabilisierung, insbesondere von Metalleffekteinbrennlacken auf der Basis heißvernetzbarer Alkyd- oder Acrylharze gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Feuchtigkeit.

Die erfindungsgemäßen Stabilisierungsmittel werden insbesondere angewandt in der Automobilindustrie.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, die bei der Metalleffektlackierung unter Verwendung von Einbrennlacken auf der Basis heißvernetzbarer Alkyd- oder Acrylharze auftretenden Probleme bezüglich Rißbildung und Glanzverluste dadurch zu mindern, daß als Lichtschutzmittel solche vom UV-Absorber-Typ zugesetzt werden.

Solche bekannten Lichtschutzmittel sind beispielsweise Benztriazolverbindungen, wie 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.amylphenyl)-benztriazol, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(2-Hydroxy-5-isooctylphenyl)-benztriazol, weiterhin Benzophenonverbindungen, wie 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-octylbenzophenon, 2-Hydroxy-4-dodecylbenzophenon oder Oxalanilidverbindungen, wie 2-Äthoxy-2-äthyl-oxalanilid.

210 287

- 2 -

22. 5. 1979

54 651 18

Die bekannten Verbindungen genügen aber bezüglich ihrer Lichtschutzwirkung nicht den an sie gestellten Anforderungen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Stabilisierungsmitteln, die Einbrennlacke auf der Basis von heißvernetzbaren Alkyd- oder Acrylharzen gegenüber Licht und Feuchtigkeit und insbesondere gegen Glanzverlust und Rißbildung stabilisieren.

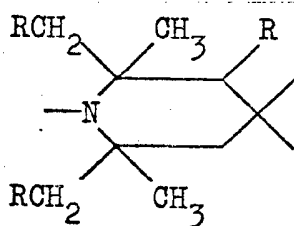
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen aufzufinden, die als Stabilisierungsmittel verwendet werden können und Einbrennlacke gegen Witterungseinflüsse schützen können, so daß keine Rißbildung und kein Glanzverlust bei Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Feuchtigkeit auftritt.

Es wurde gefunden, daß die bei der Metalleffektlackierung immer wieder auftretenden Probleme, insbesondere bezüglich Rißbildung und Glanzverlust bei Verwendung von Einbrennlacken auf der Basis heißvernetzbarer Alkyd- oder Acrylharze durch Zusatz von Lichtschutzmitteln auf der Basis von Polyalkylpiperidinderivaten, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Stabilisatoren befriedigend gelöst werden können.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher die Verwendung von 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindungen, ihren Säureadditionssalzen oder Komplexen mit Metallverbindungen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Stabilisatoren zum Stabilisieren von Metalleffekteinbrennlacken auf der Basis heissvernetzbarer Alkyd- oder Acrylharze gegen die Einwirkung von Licht, Feuchtigkeit und Sauerstoff.

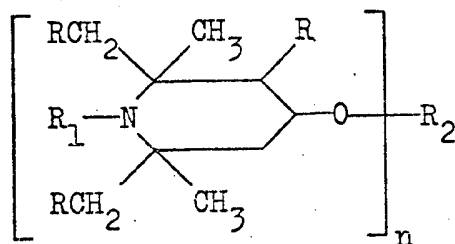
Die erfindungsgemäss zu verwendenden 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindungen sind allgemein bekannt und werden bereits gegen Lichtabbau eingesetzt. Es handelt sich dabei beispielsweise um Verbindungen, die eine Gruppe der Formel (I)



enthalten, worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

Zu den erfindungsgemäss zu verwendenden Lichtschutzmitteln gehören insbesondere folgende Verbindungsklassen:

a) Lichtschutzmittel der Formel (II)



worin n die Zahlen 1 - 4, vorzugsweise 1 oder 2 bedeutet, R die für Formel (I) angegebene Bedeutung hat, R₁ Wasserstoff, Oxy, C₁-C₁₈ Alkyl, C₃-C₈ Alkenyl, C₃-C₈ Alkynyl, C₇-C₁₂ Aralkyl, C₁-C₈ Alkanoyl, C₃-C₅ Alkenoyl, Glycidyl,

eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, wobei R_1 vorzugsweise Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, Allyl, Benzyl, Acetyl, Acryloyl ist und R_2 , wenn $n=1$, Wasserstoff gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes C_1-C_{18} Alkyl, Cyanäthyl, Benzyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, Carbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 - 18 C-Atomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 5 - 12 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 - 15 C-Atomen, wenn $n = 2$, C_1-C_{12} Alkylen, C_4-C_{12} Alkenylen, Xylylene, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, Dicarbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen zweiwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 - 36 C-Atomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 - 14 C-Atomen, einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8 - 14 C-Atomen, wenn $n = 3$, einen dreiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure oder einen dreiwertigen Silylrest, wenn $n = 4$, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure bedeutet.

Bedeutet etwaige Substituenten C_1-C_{12} Alkyl, so stellen sie z.B. Methyl, Aethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Aethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

In der Bedeutung von C_1-C_{18} Alkyl können R_1 oder R_2 z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl darstellen.

Wenn R_1 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.

R_1 ist als C_3-C_8 Alkynyl bevorzugt Propargyl.

Als C_7-C_{12} Aralkyl ist R_1 insbesondere Phenäthyl oder vor allem Benzyl.

R_1 ist als C_1-C_8 Alkanoyl beispielsweise Formyl, Propionyl, Butyryl, Octanoyl aber bevorzugt Acetyl und als C_3-C_5 Alkenoyl insbesondere Acryloyl.

Bedeutet R_2 einen einwertigen Rest einer Carbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Essigsäure-, Stearinsäure-, Salicylsäure-, Methacrylsäure-, Maleinsäure-, Benzoe- oder β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäurerest dar.

Bedeutet R_2 einen zweiwertigen Rest einer Dicarbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Adipinsäure-, Suberinsäure-, Sebacinsäure-, Phthalsäure-, Dibutylmalonsäure-, Dibenzylmalonsäure, Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäurerest oder Bicycloheptendicarbonsäure dar.

Stellt R_2 einen dreiwertigen Rest einer Tricarbonsäure dar, so bedeutet es z.B. einen Trimellithsäure- oder einen Nitrilotriessigsäurerest.

Stellt R_2 einen vierwertigen Rest einer Tetracarbonsäure dar, so bedeutet es z.B. einen Pyromellithsäurerest.

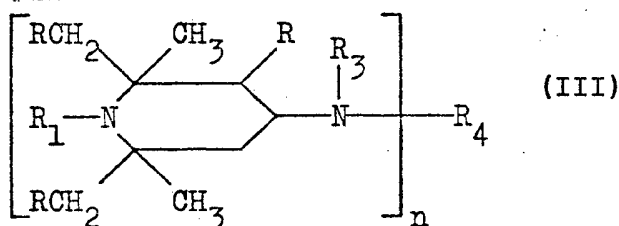
Bedeutet R_2 einen zweiwertigen Rest einer Dicarbaminsäure, so stellt es beispielsweise einen Hexamethylen-dicarbaminsäure- oder einen 2,4-Toluylen-dicarbaminsäurerest dar.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Lichtschutzmittel 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-Aethyl-4-salicyloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 7) 4-Methacryloyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin
- 8) 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl- β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat
- 9) 1-Benzyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinylnmaleinat
- 10) (Di-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipat
- 11) (Di-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 12) (Di-1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diäthyl-piperidin-4-yl)-sebacat
- 13) (Di-1-allyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-phthalat
- 14) 1-Propargyl-4- β -cyanoäthyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 15) 1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-acetat
- 16) Trimellithsäure-tri-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ester
- 17) 1-Acryloyl-4-benzyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 18) Dibutyl-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
- 19) Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
- 20) Dibenzyl-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
- 21) Dibenzyl-malonsäure-di-(1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diäthyl-piperidin-4-yl)-ester

- 22) Hexan-1',6'-bis-(4-carbamoyloxy-1-n-butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin)
- 23) Toluol-2',4'-bis-(4-carbamoyloxy-1-n-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin)
- 24) Dimethyl-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-silan
- 25) Phenyl-tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-silan
- 26) Tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phosphit
- 27) Tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phosphat
- 28) Phenyl-[bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)]-phosphonat.

b) Lichtschutzmittel der Formel (III)



worin n die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, R die für Formel I angegebene Bedeutung hat, R_1 die unter a) angegebene Bedeutung hat, R_3 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_7$ Cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_8$ Aralkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ Alkanoyl, $\text{C}_3\text{-C}_5$ Alkenoyl, Benzoyl ist und R_4 wenn $n=1$, Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_7$ Cycloalkyl, gegebenenfalls mit einer Cyano-, Carbonyl oder Carbamidgruppe substituiertes $\text{C}_2\text{-C}_8$ Alkenyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-Z}$ oder der Formel $-\text{CONH-Z}$ ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet; wenn $n=2$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ Alkylen, $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ Arylen, Xylilen, eine $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-}$ Gruppe oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-O-X-O-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-}$ bedeutet, worin X $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ Alkylen, $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ Arylen, $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ Cycloalkylen ist, oder,

vorausgesetzt, dass R_3 nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl bedeutet, R_4 auch einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure oder auch die Gruppe $-CO-$ bedeuten kann, oder R_3 und R_4 zusammen, wenn $n = 1$, den cyclischen Rest einer aliphatischen oder aromatischen 1, 2- oder 1,3-Dicarbonsäure sein können.

Stellen etwaige Substituenten C_1-C_{18} Alkyl dar, so haben sie die bereits unter a) angegebene Bedeutung.

Bedeutet etwaige Substituenten C_5-C_7 Cycloalkyl, so stellen sie insbesondere Cyclohexan dar.

Als C_7-C_8 Aralkyl ist R_3 insbesondere Phenäthyl oder vor allem Benzyl.

R_3 ist als C_2-C_{18} Alkanoyl beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl aber bevorzugt Acetyl und als C_3-C_5 Alkenoyl insbesondere Acryloyl.

Bedeutet R_4 ein gegebenenfalls mit einer Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C_2-C_8 Alkenyl, dann handelt es sich z.B. um 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl, 2,2-Dicyanovinyl, 1-Methyl-2-cyano-2-methoxycarbonyl-vinyl, 2,2-Diacetylaminovinyl.

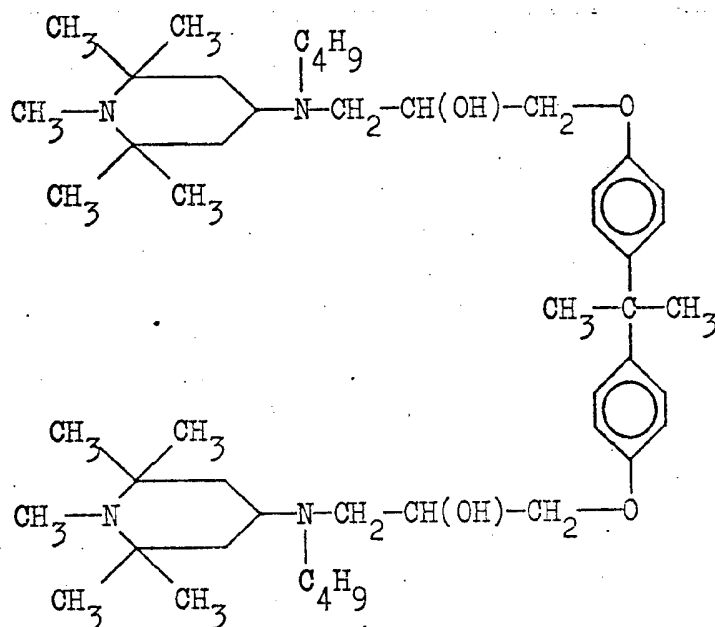
Stellen etwaige Substituenten C_2-C_{12} Alkylen dar, so handelt es sich z.B. um Äthylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Bedeutet etwaige Substituenten C_6-C_{15} Arylen, so stellen sie z.B. o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen dar.

Als C_6-C_{12} Cycloalkylen ist X insbesondere Cyclohexylen.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Lichtschutzmittel dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

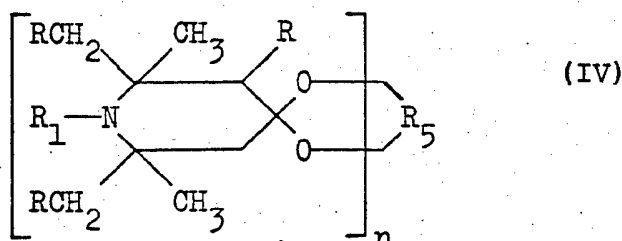
- 29) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-
hexamethylen-1,6-diamin
- 30) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-
hexamethylen-1,6-diacetamid
- 31) 1-Acetyl-4-(N-cyclohexylacetamido)-2,2,6,6-
tetramethylpiperidin
- 32) 4-Benzylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 33) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-
N,N'-dibutyl-adipamid
- 34) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-
N,N'-dicyclohexyl-(2-hydroxypropylen)
- 35) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-
p-xylylen-diamin
- 36) Die Verbindung der Formel



- 37) 4-(Bis-2-hydroxyäthyl)-amino-1,2,2,6,6-pentame-
thylpiperidin
- 38) 4-(3-Methyl-4-hydroxy-5-tert.butyl-benzoesäure-
amido)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 39) 4-Methacrylamido-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin

40) α -Cyano- β -methyl- β -[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)]-amino-acrylsäure-methylester.

c) Lichtschutzmittel der Formel (IV)



worin n die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, R die für Formel (I) angegebene Bedeutung hat, R_1 die unter a) angegebene Bedeutung hat und R_5 , wenn $n = 1$, C_2 - C_8 Alkylen oder Hydroxyalkylen, C_4 - C_{22} Acyloxyalkylen, wenn $n = 2$, die Gruppe $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ bedeutet.

Bedeutet R_5 C_2 - C_8 Alkylen oder Hydroxyalkylen, so stellt es beispielsweise Äthylen, 1-Methyl-äthylen, Propylen, 2-Aethyl-propylen, 2-Aethyl-2-hydroxymethylpropylen dar.

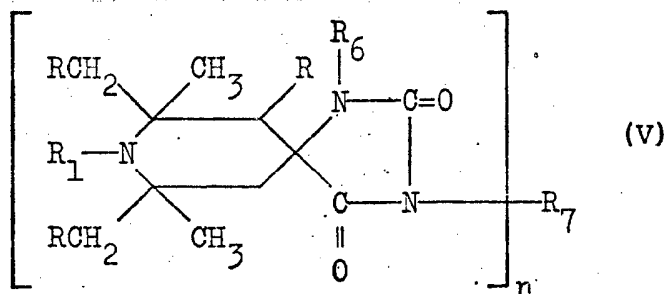
Als C_4 - C_{22} Acyloxyalkylen bedeutet R_5 z.B. 2-Aethyl-2-acetoxymethyl-propylen.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Lichtschutzmittel dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 41) 9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro-[5.5]undecan
- 42) 9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-3-äthyl-1,5-dioxaspiro[5.5]decan
- 43) 8-Aza-2,7,7,8,9,9-hexamethyl-1,4-dioxyspiro[4.5]decan
- 44) 9-Aza-3-hydroxymethyl-3-äthyl-8,8,9,10,10-pentamethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan
- 45) 9-Aza-3-äthyl-3-acetoxymethyl-9-acetyl-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan
- 46) 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) Lichtschutzmittel der Formel (V)



worin n die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, R die für Formel (I) angegebene Bedeutung hat, R_1 die unter a) angegebene Bedeutung hat, R_6 Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, Allyl, Benzyl, Glycidyl, C_2-C_6 Alkoxyalkyl ist und R_7 , wenn $n = 1$, Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, C_7-C_9 Aralkyl, C_5-C_7 Cycloalkyl, C_2-C_4 Hydroxyalkyl, C_2-C_6 Alkoxyalkyl, C_6-C_{10} Aryl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-(CH)-COO-Q$ oder der Formel $-(CH_2)_m-O-CO-Q$, worin m 1 oder 2 und Q C_1-C_4 Alkyl oder Phenyl sind, wenn $n = 2$, C_2-C_{12} Alkylen, C_6-C_{12} Arylen, eine Gruppe $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, worin X C_2-C_{10} Alkylen, C_6-C_{15} Arylen, C_6-C_{12} Cycloalkylen ist, oder eine Gruppe $-CH_2CH(OZ')CH_2-(OCH_2-CH(OZ')CH_2)_2-$ bedeutet, worin Z' Wasserstoff, C_1-C_{18} Alkyl, Allyl, Benzyl, C_2-C_{12} Alkanoyl oder Benzoyl ist,

Bedeuteten etwaige Substituenten C_1-C_{12} Alkyl, so stellen sie z.B. Methyl, Aethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Aethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

Z' in der Bedeutung von C_1-C_{18} Alkyl kann z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl darstellen.

Bedeuteten etwaige Substituenten C_2-C_6 Alkoxyalkyl, so stellen sie z.B. Methoxymethyl, Aethoxymethyl, Propoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, Aethoxyäthyl, Aethoxypropyl,

n-Butoxyäthyl, tert.-Butoxyäthyl, Isopropoxyäthyl oder Propoxypropyl dar.

Stellt R_7 C_3-C_5 Alkenyl dar, so bedeutet es z.B. 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl oder 2-Pentenyl.

Als C_7-C_9 Aralkyl ist R_7 insbesondere Phenäthyl oder vor allem Benzyl und als C_5-C_7 Cycloalkyl insbesondere Cyclohexyl.

Bedeutet R_7 C_2-C_4 Hydroxyalkyl, so stellt es z.B. 2-Hydroxyäthyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl dar.

Als C_6-C_{10} Aryl bedeutet R_7 insbesondere Phenyl, α - oder β -Naphthyl, die gegebenenfalls mit Halogen oder C_1-C_4 Alkyl substituiert sind.

Stellt R_7 C_2-C_{12} Alkylen dar, so handelt es sich z.B. um Äthylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Bedeutet R_7 C_6-C_{12} Arylen, so stellt es beispielsweise o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen dar.

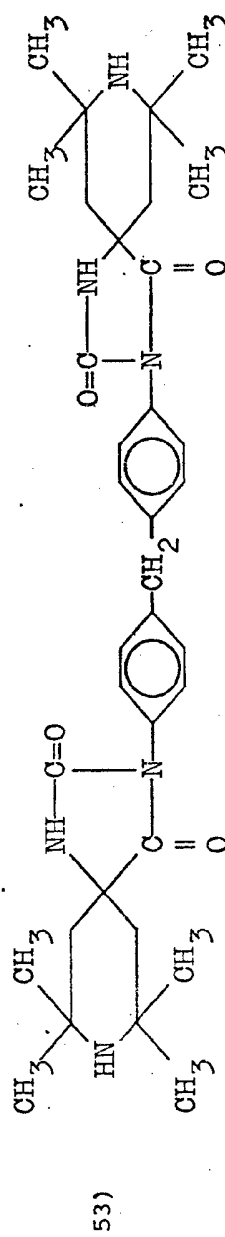
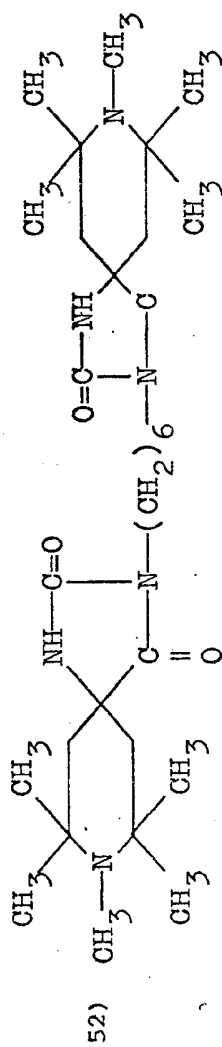
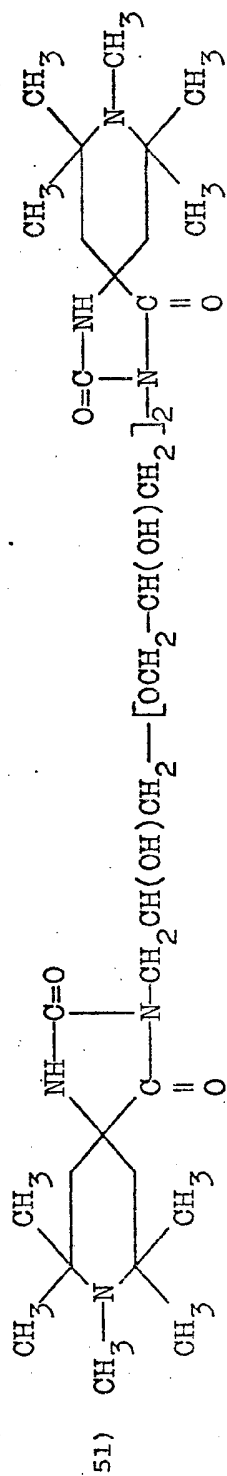
Bedeutet $Z' C_2-C_{12}$ Alkanoyl, so stellt es beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl aber bevorzugt Acetyl dar.

X hat als C_2-C_{10} Alkylen, C_6-C_{15} Arylen oder C_6-C_{12} Cycloalkylen die unter b) angegebene Bedeutung.

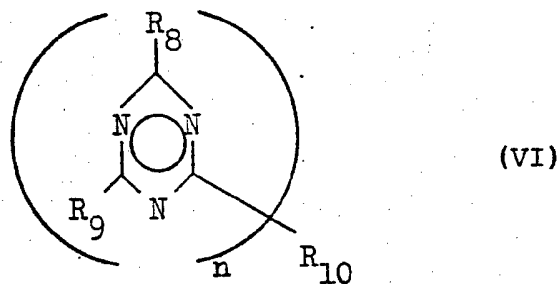
Beispiele für Polyalkylpiperidin-Lichtschutzmittel dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 47) 3-Benzyl-1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro [4.5]decan-2,4-dion
- 48) 3-n-Octyl-1,3,8,-triaz-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion
- 49) 3-Allyl-1,3,8-triaz-1,7,7,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion
- 50) 3-Glycidyl-1,3,8-triaz-7,7,8,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion

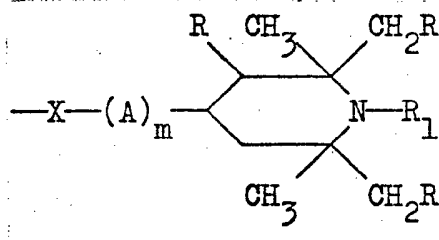
oder die Verbindungen der folgenden Formeln:



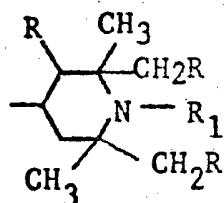
e) Lichtschutzmittel der Formel (VI)



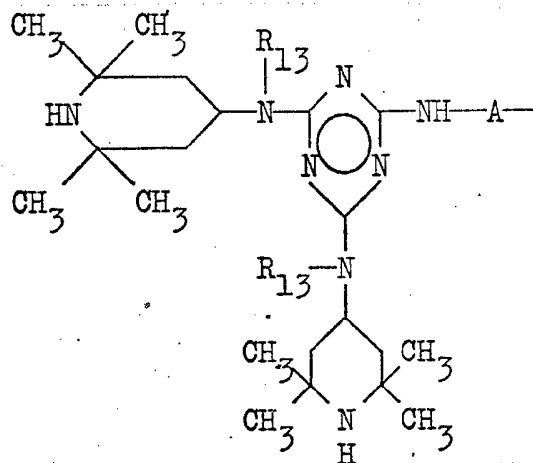
worin n die Zahlen 1 oder 2 ist und R_8 eine Gruppe der Formel



bedeutet, worin R die für Formel (I) angegebene Bedeutung hat, R_1 die unter a) angegebene Bedeutung hat, Y $-O-$ oder $-NR_{11}-$ ist, A C_2-C_6 Alkylen und m die Zahlen 0 oder 1 bedeuten, R_9 die Gruppen R_8 , $NR_{11}R_{12}$, $-OR_{13}$, $-NHCH_2OR_{13}$ oder $-N(CH_2OR_{13})_2$ ist, R_{10} wenn $n = 1$ die Gruppen R_8 oder R_9 und wenn $n = 2$ die Gruppe $-Y-Q-Y-$, worin Q gegebenenfalls durch $-N(R_{14})-$ unterbrochenes C_2-C_6 Alkylen bedeutet, R_{11} C_1-C_{12} Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C_1-C_4 Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel



ist, R_{12} C_1-C_{12} Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, C_1-C_4 Hydroxyalkyl, R_{13} Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl oder Phenyl und R_{14} Wasserstoff oder die Gruppe $-CH_2OR_{13}$ bedeuten oder R_{11} und R_{12} zusammen C_4-C_5 Alkylen oder Oxaalkylen sind oder auch R_{11} und R_{12} jeweils eine Gruppe der Formel



bedeuten.

Bedeutet etwaige Substituenten C_1-C_{12} Alkyl, so stellen sie beispielsweise Methyl, Aethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Aethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

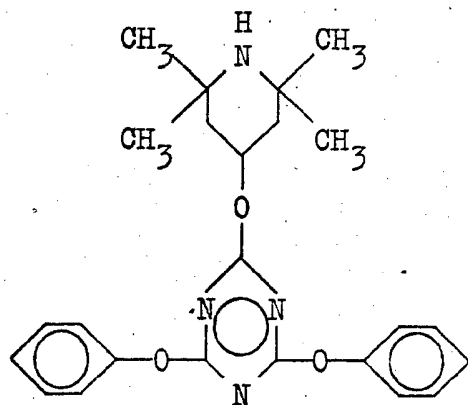
Bedeutet etwaige Substituenten C_1-C_4 Hydroxyalkyl, so stellen sie z.B. 2-Hydroxyäthyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl dar.

Bedeutet A C_2-C_6 Alkylen, so stellt es beispielsweise Aethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen oder Hexamethylen dar.

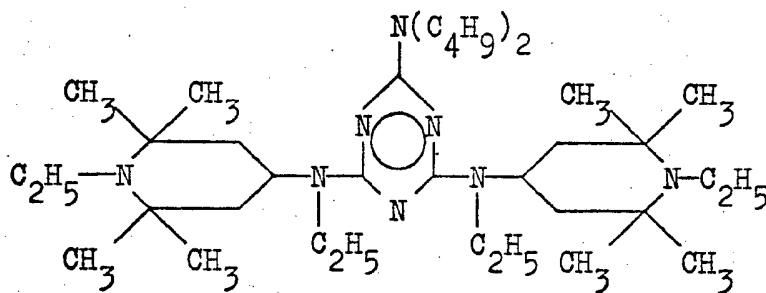
Stellen R_{11} und R_{12} zusammen C_4-C_5 Alkylen oder Oxaalkylen dar, so bedeutet dies z.B. Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxa-pentamethylen.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Lichtschutzmittel dieser Klasse sind die Verbindungen der folgenden Formeln:

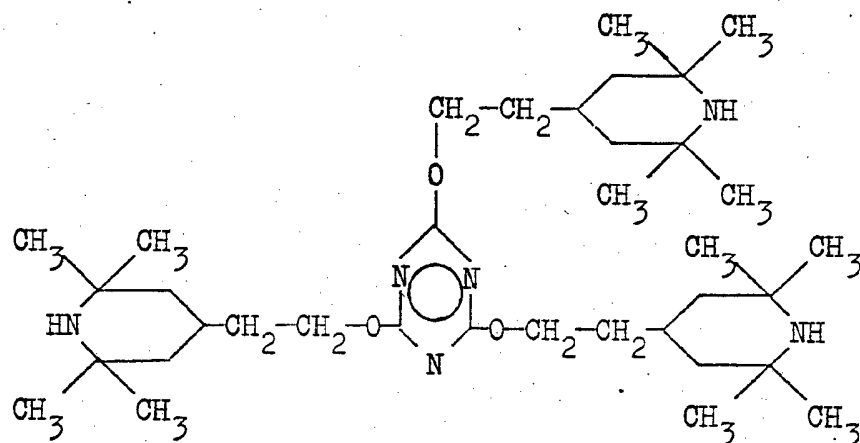
54)

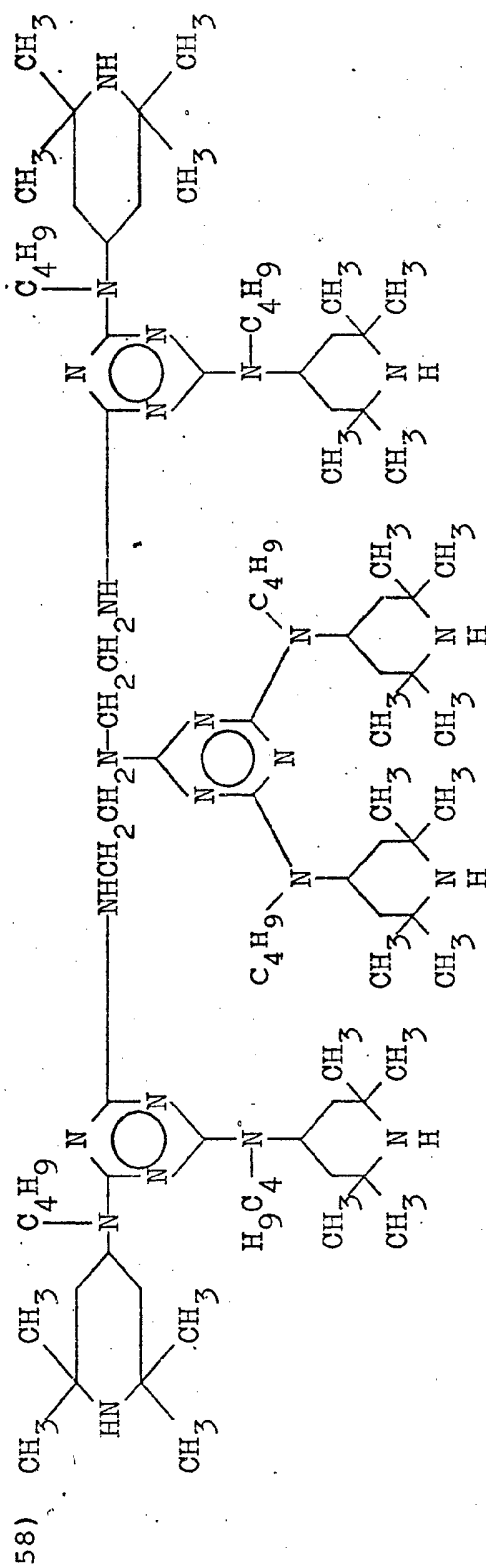
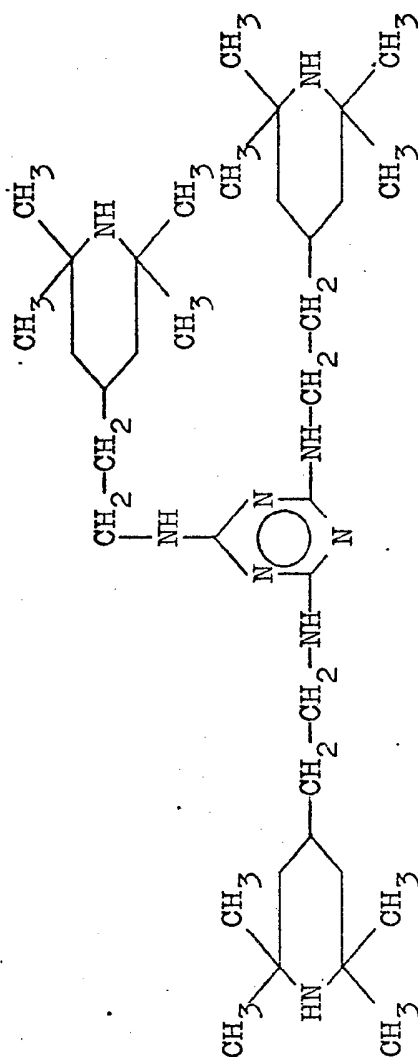


55)

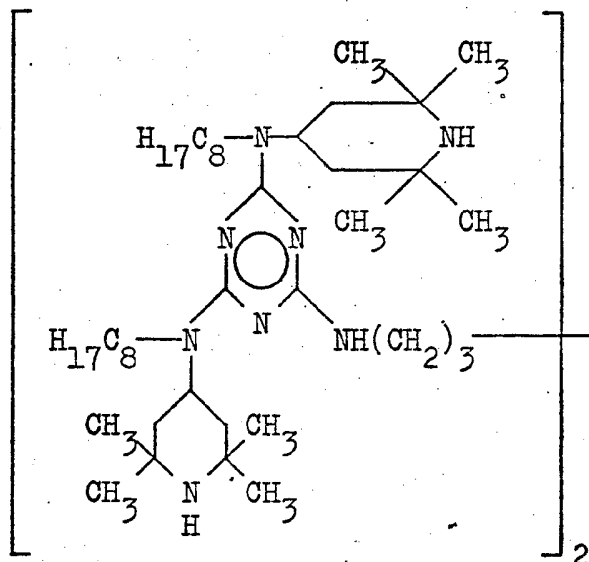


56)

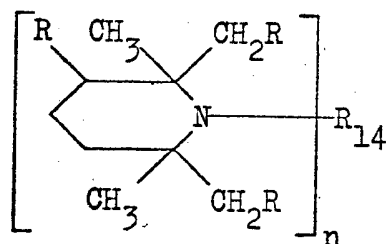


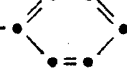


59).



f) Lichtschutzmittel der Formel (VII)



worin n die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, R die für Formel (I) angegebene Bedeutung hat und R_{14} , wenn $n = 1$, C_4 - C_{18} Alkyl, C_7 - C_{12} Aralkyl, die Gruppe $-CO-R_{15}$, C_1 - C_4 Alkyl substituiert durch $-CN$, $-COOR_{16}$, $-OH$, $-OCOR_{17}$ oder $-CH_2-CH(OH)-$  bedeutet, wobei R_{15} C_1 - C_{12} Alkyl, C_2 - C_4 Alkenyl oder Phenyl, R_{16} C_1 - C_{18} Alkyl, R_{17} C_1 - C_{18} Alkyl, C_2 - C_{10} Alkenyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C_6 - C_{10} Aryl sind oder, wenn $n = 2$, R_{14} C_4 - C_{12} Alkylen, 2-Butenylen-1,4, Xylylen, die Gruppe

$-\text{CH}_2)_2-\text{OOC}-\text{R}_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-$ oder die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{R}_{19}-\text{COO}-\text{CH}_2-$ ist, wobei R_{18} C_2-C_{10} Alkylen, Phenylen oder Cyclohexylen und R_{19} C_2-C_{10} Alkylen, Xylylen oder Cyclohexylen bedeuten.

Bedeutet etwaige Substituenten C_1-C_{12} Alkyl, so stellen sie z.B. Methyl, Aethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Aethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

Etwaige Substituenten, die C_1-C_{18} Alkyl bedeuten, können z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl darstellen.

Stellen etwaige Gruppen C_2-C_{10} Alkylen dar, so bedeuten sie beispielsweise Aethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen oder Decamethylen.

R_{14} bedeutet als C_4-C_{18} Alkyl z.B. n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Aethyl-hexyl, 1,1-Dimethyl-2-tert.-butyläthyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl.

Bedeutet R_{14} ein durch $-\text{CN}$ substituiertes C_1-C_4 Alkyl, so stellt es beispielsweise Cyanomethyl, Cyanoäthyl, 3-Cyano-n-propyl, 4-Cyano-n-butyl dar.

Bedeutet $\text{R}_{14}\text{C}_4-\text{C}_{12}$ Alkylen, so handelt es sich z.B. um 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Stellt $\text{R}_{14}\text{C}_7-\text{C}_{12}$ Aralkyl dar, so bedeutet es insbesondere Phenäthyl, p-Methyl-benzyl oder vor allem Benzyl.

R_{15} bedeutet als C_2-C_4 Alkenyl beispielsweise Vinyl, 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl.

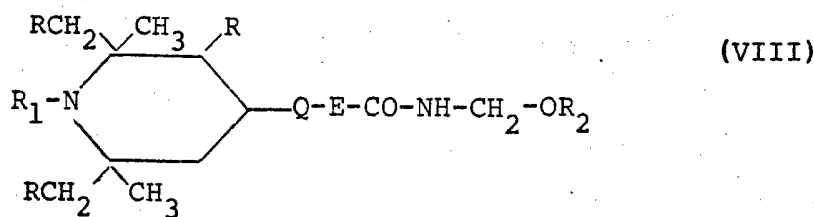
R_{17} bedeutet als C_2-C_{10} Alkenyl z.B. die für R_{15} in der Bedeutung Alkenyl angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise Crotyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl oder 2-Decenyl.

Stellt R_{17} C_6-C_{10} Aryl dar, so bedeutet es beispielsweise gegebenenfalls in o- oder p-Stellung mit Methyl, Äthyl, Isopropyl, n-Butyl oder tert.-Butyl substituiertes Phenyl.

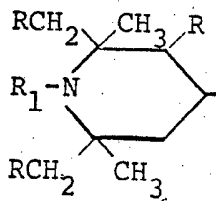
Beispiele für Polyalkylpiperidin-Lichtschutzmittel dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 60) Bis-[β -(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-äthyl]-sebacat
- 61) α -(2,2,6,6-Tetramethyl-piperidino)-essigsäure-n-octylester
- 62) 1,4-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2-buten.

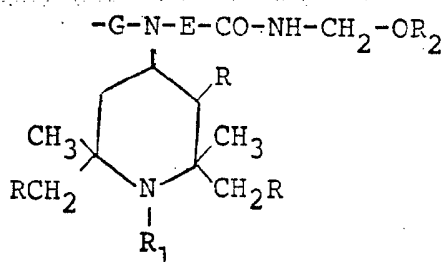
g) Lichtschutzmittel der Formel (VIII)



worin Q -N(R_3)- oder -O- ist, E C_1-C_3 Alkylen, die Gruppe -CH₂-CH(R_4)-O-, worin R_4 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, die Gruppe -(CH₂)₃-NH- oder eine Einfachbindung bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl, R_1 Wasserstoff, C_1-C_{18} Alkyl, C_3-C_8 Alkenyl, C_3-C_8 Alkinyl, C_7-C_{12} Aralkyl, C_1-C_8 Alkanoyl, C_3-C_5 Alkenoyl, Glycidyl, R_2 Wasserstoff oder C_1-C_{18} Alkyl bedeuten, R_3 Wasserstoff, C_1-C_{18} Alkyl, C_5-C_7 Cycloalkyl, C_7-C_{12} Aralkyl, Cyanäthyl, C_6-C_{10} Aryl, die Gruppe -CH₂-CH(R_4)-OH, worin R_4 die oben angegebene Bedeutung hat, eine Gruppe der Formel



oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, worin G C₂-C₆ Alkylen oder C₆-C₁₂ Arylen sein kann, oder R₃ eine Gruppe -E-CO-NH-CH₂-OR₂ ist.

Bedeutet etwaige Substituenten C₁-C₁₈ Alkyl, so stellen sie z.B. Methyl, Aethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Aethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl dar.

Stellen etwaige Substituenten C₇-C₁₂ Aralkyl dar, so bedeuten sie beispielsweise Phenäthyl oder insbesondere Benzyl.

Wenn R₁ C₃-C₈ Alkenyl bedeutet, so kann es sich z.B. um 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl oder 4-tert.-Butyl-2-butenyl handeln.

R₁ ist als C₃-C₈ Alkinyl bevorzugt Propargyl. Als C₁-C₈ Alkanoyl bedeutet R₁ beispielsweise Formyl, Propionyl, Butyryl, Octanoyl aber bevorzugt Acetyl und als C₃-C₅ Alkenoyl, insbesondere Acryloyl.

R₃ bedeutet als C₅-C₇ Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl.

Als C₆-C₁₀ Aryl bedeutet R₃ insbesondere Phenyl α- oder β-Naphthyl, die gegebenenfalls mit Halogen oder C₁-C₄ Alkyl substituiert sind. E bedeutet als C₁-C₃ Alkylen z.B. Methylen, Aethylen oder Propylen.

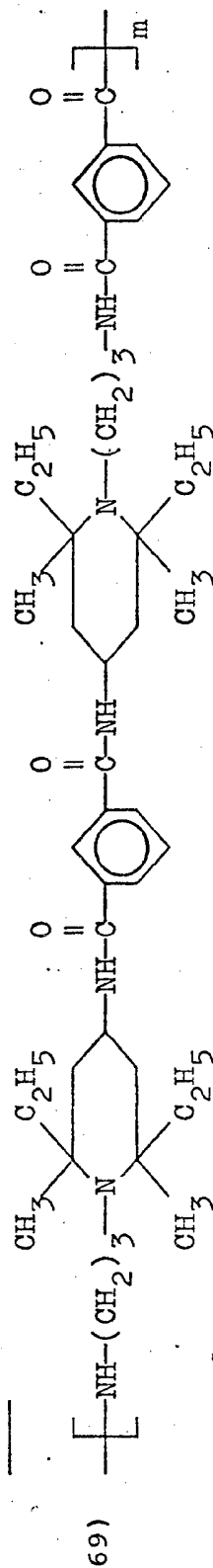
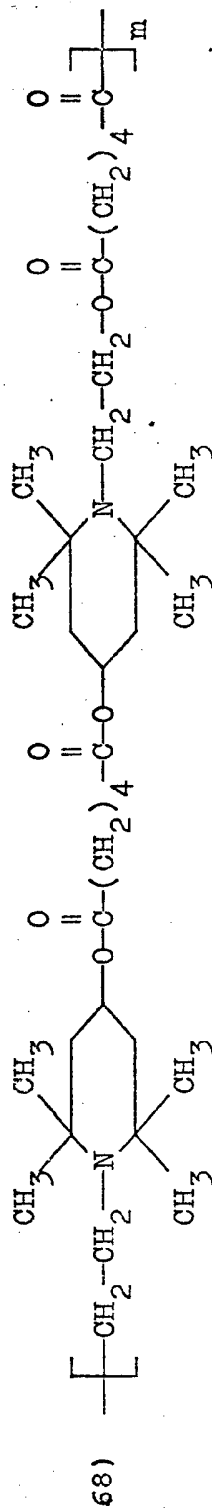
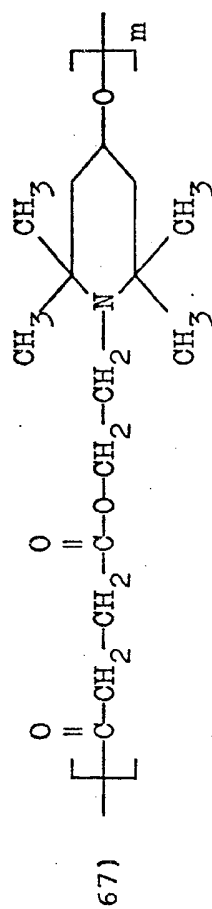
G stellt als C₂-C₆ Alkylen beispielsweise Aethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen oder Hexamethylen und als C₆-C₁₂ Arylen o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen dar.

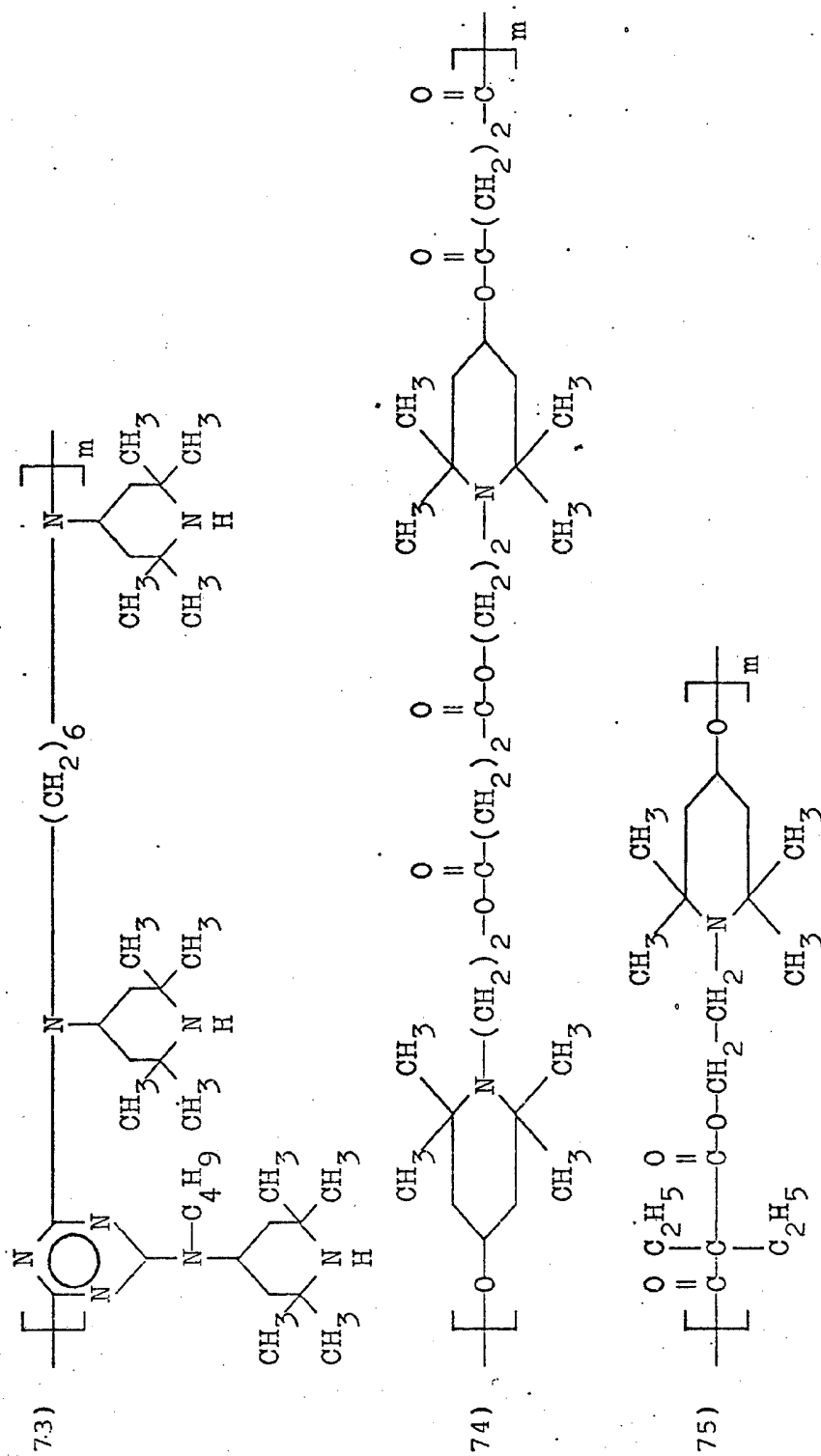
Beispiele für Polyalkylpiperidin-Lichtschutzmittel dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

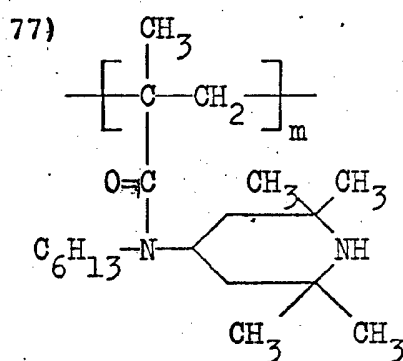
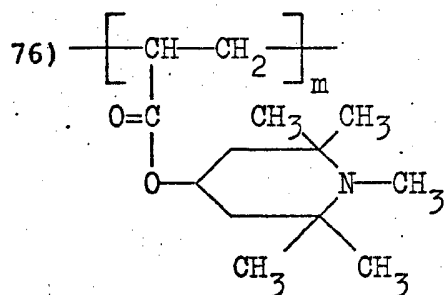
- 63) N-Hydroxymethyl-N'-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl-harnstoff.
- 64) N-Methoxymethyl-N'-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl-harnstoff.
- 65) N-Methoxymethyl-N'-n-dodecyl-N'-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl-harnstoff.
- 66) O-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)-N-methoxymethyl-urethan.

f) Polymere Verbindungen, deren wiederkehrende Struktureinheit einen Polyalkylpiperidinrest der Formel (I) enthält, insbesondere Polyester, Polyäther, Polyamide, Polyamine, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyaminotriazine, Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide und deren Copolymeren, die solche Reste enthalten.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Lichtschutzmittel dieser Klasse sind die Verbindungen der folgenden Formeln, wobei m die Zahlen 2- etwa 200 bedeutet.







Es können auch Polyalkylpiperidinderivate der Klassen a) - f) verwendet werden, die mit dem Bindemittel des Lackes chemische Bindungen eingehen. Dies ist der Fall, wenn das Polyalkylpiperidinderivat eine hierfür geeignete reaktive Gruppe besitzt, wie beispielsweise eine Glycidyl- oder eine Methyolgruppe.

Beispiele solcher Verbindungen sind die Methyol- bzw. Methyoläthergruppen enthaltende Polyalkylpiperidinderivate der Klasse g).

Soweit die Polyalkylpiperidinverbindungen basische Verbindungen sind, können sie mit Säuren Salze bilden. Hierfür kommen beispielsweise anorganische Säuren oder organische Carbon-, Sulfon-, Phosphon- oder Phosphinsäuren in Frage, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Salicylsäure, Toluolsulfonsäure oder Benzolphosphonsäure.

Die Polyalkylpiperidinverbindungen können mit komplexbildenden Metallverbindungen Komplexe bilden, bei-

spielsweise mit Zink-II-acetat, Cobalt-II-acetylacetonat, Nickel-II-acetylacetonat, Aluminium-III-acetylacetonat, Nickel-II-benzoat oder Aluminium-III-benzoylacetonat.

Die Acrylharzlacke, die erfindungsgemäss gegen Licht, Feuchtigkeit und Sauerstoff stabilisiert werden können sind die üblichen Acrylharzeinbrennlacke, wie sie beispielsweise in H. Kittel's Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band 1, Teil 2 auf den Seiten 735 und 742 (Berlin, 1972) bzw. in H. Wagner, H.F. Sarx, Lackkunstharze, auf den Seiten 229-235 beschrieben sind.

Besonders interessant ist die erfindungsgemässe Stabilisierung von Metalleffektlacken auf Basis heissvernetzbarer Polyacrylatharze, die einpolymerisiertes Styrol enthalten. Mit diesen Harzen liessen sich Metalleffektlacke mit hervorragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften herstellen, wenn nicht in Abhängigkeit vom Gehalt an eingebautem Styrol eine Rissbildung bei der Bewitterung entstehen würde. Durch den erfindungsgemässen Zusatz von Polyalkylpiperidinderivaten insbesondere in Kombination mit einem herkömmlichen Lichtschutzmittel vom UV-Absorber-Typ ist jedoch überraschenderweise eine hervorragende Stabilisierung gegen die erwähnte Rissbildung möglich.

Ebenfalls von besonderem Interesse ist die erfindungsgemässe Stabilisierung von Metalleffektlacken auf Alkydharzbasis. Auch die Stabilisierung von Metalleffektlacken auf Alkydharzbasis mit den herkömmlichen Lichtschutzmitteln vom UV-Absorber-Typ ist problematisch und führt nicht zu einer befriedigenden technischen Lösung.

Durch den erfindungsgemässen Zusatz von Lichtschutzmitteln auf der Basis von Polyalkylpiperidinderivaten, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Stabilisatoren, können nun auch Metalleffektlacke auf Alkydharzbasis durchaus befriedigend gegen Licht und Feuchtigkeit, insbesondere gegen Rissbildung, stabilisiert werden.

Die Alkydharzlacke, die erfindungsgemäss gegen die Einwirkung von Licht und Feuchtigkeit stabilisiert werden können, sind die üblichen Einbrennlacke, die insbesondere zur Lackierung von Automobilen (sogenannte Automobillacke) verwendet werden, beispielsweise Lacke auf der Basis von Alkyd-Melaminharzen und Alkyd-Acryl-Melaminharzen.

Auch die Metalleffektlacke auf Basis von oelfreien Polyestern können erfindungsgemäss mit Erfolg stabilisiert werden.

Zur Erzielung des Metalleffektes werden die für diesen Zweck üblichen Aluminiumpigmente in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das lösungsmittelfreie Bindemittel (Lackharz) verwendet. Das Auftragen der erfindungsgemäss stabilisierten Metalleffektlacke geschieht bevorzugt wie üblich nach zwei Verfahren, entweder nach dem Einschicht- oder nach dem Zweischichtverfahren. Im letzteren Falle wird zuerst die Aluminiumpigment enthaltende Schicht aufgetragen und dann darüber eine deckende Klarlackschicht.

Die Menge des zugesetzten Polyalkylpiperidinderivates beträgt dabei 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das lösungsmittelfreie Bindemittel, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-%. Die Lacke können die üblichen organischen Lösungsmittel enthalten oder in Wasser gelöst oder dispergiert sein oder lösungsmittelfrei sein.

Bei der Verwendung in Zweischichtlackierungen kann das für die erfindungsgemässe Stabilisierung zu verwendende Polyalkylpiperidinderivat entweder nur im unpigmentierten Decklack oder sowohl im unpigmentierten Decklack wie auch im Aluminiumpigment enthaltenden Vorlegelack eingearbeitet werden. Bei der Herstellung von Acrylharzen bzw. von Acryl-modifizierten Alkydharzen können polymerisierbare Polyalkylpiperidinderivate (z.B. die Verbindungen 7 und 39) in das Harz einpolymerisiert werden.

Der Einbau in das Lackbindemittel kann jedoch auch

über Polykondensation bei der Herstellung oder eventuell beim Einbrennen der Melamin-, Alkyd- oder Polyesterharze erfolgen. Beispiele für einkondensierbare Polyalkylpiperidinderivate sind die Verbindungen 1, 26, 27, sowie das 1-Hydroxyäthyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin. Der Einbau über Polyaddition kann z. B. über die Reaktion freier Carboxylgruppen im Acrylharz mit Glycidylgruppen des Polyalkylpiperidinderivates folgen. Diese Carboxylgruppen können durch Einpolymerisation von Acrylsäure oder ihrer Derivate eingebaut werden.

In diesen Fällen besteht zusätzlich der Vorteil, daß die Lichtschutzmittel nicht durch Extraktion oder Migration entfernbar sind, so daß ihre Wirkung sehr lange anhält.

Für die Erzielung maximaler Lichtbeständigkeit kann die Mitverwendung von anderen üblichen Lichtschutzmitteln von Vorteil sein. Beispiele hierfür sind UV-Absorber vom Typ der Benzophenone, Oxalanilide, Benztriazole oder Acrylsäurederivate oder metallhaltige Lichtschutzmittel, wie z. B. organische Nickelverbindungen.

Im Falle solcher Kombinationen beträgt die Summe aller Lichtschutzmittel 0,02 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Lackharz.

Weitere Zusatzstoffe, die im Lack enthalten sein können, sind Antioxydantien, beispielsweise solche vom Typ sterisch gehinderter Phenolderivate, organische Phosphorverbindungen, wie z. B. Phosphite, Phosphonite oder Phosphine, Weichmacher, Verlaufshilfsmittel, Härtungsbeschleuniger, wie z. B. organische Co-, Mn- oder Zr-Salze, Verdicker, Dispergiermittel oder Haftverbesserer.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert:

Die folgenden Beispiele beschreiben die erfindungsgemäße Verwendung von Polyalkylpiperidinderivaten in Metalleffektlacken auf der Basis von Alkydharz enthaltenden Bindemittelsystemen. Teile bedeuten darin Gewichtsteile, Prozente bedeuten Gewichtsprozente.

BeispieleBeispiel 1

Lichtstabilisierung einer Zweischicht-Metalleffektlackierung (Rissbildungstest) auf der Basis von Alkydharz enthaltenden Bindemittelsystemen

Grundrezeptur der Lacke

a) Metalleffekt-Vorlegelack

Alftalat VAN 21/1 (Höchst)	13,15 Teile
CAB 381.01/18%ig in Butylacetat (Eastman Chemical Corp.)	55 "
Uresin B (Höchst)	2,5 "
Maprenal VMF 80/15 (Höchst)	3,45 "
Alcoa 726 (Aluminium Corp. of America)	6,5 "
15%ige Lösung von BYK 300 (BYK Mallinckrodt) in Butylacetat/Xylol	2 "
Xylol	6 "
Butylglykol	5 "
Butylacetat/Xylol = 1/1	6,4 "

b) unpigmentierter Decklack

Alftalat AC 451 n (Höchst)	28,5 "
Synthacryl SC 303 (Höchst)	30,7 "
Maprenal VMF 80/15 (Höchst)	22,8 "
Butylglykol	4,3 "
Butylglykolacetat	1,7 "
Solvesso 150 (Esso)	8,5 "
Solvesso 100 (Esso)	3,5 "

Der Vorlegelack wurde auf mit einem coil-coat beschichteten Aluminiumblech aufgespritzt (15 - 20 μ). Nach kurzer Abluftzeit wurde der Decklack nass in nass mit einer Schichtstärke von 30 - 40 μ aufgespritzt und nach einer Abluftzeit von 15 Minuten bei 135° C während 20 Minuten eingebrannt.

Vor dem Auftragen wurde dem Decklack in der in Kolonne 1 der nachfolgenden Tabelle I jeweils in % (bezogen auf das Lackharz) angegebenen Menge die in Kolonne 2 angegebene Polyalkylpiperidinverbindung zugegeben (Numeriert nach den in der Beschreibung erwähnten Beispielen).

Nach 4 Wochen Lagerung in einem klimatisierten Raum (23° C/ 50 % rel. Feuchtigkeit) wurden die lackierten Bleche gemäss Prüfmethode ASTM G-53/77 in einem QUV-Tester 930 Stunden bewittert. Hierbei wurden die Proben jeweils 4 Stunden bei 50° C befeuchtet und 4 Stunden in feuchter Atmosphäre bei 60° C und UV-Licht bestrahlt.

Die Auswertung der bewitterten Lackproben erfolgte nach der TNO-Rissbildungsskala, Typ 353, wobei das Rissbild mit standardisierten Mustern verglichen wurde. Die grossen Buchstaben geben die Art und Form der Rissbildung an. Die Zahlen geben die Intensität der Rissbildung an. Für die Bezeichnung der Intensität sind 10 Stufen gewählt worden; die Stufe der höchsten Intensität ist stets mit 10 angegeben. Die kleinen Buchstaben sind ein Massstab für die Risstiefe: a stellt eine oberflächliche Beschädigung der Deckschicht dar, b und c stellen Rissbildungen in Deckschicht bzw. Deck- und Grundschicht dar; d zeigt den Fall, wo zwar die untere Schicht, nicht aber die Deckschicht gerissen ist. In Kolonne 3 der Tabelle I ist das jeweilige Rissbild Charakterisiert.

Tabelle I

%	Polyalkylpiperidinverbindung	Rissbild
-	-	J 8 a
1	Verbindung 1	kein Riss
1	Verbindung 3	J 2 a
1	Verbindung 4	J 3 a
1	Verbindung 11	kein Riss
1	Verbindung 19	kein Riss
1	Verbindung 20	kein Riss
1	Verbindung 67	kein Riss
1	Verbindung 70	kein Riss
1	Verbindung 75	kein Riss

Vergleichsversuch

Metalleffektlacke auf der Basis von Alkydharz enthaltenden Bindemittelsystemen enthaltend als Lichtschutzmittel einen UV-Absorber

In einem Vergleichsversuch wurde genau wie für Beispiel 1 beschrieben vorgegangen, mit der einzigen Ausnahme, dass anstelle der Polyalkylpiperidinverbindung ein UV-Absorber verwendet wurde. In der nachstehenden Tabelle II ist in Kolonne 1 die Menge Lichtschutzmittel in % (bezogen auf das Lackharz), in Kolonne 2 das verwendete Lichtschutzmittel und in Kolonne 3 das Rissbild angegeben.

Tabelle II

% Lichtschutzmittel	Rissbild
1 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.amyl-phenyl)-benztriazol	J 10 b
3 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.amyl-phenyl)-benztriazol	J 9 b
1 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-benztriazol	J 9 b
3 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-benztriazol	J 4 a
1 2,4-Dihydroxybenzophenon	J 7 a
3 2,4-Dihydroxybenzophenon	J 2 a
1 2-Hydroxy-4-octylbenzophenon	J 8 b
3 2-Hydroxy-4-octylbenzophenon	J 7 a
1 2-Hydroxy-4-dodecylbenzophenon	J 9 b
3 2-Hydroxy-4-dodecylbenzophenon	J 9 b
1 2-(2-Hydroxy-5-isooctylphenyl)-benztriazol	J 4 a
3 2-(2-Hydroxy-5-isooctylphenyl)-benztriazol	J 2 a
1 2-Aethoxy-2'-äthyl-oxalanilid	J 4 b
3 2-Aethoxy-2'-äthyl-oxalanilid	J 7 b

Beispiel 2

Kombination Polyalkylpiperidinderivate/UV-Absorber zur
Stabilisierung einer Zweischicht-Metalleffektlackierung
(Rissbildungstest) auf der Basis von Alkydharz enthalten-
den Bindemittelsystemen

Metalleffektlackierungen wurden genau wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt und geprüft, mit der einzigen Ausnahme, dass zusammen mit dem Polyalkylpiperidinderivat auch ein UV-Absorber einverleibt wurde. In der nachstehenden Tabelle III sind in Kolonne 1 die Menge Lichtschutzmittel in % (bezogen auf das Lackharz), in Kolonne 2 die verwendeten Lichtschutzmittel und in Kolonne 3 das Rissbild angegeben.

Tabelle III

%	Lichtschutzmittel	Rissbild
0,5	Verbindung 1	J 1 a
0,5	2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.amyl-phenyl)-benztriazol	
0,5	Verbindung 20	kein Riss
0,5	2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.amyl-phenyl)-benztriazol	
0,5	Verbindung 67	kein Riss
0,5	2-(2-Hydroxy-5- α -methyl-styryl-phenyl)-benztriazol	

Beispiel 3

Kombination von Polyalkylpiperidinderivaten mit einer Metallverbindung zur Stabilisierung einer Zweischicht-Metalleffektlackierung (Rissbildungstest) auf der Basis von Alkydharz enthaltenden Bindemittelsystemen

Metalleffektlackierungen wurden genau wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt und geprüft, mit der einzigen Ausnahme, dass zusammen mit dem Polyalkylpiperidinderivat auch ein Metallsalz einverleibt wurde. In der nachstehenden Tabelle IV ist in Kolonne 1 die Menge Lichtschutzmittel bzw. Metallverbindung in % (bezogen auf das Lackharz), in Kolonne 2 die verwendeten Lichtschutzmittel und Metallverbindungen und in Kolonne 3 das Rissbild angegeben.

Tabelle IV

%	Lichtschutzmittel Metallverbindung	Rissbild
0,5	Verbindung 11	kein Riss
0,2	Nickel-acetylacetonat	
0,5	Verbindung 11	kein Riss
0,2	Aluminium-acetyl-acetonat	

Beispiel 4

Eine Metalleffektlackierung wurde genau wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt und geprüft, mit der einzigen Ausnahme, dass zusammen mit dem Polyalkylpiperidinderivat sowohl ein UV-Absorber, wie auch eine Metallverbindung einverleibt wurde. Zu

0,5 % der Verbindung 11 wurden

0,5 % 2-Hydroxy-3,5,-di-tert.-amyl-phenyl-
benztriazol und

0,2 % Aluminium-acetylacetonat

gegeben (% , bezogen auf das Lackharz).

Nach Bewitterung war keine Rissbildung zu sehen.

Beispiel 5

Lichtstabilisierung einer Zweischicht-Metalleffektlackierung (Glanzhaltungstest) auf der Basis von Acrylharz enthaltenden Bindemittelsystemen

Grundrezeptur der Lacke

a) Metalleffekt-Vorlegelack

Polyesterharz L 1850 (Dynamit Nobel AG)	27,0 Teile
Melaminharz Maprenal RT (Farbwerke Höchst AG)	3,0 "
Celluloseacetobutyrat CAB 531 (Eastman Chem. Corp.)	2,0 "
Alcoa 726 (Aluminium Corp. of America)	8,0 "
Toluol	10,0 "
Xylol	7,0 "
Butanol	3,0 "
Butylacetat	25,0 "
aromatisches Lösungsmittel Solvesso 150 (Esso)	15,0 "

b) Unpigmentierter Decklack

Synthacryl SC 303 (Höchst)	59,0 "
Maprenal MF 590 (Höchst)	17,4 "
Butylglycolacetat	2,0 "
Solvesso 150 (Esso)	2,0 "
Solvesso 100 (Esso)	2,0 "
Xylol	6,6 "
Silikonöl AL/ 1%ig in Xylol	0,2 "

Auf ein 0,4 mm starkes Aluminiumblech wurde zunächst ein handelsüblicher Haftgrund (PRIMER) sowie ein handelsüblicher Zwischenfüller aufgebracht und eingebrannt. Auf diesen Lackunterbau wurde der aluminiumpigmententhaltende Vorlegelack mit einer Schichtstärke von ca. 15 μ aufgespritzt und auf diesen der unpigmentierte Decklack mit einer Schichtstärke von ca. 30 - 40 μ nass in nass aufgebracht. Nach kurzer Abluftzeit wurden die Lacke im Lacktrockenschrank 30 Minuten bei 125° C eingebrannt. Es wurden 2 Proben hergestellt; die erste ohne Stabilisatorzusatz, die zweite mit einem Zusatz von 1 % (bezogen auf das Lackharz) der Verbindung 11 im Decklack. Die so erhaltenen Bleche wurden vier Wochen im Normklima (23° C/ 5 % relative Luftfeuchtigkeit) gelagert und anschliessend der Bewitterung im QUV-Gerät gemäss ASTM G 53 - 77 unterzogen. Das nachfolgende Diagramm I gibt die in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit erhaltenen Glanzwerte (ASTM D 523) der stabilisierten (O) bzw. unstabilisierten (X) Probe wieder.

Beispiel 6

Lichtstabilisierung einer Zweischicht-Metalleffektlackierung auf Basis heissvernetzbarer Polyacrylatharze, die einpolymerisiertes Styrol enthalten

Grundrezeptur der Lacke

a) Metalleffekt-Vorlegelack

Polyesterharz L 1850 (Dynamit Nobel AG)	27,0 Teile
Melaminharz Maprenal RT (Farbwerke Höchst AG)	3,0 "
Celluloseacetobutyrat CAB 531 (Eastman Chem. Corp.)	2,0 "
Alcoa 726 (Aluminium Corp. of America)	8,0 "
Toluol	10,0 "

Xylol	7,0 Teile
Butanol.	3,0 "
Butylacetat	25,0 "
aromatisches Lösungsmittel	
Solvesso 150	
(Esso)	15,0 "

b) Unpigmentierter Decklack

Handelsübliches Acrylharz enthaltend einpolymerisiertes Styrol (60 %ig)	59,0 "
Maprenal MF 590 (Höchst)	17,4 "
Butylglycolacetat	2,0 "
Solvesso 150 (Esso)	2,0 "
Solvesso 100 (Esso)	2,0 "
Xylol	6,6 "
Silikonöl OL/1 %ig in Xylol	0,2 "

Auf mit einem coil-coat beschichteten Aluminiumblech wird der aluminumpigment-enthaltende Vorlegelack mit einer Schichtstärke von ca. 15 μ aufgespritzt und auf diesen der unpigmentierte Decklack mit einer Schichtstärke von ca. 30 - 40 μ nass in nass aufgespritzt. Nach kurzer Abluftzeit werden die Lacke im Lacktrockenschrank 30 Minuten bei 140° C eingebrannt. Die so erhaltenen Bleche werden 4 Wochen im Normklima (23° C/50 % rel. Luftfeuchtigkeit) gelagert und anschliessend der Bewitterung im QUV-Gerät gemäss ASTM G 53-77 unterzogen, wie bereits in Beispiel 1 erwähnt.

In den unpigmentierten Decklack waren zuvor in der in Kolonne 1 der nachfolgenden Tabelle V jeweils in % (bezogen auf das Lackharz) angegebenen Menge die in Kolonne 2 angegebenen Lichtschutzmittel zugegeben worden. In Kolonne 3 der Tabelle V ist die Bewitterungszeit angegeben und in Kolonne 4 das jeweilige Rissbild charakterisiert.

Tabelle V

%	Lichtschutzmittel	Bewitterungszeit	Rissbild
-	-	1400 h	J 10 b
1	Verbindung 11	2800 h	kein Riss
0,5	Verbindung 11	2800 h	kein Riss
0,5	2-(2-Hydroxy-3,5-di- tert.amyl-phenyl)- benztriazol		

Vergleichsversuch

Metalleffektlacke auf Basis heissvernetzbarer Polyacrylatharze, die einpolymerisiertes Styrol enthalten, stabilisiert mit einem UV-Absorber

In einem Vergleichsversuch wurde genau wie für Beispiel 6 beschrieben vorgegangen, mit der einzigen Ausnahme, dass anstelle der Polyalkylpiperidinverbindung ein UV-Absorber verwendet wurde. In der nachstehenden Tabelle VI ist in Kolonne 1 die Menge Lichtschutzmittel in % (bezogen auf das Lackharz), in Kolonne 2 das verwendete Lichtschutzmittel, in Kolonne 3 die Bewitterungszeit und in Kolonne 4 das jeweilige Rissbild angegeben.

Tabelle VI

%	Lichtschutzmittel	Bewitterungszeit	Rissbild
-	-	1400 h	J 10 b
1	2,4-Dihydroxy-benzophenon	2800 h	J 10 a
1	2-(2-Hydroxy-3,5-di- tert.amyl-phenyl)-benztriazol	2800 h	J 10 a

Aus der Tabelle V ergibt sich, dass bei Zusatz einer Polyalkylpiperidinverbindung als Stabilisator selbst bei einer Verdopplung der Bewitterungszeit im QUV-Gerät noch keine Rissbildung im Gegensatz zur Nullprobe erhalten wurde. Dieser überraschend gute Stabilisierungseffekt wurde, wie Tabelle VI zeigt, mit den vergleichsweise geprüften UV-Absorbern nicht erzielt.

Aus den nachfolgenden Diagrammen II und III ergibt sich, dass durch Kombination einer Polyalkylpiperidinverbindung mit einem UV-Absorber ein synergistischer Stabilisierungseffekt erzielt wird, der sich in einer deutlich besseren Glanzhaltung (nach ASTM D 523 bestimmt) und einem deutlich geringeren Gewichtsverlust niederschlägt.

Beispiel 7

Lichtstabilisierung einer Einschicht-Metalleffektlackierung (Glanzhaltungstest) auf der Basis von Acrylharz enthaltenen Bindemittelsystemen.

Grundrezeptur des Lackes

Aluminiumpaste Mobil R feinst (Eckhart-Werke, Fürth/Bay, D)	1,29 Teile
Xylol (zum Anteigen der Aluminiumpaste)	1,29 "
Synthacryl SC 300 50 %ig (Höchst)	59,35 "
Maprenal MF 650, 55 %ig (Cassela-Höchst)	25,22 "
Polysolfan O (Höchst)	3,97 "
Aethylglykolacetat	1,98 "
Xylol	6,90 "

Mit 29,7 Teile DKH-Kunstharzverdünner (Dr. K. Herberts, Wuppertal, D) auf die Spritzviskosität von 19 sec.

nach DIN 53211 einstellen.

Auf ein 0,4 mm starkes Aluminiumblech wurde zunächst ein handelsüblicher Haftgrund (PRIMER) sowie ein handelsüblicher Zwischenfüller aufgebracht und eingebrannt. Auf diesen Lackunterbau wurde der aluminiumpigmententhaltende Lack in 3 Kreuzgängen mit je 15 Sekunden ablüften, mit einer Schichtstärke von ca. 40 μ aufgespritzt. Nach einer Abluftzeit von 20 Minuten wurde der Lack im Lacktrockenschrank 25 Minuten bei 120° C eingebrannt.

Vor dem Auftragen wurde dem Lack in der in Kolonne 1 der nachfolgenden Tabelle VII jeweils in % (bezogen auf das Lackharz) angegebene Menge der bzw. die in Kolonne 2 angegebene Stabilisatoren zugegeben (Polyalkylpiperidinverbindungen numeriert nach den in der Beschreibung erwähnten Beispielen). Die so erhaltenen Bleche wurden vier Wochen im Normklima (23° C/ 5 % relative Luftfeuchtigkeit) gelagert und anschliessend der Bewitterung im QUV-Gerät gemäss ASTM G-53/77 unterzogen. In der nachfolgenden Tabelle VII sind die in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit (vor der Bewitterung, nach 350, 480 und 570 Stunden) erhaltenen Glanzwerte (ASTM D 523) angegeben.

Tabelle VII

% Lichtschutzmittel	20° Glanz nach Bewitterung			
	0 h	350 h	480 h	570 h
- -	70	25	19	17
1 Verbindung 3	76	64	57	47
1 Verbindung 11	75	60	55	52
1 Verbindung 19	75	63	51	48
0,5 Verbindung 11	75	60	59	59
0,5 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.-amyl-phenyl)-benztriazol				

210 287

- 42 -

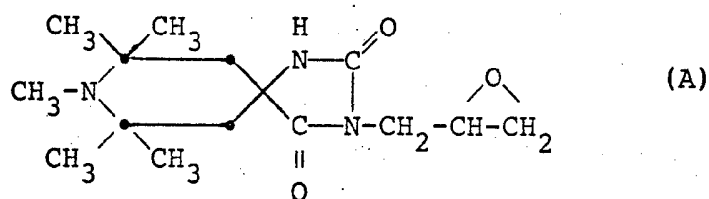
Fortsetzung Tabelle VII

%	Lichtschutzmittel	20° Glanz nach Bewitterung			
		0 h	350 h	480 h	570 h
0,5	Verbindung 19				
0,5	2-(2-Hydroxy-3- α -methylbenzyl-5-methyl-phenyl)-benztriazol	77	70	71	71

Analoge Ergebnisse erhält man auch bei der Verwendung von Polyalkylpiperidinderivaten in Kombination mit 2-(2-Hydroxy-3,5-di- α , α -dimethylbenzyl-phenyl)-benztriazol oder mit 2-[2-Hydroxy-3,5-di-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl-phenyl)-benztriazol.

Beispiel 8Ueber Addition einbaubares Lichtschutzmittel

Lichtstabilisierung einer Zweischicht-Metalleffektlackierung (Glanzhaltungstest) mit der Verbindung A der Formel

Einarbeitung von Verbindung A in den unpigmentierten Decklack

Ein handelsüblicher Klarlack auf Basis eines mit Melamin/Formaldehyd-Harzen vernetzbaren Acrylharzes, das einpolymerisierte Acrylsäure neben Acrylsäureestern und Styrol enthält, wird mit der Verbindung A versetzt und über Nacht

bei 40° C gerührt. Hierbei erfolgt der Einbau des Lichtschutzmittels durch Reaktion der Glycidylgruppe des Lichtschutzmittels mit den Säuregruppen im Acrylharz. Im Anschluss daran können gegebenenfalls weitere Lichtschutzmittel zugegeben werden (vgl. nachfolgende Tabelle VIII, Kolonne 2).

Herstellung der Versuchsproben

Der wie oben beschrieben hergestellte Decklack wird nass in nass auf einem Aluminiumblech, auf das zuvor ein handelsüblicher Füll-Primer und der Metalleffekt-Vorlegelack aufgebracht wird, aufgespritzt und 30 Minuten bei 130° C eingebrannt. Die Schichtstärke des Vorlegelacks beträgt ca. 15 µ, die des Decklackes ca. 35 µ.

Bewitterungsversuche

Nach 2 Wochen Lagerung der Bleche im Normklima werden die Proben gemäss Prüfmethode ASTM G53-77 in einem QUV-Tester 1000 Stunden bewittert.

In den unpigmentierten Decklack wurden in der in Kolonne 1 der nachfolgenden Tabelle VIII jeweils in % (bezogen auf das Lackharz) angegebenen Menge die in Kolonne 2 angegebenen Lichtschutzmittel zugegeben. Der Glanz der Lackoberfläche wurde anschliessend gemäss Prüfmethode ASTM D 523 gemessen, wovon die Werte in Kolonne 3 aufgezeichnet sind:

210 287

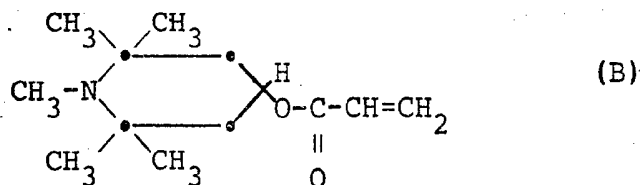
- 44 -

Tabelle VIII

%	Lichtschutzmittel	20° Glanz (gemittelt)	
		unbewittert	nach 1000 Std. Bewitterung
-	-	98	43
1	Verbindung A	96	80
0,5 0,5	Verbindung A 2-(2-Hydroxy-3,5-di- α,α-dimethylbenzyl- phenyl)-benztriazol	99	92
1 1	Verbindung A 2-(2-Hydroxy-3,5-di- α,α-dimethylbenzyl- phenyl)-benztriazol	99	98

Beispiel 9Ueber Polymerisation einbaubares Lichtschutzmittel

Lichtstabilisierung einer Zweischicht-Metalleffekt-
lackierung mit der Verbindung B der Formel



Einarbeitung von Verbindung B in den unpigmentierten Decklack

Die Verbindung der Formel B wird in einer Konzentration von ca. 30 Gew.-% (bezogen auf das Lackharz) in ein Acrylharz (Copolymerisat aus Acrylsäureestern und Styrol) eingebaut. Hierbei wird die Verbindung der Formel B neben anderen (Meth)-Acrylsäureestern und Styrol als Comonomeres verwendet, wobei die Lösung in siedendes Xylol eingetragen und die Polymerisation mit Hilfe von Di-tert.-butyl-peroxid gestartet wird. Die Reaktionszeit beträgt ca. 4 Stunden. Das so hergestellte Acrylharz wird als Stabilisatorkonzentrat zur Herstellung des Decklacks verwendet. Hierzu wird das Stabilisatorkonzentrat gegebenenfalls mit weiteren Lichtschutzmitteln (vgl. Tabelle IX) einem handelsüblichen Klarlack (Acryl/Melamin-Harzgemisch) zugesetzt.

Herstellung der Versuchsproben

Der wie oben beschrieben hergestellte Decklack wird nass in nass auf einem Aluminiumblech, auf das zuvor ein handelsüblicher Füll-Primer und der Metalleffekt-Vorlegelack aufgebracht wird, aufgespritzt und 30 Minuten bei 130° C eingebrannt. Die Schichtstärke des Vorlegelacks beträgt ca. 15 µ, die des Decklacks ca. 35 µ.

Bewitterungsversuche

Nach 2 Wochen Lagerung der Bleche im Normklima wurden die Proben im Xenotest 1200 bewittert und die Zeit bis zum Eintreten der Rissbildung im Decklack bestimmt.

210 287

- 46 -

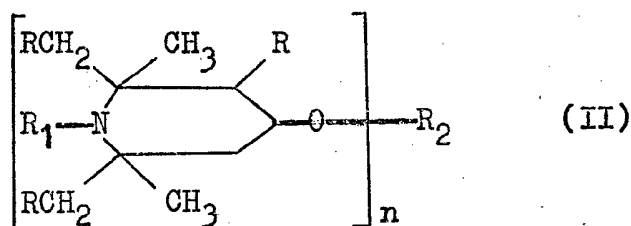
In den unpigmentierten Decklack wurden in der in Kolonne 1 der nachfolgenden Tabelle IX jeweils in % (bezogen auf das Lackharz) angegebenen Menge die in Kolonne 2 angegebenen Lichtschutzmittel zugegeben. In Kolonne 3 ist die Zeit in Stunden bis zum Eintreten der Rissbildung angegeben.

Tabelle IX

%	Lichtschutzmittel	Rissbildung nach Stunden
-	-	1300
1	2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.-amyl-phenyl)-benztriazol	1600
0,5 0,5	Verbindung B 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.-amyl-phenyl)-benztriazol	1900

Erfindungsanspruch

1. Verwendung von 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindungen, ihren Säureadditionssalzen oder Komplexen mit Metallverbindungen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Stabilisatoren, gekennzeichnet dadurch, daß sie zum Stabilisieren von Metalleffekteinbrennlacken auf der Basis heißvernetzbarer Alkyd- oder Acrylharze gegen die Einwirkung von Licht, Feuchtigkeit und Sauerstoff eingesetzt werden.
2. Verwendung gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Lichtschutzmittel der Formel (II)



angewandt werden,

worin n die Zahlen 1 - 4 bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl ist, R₁ Wasserstoff, Oxyl, C₁-C₁₈ Alkyl, C₃-C₈ Alkenyl, C₃-C₈ Alkinyl, C₇-C₁₂ Aralkyl, C₁-C₈ Alkanoyl, C₃-C₅ Alkenoyl, Glycidyl oder eine Gruppe -CH₂-CH(OH)-Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet und R₂, wenn n = 1, Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes C₁-C₁₈ Alkyl, Cyanäthyl, Benzyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphati-

210 287

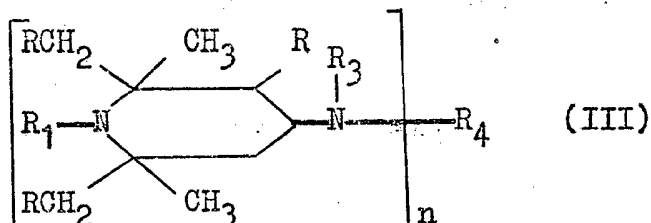
- 48 -

22. 5. 1979

54 651 18

schen oder aromatischen Carbonsäure, Carbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest, wenn $n = 2$, 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 Säure oder einen zweiwertigen Silylrest, wenn $n = 3$, einen dreiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure oder einen dreiwertigen Silylrest, wenn $n = 4$, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure bedeutet.

3. Verwendung gemäß Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß Lichtschutzmittel der Formel (II) angewandt werden, worin n die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl ist, R_1 Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, Allyl, Benzyl, Acetyl, Acryloyl ist und R_2 , wenn $n = 1$, einen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 - 18 C-Atomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 5 - 12 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 - 15 C-Atomen, wenn $n = 2$, einen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 - 36 C-Atomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 - 14 C-Atomen, einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8 - 14 C-Atomen bedeutet.
4. Verwendung gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Lichtschutzmittel der Formel (III)



angewandt werden,

worin n die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl ist, R_1 Wasserstoff, Oxyl, C_1 - C_{18} Alkyl, C_3 - C_8 Alkenyl, C_3 - C_8 Alkynyl, C_7 - C_{12} Aralkyl, C_1 - C_8 Alkanoyl, C_3 - C_5 Alkenoyl ist und R_3 Wasserstoff, C_1 - C_{12} Alkyl, C_5 - C_7 Cycloalkyl, C_7 - C_8 Aralkyl, C_2 - C_{18} Alkanoyl, C_3 - C_5 Alkenoyl, Benzoyl ist und R_4 , wenn $n = 1$, Wasserstoff, C_1 - C_{18} Alkyl, C_5 - C_7 Cycloalkyl, gegebenenfalls mit einer Cyano, Carbonyl oder Carbamidgruppe substituiertes C_2 - C_8 Alkenyl, Glycidyl eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ oder der Formel $-\text{CONH}-\text{Z}$, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet, wenn $n = 2$, C_2 - C_{12} Alkylen, C_6 - C_{12} Arylen, Xylilen, eine $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ Gruppe oder eine Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{X}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ bedeutet, worin X C_2 - C_{10} Alkylen, C_6 - C_{15} Arylen, C_6 - C_{12} Cycloalkylen ist, oder, vorausgesetzt, daß R_3 nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl bedeutet, R_4 auch einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure oder auch die Gruppe $-\text{CO}-$ bedeuten kann, oder R_3 und R_4 zusammen, wenn $n = 1$, der cyclische Rest einer aliphatischen oder aromatischen 1, 2- oder 1,3-Dicarbonsäure sein können.

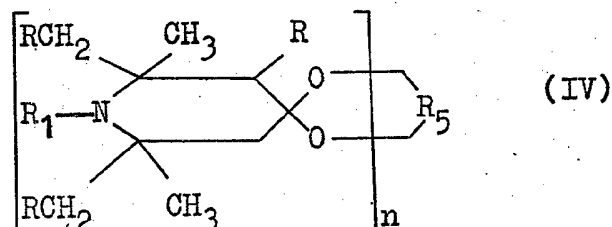
5. Verwendung gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Lichtschutzmittel der Formel (IV)

210 287

- 50 -

22. 5. 1979

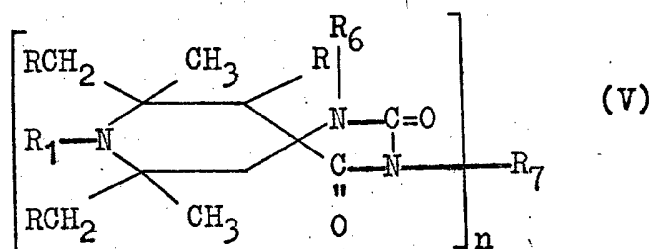
54 651 18



angewandt werden,

worin n die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl ist, R₁ Wasserstoff, Oxy, C₁-C₁₈ Alkyl, C₃-C₈ Alkenyl, C₃-C₈ Alkinyl, C₇-C₁₂ Aralkyl, C₁-C₈ Alkanoyl, C₃-C₅ Alkenoyl, R₅, wenn n = 1, C₂-C₈ Alkylen oder Hydroxyalkylen, C₄-C₂₂ Acryloxyalkylen, wenn n = 2, die Gruppe (-CH₂)₂C(CH₂-)₂ bedeutet.

6. Verwendung gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Lichtschutzmittel der Formel (V)

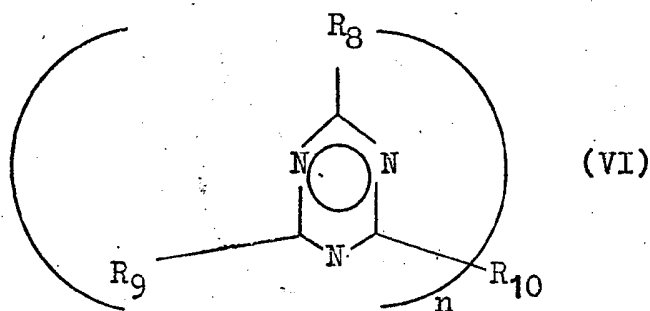


angewandt werden,

worin n die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl ist, R₁ Wasserstoff, Oxy, C₁-C₁₈ Alkyl, C₃-C₈ Alkenyl, C₃-C₈ Alkinyl, C₇-C₁₂ Aralkyl, C₁-C₈ Alkanoyl, C₃-C₅ Alkenoyl ist und R₆ Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl, Allyl, Benzyl, Glycidyl, C₂-C₆ Alkoxyalkyl ist und R₇, wenn n = 1, Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl, C₃-C₅ Alkenyl, C₇-C₉ Aralkyl, C₅-C₇ Cycloalkyl, C₂-C₄ Hydroxyalkyl, C₂-C₆ Alkoxyalkyl, C₆-C₁₀ Aryl, Glycidyl, eine

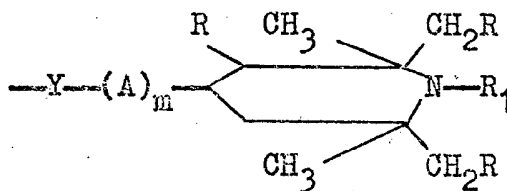
Gruppe der Formel $-(CH_2)_m-COO-Q$ oder der Formel $-(CH_2)_m-O-CO-Q$, worin m 1 oder 2 und Q C_1-C_4 Alkyl oder Phenyl sind, wenn $n = 2$, C_2-C_{12} Alkylen oder C_6-C_{12} Arylen, eine Gruppe $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, worin X C_2-C_{10} Alkylen, C_6-C_{15} Arylen, C_6-C_{12} Cycloalkylen ist, oder eine Gruppe $-CH_2CH(OZ)CH_2-(OCH_2-CH(OZ)CH_2)_2-$ bedeutet, worin Z Wasserstoff, C_1-C_{18} Alkyl, Allyl, Benzyl, C_2-C_{12} Alkanoyl oder Benzoyl ist.

7. Verwendung gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Lichtschutzmittel der Formel (VI)



angewandt werden,

worin n die Zahl 1 oder 2 ist und R_8 eine Gruppe der Formel



bedeutet, worin R die für Formel (I) angegebene Bedeutung hat, R_1 die unter a) angegebene Bedeutung hat, Y $-O-$ oder

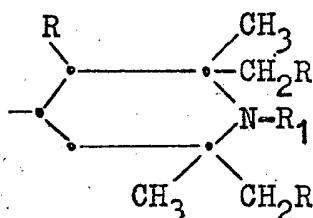
210 287

- 52 -

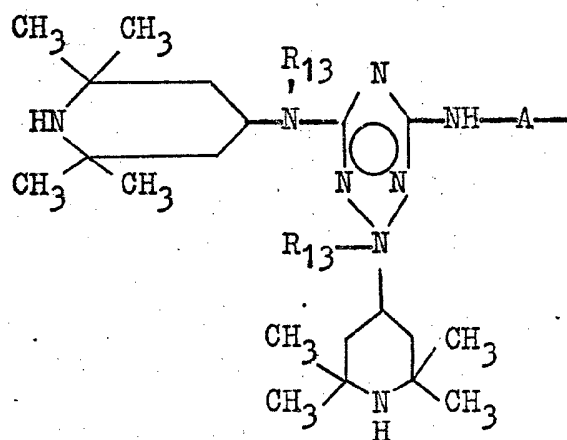
22. 5. 1979

54 651 18

$-NR_{11}-$ ist, A C_2-C_6 Alkylen und m die Zahlen 0 oder 1 bedeuten, R_9 die Gruppen R_8 , $NR_{11}R_{12}$, $-OR_{13}$, $-NHCH_2OR_{13}$ oder $-N(CH_2OR_{13})_2$ ist, R_{10} , wenn $n = 1$ die Gruppen R_8 oder R_9 und wenn $n = 2$ die Gruppe $-Y-Q-Y-$, worin Q gegebenenfalls durch $-N(R_{14})-$ unterbrochenes C_2-C_6 Alkylen bedeutet, R_{11} C_1-C_{12} Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C_1-C_4 Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel

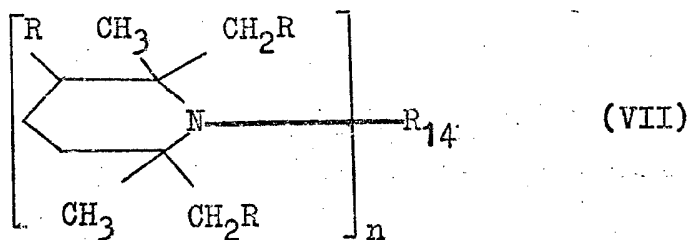


ist, R_{12} C_1-C_{12} Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, C_1-C_4 Hydroxyalkyl, R_{13} Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl oder Phenyl und R_{14} Wasserstoff oder die Gruppe $-CH_2OR_{13}$ bedeuten oder R_{11} und R_{12} zusammen C_4-C_5 Alkylen oder Oxaalkylen sind oder auch R_{11} und R_{12} jeweils eine Gruppe der Formel



bedeuten.

8. Verwendung gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Lichtschutzmittel der Formel (VII)



angewandt werden, worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet,

R Wasserstoff oder Methyl ist und R_{14} , wenn $n = 1$,

$\text{C}_4\text{-C}_{18}$ Alkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ Aralkyl, die Gruppe $-\text{CO-R}_{15}$, $\text{C}_1\text{-C}_4$

Alkyl substituiert durch $-\text{CN}$, $-\text{COOR}_{16}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCOR}_{17}$ bedeutet, wobei R_{15} $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ Alkenyl oder Phenyl,

R_{16} $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ Alkyl, R_{17} $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ Alkenyl,

Cyclohexyl, Benzyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ Aryl sind oder, wenn

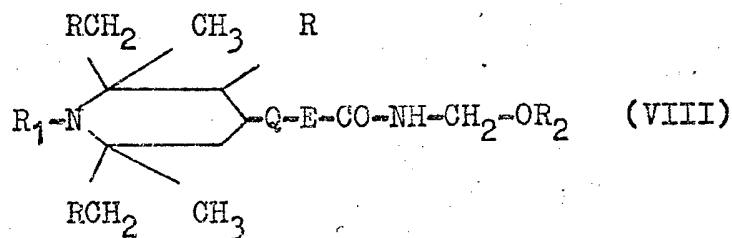
$n = 2$, R_{14} $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ Alkylen, 2-Butenylen-1,4, Xylylen,

die Gruppe $-(\text{CH}_2)_2\text{-OOC-R}_{18}\text{-COO}-(\text{CH}_2)_2\text{-}$ oder die Gruppe

$-\text{CH}_2\text{-OOC-R}_{19}\text{-COO-CH}_2\text{-}$ ist, wobei R_{18} $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ Alkylen,

Phenylen oder Cyclohexylen und R_{19} $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ Alkylen, Xylylen oder Cyclohexylen bedeuten.

9. Verwendung gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Lichtschutzmittel der Formel (VIII)



angewandt werden,

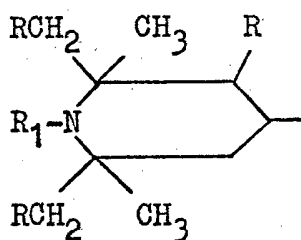
210 287

- 54 -

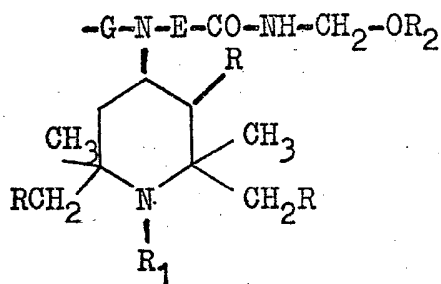
22. 5. 1979

54 651 18

worin Q-N(R₃)- oder -O- ist, E C₁-C₃ Alkylen, die Gruppe -CH₂-CH(R₄)-O-, worin R₄ Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, die Gruppe -(CH₂)₃-NH- oder eine Einfachbindung bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl, R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₈ Alkyl, C₃-C₈ Alkenyl, C₃-C₈ Alkynyl, C₇-C₁₂ Aralkyl, C₁-C₈ Alkanoyl, C₃-C₅ Alkenoyl, Glycidyl, R₂ Wasserstoff oder C₁-C₁₈ Alkyl bedeuten, R₃ Wasserstoff, C₁-C₁₈ Alkyl, C₅-C₇ Cycloalkyl, C₇-C₁₂ Aralkyl, Cyanäthyl, C₆-C₁₀ Aryl, die Gruppe -CH₂-CH(R₄)-OH, worin R₄ die oben angegebene Bedeutung hat, eine Gruppe der Formel



oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, worin G C₂-C₆ Alkylen oder C₆-C₁₂ Arylen sein kann, oder R₃ eine Gruppe -E-CO-NH-CH₂-OR₂ ist.

10. Verwendung gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Lichtschutzmittel polymere Verbindungen verwendet, 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 Copolymeren, die solche Reste enthalten.
11. Verwendung nach einem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man ein Säureadditionssalz einer 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindung verwendet.
12. Verwendung nach einem der Punkte 1 - 10, gekennzeichnet dadurch, daß man einen Komplex einer 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindung mit einer Metallverbindung verwendet.
13. Verwendung nach einem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man die 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindung in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das lösungsmittelfreie Bindemittel (Lackharz), verwendet.
14. Verwendung nach Punkt 13, gekennzeichnet dadurch, daß man zusätzlich andere Lichtschutzmittel verwendet, deren Menge so gewählt wird, daß die Summe aller Lichtschutzmittel 0,02 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das lösungsmittelfreie Bindemittel (Lackharz), beträgt.
15. Verwendung nach einem der Punkte 13 oder 14, gekennzeichnet dadurch, daß als weitere Additive Antioxydan-

210 287

- 56 -

22. 5. 1979

54 651 18

tien, Weichmacher, Verlaufsmittel, Härtungsbeschleuniger, Verdicker, Dispergiermittel oder Haftverbesserer zugegeben werden.

16. Verwendung gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Metalleffektlacke auf der Basis von Alkydharz enthaltenden Bindemittelsystemen stabilisiert werden.
17. Verwendung gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Metalleffektlacke auf der Basis von heißvernetzbaaren Polyacrylatharzen, die einpolymerisiertes Styrol enthalten, stabilisiert werden.
18. Verwendung nach einem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß sie für Einschicht-Metalleffektlackierungen eingesetzt werden.
19. Verwendung nach einem der Punkte 1 - 17, gekennzeichnet dadurch, daß sie für Zweischicht-Metalleffektlackierungen eingesetzt werden.
20. Verwendung nach einem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Lackierung von Automobilen eingesetzt werden.

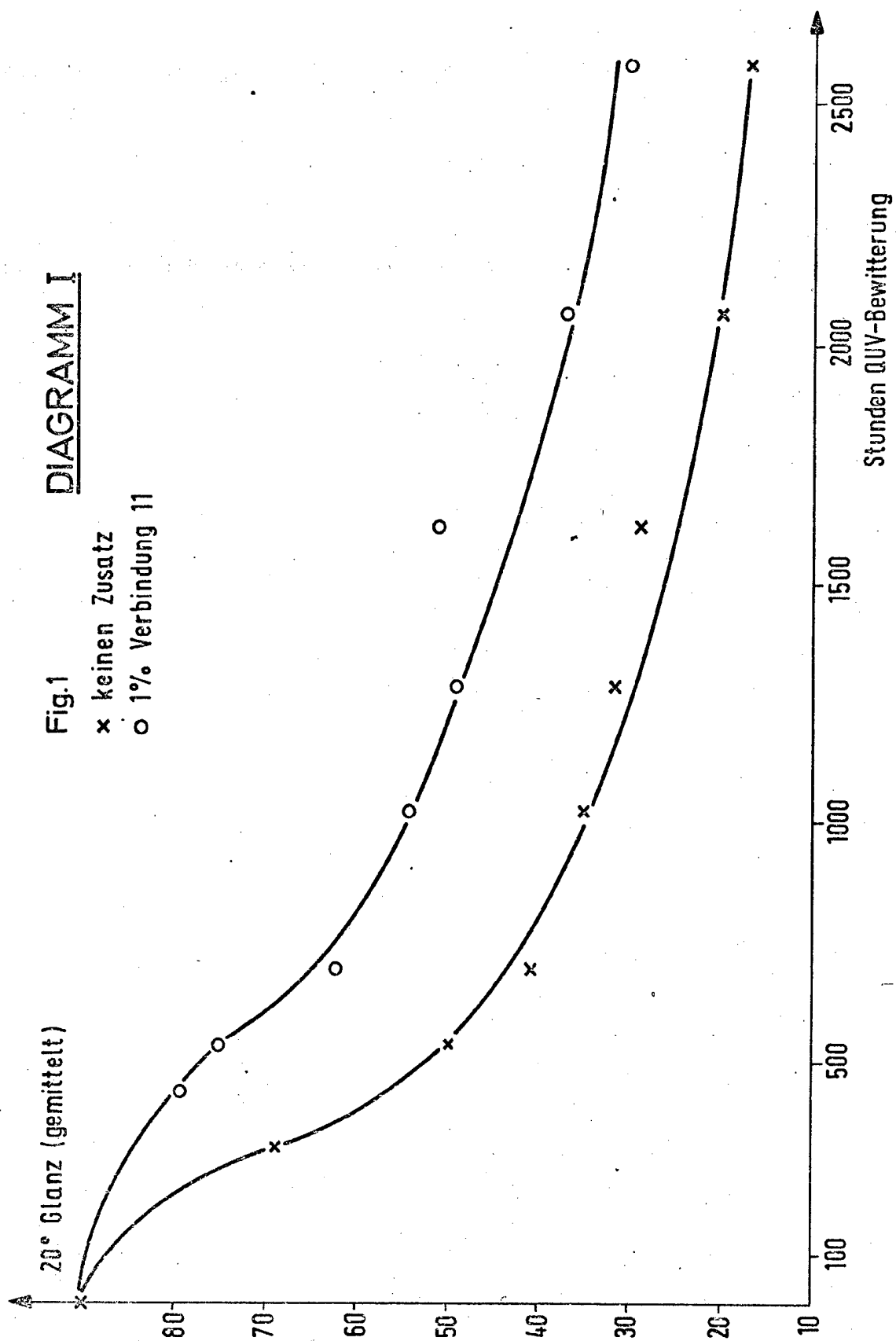
Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

DIAGRAMM I

Fig.1

x keinen Zusatz

o 1% Verbindung 11



2 10 287

DIAGRAMM II

Fig. 2

- keinen Zusatz
- × 1% 2 - (2-Hydroxy -3,5-di-tert. amyl(phenyl)) - benztriazol
- 1% Verbindung 11
- { 0,5% Verbindung 11
- { 0,5% 2 - (2-Hydroxy -3,5-di-tert. amyl(phenyl)) - benztriazol

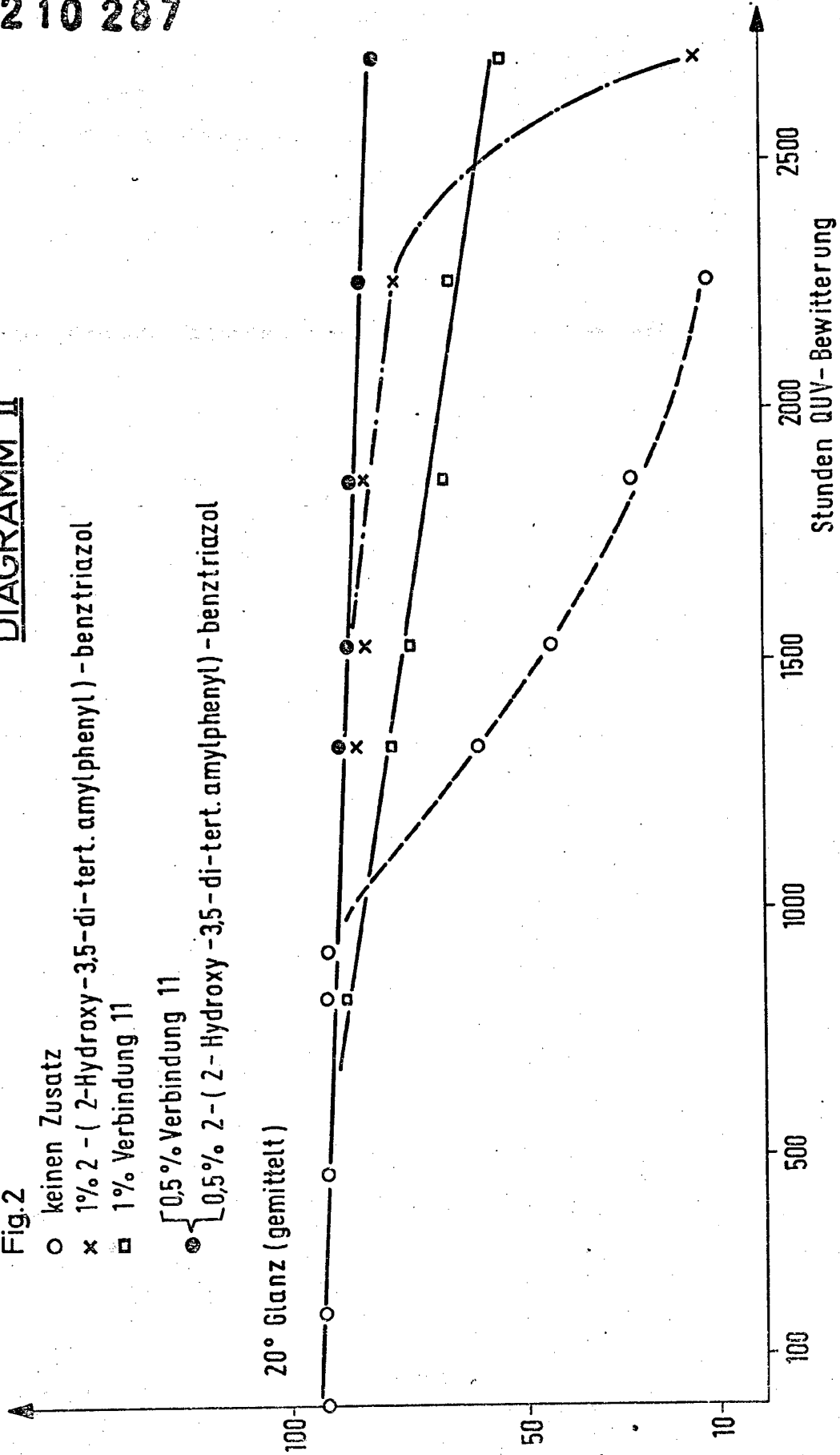


DIAGRAMM III

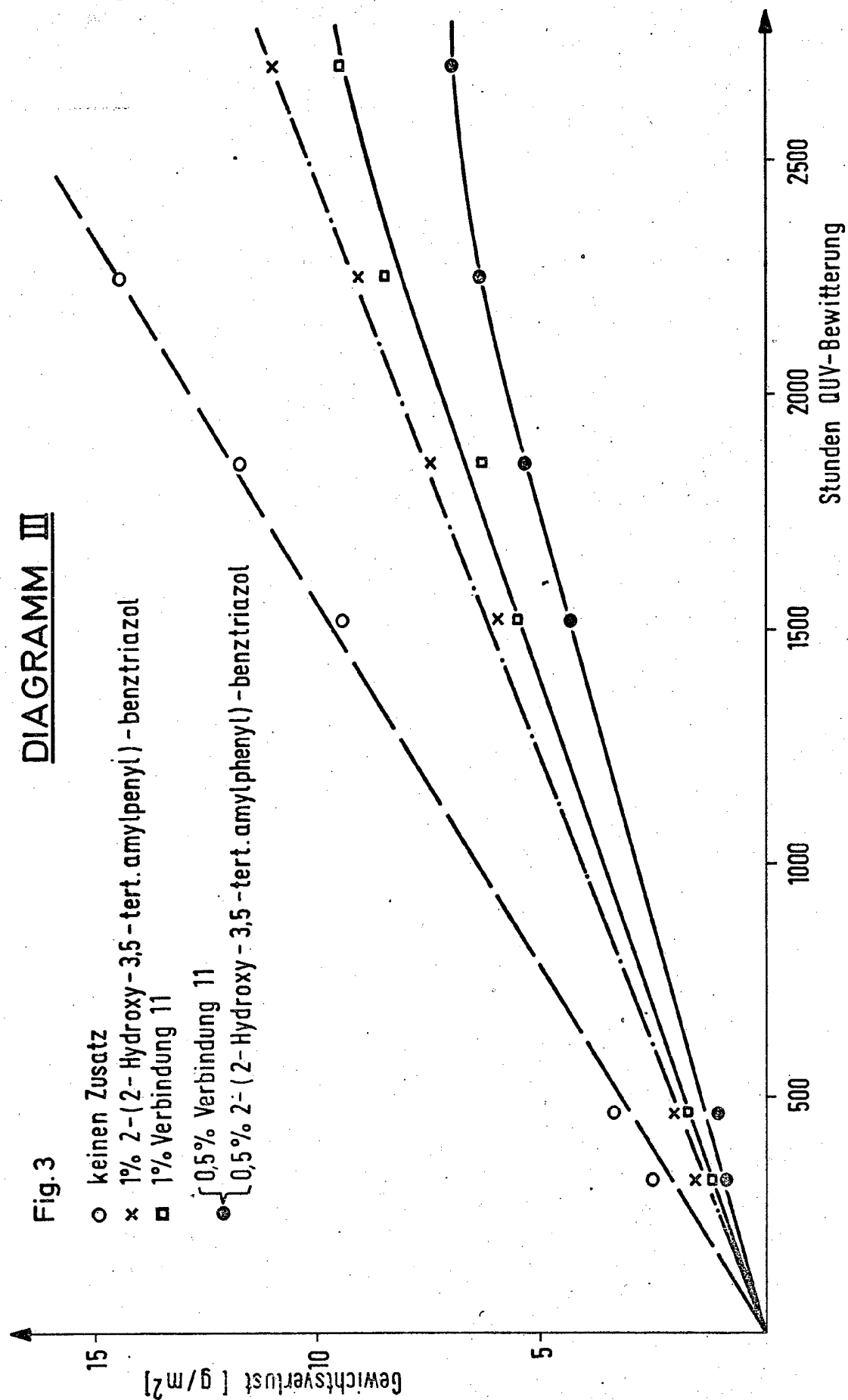


DIAGRAMM III

