



(10) **DE 199 64 603 B4** 2013.02.28

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **199 64 603.1**
 (22) Anmeldetag: **24.02.1999**
 (43) Offenlegungstag: **26.08.1999**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **28.02.2013**

(51) Int Cl.: **C07D 401/14 (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. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
MI98A000366 **25.02.1998** **IT**
09/104,718 **25.06.1998** **US**

(72) Erfinder:
Zedda, Alessandro, Casalecchio di Reno,
IT; Ferri, Gianluca, Anzola Emilia, IT; Sala,
Massimiliano, Modena, IT

(62) Teilung aus:
199 07 945.5

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

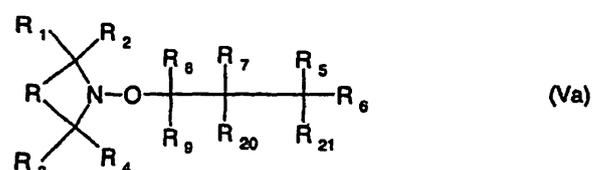
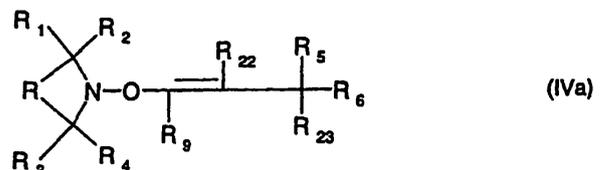
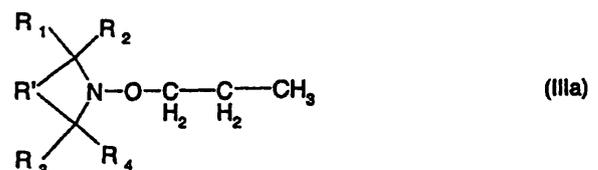
(73) Patentinhaber:
Ciba Holding Inc., Basel, CH

| | | |
|-----------|------------------|-----------|
| US | 5 004 770 | A |
| US | 5 096 950 | A |
| US | 5 393 812 | A |
| US | 5 124 378 | A |
| EP | 0 309 402 | A1 |
| EP | 0 366 057 | A2 |
| EP | 0 389 428 | A2 |
| EP | 0 792 911 | A2 |

(74) Vertreter:
Maiwald Patentanwalts-gesellschaft mbH, 80335,
München, DE

(54) Bezeichnung: **Sterisch gehinderte Aminether und deren Verwendung als Stabilisatoren für organisches Material**

(57) Hauptanspruch: Zusammensetzung, umfassend
 A) ein organisches Polymer, das gegen oxidativen Ab-
 bau, thermischen Abbau und/oder Abbau durch aktinische
 Strahlung empfindlich ist, und
 B) mindestens eine Verbindung der Formeln IIIa, IVa oder
 Va



...

Beschreibung

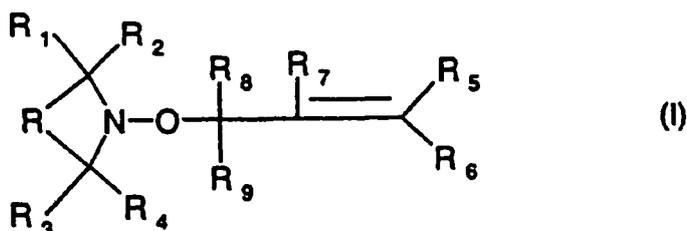
[0001] Die Erfindung betrifft sterisch gehinderte Aminether, deren Verwendung als Stabilisatoren für organisches Material gegen Abbau durch Licht, Sauerstoff und/oder Wärme und entsprechende Zusammensetzungen.

[0002] Eine Vielzahl von Veröffentlichungen beschreibt die Stabilisierung von organischem Material unter Verwendung von

[0003] zieller sterisch gehinderter Amin-(HALS)-Verbindungen als Stabilisatoren. Eine wertvolle Klasse von sterisch gehinderten Aminen sind Verbindungen, worin das Stickstoffatom Teil eines heterocyclischen Rings ist und das Stickstoffatom einen weiteren organischen Substituenten, der über ein Sauerstoffatom gebunden ist, trägt (NOR-HALS; Kurumada et al., J. Polym. Sci. Poly. Chem. Ed. 22, 277-81 (1984); US-A-5 204 473); der über Sauerstoff gebundene Substituent wird durch Veretherung des freien Oxy- oder Hydroxylamins mit geeigneten Mitteln in diese Verbindungen eingeführt.

[0004] Einige N-Allylnitroxide lagern sich unter bestimmten Bedingungen zu Aminethern um (Meisenheimer Umlagerung; Chem. Ber. 52, 1667 (1919); Chem. Ber. 55, 513 (1922)). Die Spaltung des Nitroxids unter Bildung von Alken und Hydroxylamin (Cope-Eliminierung) ist eine Konkurrenzreaktion, deren Geschwindigkeit mit der Erhöhung der sterischen Hinderung steigt (J. March, Advanced Organic Chemistry, IV. Ausgabe, Wiley, 1992).

[0005] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Oxidation eines 1-Allyl-substituierten, sterisch gehinderten Amins wirksam zu dem entsprechenden 1-Allyloxy-substituierten Produkt führt. Die Erfindung betrifft deshalb ein Verfahren für die Herstellung einer Verbindung der Formel I



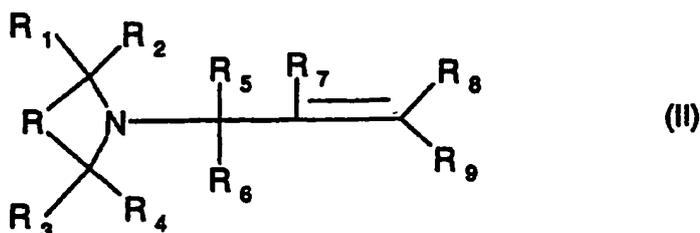
worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Hydroxyalkyl darstellen oder R_1 und R_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Aryl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, eine Elektronen-anziehende Gruppe oder C_6 - C_{12} -Aryl, das mit einem Rest, ausgewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen und R_7 und R_8 zusammen ebenfalls eine chemische Bindung bilden können; und

R eine organische verbindende Gruppe, die 2-500 Kohlenstoffatome enthält, darstellt und zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie direkt gebunden ist, und dem Stickstoffatom eine substituierte 5-, 6- oder 7-gliedrige, cyclische Ringstruktur bildet; wobei R vorzugsweise ein C_2 - C_{500} -Kohlenwasserstoff ist, der gegebenenfalls 1-200 Heteroatome, ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel, Silicium und Halogen, enthält, und

dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel II



worin alle Reste R und R_1 - R_9 wie in Formel I definiert sind, oxidiert wird.

[0006] R_7 und R_8 , als eine chemische Bindung, bilden gemeinsam eine Allendoppelbindung in Formel I und eine Dreifachbindung in Formel II.

[0007] In den Verbindungen der Formel I und II und weiteren Produkten sind R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander vorzugsweise Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl.

[0008] R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 , als eine Elektronen-anziehende Gruppe, schließen -CN, Nitro, Halogen oder -COOR₁₀, worin R_{10} C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl oder Phenyl darstellt, ein. Bevorzugt als Elektronen-anziehende Gruppe sind -CN oder -COOR₁₀, worin R_{10} C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder Phenyl darstellt, insbesondere worin R_{10} C₁-C₁₂-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet.

[0009] Vorzugsweise sind R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander H oder Methyl, insbesondere H. Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen, worin R_5 und R_6 unabhängig voneinander H oder Methyl, insbesondere H, darstellen und R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander Halogenalkyl, Phenyl, Vinyl, Nitro, CN, COOR₁₀ darstellt oder R_7 und R_8 zusammen eine chemische Bindung bilden.

[0010] Weitere Bevorzugungen für die verbindende Gruppe R werden nachstehend hauptsächlich für Produkte der Formeln III, IV und V beschrieben.

[0011] Von besonderer Bedeutung ist ein Verfahren für die Herstellung einer Verbindung der Formel I durch Oxidation einer Verbindung der Formel II, worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₅-Hydroxyalkyl darstellen oder R_1 und R_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C₅-C₁₂-Cycloalkyl darstellen oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C₅-C₁₂-Cycloalkyl darstellen;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander H, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, eine Elektronen-anziehende Gruppe, C₆-C₁₂-Aryl, das mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen und R einen C₃-C₅₀₀-Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls 1-200 Heteroatome, ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel und Halogen, enthält, darstellt und zusammen mit den zwei Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom eine substituierte 6-gliedrige, cyclische Ringstruktur bildet.

[0012] Aryl steht für eine Gruppe, die der Debye-Hueckel-Regel genügt; bevorzugt als C₆-C₁₂-Aryl sind Phenyl und Naphthyl.

[0013] Alkyl ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, der innerhalb der gegebenen Definitionen 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 umfaßt.

[0014] Alkanoyl ist Alkyl, verbunden über eine Carbonylbindung; somit schließt C₂-C₂₀-Alkanoyl Acetyl, Propionyl, Butyryl, Hexanoyl, Stearoyl ein.

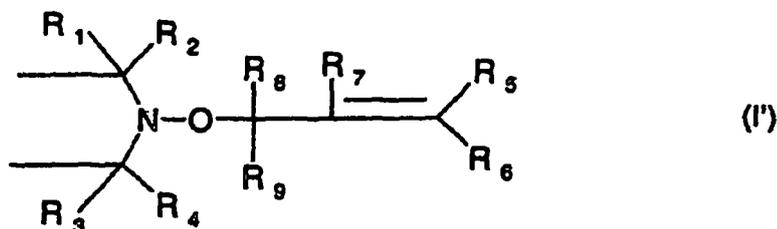
[0015] Halogenalkyl ist Alkyl, das mit Halogen, beispielsweise 1 oder 2 Halogenatomen, substituiert ist. Halogenatome sind vorzugsweise Chlor oder Brom, insbesondere Brom.

[0016] Cycloalkyl ist ein gesättigter, einwertiger, monocyclischer Kohlenwasserstoffrest, beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl; bevorzugt ist Cyclohexyl.

[0017] Organische Reste oder Kohlenwasserstoffe, die Heteroatome, wie Alkyl oder Alkylen, unterbrochen durch Heterogruppen, wie Sauerstoff oder NH, enthalten, enthalten diese Heteroatome gewöhnlich als typische funktionelle Gruppen, wie Oxo, Oxa, Hydroxy, Carboxy, Ester, Amino, Amido, Nitro, Nitrilo, Isocyanato, Fluor, Chlor, Brom, Phosphat, Phosphonat, Phosphit, Silyl, Thio, Sulfid, Sulfinyl, Sulfo, Heterocyclyl, einschließlich Pyrrolyl, Indyl, Carbazolyl, Furyl, Benzofuryl, Thiophenyl, Benzothiophenyl, Pyridyl, Chinolyl, Isochinolyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Triazolyl, Benzotriazolyl, Triazinyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl und entsprechend gesättigte und/oder substituierte Gruppen, wie beispielsweise Piperidyl, Piperazinyl, Morpholinyl, usw.. Sie können durch eine oder mehrere von diesen Gruppen unterbrochen sein; gewöhnlich liegen keine Bindungen des Typs O-O, O-N (ausgenommen als Nitro, Cyanato, Isocyanato, Nitroso oder als die Gruppe N-O innerhalb einer Gruppe der nachstehenden Formel I'), N-N (ausgenommen in heterocyclischen Ringstrukturen), N-P oder P-P ungeachtet der Reihenfolge vor.

[0018] Vorzugsweise gibt es in Heteroatome enthaltenden organischen Resten oder Kohlenwasserstoffen, wie R, nicht mehr als ein Heteroatom, das durch eine Einfachbindung an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden ist. Eine Abstandsgruppe (Spacer), die aus einem oder mehreren Heteroatomen besteht, ist gewöhnlich in eine Kohlenstoffkette oder einen Ring eingebettet oder in eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung eingeschoben.

[0019] Die Verbindungen der Formel I können monomer oder polymer sein. Sie enthalten eine oder mehrere Gruppen der Formel I'



[0020] Wenn die Verbindungen der Formel I' polymer sind, können sie eine Gruppe der Formel I' in der wiederholenden Struktureinheit enthalten.

[0021] Ausgangsverbindungen der Formel II sind im Stand der Technik bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen erhalten werden. Das vorliegende Verfahren kann von isolierten Verbindungen der Formel II ausgehen oder kann die Lösung von diesen Ausgangsverbindungen, die direkt nach der Synthese erhalten wird, einsetzen.

[0022] In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Oxidationsreaktion unter Verwendung bekannter Oxidationsmittel, beispielsweise Sauerstoff, Peroxide oder andere Oxidationsmittel, wie Nitrate, Permanganate, Chlorate, ausgeführt werden, wobei Peroxide, wie Systeme auf der Grundlage von Wasserstoffperoxid, insbesondere Persäuren, wie Perbenzoesäure oder Peressigsäure, bevorzugt sind. Das Oxidationsmittel wird geeigneterweise in stöchiometrischer Menge oder im Überschuss angewendet, beispielsweise unter Verwendung von 1–2 Mol aktiven Sauerstoffatomen für jede Gruppe der Formel I' in dem gewünschten Produkt.

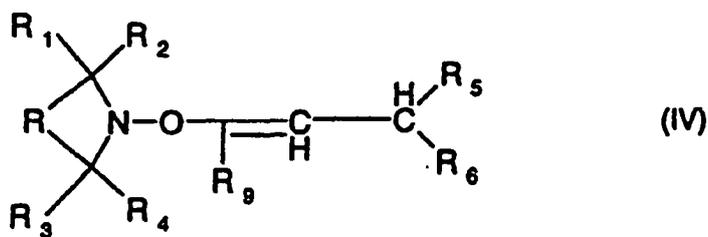
[0023] Die Reaktion kann in Anwesenheit eines geeigneten Lösungsmittels, beispielsweise ein aromatischer oder aliphatischer Kohlenwasserstoff, Alkohol, Ester, Amid, Ether oder halogenierter Kohlenwasserstoff, ausgeführt werden; Beispiele sind Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Methylenchlorid; bevorzugt ist ein C₁-C₄-Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol oder chlorierter C₁-C₆-Kohlenwasserstoff.

[0024] Temperatur und Druck sind nicht kritisch und hängen hauptsächlich von dem verwendeten Oxidationssystem ab; vorzugsweise wird die Temperatur während der Reaktion in dem Bereich zwischen –20°C und +40°C gehalten. Geeigneterweise wird der Druck nahe Atmosphärendruck gehalten, beispielsweise zwischen 0,5 und 1,5 bar; wenn die Oxidation mit gasförmigem Sauerstoff ausgeführt wird, kann der Sauerstoff- oder Sauerstoff/Inertgasdruck den Atmosphärendruck übersteigen.

[0025] Dem erfindungsgemäßen Verfahren können weitere, im Stand der Technik bekannte Verfahrensschritte folgen, beispielsweise Hydrierung einer ethylenischen Doppelbindung, Halogenierung, beispielsweise Bromierung, einer ethylenischen Doppelbindung und/oder Polymerisation, mit oder ohne vorhergehende Isolierung des Produkts der Formel I.

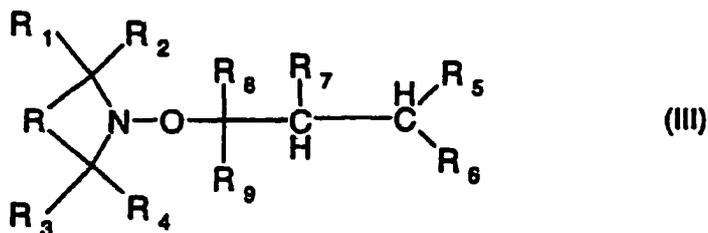
[0026] Die Hydrierung der ethylenischen Doppelbindung (Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung) in der Verbindung der Formel I kann durch im Stand der Technik bekannte Verfahren erreicht werden, beispielsweise Umsetzung mit gasförmigem Wasserstoff unter katalytischen Bedingungen oder Umsetzung mit Hydrierungsmitteln. Bevorzugt ist die katalytische Hydrierung; bekannte Katalysatoren, wie Pt, Pd, Ni, Ru, Rh, auf Träger, wie Kohlenstoff, oder ohne Träger, Raney-Nickel, usw., können angewendet werden.

[0027] Die Hydrierung einer Allen-Doppelbindung in einer Verbindung der Formel I, worin R₇ und R₈ zusammen eine chemische Bindung darstellen, verläuft in 2 Schritten. Der erste Schritt führt zu einem teilweise hydrierten Produkt, das isoliert oder weiterer Derivatisierung unterzogen werden kann und das der Formel IV entspricht,



worin R, R₁-R₆ und R₉ wie vorstehend definiert sind.

[0028] Vollständige Hydrierung ergibt ein Produkt der Formel III

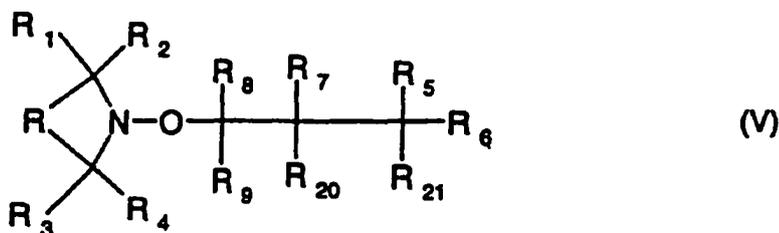


worin R, R₁-R₆ und R₉ wie vorstehend für Formel I definiert sind und R₇ und R₈ H, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₁-C₄-Halogenalkyl, eine Elektronen-anziehende Gruppe oder C₆-C₁₂-Aryl, das mit einem Rest, ausgewählt aus C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen.

[0029] Die Halogenierung ist eine weitere sich anschließende Reaktion, die anschließend an das erfindungsgemäße Verfahren ausgeführt werden kann, hauptsächlich gemäß im Stand der Technik bekannter Verfahren und unter Verwendung des geeigneten Reaktanten, wie beispielsweise in J. March, Advanced Organic Chemistry: Reaction mechanisms and Structure, 4. Ausgabe, Wiley, 1992, Seite 812, zusammengefaßt. Halogen wird dabei an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung einer Verbindung der Formel I oder IV addiert, unter Gewinnung eines α,β-dihalogenierten Produkts. Das Halogenreagenz X₂, worin X F, Cl, Br, I oder vorzugsweise Cl oder Br, insbesondere Br, darstellt, kann in gasförmiger, flüssiger oder fester Form, rein oder als Lösung, angewendet werden. Halogen kann ebenfalls während der Reaktion in geeigneten Mengen unter Verwendung einer geeigneten Trägersubstanz oder Quelle freigesetzt werden.

[0030] Die Reaktionen können gemäß im Stand der Technik bekannter Verfahren unter Verwendung von Wasserstoffdrücken im üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 0,5 und etwa 200 bar, insbesondere zwischen 1 und 100 bar (1 bar = 10⁵ Pa) ausgeführt werden. Die Reaktionen können unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Petroletherfraktionen, Toluol, Xylol, Ester, Ether, halogenierte Kohlenwasserstoffe oder Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, ausgeführt werden. Die Reaktionen können auch ohne Lösungsmittel ausgeführt werden. Die Temperaturen sind nicht kritisch und liegen hauptsächlich im Bereich zwischen -10°C und etwa 150°C, beispielsweise zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels, wie im Bereich von 0-100°C oder 20-80°C.

[0031] Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel V



worin R, R₁, R₂, R₃ und R₄, R₅, R₆ und R₉ wie in Anspruch 1 für Formel I definiert sind, R₇ und R₈ H, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, eine Elektronen-anziehende Gruppe oder C₆-C₁₂-Aryl, das mit einem Rest, ausgewählt aus C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen; und

beide Reste R_{20} und R_{21} entweder Wasserstoff oder Halogen darstellen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel II oxidiert wird und das erhaltene Zwischenprodukt der Formel I Hydrierung und/oder Halogenierung unterzogen wird.

[0032] Das vorstehende Verfahren kann auch in einer Weise ausgeführt werden, bei der das Zwischenprodukt der Formel I zu einer weiteren Struktur der Formel I vor seiner Hydrierung und/oder Halogenierung, beispielsweise durch Veresterung, Dimerisierung, Trimerisierung oder Polymerisierung, derivatisiert wird, oder worin das Zwischenprodukt der Formel I zuerst hydriert und anschließend weiter derivatisiert wird, beispielsweise durch Veresterung, Dimerisierung, Trimerisierung oder Polymerisierung.

[0033] Bevorzugt ist ein Verfahren für die Herstellung einer Verbindung der Formel V, worin R eine organische verbindende Gruppe, die 2-500 Kohlenstoffatome enthält, und zusammen mit den Kohlenstoffatomen, mit denen sie direkt verbunden ist und dem Stickstoffatom eine substituierte, 5-, 6- oder 7-gliedrige, cyclische Ringstruktur bildet, darstellt;
 R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Hydroxyalkyl darstellen oder R_1 und R_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen;
 R_5 , R_6 und R_9 unabhängig voneinander H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Aryl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, eine Elektronen-anziehende Gruppe oder C_6 - C_{12} -Aryl, das mit einem Rest, ausgewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen;
 R_7 und R_8 H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Aryl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Halogen, eine Elektronen-anziehende Gruppe oder C_6 - C_{12} -Aryl, das mit einem Rest, ausgewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen und beide der Reste R_{20} und R_{21} entweder Wasserstoff oder Halogen bedeuten.

[0034] Die besonders bevorzugten Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen die nachstehend beschriebenen Formeln IIIc, IVa und Va auf.

[0035] Im allgemeinen können alle Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens als Stabilisatoren für organisches Material gegen schädigende Wirkungen von Licht, Sauerstoff und Wärme verwendet werden. Von besonderem Wert sind die Verbindungen der Formeln I, Ia, III, IV und V. Die besten Ergebnisse werden mit Verbindungen der Formel III erreicht, worin R, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 wie für Formel I definiert sind und R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Aryl, CN, COOR₁₀, worin R_{10} wie für Formel I definiert ist, darstellen, oder C_6 - C_{12} -Aryl, das mit einem Rest, ausgewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, substituiert ist, darstellen. Das am wirksamsten durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierte organische Material ist nachstehend beschriebenes organisches, polymeres Material, beispielsweise Beschichtungen und thermoplastische Massepolymere, Folien oder Fasern. Wenn die Polymere in Kontakt mit einem Pestizid, beispielsweise einem Schwefel- und/oder Halogenatome enthaltenden Pestizid, kommen, erreichen die Produkte des vorliegenden Verfahrens sowohl eine Stabilisierung gegen Licht, als auch gegen die schädigenden Einflüsse des Pestizids. Dies ist besonders wichtig für Polymere, beispielsweise Folien, Bänder oder Fasern, die in der Landwirtschaft Anwendungen finden, hauptsächlich Polyolefine, wie PE oder PP, oder Polyolefin-Copolymere. Bevorzugte Verbindungen der Erfindung sind jene der Formel III, insbesondere der nachstehenden Formel IIIc.

[0036] Eine wichtige Anwendung für alle Produkte des vorliegenden Verfahrens ist die Stabilisierung von Papier und Zellstoff, insbesondere Papier oder Zellstoff, die noch Lignin enthalten, gegen Vergilben. Die Anwendung der vorliegenden Produkte kann, wie beispielsweise in der Internationalen Patent-Anmeldung Nr. WO98/04381 und der entsprechenden US-Patent-Anmeldung Serien-Nr. 09/119567 und den dort zitierten Veröffentlichungen beschrieben, ausgeführt werden. Am meisten bevorzugt für diese Anwendung ist die Verwendung einer monomeren Verbindung der Formel III, beispielsweise einer Verbindung, worin R C_3 - C_{12} -Alkylen oder C_4 - C_{12} -Alkylen, unterbrochen durch O, NH, OCO oder NHCO, darstellt, R_1 - R_4 Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl, darstellt und R_5 - R_9 jeweils H oder C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere H, darstellen; Beispiele sind 1-Propyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1-Propyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on oder das Produkt des vorliegenden Beispiels 4a (siehe nachstehend).

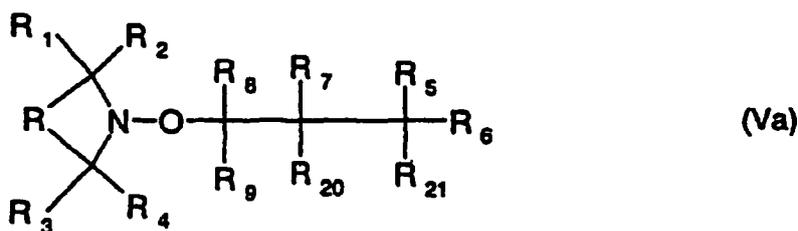
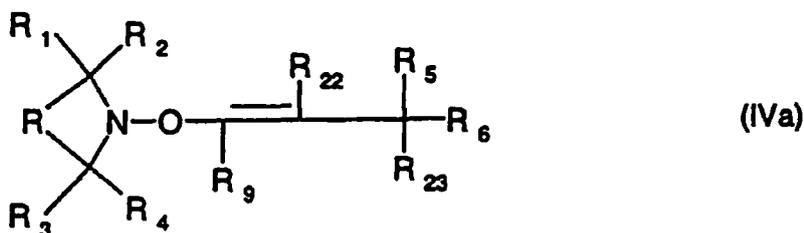
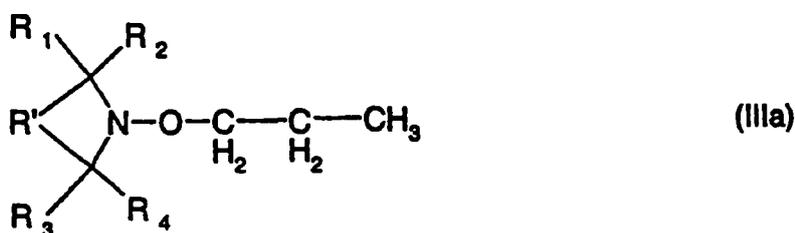
[0037] Des weiteren können die Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft als Flammverzögerungsmittel für organische Polymere angewendet werden. Somit wird unter Verwendung der erfindungsgemäßen Produkte ein organisches Polymer gegen die schädigenden Wirkungen von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisiert, während gleichzeitig die Entflammbarkeit des Polymers wirksam vermindert wird. Die Anwendung der vorliegenden Produkte kann wie beispielsweise in der Internationalen Patent-Anmeldung Nr. WO98/13469

und der entsprechenden US-Patent-Anmeldung Serien-Nr. 09/104718 beschrieben und den dort zitierten Veröffentlichungen sowie in EP-A-792 911 oder US-A-5 393 812 ausgeführt werden. Am meisten bevorzugt für diese Anwendung ist die Verwendung einer Verbindung der Formel III oder V, insbesondere jene der nachstehenden Formel IIIc oder Formel V, worin mindestens einer der Reste R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{20} oder R_{21} Halogen, insbesondere Brom, darstellt. Die vorliegenden Verbindungen können als Flammverzögerungsmittel, einzeln oder in Kombination mit bekannten Flammverzögerungsmitteln, wie eine flammverzögernde Verbindung, ausgewählt aus den halogenierten, Phosphor-, Bor-, Silicium- und Antimonverbindungen, Metallhydroxiden, Metallhydraten und Metalloxiden oder Gemischen davon, verwendet werden.

[0038] Es ist ein weiteres Ergebnis dieser Erfindung, daß einige Verbindungen der Formel III besonders gut als Stabilisatoren für organisches Material gegen die schädigenden Wirkungen von Licht, Sauerstoff und Wärme geeignet sind.

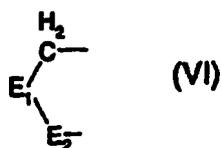
[0039] Die Erfindung stellt daher auch Zusammensetzungen bereit, umfassend

- A) ein organisches Polymer, das gegen oxidativen Abbau, thermischen Abbau und/oder Abbau durch aktive Strahlung empfindlich ist, und
 B) mindestens eine Verbindung der Formeln IIIa, IVa oder Va



worin

R' und R jeweils eine organische verbindende Gruppe der Formel



darstellen;

E_2 -CO- oder $-(CH_2)_p-$ darstellt, worin p 0, 1 oder 2 ist;

E_1 ein Kohlenstoffatom, das die zwei Reste R_{24} und R_{25} trägt, darstellt, oder $>N-R_{25}$ ist oder Sauerstoff ist und R_{24} und R_{25} Wasserstoff oder einen organischen Rest darstellen, dadurch gekennzeichnet, daß

die verbindende Gruppe R insgesamt 2-500 Kohlenstoffatome enthält und mit den Kohlenstoffatomen, an die sie direkt gebunden ist, und dem Stickstoffatom eine substituierte 5-, 6-, oder 7-gliedrige cyclischen Ringstruktur bildet;

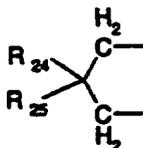
R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Hydroxyalkyl darstellen oder R_1 und R_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Aryl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, eine Elektronen-anziehende Gruppe oder C_6 - C_{12} -Aryl, das mit einem Rest, ausgewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen;

R_{20} und R_{21} Halogen darstellen und

R_{22} und R_{23} Wasserstoff darstellen oder zusammen eine chemische Bindung darstellen.

[0040] Gewöhnlich ist R' in Formel IIIa keine verbindende Gruppe



worin R_{24} und R_{25} zusammen =O darstellen, oder worin R_{24} Wasserstoff darstellt und R_{25} Wasserstoff oder Hydroxy darstellt.

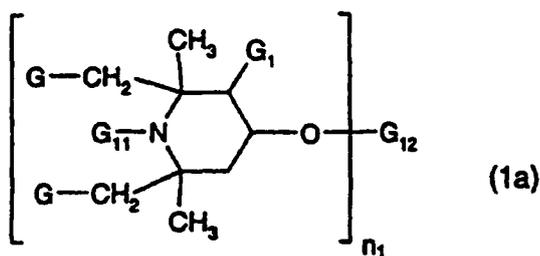
[0041] Bevorzugt ist eine Formel IIIa, worin R' C_7 - C_{500} -Kohlenwasserstoff darstellt, der 1-200 Heteroatome, ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel und Halogen, enthält, und zusammen mit den zwei Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom eine substituierte, 5- oder 6-gliedrige, cyclische Ringstruktur bildet und

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 wie vorstehend definiert sind.

[0042] Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin die Verwendung der Verbindungen der Formel IIIa zum Stabilisieren von organischen Polymeren gegen oxidativen, thermischen oder durch aktinische Strahlung bewirkten Abbau bereit. Die Erfindung umfaßt gleichfalls ein Verfahren zum Stabilisieren organischer Polymere gegen thermischen, oxidativen und/oder durch aktinische Strahlung bewirkten Abbau, das die Zugabe mindestens einer Verbindung der Formel IIIa zu dem Polymer umfaßt.

[0043] Einzelne Beispiele von sterisch gehinderten Aminen werden nachstehend unter Klassen (a') bis (j') beschrieben.

(a') Eine Verbindung der Formel (1a)



worin

n_1 eine Zahl von 1 bis 4 ist, G und G_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl darstellen,

G_{11} n-Propoxy, O-CH=C=CH₂, O-CH=CH-CH₃ oder halogeniertes n-Propoxy, insbesondere n-Propoxy oder bromiertes n-Propoxy, darstellt;

G_{12} , wenn n_1 1 ist, C_1 - C_{18} -Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest von einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Carbonsäure, Carbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest von einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder von einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder von einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder von einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei jede Carbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder

aromatischen Einheit mit 1 bis 3 Gruppen $-\text{COOZ}_{12}$, worin Z_{12} H, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Alkenyl, $\text{C}_5\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, substituiert sein kann;

G_{12} , wenn n_1 2 ist, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylen, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -Alkenylen, Xylylen, einen zweiwertigen Rest von einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, Dicarbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen zweiwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest von einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen oder von einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8-14 Kohlenstoffatomen oder von einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8-14 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei jede Dicarbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit einer oder zwei Gruppen $-\text{COOZ}_{12}$ substituiert sein kann;

G_{12} , wenn n_1 3 ist, einen dreiwertigen Rest von einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, die in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit $-\text{COOZ}_{12}$ substituiert sein kann, von einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure darstellt oder einen dreiwertigen Silylrest darstellt;

und G_{12} , wenn n_1 4 ist, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure darstellt.

[0044] Die vorstehend erwähnten Carbonsäurereste bedeuten jedenfalls Reste der Formel $(-\text{CO})_x\text{R}$, worin x wie n_1 definiert ist und die Bedeutung von R sich aus der vorstehend angegebenen Definition ergibt.

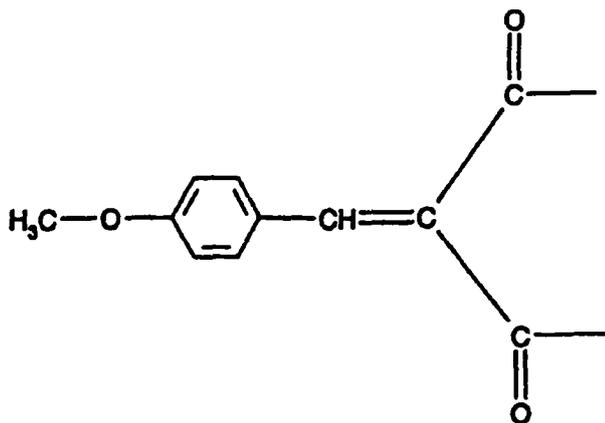
[0045] Alkyl mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl.

[0046] Beispiele für verschiedene Reste G_{12} werden nachstehend angegeben.

[0047] Wenn G_{12} ein einwertiger Rest einer Carbonsäure ist, ist es beispielsweise ein Acetyl-, Caproyl-, Stearoyl-, Acryloyl-, Methacryloyl-, Benzoyl- oder β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionylrest.

[0048] Wenn G_{12} ein einwertiger Silylrest ist, ist er beispielsweise ein Rest der Formel $-(\text{C}_j\text{H}_{2j})\text{-Si}(\text{Z}')_2\text{Z}''$, worin j eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 5 ist und Z' und Z'' unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy darstellen.

[0049] Wenn G_{12} ein zweiwertiger Rest einer Dicarbonsäure ist, ist er beispielsweise ein Malonyl-, Succinyl-, Glutaryl-, Adipoyl-, Suberoyl-, Sebacoyl-, Maleoyl-, Itaconyl-, Phthaloyl-, Dibutylmalonyl-, Dibenzylmalonyl-, Butyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonyl- oder Bicycloheptendicarbonylrest oder eine Gruppe der Formel



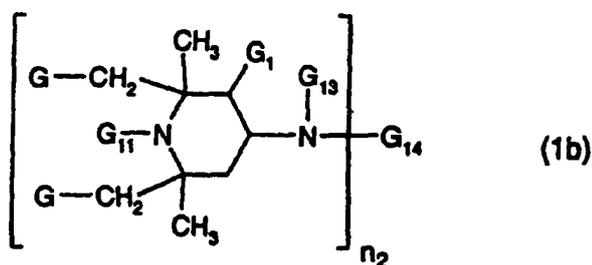
[0050] Wenn G_{12} ein dreiwertiger Rest einer Tricarbonsäure ist, ist er beispielsweise ein Trimellitoyl-, Citryl- oder Nitrilotriacetylrest.

[0051] Wenn G_{12} ein vierwertiger Rest einer Tetracarbonsäure ist, ist er beispielsweise ein vierwertiger Rest von Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure oder von Pyromellitsäure.

[0052] Wenn G_{12} ein zweiwertiger Rest einer Dicarbaminsäure ist, ist er beispielsweise ein Hexamethylendicarbamoyl- oder 2,4-Toluylendicarbamoylrest.

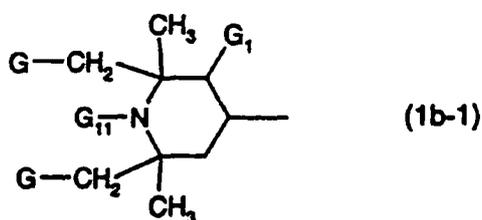
[0053] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1a), worin G und G₁ Wasserstoff darstellen, G₁₁ Wasserstoff oder Methyl darstellt, n₁ 2 ist und G₁₂ den Diacylrest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 4-12 Kohlenstoffatomen darstellt.

(b') Eine Verbindung der Formel (1b)



worin G und G₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl darstellen,
G₁₁ n-Propoxy darstellt,

G₁₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₅-Hydroxyalkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₇-C₈-Aralkyl, C₁-C₁₈-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel (1b-1)



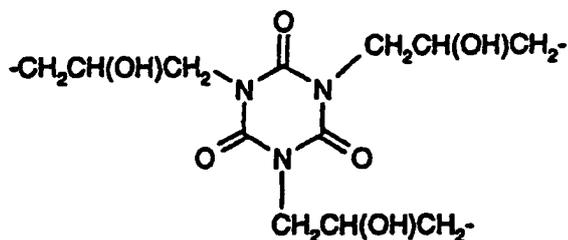
darstellt,

n₂ die Zahl 1, 2 oder 3 ist;

und G₁₄, wenn n₂ 1 ist, Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkyl, das mit einer Hydroxyl-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiert ist, Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH₂-CH(OH)-Z oder der Formel -CONH-Z, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet, darstellt;

G₁₄, wenn n₂ 2 ist, C₂-C₁₂-Alkylen, C₆-C₁₂-Arylen, Xylylen, eine Gruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂ oder eine Gruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O-, worin D C₂-C₁₀-Alkylen, C₆-C₁₅-Arylen, C₆-C₁₂-Cycloalkylen bedeutet, darstellt, oder, mit der Maßgabe, daß G₁₃ nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl darstellt, G₁₄ alternativ 1-Oxo-C₂-C₁₂-alkylen, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure oder alternativ die Gruppe -CO- darstellen kann,

G₁₄, wenn n₂ 3 ist, eine Gruppe



darstellt, oder, wenn n₂ 1 ist, G₁₃ und G₁₄ zusammen einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure darstellen können.

[0054] Einige Beispiele für die Reste G₁₃, G₁₄ und D werden nachstehend angegeben.

[0055] Alkylsubstituenten sind wie vorstehend für (a') definiert.

[0056] C₅-C₇-Cycloalkylsubstituenten sind insbesondere Cyclohexyl.

[0057] G₁₃ als C₇-C₈-Aralkyl ist insbesondere Phenylethyl oder insbesondere Benzyl.

[0058] G_{13} als C_2 - C_5 -Hydroxyalkyl ist insbesondere 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl.

[0059] G_{13} als C_1 - C_{18} -Alkanoyl ist beispielsweise Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl, jedoch vorzugsweise Acetyl und G_{13} als C_3 - C_5 -Alkenoyl ist insbesondere Acryloyl.

[0060] G_{14} als C_2 - C_8 -Alkenyl ist beispielsweise Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl oder 2-Octenyl.

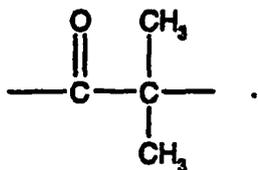
[0061] G_{14} als Hydroxyl-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamid-substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl kann beispielsweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Cyanoethyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Aminocarbonylpropyl oder 2-(Dimethylaminocarbonyl)ethyl sein.

[0062] C_2 - C_{12} -Alkylenreste sind beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

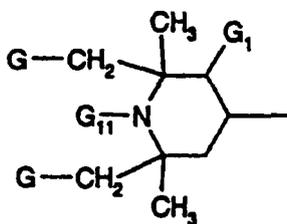
[0063] C_6 - C_{15} -Arylensubstituenten sind beispielsweise o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen.

[0064] C_6 - C_{12} -Cycloalkylen ist insbesondere Cyclohexylen.

[0065] G_{14} als 1-Oxo- C_2 - C_{12} -alkylen ist vorzugsweise eine Gruppe

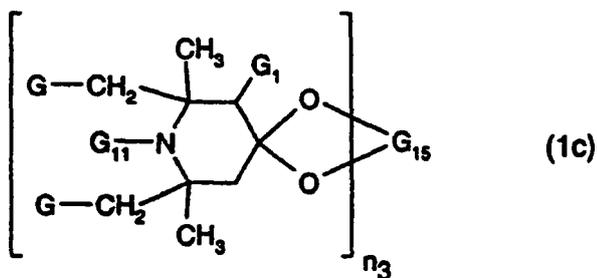


[0066] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1b), worin n_2 1 oder 2 ist, G und G_1 Wasserstoff darstellen, G_{13} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder eine Gruppe der Formel



darstellt und G_{14} , wenn $n_2 = 1$, Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl darstellt, und wenn $n_2 = 2$, C_2 - C_8 -Alkylen oder 1-Oxo- C_2 - C_8 -alkylen darstellt.

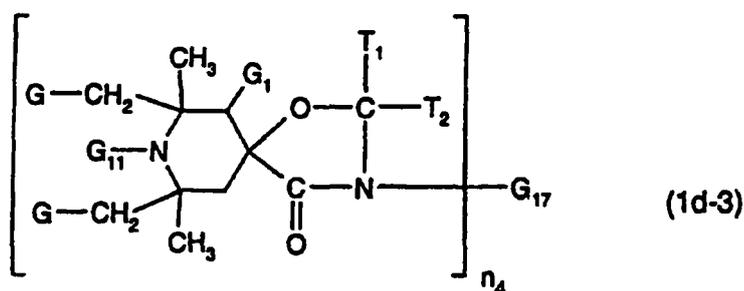
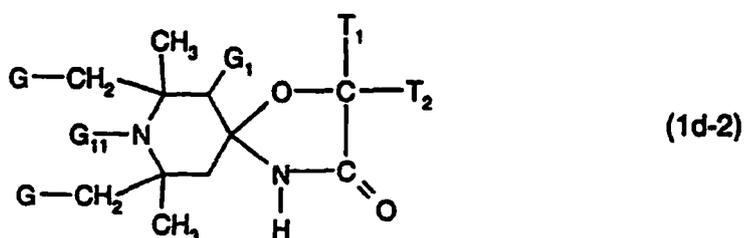
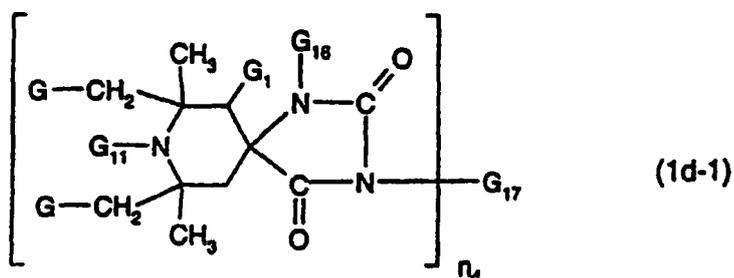
(c) Eine Verbindung der Formel (1c)



worin n_3 die Zahl 1 oder 2 ist, G, G_1 und G_{11} wie unter (b') definiert sind und G_{15} , wenn n_3 1 ist, C_2 - C_8 -Alkylen, C_2 - C_8 -Hydroxyalkylen oder C_4 - C_{22} -Acyloxyalkylen darstellen, und wenn n_3 2 ist, G_{15} die Gruppe $(-CH_2)_2C(CH_2)_2$ darstellt.

[0067] G_{15} als C_2 - C_8 -Alkylen oder C_2 - C_8 -Hydroxyalkylen ist beispielsweise Ethylen, 1-Methylethylen, Propylen, 2-Ethylpropylen oder 2-Ethyl-2-hydroxymethylpropylen. G_{15} als C_4 - C_{22} -Acyloxyalkylen ist beispielsweise 2-Ethyl-2-acetoxymethylpropylen.

(d') Eine Verbindung der Formel (1d-1), (1d-2) oder (1d-3),



worin n_4 die Zahl 1 oder 2 ist, G , G_1 und G_{11} wie unter (b') definiert sind,

G_{16} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Allyl, Benzyl, Glycidyl oder C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl darstellt, und

G_{17} , wenn n_4 1 ist, 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 oder eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_p-COO-Q$ oder $-(CH_2)_p-O-CO-Q$ darstellt, worin p 1 oder 2 ist und Q C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl darstellt, und

G_{17} , wenn n_4 2 ist, C_2 - C_{12} -Alkylen, C_4 - C_{12} -Alkenylen, C_6 - C_{12} -Arylen, eine Gruppe der Formel $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D'-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ darstellt, worin D' C_2 - C_{10} -Alkylen, C_6 - C_{15} -Arylen, C_6 - C_{12} -Cycloalkylen oder eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OD'')CH_2-(OCH_2-CH(OD'')CH_2)_2-$ darstellt, worin D'' Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Allyl, Benzyl, C_2 - C_{12} -Alkanoyl oder Benzoyl darstellt,

T_1 und T_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl oder unsubstituiertes oder Halogen- oder C_1 - C_4 -Alkylsubstituiertes C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_9 -Aralkyl darstellen oder

T_1 und T_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie binden, einen C_5 - C_{14} -Cycloalkanring bilden.

[0068] Eine Verbindung der Formel (1d-3) ist bevorzugt.

[0069] Einige Beispiele für verschiedene Variablen der Formeln (1d-1), (1d-2) und (1d-3) werden nachstehend angegeben.

[0070] C_1 - C_{12} -Alkylsubstituenten sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl.

[0071] C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten können beispielsweise die vorstehend erwähnten Gruppen und zusätzlich zum Beispiel n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl sein.

[0072] C_2 - C_6 -Alkoxyalkylsubstituenten sind beispielsweise Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, tert-Butoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, n-Butoxyethyl, tert-Butoxyethyl, Isopropoxyethyl oder Propoxypropyl.

[0073] G_{17} als C_3 - C_5 -Alkenyl ist beispielsweise 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl oder 2-Pentenyl.

[0074] G_{17} , T_1 und T_2 als C_7 - C_9 -Aralkyl sind insbesondere Phenethyl oder ganz besonders Benzyl. Wenn T_1 und T_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom einen Cycloalkanring bilden, kann dieser beispielsweise ein Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cyclooctan- oder Cyclododecanring sein.

[0075] G_{17} als C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl ist beispielsweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl.

[0076] G_{17} , T_1 und T_2 als C_6 - C_{10} -Aryl sind insbesondere Phenyl oder α - oder β -Naphthyl, die unsubstituiert oder mit Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sind.

[0077] G_{17} als C_2 - C_{12} -Alkylen ist beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

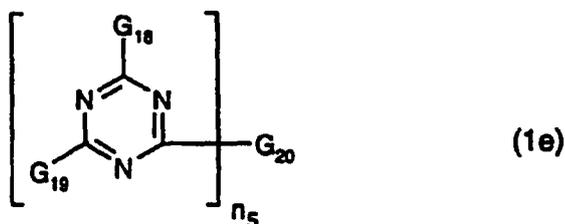
[0078] G_{17} als C_4 - C_{12} -Alkenylen ist insbesondere 2-Butenylen, 2-Pentenylen oder 3-Hexenylen.

[0079] G_{17} als C_6 - C_{12} -Arylen ist beispielsweise o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen.

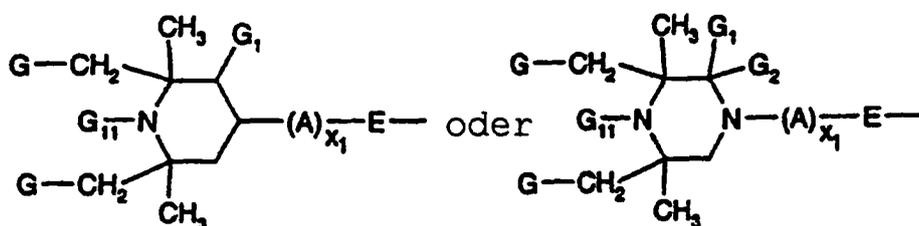
[0080] D'' als C_2 - C_{12} -Alkanoyl ist beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, jedoch vorzugsweise Acetyl.

[0081] D' als C_2 - C_{10} -Alkylen, C_6 - C_{15} -Arylen oder C_6 - C_{12} -Cycloalkylen weist beispielsweise eine der für D unter (b') gegebenen Definitionen auf.

(e') Eine Verbindung der Formel (1e)



worin n_5 die Zahl 1 oder 2 ist und G_{18} eine Gruppe der Formel



darstellt, worin G und G_{11} wie unter (b') definiert sind und G_1 und G_2 Wasserstoff, Methyl darstellen oder zusammen einen Substituenten $=O$ darstellen,

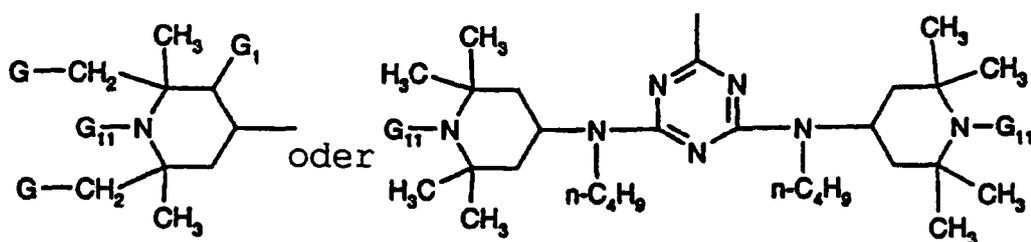
E -O- oder -ND'''- darstellt,

A C_2 - C_6 -Alkylen oder $-(CH_2)_3-O$ - darstellt und x_1 die Zahl 0 oder 1 ist,

D''' Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_5 -Hydroxyalkyl oder C_5 - C_7 -Cycloalkyl darstellt,

G_{19} mit G_{18} identisch ist oder eine der Gruppen $-N(G_{21})(G_{22})$, $-OG_{23}$, $-N(H)(CH_2OG_{23})$ oder $-N(CH_2OG_{23})_2$ darstellt,

G_{20} , wenn $n = 1$, mit G_{18} oder G_{19} identisch ist, und wenn $n = 2$, eine Gruppe $-E-D^{IV}-E-$ darstellt, worin D^{IV} C_2-C_8 -Alkylen oder C_2-C_8 -Alkylen, das durch 1 oder 2 Gruppen $-NG_{21}$ -unterbrochen ist, darstellt, G_{21} C_1-C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C_1-C_4 -Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel



darstellt,

G_{22} C_1-C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C_1-C_4 -Hydroxyalkyl darstellt und G_{23} Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder Phenyl darstellt oder G_{21} und G_{22} zusammen C_4-C_5 -Alkylen oder C_4-C_5 -Oxaalkylen, beispielsweise $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ oder eine Gruppe der Formel $-CH_2CH_2-N(G_{11})-CH_2CH_2-$ darstellen.

[0082] Einige Beispiele der verschiedenen Variablen in der Formel (1e) werden nachstehend angegeben.

[0083] C_1-C_{12} -Alkylsubstituenten sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl.

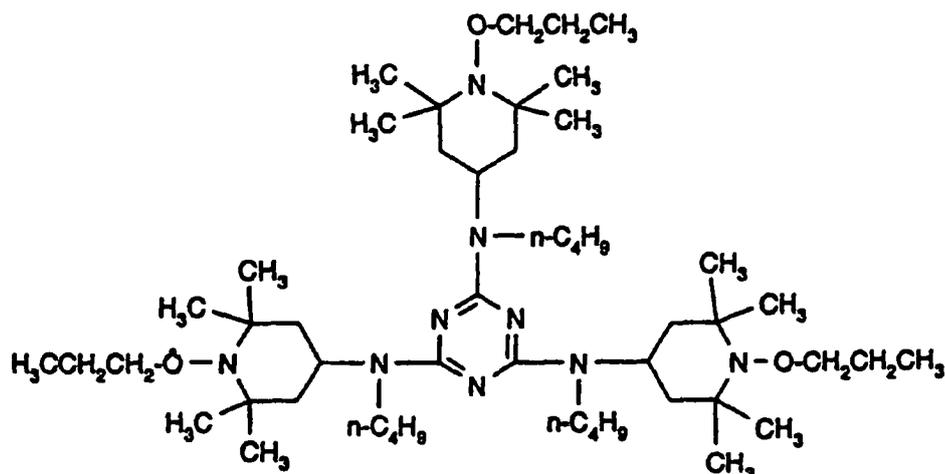
[0084] Hydroxyalkylsubstituenten sind beispielsweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl.

[0085] C_5-C_7 -Cycloalkylsubstituenten sind beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl. Cyclohexyl ist bevorzugt.

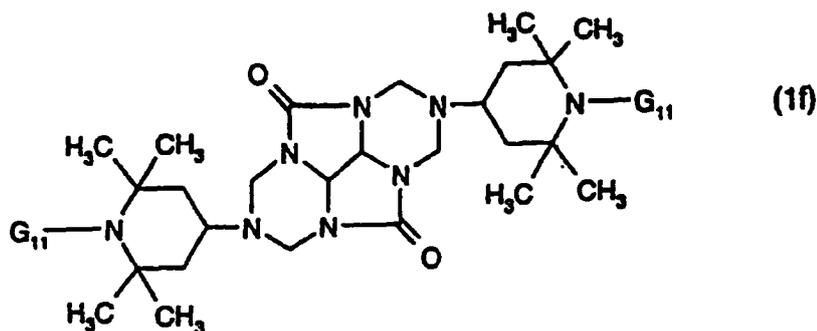
[0086] C_2-C_6 -Alkylen A ist beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen oder Hexamethylen.

[0087] Wenn G_{21} und G_{22} zusammen C_4-C_5 -Alkylen oder Oxaalkylen darstellen, sind sie beispielsweise Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentamethylen.

[0088] Beispiele für Polyalkylpiperidinverbindungen dieser Klasse sind die Verbindungen der nachstehenden Formeln:



(f) Eine Verbindung der Formel (1f)



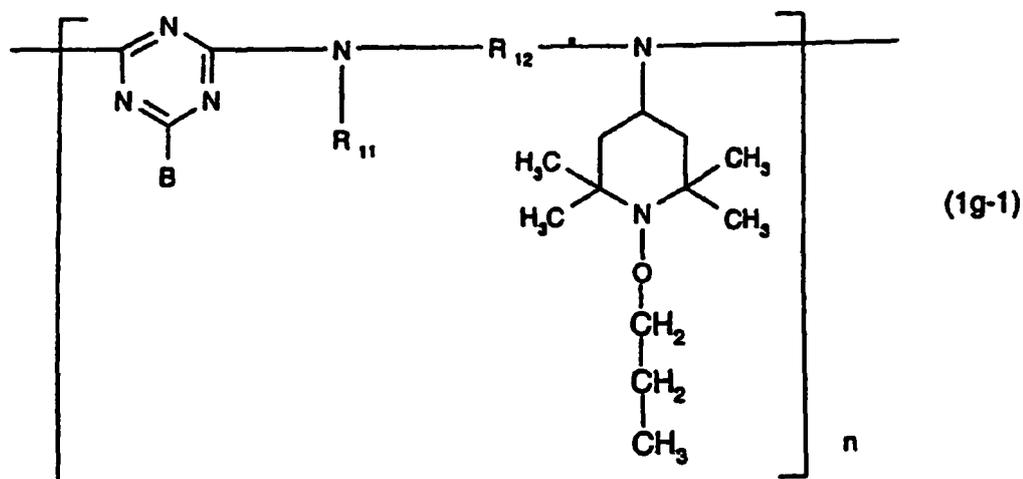
worin G_{11} wie unter (b') definiert ist.

[0089] (g') Oligomere oder polymere Verbindungen, deren wiederkehrende Struktureinheit einen 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinyrest enthält, insbesondere Polyester, Polyether, Polyamide, Polyamine, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyaminotriazine, Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide und Copolymere davon, die solche Reste enthalten.

[0090] Beispiele für 2,2,6,6-Polyalkylpiperidinverbindungen dieser Klasse sind die Verbindungen der nachstehenden Formeln, worin n eine Zahl von 2 bis etwa 200, vorzugsweise 2 bis 100, z. B. 2 bis 50, 2 bis 40 oder 3 bis 40 oder 4 bis 10, ist.

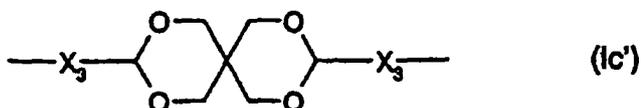
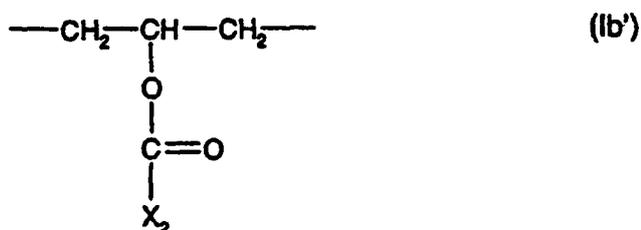
[0091] Die Bedeutungen der Endgruppen, die die freien Valenzen in den nachstehend angeführten oligomeren oder polymeren Verbindungen sättigen, hängen von dem für die Herstellung der Verbindungen verwendeten Verfahren ab. Die Endgruppen können auch nach der Synthese der Verbindungen zusätzlich modifiziert werden.

[0092] Beispiele sind Verbindungen der Formel (1g-1)

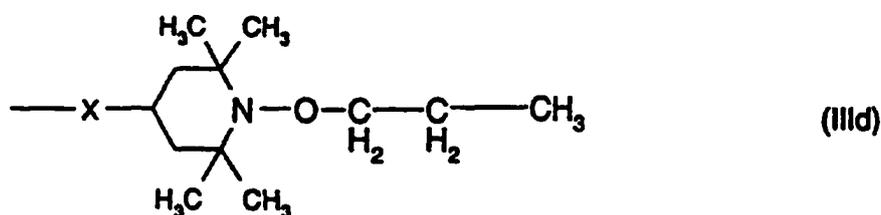


worin der Index n im Bereich von 1 bis 15, insbesondere im Bereich 3 bis 9, liegt;

R_{12} C_2 - C_{12} -Alkylen, C_4 - C_{12} -Alkenylen, C_5 - C_7 -Cycloalkylen, C_5 - C_7 -Cycloalkylendi(C_1 - C_4 -alkylen), C_1 - C_4 -Alkylendi(C_5 - C_7 -cycloalkylen), Phenylendi(C_1 - C_4 -alkylen) oder C_4 - C_{12} -Alkylen, unterbrochen durch 1,4-Piperazindiyl, -O- oder $>N-X_1$, wobei X_1 C_1 - C_{12} -Acyl oder (C_1 - C_{12} -Alkoxy)carbonyl bedeutet, darstellt oder eine der nachstehend für R_{14} angegebenen Definitionen, mit Ausnahme von Wasserstoff, aufweist; oder R_{12} eine Gruppe der Formel (1b') oder (1c') darstellt,



X_2 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; Phenyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist; C_7 - C_9 -Phenylalkyl, das unsubstituiert oder am Phenyl mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist, darstellt; und die Reste X_3 unabhängig voneinander C_2 - C_{12} -Alkylen darstellen; die Reste B unabhängig voneinander Cl, $-OR_{13}$, $-N(R_{14})(R_{15})$ oder eine Gruppe der Formel (III d) darstellen;

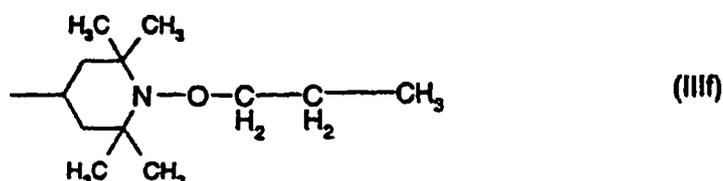


R_{13} , R_{14} und R_{15} , die gleich oder verschieden voneinander sind, Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist, C_3 - C_{18} -Alkenyl, Phenyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist; C_7 - C_9 -Phenylalkyl, das unsubstituiert oder am Phenyl mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; Tetrahydrofurfuryl oder C_2 - C_4 -Alkyl, das in der 2-, 3- oder 4-Stellung mit $-OH$, C_1 - C_8 -Alkoxy, $Di(C_1-C_4)$ -amino oder einer Gruppe der Formel (Ie') substituiert ist;



wobei Y $-O-$, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ oder $>N-CH_3$ bedeutet, darstellt, oder $-N(R_{14})(R_{15})$ zusätzlich eine Gruppe der Formel (Ie') darstellt; X $-O-$ oder $>N-R_{16}$ darstellt;

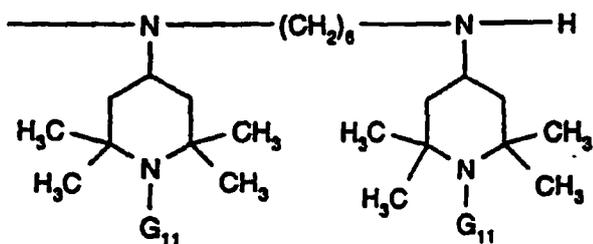
R_{16} Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; C_7 - C_9 -Phenylalkyl, das unsubstituiert oder am Phenyl mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; Tetrahydrofurfuryl, eine Gruppe der Formel (III f)



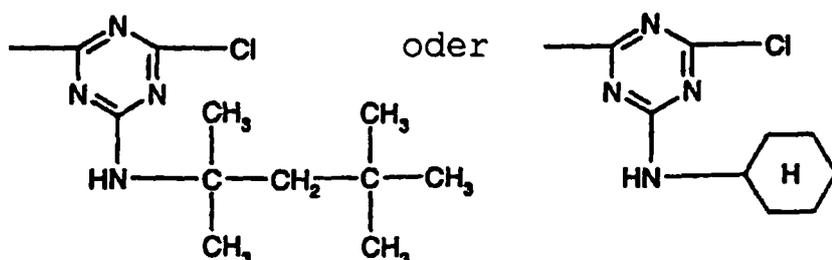
oder C_2 - C_4 -Alkyl, das in der 2-, 3- oder 4-Stellung mit $-OH$, C_1 - C_8 -Alkoxy, $Di(C_1-C_4)$ -amino oder einer Gruppe der Formel (Ie') substituiert ist, darstellt;

R_{11} eine der für R_{16} angegebenen Definitionen aufweist.

[0093] In diesen Verbindungen kann die an den Triazinrest gebundene Endgruppe beispielsweise eine Gruppe B oder $-N(R_{11})-R_{12}-B$, wie Chlor, oder eine Gruppe

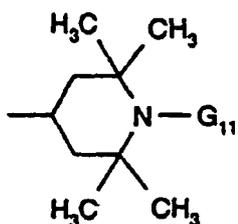


sein und die an die Diaminogruppe gebundene Endgruppe kann beispielsweise Wasserstoff oder eine mit B disubstituierte Triazinylgruppe, wie eine Gruppe



sein.

[0094] Es kann zweckmäßig sein, das an das Triazin gebundene Chloratom beispielsweise durch eine Gruppe -OH oder Amino zu ersetzen. Geeignete Aminogruppen sind im allgemeinen: Pyrrolidin-1-yl, Morpholino, -NH₂, -N(C₁-C₈-Alkyl)₂ und -NY'(C₁-C₈-Alkyl), worin Y' Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel



darstellt.

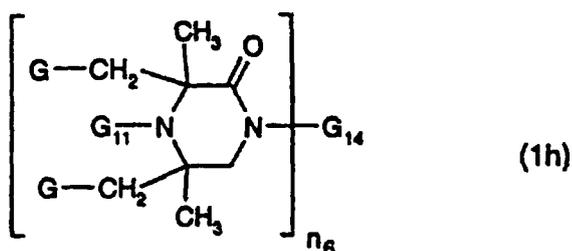
[0095] In den vorstehend gezeigten oligomeren und polymeren Verbindungen sind Beispiele für Alkyl Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 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;

Beispiele für Cycloalkyl sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

ein Beispiel für C₇-C₉-Phenylalkyl ist Benzyl und

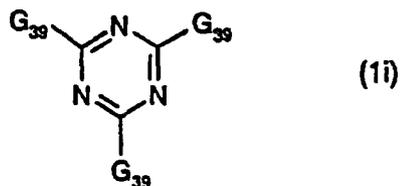
Beispiele für Alkylen sind Ethylen, Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, 2,2-Dimethyltrimethylen, Hexamethylen, Trimethylhexamethylen, Octamethylen und Decamethylen.

(h') Eine Verbindung der Formel (1h)

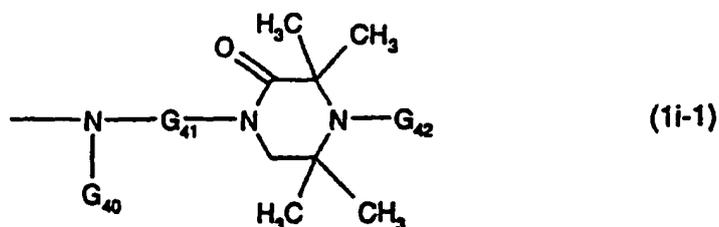


worin n₆ die Zahl 1 oder 2 ist, G und G₁₁ wie unter (a') definiert sind und G₁₄ wie unter (b') definiert ist.

(i') Eine Verbindung der Formel (1i)



worin die Reste G_{39} unabhängig voneinander eine Gruppe der Formel (1i-1)



darstellen, worin G_{40} C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellt, G_{41} C_2 - C_{12} -Alkylen darstellt und G_{42} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, -O-, - CH_2CN , C_3 - C_6 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, das am Phenylrest mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist, oder C_1 - C_8 -Acyl darstellt.

[0096] Alkyl ist beispielsweise C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl.

[0097] Cycloalkyl ist vorzugsweise Cyclohexyl.

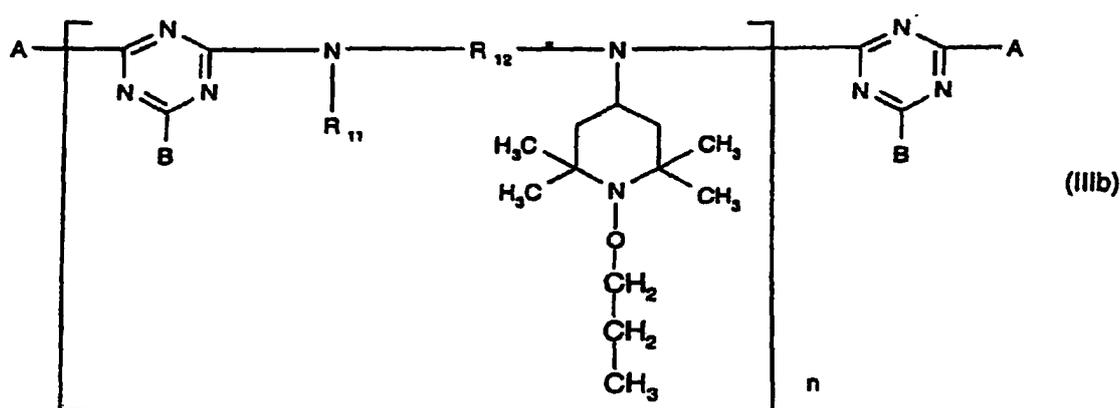
[0098] Alkylen ist beispielsweise Ethylen, Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, 2,2-Dimethyltrimethylen oder Hexamethylen.

[0099] Alkenyl ist vorzugsweise Allyl.

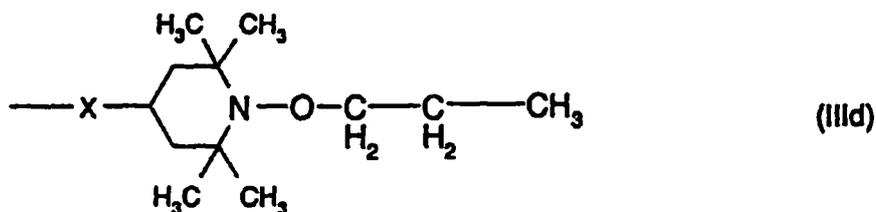
[0100] Phenylalkyl ist vorzugsweise Benzyl.

[0101] Acyl ist vorzugsweise Acetyl.

[0102] Insbesondere bevorzugt ist eine Verbindung der Formel IIIb

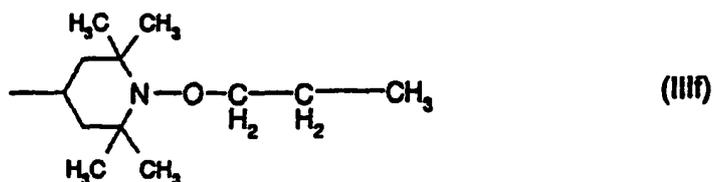


worin die Reste A unabhängig voneinander - OR_{13} , - $N(R_{14})(R_{15})$ oder eine Gruppe der Formel (III'd) darstellen;



X -O- oder >N-R₁₆ darstellt;

R₁₆ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkyl substituiert ist; C₇-C₉-Phenylalkyl, das unsubstituiert oder am Phenyl mit 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkyl substituiert ist; Tetrahydrofurfuryl, eine Gruppe der Formel (III f),



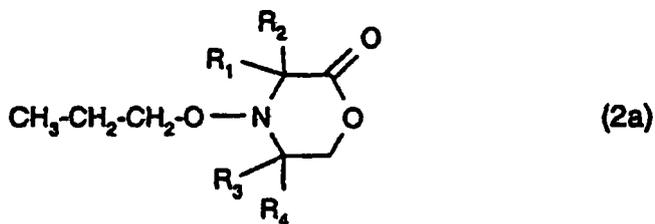
oder C₂-C₄-Alkyl, das in der 2-, 3- oder 4-Stellung mit -OH, C₁-C₈-Alkoxy, Di(C₁-C₄-alkyl)amino oder einer Gruppe der Formel (Ie') substituiert ist, darstellt;

R₁₁ eine der für R₁₆ angegebenen Definitionen aufweist und

die Reste B unabhängig voneinander eine der für A gegebenen Definitionen aufweisen und worin Formel (Ie') und alle anderen Symbole wie vorstehend für Formel Ia definiert sind.

[0103] Die Reste B, R₁₁ und R₁₂ in den einzelnen wiederkehrenden Einheiten können gleich oder verschieden voneinander innerhalb der angegebenen Bedeutungen liegen.

(j') Eine Verbindung der Formel (2a)



worin

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₅-Hydroxyalkyl darstellen, oder R₁ und R₂, zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C₅-C₁₂-Cycloalkyl darstellen oder R₃ und R₄, zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C₅-C₁₂-Cycloalkyl darstellen.

[0104] Spezielle Beispiele für hydrierte Produkte der vorliegenden Erfindung schließen die nachstehenden Verbindungen ein:

1-Propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidon,

1-Propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidol,

Bis(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)(3',5',-di-tert-butyl-4'-hydroxybenzyl)butylmalonat,

Bis(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat,

Bis(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinat,

N,N'-Bis(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexan-1,6-diamin,

N-Butyl-1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamin,

5-(1-Propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-2-cycloundecyloxazol,

1,6-Hexandiyl-N,N-bis(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylformamid),

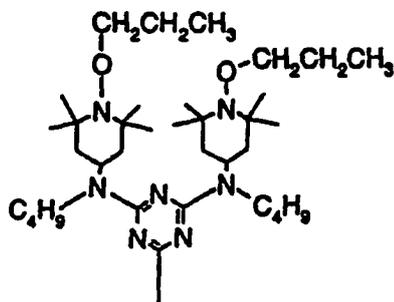
1,5-Dioxaspiro(5,5)undecan-3,3-dicarbonsäure-bis(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)ester,

1,5,8,12-Tetrakis(2',4'-bis(1"-propoxy-2",2",6",6"-tetramethyl-4"-piperidyl(butyl)amino)-1',3',5'-triazin-6'-yl)-1,

5,8,12-tetraazadodecan,

1,3,5-Tris(N-cyclohexyl-N-(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on-4-yl)amino)-s-triazin,

lineare oder cyclische Kondensate von N,N'-Bis(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyldiamin und
 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin,
 Tris(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetat,
 Tetrakis-(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetracarboxylat,
 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(4-propoxy-3,3,5,5-tetramethylpiperazinon),
 4-Benzoyl-1-propoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,
 4-Stearyloxy-1-propoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,
 3-n-Octyl-8-propoxy-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion,
 lineare oder cyclische Kondensate von N,N'-Bis-(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyldiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin,
 das Kondensat von 2-Chlor-4,6-bis(4-n-butylamino-1-propoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan,
 8-Propoxy-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion,
 3-Dodecyl-1-(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion,
 ein Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyloxy-1-propoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,
 ein Kondensationsprodukt von N,N'-Bis(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyldiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin,
 ein Kondensationsprodukt von 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-1-propoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
 N-(1-Propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid,
 2-Undecyl-8-propoxy-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-di-aza-4-oxo-spiro[4.5]decan,
 ein Reaktionsprodukt von 8-Propoxy-7,7,9,9-tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]decan und Epichlorhydrin,
 N,N'-Bis-formyl-N,N'-bis(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyldiamin,
 Poly[methylpropyl-3-oxy-4-(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxan,
 das Reaktionsprodukt von Maleinsäureanhydrid- α -Olefin-Copolymer mit 1-Propoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-aminopiperidin oder die Verbindung
 $R-NH-(CH_2)_3-N(R)-(CH_2)_2-N(R)-(CH_2)_3-NH-R$ mit
 $R =$



[0105] Die Verbindungen der Formeln I, III und V, insbesondere IIIa und IIIb, können vorteilhaft zum Stabilisieren von organischem Material gegen die schädigende Wirkung von Licht, Sauerstoff und/oder Wärme, insbesondere zum Stabilisieren synthetischer organischer Polymere oder Zusammensetzungen, die diese Verbindungen enthalten, angewendet werden. Sie zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität, Substratverträglichkeit und gute Beständigkeit in dem Substrat aus.

[0106] Beispiele für Polymere, die auf diese Weise stabilisiert werden können, sind die nachstehenden:

1. Polymere von Monoolefinen und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybut-1-en, Poly-4-methylpent-1-en, Polyisopren oder Polybutadien, sowie Polymere von Cycloolefinen, beispielsweise Cyclopenten oder Norbornen, Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z. B. hochdichtes Polyethylen (HDPE), hochdichtes Polyethylen mit hohem Molekulargewicht (HDPE-HMW), hochdichtes Polyethylen mit sehr hohem Molekulargewicht (HDPE-UHMW), mitteldichtes Polyethylen (HDPE), niederdichtes Polyethylen (LDPE), linear niederdichtes Polyethylen (LLDPE), (VLDPE) und (ULDPE).

[0107] Polyolefine, d. h. Polymere von Monoolefinen, die im vorangehenden Absatz beispielhaft angegeben wurden, vorzugsweise Polyethylen und Polypropylen, können durch unterschiedliche, insbesondere durch die nachstehenden Verfahren hergestellt werden:

a) Radikalische Polymerisation (normalerweise unter Hochdruck und bei erhöhter Temperatur).
 b) Katalytische Polymerisation unter Verwendung eines Katalysators, der normalerweise ein oder mehr als ein Metall der Gruppen IVb, Vb, VIb oder VIII des Periodensystems der Elemente enthält. Diese Metalle haben gewöhnlich einen oder mehr als einen Liganden, im allgemeinen Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können in freier Form oder fixiert an Substraten vorliegen, im allgemeinen an aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid. Diese Katalysatoren können in dem Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können selbst bei der Polymerisation verwendet werden oder zusätzliche Aktivatoren können verwendet werden, im allgemeinen Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa des Periodensystems der Elemente sind. Die Aktivatoren können zweckmäßigerweise mit zusätzlichen Ester-, Ether-, Amin- oder Silylthergruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich Phillips-, Standard Oil Indiana-, Ziegler(-Natta)-, TNZ(DuPont)-, Metallocen- oder Einzelaktivstellenkatalysatoren (single site catalysts (SSC)) genannt.

2. Gemische von Polymeren, die unter 1) angeführt wurden, zum Beispiel Gemische von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (zum Beispiel PP/HDPE, PP/LDPE) und Gemische von verschiedenen Polyethylenarten (zum Beispiel LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Monoolefinen und Diolefinen miteinander oder mit anderen Vinylmonomeren, zum Beispiel Ethylen/Propylen-Copolymere, lineares niederdichtetes Polyethylen (LLDPE) und dessen Gemische mit niederdichtetem Polyethylen (LDPE), Propylen/But-1-en-Copolymere, Propylen/Isobutylen-Copolymere, Ethylen/But-1-en-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 Kohlenmonoxid oder Ethylen/Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere) sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylen-Norbornen sowie Gemische von solchen Copolymeren miteinander und mit Polymeren, die in 1) vorstehend angeführt wurden, zum Beispiel Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA und alternierende oder statistische Polyalkylen/Kohlenmonoxid-Copolymere und Gemische davon mit anderen Polymeren, z. B. Polyamiden.

4. Kohlenwasserstoffharze (zum Beispiel C_5 - C_9) einschließlich hydrierten Modifizierungen davon (zum Beispiel Klebrigmacher) und Gemische von Polyalkylenen und Stärke.

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

6. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, zum Beispiel Styrol/Butadien, Styrol/Acrylnitril, Styrol/Alkylmethacrylat, Styrol/Butadien/Alkylacrylat, Styrol/Butadien/Alkylmethacrylat, Styrol/Maleinsäureanhydrid, Styrol/Acrylnitril/Methylacrylat; Gemische hoher Schlagfestigkeit aus Styrolcopolymeren und anderem Polymer, zum Beispiel Polyacrylat, ein Dienpolymer oder ein Ethylen/Propylen/Dienterpolymer; und Blockcopolymere von Styrol, wie Styrol/Butadien/Styrol, Styrol/Isopren/Styrol, Styrol/Ethylen/Butylen/Styrol oder Styrol/Ethylen/Propylen/Styrol.

7. Pfropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, zum Beispiel Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere; Styrol und Acrylnitril (oder Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleimid auf Polybutadien; Styrol und Maleimid auf Polybutadien; Styrol und Alkylacrylate oder -methacrylate auf Polybutadien; Styrol und Acrylnitril auf Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymeren; Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat/Butadien-Copolymeren sowie Gemische davon mit den unter 6) aufgeführten Copolymeren, zum Beispiel die Copolymergemische, bekannt als ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere.

8. Halogenhaltige Polymere, wie Polychloropren, chlorierte Kautschuke, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halogenbutylkautschuk), chloriertes oder sulfchloriertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrin-Homo- und -Copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, zum Beispiel Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie Copolymere davon, wie Vinylchlorid/Vinylidenchlorid-, Vinylchlorid/Vinylacetat- oder Vinylidenchlorid/Vinylacetat-Copolymere.

9. Polymere, die abgeleitet sind von α,β -ungesättigten Säuren und Derivaten davon, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile, schlagzäh modifiziert mit Butylacrylat.

10. Copolymere von Monomeren, die unter 9) angeführt wurden, miteinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, zum Beispiel Acrylnitril/Butadien-Copolymere, Acrylnitril/Alkylacrylat-Copolymere, Acryl-

nitril/Alkoxyalkylacrylat- oder Acrylnitril/Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril/Alkylmethacrylat/Butadien-Terpolymere.

11. Polymere, die von ungesättigten Alkoholen und Aminen abgeleitet sind, oder Acylderivate oder Acetale davon, zum Beispiel Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylstearat, Polyvinylbenzoat, Polyvinylmaleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat oder Polyallylmelamin sowie deren Copolymere mit Olefinen, die unter 1) vorstehend erwähnt wurden.

12. Homopolymere und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglycole, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Copolymere davon mit Bisglycidylethern.

13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen und jene Polyoxymethylene, die Ethylenoxid als Comonomer enthalten, Polyacetale, modifiziert mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS.

14. Polyphenylenoxide und -sulfide und Gemische von Polyphenylenoxiden mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

15. Polyurethane, die einerseits von Polyethern, Polyestern oder Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen und andererseits von aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten sowie Vorstufen davon abgeleitet sind.

16. Polyamide und Copolyamide, die abgeleitet sind von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide, ausgehend von m-Xyloldiamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Isophthalsäure oder/und Terephthalsäure und gegebenenfalls mit einem Elastomer als Modifizierungsmittel, zum Beispiel Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid und ebenfalls Blockcopolymere der vorstehend angeführten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, zum Beispiel mit Polyethylenglycol, Polypropylenglycol oder Polytetramethylenglycol; sowie Polyamide oder Copolyamide, modifiziert mit EPDM oder ABS; und Polyamide, kondensiert während der Herstellung (RIM-Polyamid-Systeme).

17. Polyharnstoffe, Polyimide und Polyamid-Imide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.

18. Polyester, die abgeleitet sind von Dicarbonsäuren und Diolen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen, zum Beispiel Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat und Polyhydroxybenzoate sowie Block-Copolyether-Ester, abgeleitet von Polyethern mit Hydroxylendgruppen und auch Polyester, modifiziert mit Polycarbonaten oder MBS.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

21. Vernetzte Polymere, abgeleitet von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoffen und Melaminen andererseits, wie Phenol/Formaldehydharze, Harnstoff/Formaldehydharze und Melamin/Formaldehydharze.

22. Trocknende und nichttrocknende Alkydharze.

23. Ungesättigte Polyesterharze, abgeleitet von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel und auch halogenhaltige Modifizierungen davon niedriger Entflammbarkeit.

24. Vernetzbare Acrylharze, abgeleitet von substituierten Acrylaten, zum Beispiel Epoxyacrylaten, Urethacrylaten oder Polyesteracrylaten.

25. Alkydharze, Polyesterharze oder Acrylharze, vernetzt mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen.

26. Vernetzte Epoxidharze, abgeleitet von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen, z. B. Produkte von Diglycidylethern von Bisphenol A und Bisphenol F, die mit gebräuchlichen Härtern, wie Anhydriden oder Aminen, vernetzt sind, gegebenenfalls mit Beschleunigern.

27. Gemische von Polymeren, die vorstehend genannt wurden (Polyblends), zum Beispiel PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6,6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.

[0108] Von besonderem Interesse ist die Verwendung der Verbindungen der Formel IIIa als Stabilisatoren in synthetischen organischen Polymeren, beispielsweise eine Beschichtung oder ein Massepolymer oder ein daraus geformter Gegenstand, insbesondere in thermoplastischen Polymeren und entsprechenden Zusammensetzungen sowie in Beschichtungszusammensetzungen. Thermoplastische Polymere von besonderer Bedeutung in den vorliegenden Zusammensetzungen sind Polyolefine und deren Copolymere, wie vorstehend unter Punkten 1–3 angeführt, thermoplastisches Polyolefin (TPO), thermoplastisches Polyurethan (TPU), thermoplastischer Kautschuk (TPR), Polycarbonat, wie unter vorstehendem Punkt 19 angeführt und Gemische, wie in vorstehendem Punkt 27 angeführt. Von besonderer Bedeutung sind Polyethylen (PE), Polypropylen

(PP), Polycarbonat (PC) und Polycarbonatblends, wie PC/ABS-Blends sowie in Säure- oder Metall-katalysierten Beschichtungszusammensetzungen.

[0109] Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Verbindungen dem zu stabilisierenden Material in Mengen von 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,01 bis 5%, insbesondere von 0,01 bis 2% (bezogen auf das zu stabilisierende Material) zugesetzt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der neuen Verbindungen in Mengen von 0,05 bis 1,5%, insbesondere 0,1 bis 0,5%. Wenn erfindungsgemäße Verbindungen als Flammverzögerungsmittel verwendet werden, sind Dosierungen gewöhnlich höher, beispielsweise 0,1 bis 25 Gewichtsprozent, hauptsächlich 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, des zu stabilisierenden und gegen Entflammen zu schützenden organischen Materials.

[0110] Das Einarbeiten in die Materialien kann beispielsweise durch Anmischen oder Auftragen der Verbindungen der Formel I, IIIa, IV, V und, falls erwünscht, weiterer Additive durch die Verfahren, die üblicherweise im Stand der Technik vorliegen, bewirkt werden. Wenn Polymere, insbesondere synthetische Polymere, einbezogen sind, kann das Einarbeiten vor oder während des Formvorgangs oder durch Auftragen der gelösten oder dispergierten Verbindung auf das Polymer, mit oder ohne anschließende Verdampfung des Lösungsmittels, stattfinden. Im Fall von Elastomeren können diese auch als Latizes stabilisiert werden. Eine weitere Möglichkeit zum Einarbeiten der Verbindungen der Formel IIIa in Polymere besteht darin, sie vor, während oder direkt nach der Polymerisation zu den entsprechenden Monomeren oder vor dem Vernetzen zuzugeben. In diesem Zusammenhang kann die Verbindung der Formel IIIa wie sie ist oder auch in eingekapselter Form (beispielsweise in Wachse, Öle oder Polymere) zugesetzt werden. Im Fall der Zugabe vor oder während der Polymerisation können die Verbindungen der Formel IIIa auch als Kettenlängensteuerungsmittel der Polymere (Kettenbeendigungsmittel) wirken.

[0111] Die Verbindungen der Formel IIIa können auch in Form eines Masterbatch, das die Verbindung in einer Konzentration von beispielsweise 2,5 bis 25 Gewichtsprozent der zu stabilisierenden Polymere enthält, zugegeben werden.

[0112] Die Verbindungen der Formel IIIa können zweckmäßig durch die nachstehenden Verfahren eingearbeitet werden:

- als Emulsion oder Dispersion (beispielsweise zu Latizes oder Emulsionspolymeren),
- als Trockengemisch während des Anmischens der weiteren Komponenten oder Polymergemische,
- durch direkte Einführung in die Verarbeitungsanlage (beispielsweise Extruder, Innenmischer, usw.),
- als Lösung oder Schmelze.

[0113] Die neuen Polymerzusammensetzungen können in verschiedener Form angewendet und/oder zu verschiedenen Produkten, beispielsweise (um zu ergeben) Folien, Fasern, Bänder, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Beschichtungsmaterialien, Klebstoffe oder Kitte verarbeitet werden.

[0114] Zusätzlich zu den Verbindungen der Formel IIIa können die neuen Zusammensetzungen als weitere Komponente C ein oder mehrere übliche Additive, wie beispielsweise jene, nachstehend ausgewiesenen, umfassen.

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, zum Beispiel 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxymethylphenol, Nonylphenole, die in den Seitenketten linear oder verzweigt sind, zum Beispiel 2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)-phenol und Gemische davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, zum Beispiel 2,4-Dioctylthiomethyl-6-tert.-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Didodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, zum Beispiel 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert.-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylstearat, Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Tocopherole, zum Beispiel α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Gemische davon (Vitamin E).

- 1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, zum Beispiel 2,2'-Thiobis(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thiobis(4-octylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert.-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert.-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thiobis(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid.
- 1.6. Alkylidenbisphenole, zum Beispiel 2,2'-Methylenbis(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-tert.-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert.-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-tert.-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(6-tert.-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylenbis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylenbis(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Methylenbis(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-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan.
- 1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, zum Beispiel 3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert.-butylbenzylmercaptoacetat, Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioterephthalat, Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat.
- 1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, zum Beispiel Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert.-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Dioctadecyl-2-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Didodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat, Bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-2,2-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat.
- 1.9. Aromatische Hydroxybenzylverbindungen, zum Beispiel 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, zum Beispiel 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, zum Beispiel 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, das Calciumsalz des 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäuremonoethylesters.
- 1.12. Acylaminophenole, zum Beispiel Laurinsäure-4-hydroxyanilid, Stearinsäure-4-hydroxyanilid, Octyl-N-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbamate.
- 1.13. Ester von 1-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise 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)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.
- 1.14. Ester von β -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise 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)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.
- 1.15. Ester von β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise 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)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.
- 1.16. Ester von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise 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)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.17. Amide von β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, beispielsweise N,N'-Bis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazid, N,N'-Bis[2-(3-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyloxy)ethyl]oxamid (Naugard[®]XL-1, vertrieben von Uniroyal).

1.18. Ascorbinsäure (Vitamin C)

1.19. Amin-Antioxidantien, zum Beispiel N,N'-Diisopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec.-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Di-methylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluolsulfamoyl)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec.-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, 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-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Bis(4-methoxyphenyl)amin, 2,6-Di-tert.-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,2-Bis[(2-methylphenyl)amino]ethan, 1,2-Bis(phenylamino)propan, (o-Tolyl)biguanid, Bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amin, tert.-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, ein Gemisch von mono- und dialkylierten tert.-Butyl/tert.-Octyldiphenylaminen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyldiphenylaminen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten tert.-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, ein Gemisch von mono- und dialkylierten tert.-Butyl/tert.-Octylphenothiazinen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten tert.-Octylphenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl)hexamethylendiamin, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl)sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

2. UV-Absorptionsmittel und Lichtstabilisatoren

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, zum Beispiel 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-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec.-Butyl-5'-tert.-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert.-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)ethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl]ethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)ethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)ethyl)phenyl)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, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isoctyloxycarbonyl)ethyl)phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl]phenol]; das Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert.-Butyl-5'-(2-methoxycarbonyl)ethyl-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]₂, wobei R = 3'-tert.-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl, 2-[2'-Hydroxy-3'-(α,α -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]benzotriazol; 2-(2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α -dimethylbenzyl)phenyl]benzotriazol.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, zum Beispiel die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxyderivate.

2.3. Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoesäuren, wie zum Beispiel Salicylsäure-4-tert.-butylphenylester, Salicylsäurephenylester, Salicylsäureoctylphenylester, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert.-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert.-butylphenylester, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoesäureoctadecylester, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert.-butylphenylester.

2.4. Acrylate, zum Beispiel α -Cyano- β,β -diphenylacrylsäureethylester, α -Cyano- β,β -diphenylacrylsäureisooctylester, α -Carbomethoxyzimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxyzimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxyzimtsäurebutylester, α -Carbomethoxy-p-methoxyzimtsäuremethylester und N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin.

2.5. Nickelverbindungen, zum Beispiel Nickelkomplexe von 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], wie der 1:1- oder 1:2-Komplex, mit oder ohne zusätzliche Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin

oder N-Cyclohexyldiethanolamin, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalze von Monoalkylestern, beispielsweise dem Methyl- oder Ethylester, von 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylbenzylphosphonsäure, Nickelkomplexe von Ketoximen, beispielsweise von 2-Hydroxy-4-methylphenylundecylketoxim, Nickelkomplexe von 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazol mit oder ohne zusätzliche Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, zum Beispiel Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensat von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, lineare oder cyclische Kondensate von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert.-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitri-lotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyl-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, lineare oder cyclische Kondensate von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropyl-amino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, ein Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, ein Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, ein Kondensationsprodukt von 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS-Reg.-Nr. [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-oxospiro[4,5]decan, ein Reaktionsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)oxycarbonyl-2-(4-methoxyphenyl)ethen, N,N'-Bisformyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin, Diester von 4-Methoxymethylenmalonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxypiperidin, Poly[methylpropyl-3-oxo-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)siloxan, Reaktionsprodukt von Maleinsäureanhydrid- α -Olefin-Copolymer mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin, 2,4-Bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N-butylamino]-6-(2-hydroxyethyl)amino-1,3,5-triazin.

2.7. Oxamide, zum Beispiel 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert.-butoxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert.-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethoxyanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert.-butyl-2'-ethoxyanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert.-butoxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und Gemische von o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, zum Beispiel 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-butyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/Tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)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-hydroxypropoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxo)-2-hydroxypropoxy]phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-[1-octyloxy-carbonyloxy]phenyl]-4,6-bis(4-phenylphenyl)-1,3,5-triazin, worin die Octyleinheit ein Gemisch verschiedener Isomere ist.

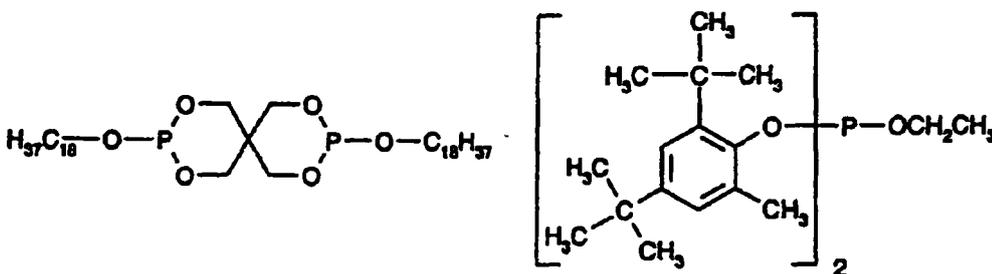
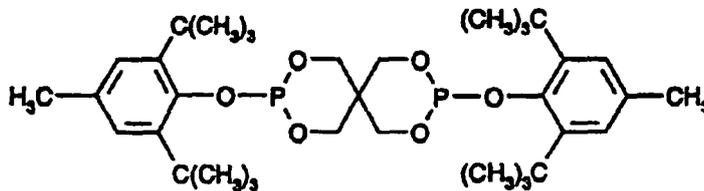
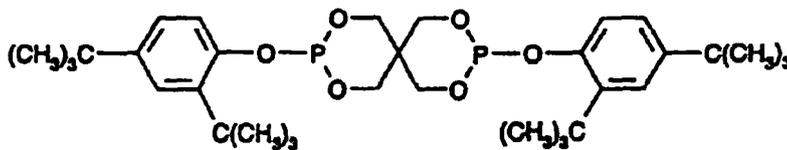
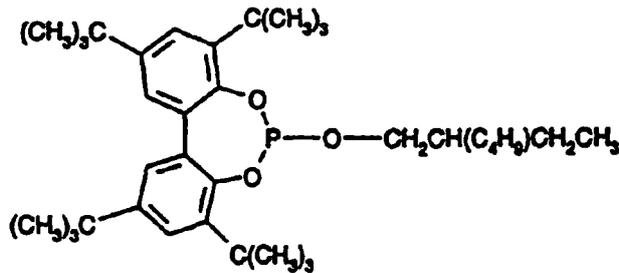
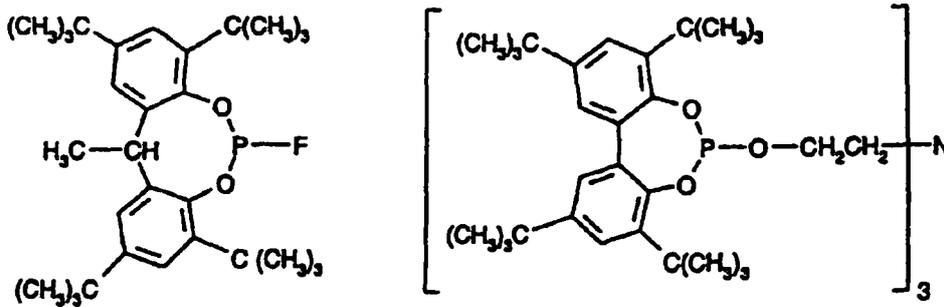
3. Metalldesaktivatoren, zum Beispiel N,N'-Diphenyloxamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)oxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacyl-bisphenylhydrazid, N,N'-Diacyladipoyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)oxalyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)thiopropionylhydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, zum Beispiel Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyl-dialkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Diiso-

decyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tris-tert.-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Tristearylsorbittriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 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-methyldibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, Bis(2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 2,2',2''-Nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert.-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], 2-Ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-tert.-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit.

[0115] Insbesondere bevorzugt sind die nachstehenden Phosphite:

Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Irgafos®168, Ciba-Geigy), Tris(nonylphenyl)phosphit.



5. Hydroxylamine, zum Beispiel 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, abgeleitet von hydriertem Talgamin.

6. Nitrone, zum Beispiel, N-Benzyl- α -phenylnitron, N-Ethyl- α -methylnitron, N-Octyl- α -heptylnitron, N-Lauryl- α -undecylnitron, N-Tetradecyl- α -tridecylnitron, N-Hexadecyl- α -pentadecylnitron, N-Octadecyl- α -heptadecylnitron, N-Hexadecyl- α -heptadecylnitron, N-Octadecyl- α -pentadecylnitron, N-Heptadecyl- α -heptadecylnitron, N-Octadecyl- α -hexadecylnitron, Nitron, abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylamin, abgeleitet von hydriertem Talgamin.

7. Thiosynergisten, zum Beispiel, Dilaurylthiodipropionat oder Distearylthiodipropionat.

8. Peroxidfänger, zum Beispiel Ester von β -Thiodipropionsäure, zum Beispiel die Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol oder das Zinksalz von 2-Mercaptobenzimidazol, Zinkdibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythritetrakis(β -dodecylmercapto)propionat.

9. Polyamidstabilisatoren, zum Beispiel Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze von zweiwertigem Mangan.

10. Basische Costabilisatoren, zum Beispiel, Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoffderivate, Hydrazinderivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze von höheren Fettsäuren, zum Beispiel Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiumbehenat, Magnesiumstearat, Natriumricinoleat und Kaliumpalmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinkbrenzcatechinat.

11. Kernbildungsmittel, zum Beispiel anorganische Stoffe, wie Talkum, Metalloxide, wie Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von, vorzugsweise Erdalkalimetallen; organische Verbindungen, wie Mono- oder Polycarbonsäuren und deren Salze, z. B. 4-tert.-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; polymere Verbindungen, wie ionische Copolymere ("Ionomere").

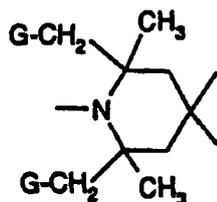
12. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, zum Beispiel Calciumcarbonat, Silicate, Glasfasern, Glaskugeln, Asbest, Talkum, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern von anderen Naturprodukten, synthetische Fasern.

13. Andere Additive, zum Beispiel Weichmacher oder Plastifizierungsmittel, Schmiermittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Fließregelungsmittel, optische Aufheller, Flammschutzmittel, antistatische Mittel und Treibmittel.

14. Benzofuranone und Indolinone, zum Beispiel jene offenbart 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-43 16 611, DE-A-43 16 622, DE-A-43 16 876, EP-A-0 589 839 oder EP-A-0 591 102 oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert.-butylbenzofuran-2-on, 5,7-Di-tert.-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)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.-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert.-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert.-butylbenzofuran-2-on, 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert.-butylbenzofuran-2-on.

[0116] Die üblichen Additive werden zweckmäßigerweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise 0,2–5 Gew.-%, bezogen auf das zu stabilisierende Material, verwendet.

[0117] Gegebenenfalls zu dem Stabilisatorgemisch der Erfindung zuzugebende Costabilisatoren sind vorzugsweise weitere Lichtstabilisatoren, beispielsweise jene der 2-Hydroxyphenylbenzotriazol-, 2-Hydroxyphenyltriazin-, Benzophenon- oder Oxalanilidklassen, z. B. wie in EP-A-453 396, EP-A-434 608, US-A-5 298 067, WO94/18278, GB-A-2 297 091 und WO96/28431 beschrieben, und/oder weitere gehinderte Amine, die von 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidin, das mindestens eine Gruppe der Formel



worin G Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff, enthält, abgeleitet sind; Beispiele von Tetraalkylpiperidinderivaten, die als Costabilisatoren mit erfindungsgemäßen Gemischen verwendet werden können, werden in EP-A-356 677, Seiten 3–17, Abschnitte a) bis f), angegeben. Diese Abschnitte von dieser EP-A werden als Teil der vorliegenden Erfindung angesehen.

[0118] Gleichfalls von besonderem Interesse ist die Verwendung der neuen Gemische, die Verbindungen der Formel IIIa als Stabilisatoren umfassen, für Beschichtungen, beispielsweise für Anstrichstoffe. Die Erfindung betrifft deshalb auch jene Zusammensetzungen, deren Komponente (A) ein filmbildendes Bindemittel für Beschichtungen darstellt.

[0119] Die, neue Beschichtungszusammensetzung umfaßt vorzugsweise 0,01–10 Gewichtsteile (B), insbesondere 0,05–10 Gewichtsteile (B), besonders 0,1–5 Gewichtsteile (B), pro 100 Gewichtsteile festes Bindemittel (A).

[0120] Mehrschichtsysteme sind hier ebenso gut möglich, wobei die Konzentration des neuen Stabilisators (Komponente (B)) in der äußeren Schicht relativ hoch sein kann, beispielsweise 1 bis 15 Gewichtsteile (B), insbesondere 3–10 Gewichtsteile (B), pro 100 Gewichtsteile festes Bindemittel (A).

[0121] Die Verwendung des neuen Stabilisators in Beschichtungen wird von dem weiteren Vorteil begleitet, daß er die Delaminierung verhindert, das heißt, das Abblättern der Beschichtung von dem Substrat. Dieser Vorteil ist besonders im Fall von Metallsubstraten, einschließlich Mehrschichtsystemen auf Metallsubstraten von Bedeutung.

[0122] Das Bindemittel (Komponente (A)) kann im Prinzip ein beliebiges Bindemittel sein, das üblicherweise in der Industrie verwendet wird, beispielsweise jene, beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ausgabe, Band A18, Seiten 368–426, VCH, Weinheim 1991. Im allgemeinen ist es ein filmbildendes Bindemittel, das auf einem thermoplastischen oder wärmehärtenden Harz, vorwiegend einem wärmehärtenden Harz, basiert. Beispiele davon sind Alkyd-, Acryl-, Polyester-, Phenol-, Melamin-, Epoxid- und Polyurethanharze und Gemische davon.

[0123] Komponente (A) kann ein kalt härtbares oder heiß härtbares Bindemittel sein; die Zugabe eines Härtungskatalysators kann vorteilhaft sein. Geeignete Katalysatoren, die das Härten des Bindemittels beschleunigen, werden beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Band A18, Seite 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991, beschrieben.

[0124] Bevorzugt sind Beschichtungszusammensetzungen, in denen Komponente (A) ein Bindemittel darstellt, das ein funktionelles Acrylatharz und ein Vernetzungsmittel umfaßt.

[0125] Beispiele für Beschichtungszusammensetzungen, die spezielle Bindemittel enthalten, sind:

1. Anstrichstoffe, die auf kalt oder heiß vernetzbaren Alkyd-, Acrylat-, Polyester-, Epoxid- oder Melaminharzen oder Gemischen solcher Harze basieren, falls erwünscht unter Zusatz eines Härtungskatalysators;
2. Zweikomponenten-Polyurethan-Anstrichstoffe, die auf Hydroxyl enthaltenden Acrylat-, Polyester- oder Polyetherharzen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten basieren;
3. Einkomponenten-Polyurethan-Anstrichstoffe, die auf blockierten Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten basieren, die während der Wärmebehandlung entblockiert werden, falls erwünscht unter Zusatz eines Melaminharzes;
4. Einkomponenten-Polyurethan-Anstrichstoffe, die auf Trisalkoxycarbonyltriazinvernetzer und einem Hydroxylgruppen enthaltenden Harz, wie Acrylat-, Polyester- oder Polyetherharzen, basieren;
5. Einkomponenten-Polyurethan-Anstrichstoffe, die auf aliphatischen oder aromatischen Urethanacrylaten oder Polyurethanacrylaten mit freien Aminogruppen in der Urethanstruktur und Melaminharzen oder Polyesterharzen basieren, falls erforderlich mit Härtungskatalysator;
6. Zweikomponenten-Anstrichstoffe, die auf (Poly)ketiminen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten basieren;
7. Zweikomponenten-Anstrichstoffe, die auf (Poly)ketiminen oder einem ungesättigten Acrylatharz oder einem Polyacetoacetatharz oder einem Methacrylamidoglycolatmethylester basieren;
8. Zweikomponenten-Anstrichstoffe, die auf Carboxyl- oder Amino-enthaltenden Polyacrylaten und Polyepoxiden basieren;
9. Zweikomponenten-Anstrichstoffe, die auf Anhydridgruppen enthaltenden Acrylatharzen und einer Polyhydroxy- oder Polyaminokomponente basieren;
10. Zweikomponenten-Anstrichstoffe, die auf Acrylatenthaltenden Anhydriden und Polyepoxiden basieren;
11. Zweikomponenten-Anstrichstoffe, die auf (Poly)oxazolinen und Acrylatharzen, die Anhydridgruppen enthalten oder ungesättigten Acrylatharzen oder aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten basieren;

12. Zweikomponenten-Anstrichstoffe, die auf ungesättigten Polyacrylaten und Polymalonaten basieren;
13. thermoplastische Polyacrylat-Anstrichstoffe, die auf thermoplastischen Acrylatharzen oder äußerlich vernetzten Acrylatharzen in Kombination mit veretherten Melaminharzen basieren;
14. Anstrichstoffsysteme, die auf Siloxan-modifizierten oder Fluor-modifizierten Acrylatharzen basieren.

[0126] Zusätzlich zu Komponenten (A) und (B) umfaßt die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung vorzugsweise als Komponente (C) einen Lichtstabilisator vom sterisch gehinderten Amintyp, vom 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazin- und/oder 2-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazoltyp, wie beispielsweise vorstehend in Abschnitten 2.1, 2.6 und 2.8 angeführt. Weitere Beispiele für Lichtstabilisatoren vom 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazintyp, die vorteilhafterweise zugegeben sind, können beispielsweise in den Veröffentlichungen US-A-4 619 956, EP-A-434 608, US-A-5 198 498, US-A-5 322 868, US-A-5 369 140, US-A-5 298 067, WO94/18278, EP-A-704 437, GB-A-2 297 091, WO96/28431 gefunden werden. Von speziellem technischem Interesse ist die Zugabe von 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazinen und/oder 2-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazolen, insbesondere den 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazinen.

[0127] Komponente (C) wird vorzugsweise in einer Menge von 0,05–5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des festen Bindemittels zugesetzt.

[0128] Neben den Komponenten (A), (B) und falls verwendet (C), kann die Beschichtungszusammensetzung ebenfalls weitere Komponenten enthalten; Beispiele sind Lösungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, thixotrope Mittel, Trocknungskatalysatoren und/oder Nivelliermittel. Beispiele für mögliche Komponenten sind jene, die in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ausgabe, Band A18, Seiten 429–471, VCH, Weinheim 1991, angegeben werden.

[0129] Mögliche Trocknungskatalysatoren oder Härtungskatalysatoren sind beispielsweise Organometallverbindungen, Amine, Aminogruppen enthaltende Harze und/oder Phosphine. Beispiele für Organometallverbindungen sind Metallcarboxylate, insbesondere jene der Metalle Pb, Mn, Co, Zn, Zr oder Cu, oder Metallchelate, insbesondere jene der Metalle Al, Ti oder Zr, oder Organometallverbindungen, wie beispielsweise Organozinnverbindungen.

[0130] Beispiele für Metallcarboxylate sind die Stearate von Pb, Mn oder Zn, die Octoate von Co, Zn oder Cu, die Naphthenate von Mn und Co oder die entsprechenden Linoleate, Resinate oder Tallate.

[0131] Beispiele für Metallchelate sind Aluminium-, Titan- oder Zirconiumchelate von Acetylaceton, Ethylacetylacetat, Salicylaldehyd, Salicylaldoxim, o-Hydroxyacetophenon oder Ethyltrifluoracetylacetat und die Alkoxide von diesen Metallen.

[0132] Beispiele für Organozinnverbindungen sind Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat oder Dibutylzinn-di-octoat.

[0133] Beispiele für Amine sind insbesondere tertiäre Amine, beispielsweise Tributylamin, Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Dimethylethanolamin, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin oder Diazabicyclooctan (Triethylendiamin) und Salze davon. Weitere Beispiele sind quaternäre Ammoniumsalze, z. B. Trimethylbenzylammoniumchlorid.

[0134] Aminogruppen enthaltende Harze sind gleichzeitig Bindemittel und Härtungskatalysator. Beispiele dafür sind Aminogruppen enthaltende Acrylat-Copolymere.

[0135] Der verwendete Härtungskatalysator kann auch ein Phosphin, beispielsweise Triphenylphosphin, sein.

[0136] Die neuen Beschichtungszusammensetzungen können ebenfalls strahlungshärtbare Beschichtungszusammensetzungen sein. In diesem Fall umfaßt das Bindemittel im wesentlichen monomere oder oligomere Verbindungen, die ethylenisch ungesättigte Bindungen enthalten, die nach Anwendung von aktinischer Strahlung gehärtet werden können, das heißt in eine vernetzte Form mit hohem Molekulargewicht umgewandelt werden können. Wenn das System UV-härtend ist, enthält es im allgemeinen auch einen Photostarter. Entsprechende Systeme werden in der vorstehend erwähnten Veröffentlichung Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ausgabe, Band A18, Seiten 451–453, beschrieben. In strahlungshärtbaren Beschichtungszusammensetzungen können die neuen Stabilisatoren auch ohne die Zugabe von sterisch gehinderten Aminen angewendet werden.

[0137] Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen können auf beliebige gewünschte Substrate, beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff oder keramische Materialien, aufgetragen werden. Sie werden vorzugsweise als Deckschicht für Kraftfahrzeuglacke verwendet. Wenn die Deckschicht zwei Schichten umfaßt, von der die untere Schicht pigmentiert ist und die obere Schicht nicht pigmentiert ist, kann die neue Beschichtungszusammensetzung für entweder die obere oder die untere Schicht oder für beide Schichten verwendet werden, jedoch vorzugsweise für die obere Schicht.

[0138] Die neuen Beschichtungszusammensetzungen können auf die Substrate durch die üblichen Verfahren, beispielsweise Pinseln, Sprühen, Gießen, Tauchen oder Elektrophorese, aufgetragen werden; siehe ebenfalls Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ausgabe, Band A18, Seiten 491–500.

[0139] In Abhängigkeit von dem Bindemittelsystem können die Beschichtungen bei Raumtemperatur oder durch Erhitzen gehärtet werden. Die Beschichtungen werden vorzugsweise bei 50–150°C und im Fall von Pulverbeschichtungen oder Walzlacke (coil coatings) auch bei höheren Temperaturen gehärtet.

[0140] Die gemäß der Erfindung erhaltenen Beschichtungen weisen ausgezeichnete Beständigkeit gegen die schädigenden Wirkungen von Licht, Sauerstoff und Wärme auf, insbesondere sollte die gute Lichtstabilität und Wetterbeständigkeit der so erhaltenen Beschichtungen für diese Anstrichstoffe erwähnt werden.

[0141] Die Erfindung betrifft deshalb auch eine Beschichtung, insbesondere einen Anstrichstoff, der gegen die schädigenden Wirkungen von Licht, Sauerstoff und Wärme durch einen Anteil der Verbindung der Formel F gemäß der Erfindung stabilisiert ist. Der Anstrichstoff ist vorzugsweise eine Deckschicht für Kraftfahrzeuge. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Stabilisieren einer Beschichtung, die auf organischen Polymeren basiert, gegen die Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Wärme, das Vermischen eines Gemisches, umfassend eine Verbindung der Formel F, mit der Beschichtungszusammensetzung umfaßt und betrifft die Verwendung eines Gemisches, umfassend eine Verbindung der Formel F in Beschichtungszusammensetzungen als Stabilisatoren gegen die Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Wärme.

[0142] Die Beschichtungszusammensetzungen können ein organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch enthalten, in dem das Bindemittel löslich ist. Die Beschichtungszusammensetzung kann ansonsten eine wässrige Lösung oder Dispersion sein. Der Träger kann ebenfalls ein Gemisch von organischem Lösungsmittel und Wasser sein. Die Beschichtungszusammensetzung kann ein Anstrichstoff mit hohem Feststoffgehalt sein oder kann lösungsmittelfrei sein (beispielsweise ein Pulverbeschichtungsmaterial). Pulverbeschichtungen sind beispielsweise jene, beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ausgabe, A18, Seiten 438–444. Das erfindungsgemäße Additiv kann darin beispielsweise, wie in EP-A-856 563, insbesondere Seite 22, Spalte 21, bis Seite 26, Spalte 29, und der in dieser Druckschrift zitierten Literatur beschrieben, verwendet werden. Das Pulverbeschichtungsmaterial kann ebenfalls die Form einer Pulveraufschlämmung (Dispersion des Pulvers, vorzugsweise in Wasser) aufweisen.

[0143] Beispiele von Harzen für Pulverbeschichtungen sind:

1. Carboxy- oder Hydroxy-funktionalisierte Polyesterharze, die auf Monomeren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Neopentylglycol, 2-Methyl-1,3-propanediol, Tris-1,1,1-(hydroxymethyl)propan, usw., basieren.
2. Epoxidharze, die auf Bisphenolen, wie Bisphenol A- oder Novolak®-Epoxidharzen für thermische oder UV-Härtung mit kationischen Fotostartern basieren.
3. Hydroxy-, Carboxy- oder Glycidyl-funktionalisierte Acrylatpolymere und Copolymere. Geeignete Comonomere schließen Styrol, Alkylmethacrylate, Acrylamid, Acrylnitril, usw., ein.
4. Ungesättigte Polyesterharze für UV-härtbare Pulverbeschichtungen, die im allgemeinen im Zusammenhang mit mehrfach funktionellen Vinylethern oder Acrylatestern verwendet werden.

[0144] Pulverbeschichtung, die auf Harzen mit Carboxyfunktionalität basieren, werden im allgemeinen zusammen mit Vernetzungsmitteln der nachstehenden Klassen verwendet:

- 1) Polyfunktionelle Epoxyverbindungen, wie Epoxidharz, Triglycidylisocyanurat, epoxidierte ungesättigte Fettsäureester (wie Uranox® Harze von DSM) und Ester und Ether von Glycidol (wie Araldit® PT910 von Ciba Specialty Chemicals).
- 2) β -Hydroxyalkylamide, wie Primid® Arten XL552 und QM1260 von Ems Chemie.
- 3) Derivate von Melamin, Benzoguanimin und Glycoluril, wie Powderlink® 1174 von American Cyanamid.

[0145] Vernetzungsmittel für Harze mit Hydroxyfunktionalität schließen Anhydride und insbesondere blockierte Diisocyanate und Uretdione, usw. ein.

[0146] Pulverbeschichtungen, die auf Harzen mit Epoxyfunktionalität basieren, werden im allgemeinen zusammen mit Vernetzungsmitteln, wie Disäuren (wie 1,12-Dodecandisäure), Carboxy-funktionellen Polyestern, Carboxy-funktionellen Copolymeren von Acrylaten und Methacrylaten, Anhydriden (wie das aus 1,12-Dodecandisäure hergestellte Anhydrid), verwendet.

[0147] Weitere Additive, die zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen in Pulverbeschichtungen verwendet werden können, schließen ein: Entgasungsmittel, Fließhilfen, Triboentladungsadditive, Härtungskatalysatoren, Sensibilisatoren, kationische und radikalische Fotostarter sowie typische flüssige Anstrichstoff-additive.

[0148] Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Verbindungen ist ihre geringe Basizität, da basische Verbindungen häufig die Vernetzungsreaktionen von Pulverbeschichtungen katalysieren, wodurch mangelhaftes Fließen und Entgasen und verminderte Lagerungsstabilität verursacht wird. Dies ist besonders nützlich bei Formulierungen mit hoher Reaktivität, wie Glycidylmethacrylat-funktionalisierten Acrylkunststoffen. Hier kann die Kombination der erfindungsgemäßen Verbindungen mit UV-Absorptionsmitteln, insbesondere der Hydroxyphenyltriazinklasse, zur Verbesserung der Wetterbeständigkeit, ohne Verursachen von Katalyse, verwendet werden. In anderen Bindemittelsystemen und mit anderen Klassen von UV-Absorptionsmitteln, wie jene, die bereits als von besonderem Interesse zur Verwendung in Kraftfahrzeug-Anstrichstoffen erwähnt wurden, wurden auch synergistische Wirkungen auf die Wetterbeständigkeit gefunden.

[0149] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Pulverbeschichtungen verwendet werden, um die Oxidations-Stabilität zu verbessern und das Vergilben beim Härten und Überhitzen beim Trocknen zu vermindern. Hier ist nicht nur die niedrige Basizität vorteilhaft, sondern auch die Fähigkeit der gehinderten Morpholinone von Stickstoffoxiden in Gasfeuerungsöfen verursachtes Vergilben zu verhindern und diesen zu widerstehen. Die Anwendung, insbesondere zusammen mit Phosphit und Phosphonit-Costabilisatoren, wie in EP-A-816 442 offenbart, und Dialkylestern von Dithiopropionsäure ist besonders vorteilhaft. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können, falls geeignet, ebenfalls zum Stabilisieren von Polyester während der Herstellung sowie bei Stufen seiner anschließenden Verwendung eingesetzt werden.

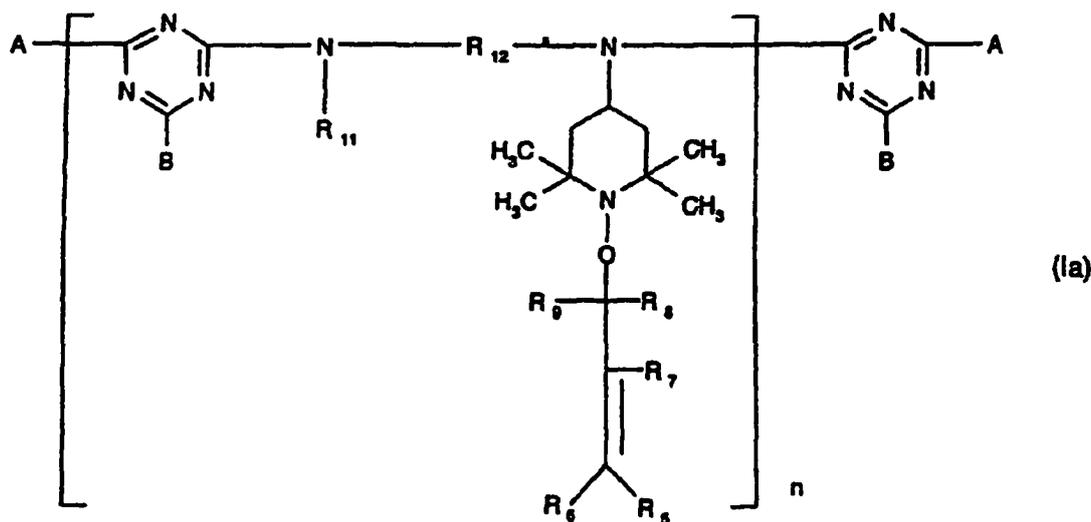
[0150] Die Pigmente können anorganische, organische oder Metallpigmente sein. Die neuen Beschichtungszusammensetzungen enthalten vorzugsweise keine Pigmente und werden als Klarlack angewendet.

[0151] Gleichfalls bevorzugt ist die Verwendung der Beschichtungszusammensetzung als Deckschicht für Anwendungen in der Kraftfahrzeugindustrie, insbesondere als pigmentierte oder nicht pigmentierte Deckschicht des Anstrichlacks. Ihre Verwendung für darunterliegende Beschichtungen ist jedoch auch möglich.

[0152] Einige Produkte des vorliegenden Verfahrens sind neue Verbindungen.

[0153] Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch eine Verbindung der Formel I, insbesondere eine Verbindung der Formel Ia, worin R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Aryl, eine Elektronenanziehende Gruppe, C_6 - C_{12} -Aryl, das mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen und worin mindestens einer der Reste R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 nicht H darstellt. Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls eine Verbindung der Formel I, insbesondere eine Verbindung der Formel Ia, worin R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Aryl, eine Elektronenanziehende Gruppe, C_6 - C_{12} -Aryl, das mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen und alle anderen Symbole wie vorstehend definiert sind.

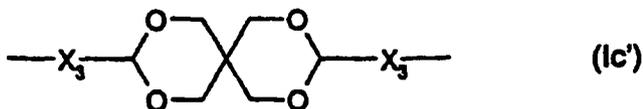
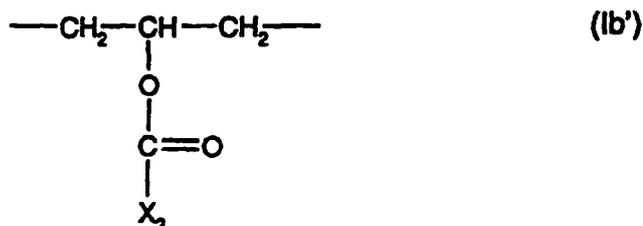
[0154] Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind jene der Formel Ia



worin der Index n im Bereich von 1 bis 15, insbesondere im Bereich 3–9 liegt;

R_5 bis R_9 wie für Formel I definiert sind;

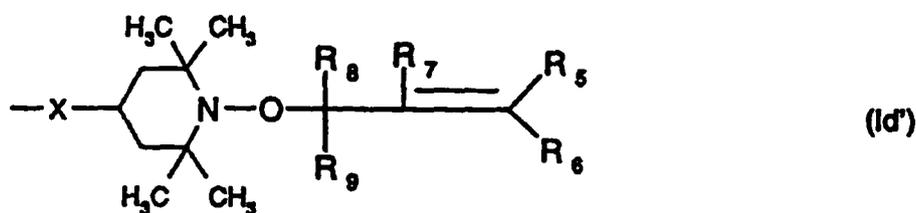
R_{12} C_2 - C_{12} -Alkylen, C_4 - C_{12} -Alkenylen, C_5 - C_7 -Cycloalkylen, C_5 - C_7 -Cycloalkylendi(C_1 - C_4 -alkylen), C_1 - C_4 -Alkyldi(C_5 - C_7 -cycloalkylen), Phenylendi(C_1 - C_4 -alkylen) oder C_4 - C_{12} -Alkylen, unterbrochen durch 1,4-Piperazindiyl, -O- oder $>N-X_1$, wobei X_1 C_1 - C_{12} -Acyl oder (C_1 - C_{12} -Alkoxy)carbonyl darstellt oder eine der nachstehend für R_{14} angegebenen Definitionen, mit Ausnahme von Wasserstoff, aufweist oder R_{12} eine Gruppe der Formel (Ib') oder (Ic') darstellt,



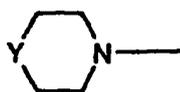
X_2 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; Phenyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist; C_7 - C_9 -Phenylalkyl, das unsubstituiert oder am Phenyl mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist, darstellt und

die Reste X_3 unabhängig voneinander C_2 - C_{12} -Alkylen darstellen;

die Reste A unabhängig voneinander $-OR_{13}$, $-N(R_{14})(R_{15})$ oder eine Gruppe der Formel (Id') darstellen;



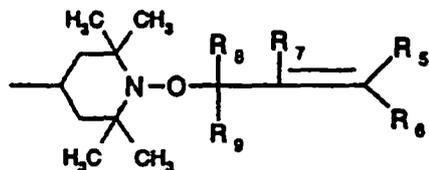
R_{13} , R_{14} und R_{15} , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; C_3 - C_{18} -Alkenyl, Phenyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist; C_7 - C_9 -Phenylalkyl, das unsubstituiert oder am Phenyl mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; Tetrahydrofurfuryl oder C_2 - C_4 -Alkyl, das in 2-, 3- oder 4-Stellung mit -OH, C_1 - C_8 -Alkoxy, Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino oder einer Gruppe der Formel (Ie') substituiert ist;



(Ie')

wobei Y -O-, -CH₂-, -CH₂CH₂- oder >N-CH₃ darstellt, bedeuten
oder -N(R₁₄)(R₁₅) zusätzlich eine Gruppe der Formel (Ie') darstellt;
X -O- oder >N-R₁₆ darstellt;

R₁₆ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkyl substituiert ist; C₇-C₉-Phenylalkyl, das unsubstituiert oder am Phenyl mit 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkyl substituiert ist; Tetrahydrofurfuryl, eine Gruppe der Formel (If)



(If)

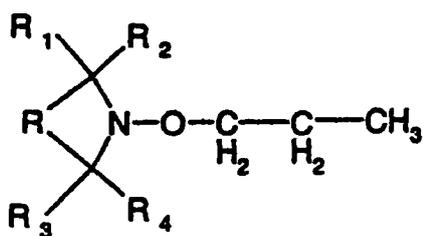
oder C₂-C₄-Alkyl, das in der 2-, 3- oder 4-Stellung mit -OH substituiert ist, C₁-C₈-Alkoxy, Di(C₁-C₄-alkyl)amino oder eine Gruppe der Formel (Ie') darstellt;

R₁₁ eine der für R₁₆ angegebenen Definitionen aufweist und

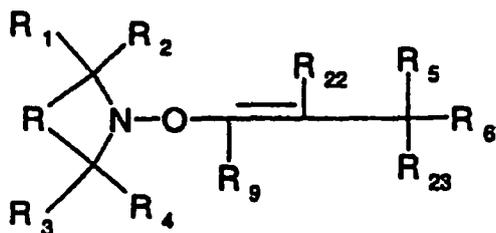
die Reste B unabhängig voneinander eine der für A angegebenen Definitionen aufweisen;

und worin in den einzelnen wiederkehrenden Einheiten der Formel (Ia) jeder der Reste B, R₁₁ und R₁₂ gleiche oder verschiedene Bedeutungen aufweisen können.

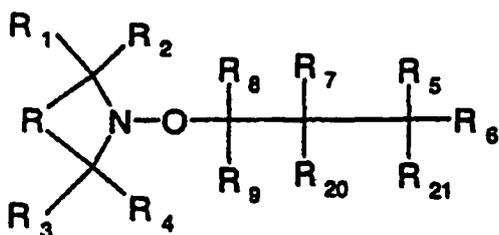
[0155] Weitere neue, erfindungsgemäße Produkte entsprechen Formeln IIIc, IVa und Va



(IIIc)

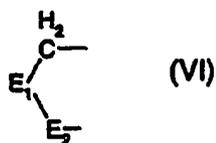


(IVa)



(Va)

worin R eine organische verbindende Gruppe der Formel



darstellt;

E_2 -CO- oder $-(CH_2)_p$ -, worin p 0, 1 oder 2 ist, darstellt;

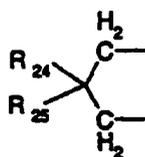
E_1 ein Kohlenstoffatom, das zwei Reste R_{24} und R_{25} trägt, darstellt, oder $>N-R_{25}$ ist oder Sauerstoff ist und R_{24} und R_{25} Wasserstoff oder einen organischen Rest darstellen, dadurch gekennzeichnet, daß die verbindende Gruppe R insgesamt 2-500 Kohlenstoffatome enthält und zusammen mit den Kohlenstoffatomen, die direkt mit ihr verbunden sind, und dem Stickstoffatom eine substituierte, 5-, 6- oder 7-gliedrige, cyclische Ringstruktur bilden;

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Hydroxyalkyl darstellen oder R_1 und R_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Aryl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, eine Elektronen-anziehende Gruppe oder C_6 - C_{12} -Aryl, das mit einem Rest, ausgewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen;

R_{20} und R_{21} Halogen darstellen und

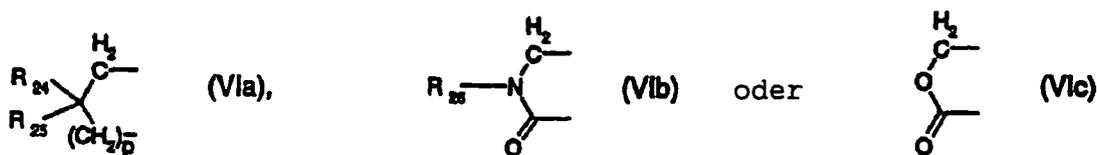
R_{22} und R_{23} Wasserstoff darstellen oder zusammen eine chemische Bindung darstellen, mit der Maßgabe, daß R in Formel IIIc nicht die verbindende Gruppe



darstellt, worin R_{24} und R_{25} zusammen =O darstellen, oder worin R_{24} Wasserstoff darstellt und R_{25} Wasserstoff, OH oder Alkanoyloxy, das mit Phenoxy oder Alkylphenoxy substituiert ist, darstellt.

[0156] Wenn E_1 substituierter Kohlenstoff darstellt, ist E_2 hauptsächlich $-(CH_2)_p$ -, insbesondere CH_2 ; wenn E_1 Sauerstoff oder NR_{25} darstellt, ist E_2 hauptsächlich Carbonyl.

[0157] Somit ist eine Verbindung der Formel IIIc, IVa oder Va bevorzugt, worin R einen zweiwertigen C_7 - C_{500} -Kohlenwasserstoff- oder einen C_2 - C_{500} -Kohlenwasserstoffrest, der 1-200 Heteroatome enthält, ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel, Silicium und Halogen, bedeutet und mit der Struktur



übereinstimmt,

worin p 0, 1 oder 2 ist;

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Hydroxyalkyl darstellen, oder R_1 und R_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen;

R_5 und R_6 unabhängig voneinander H oder Methyl darstellen und R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Phenyl, Vinyl, Nitro, CN, $COOR_{10}$, worin R_{10} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl bedeutet, darstellen;

R_{24} und R_{25} unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen wie bereits definierten, organischen Rest darstellen und

R_{26} Wasserstoff oder einen organischen Rest darstellt, der zusammen mit der Übrigen Struktur von Formel (VIb) einen C_2 - C_{500} -Kohlenwasserstoffrest bildet, welcher 1-200 Heteroatome, ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel, Silicium und Halogen, enthält.

[0158] Am meisten bevorzugt ist eine Verbindung der Formel IIIc, IVa oder Va, worin

R_5 und R_6 unabhängig H oder Methyl darstellen und R_7 , R_8 und R_9 unabhängig C_1 - C_4 -Bromalkyl, Phenyl, CN, $COOR_{10}$, worin R_{10} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl bedeutet, darstellen, insbesondere worin R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 Wasserstoff darstellen;

R_{20} und R_{21} Brom darstellen; und

wenn R mit der Struktur der Formel VIa übereinstimmt,

ist p 1 und R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl sind;

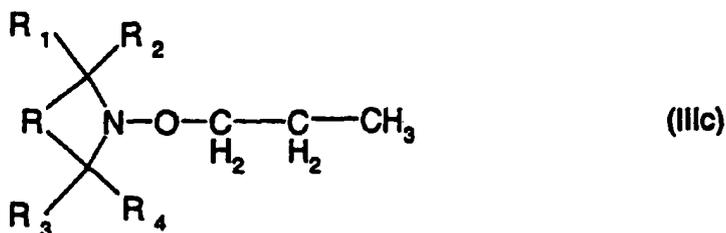
wenn R mit der Struktur der Formel VIb übereinstimmt,

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl sind oder R_1 und R_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl sind, oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl sind;

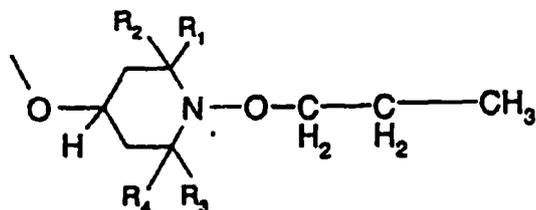
wenn R mit der Struktur der Formel VIc übereinstimmt,

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Hydroxyalkyl sind, oder R_1 und R_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl sind, oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl sind.

[0159] Besondere Hervorhebung verdient eine Verbindung der Formel IIIc

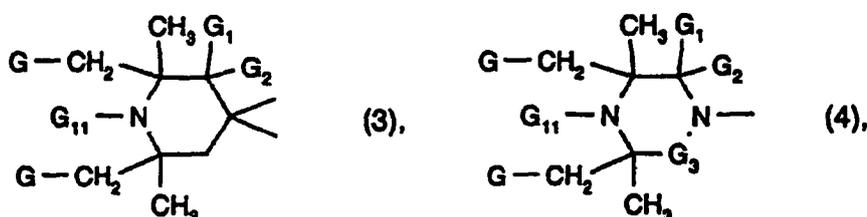
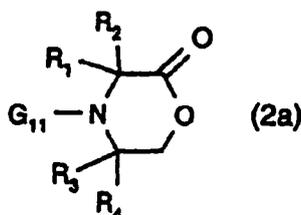
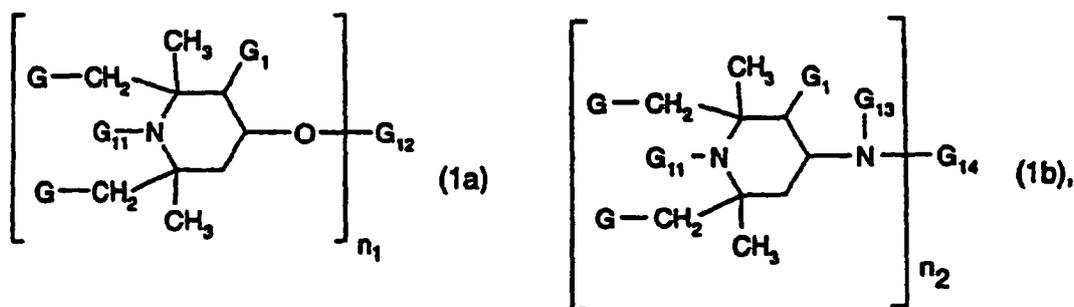


worin R einen C_7 - C_{500} -Kohlenwasserstoffrest, der 1-200 Heteroatome, ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel und Halogen enthält, darstellt und zusammen mit den zwei Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom eine substituierte 5- oder 6-gliedrige, cyclische Ringstruktur bildet und R_1 , R_2 , R_3 und R_4 wie vorstehend definiert sind, mit der Maßgabe, daß R nicht die Formel IIIc vervollständigt, unter Bildung der Struktur der Formel



[0160] Besonders bevorzugt ist eine Verbindung der vorstehend gezeigten Formel IIIc.

[0161] Somit entspricht das neue sterisch gehinderte Amin gewöhnlich den Formeln (1a), (1b) oder (2a) oder enthält mindestens eine Gruppe der Formel (3) oder (4)



worin

n_1 eine Zahl von 1 bis 4 ist, G und G_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl darstellen, G_{11} n-Propoxy, O-CH=C=CH₂, O-CH=CH-CH₃ oder halogeniertes n-Propoxy, insbesondere n-Propoxy oder bromiertes n-Propoxy, darstellt;

G_{12} , wenn n_1 1 ist, C₁-C₁₈-Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest von einer aliphatischen, cycloaliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Carbonsäure, Carbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest von einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, von einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder von einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei jede Carbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit, falls vorliegend, mit 1 bis 3 Gruppen -COOZ₁₂, worin Z₁₂ H, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, substituiert sein kann;

G_{12} , wenn n_1 2 ist, C₂-C₁₂-Alkylen, C₄-C₁₂-Alkenylen, Xylylen, einen zweiwertigen Rest von einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, Dicarbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen zweiwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest von einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen oder von einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8-14 Kohlenstoffatomen oder von einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8-14 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei jede Dicarbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit einer oder zwei Gruppen -COOZ₁₂ substituiert sein kann;

G_{12} , wenn n_1 3 ist, einen dreiwertigen Rest von einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, die in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit -COOZ₁₂ substituiert sein kann, von einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure darstellt oder einen dreiwertigen Silylrest darstellt;

und G_{12} , wenn n_1 4 ist, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure darstellt;

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₅-Hydroxyalkyl darstellen oder R_1 und R_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C₅-C₁₂-Cycloalkyl darstellen oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C₅-C₁₂-Cycloalkyl darstellen;

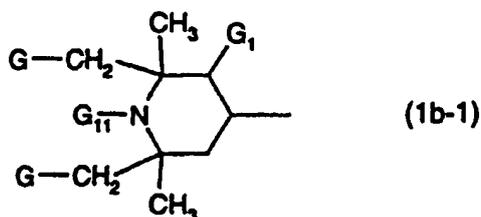
G Wasserstoff oder Methyl darstellt;

G_1 und G_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, darstellen oder zusammen einen Substituenten =O darstellen; und

G_3 eine direkte Bindung oder Methylen bedeutet,

offene Bindungen der Formeln (3) und (4) an ein Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Sauerstoffatom eines wie vorstehend definierten organischen Restes gebunden sind,

G_{13} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_5 -Hydroxyalkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_7 - C_8 -Aralkyl, C_1 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_5 -Alkenoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel (1b-1)



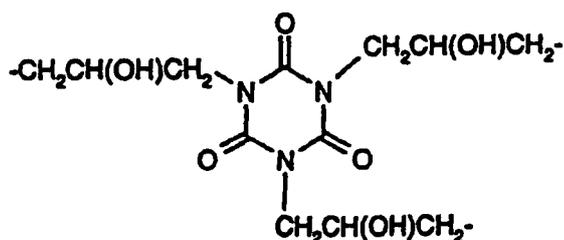
darstellt,

n_2 die Zahl 1, 2 oder 3 ist;

und G_{14} , wenn n_2 1 ist, Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkyl, das mit einer Hydroxyl-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiert ist, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-CH_2-CH(OH)-Z$ oder der Formel $-CONH-Z$, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet, darstellt;

G_{14} , wenn n_2 2 ist, C_2 - C_{12} -Alkylen, C_6 - C_{12} -Arylen, Xylylen, eine Gruppe $-CH_2-CH(OH)-CH_2$ oder eine Gruppe $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-$, worin D C_2 - C_{10} -Alkylen, C_6 - C_{15} -Arylen, C_6 - C_{12} -Cycloalkylen bedeutet, darstellt, oder, mit der Maßgabe, daß G_{13} nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl darstellt, G_{14} alternativ 1-Oxo- C_2 - C_{12} -alkylen, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure oder alternativ die Gruppe $-CO-$ darstellen kann,

G_{14} , wenn n_2 3 ist, eine Gruppe



darstellt, oder, wenn n_2 1 ist, G_{13} und G_{14} zusammen den zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure bedeuten können.

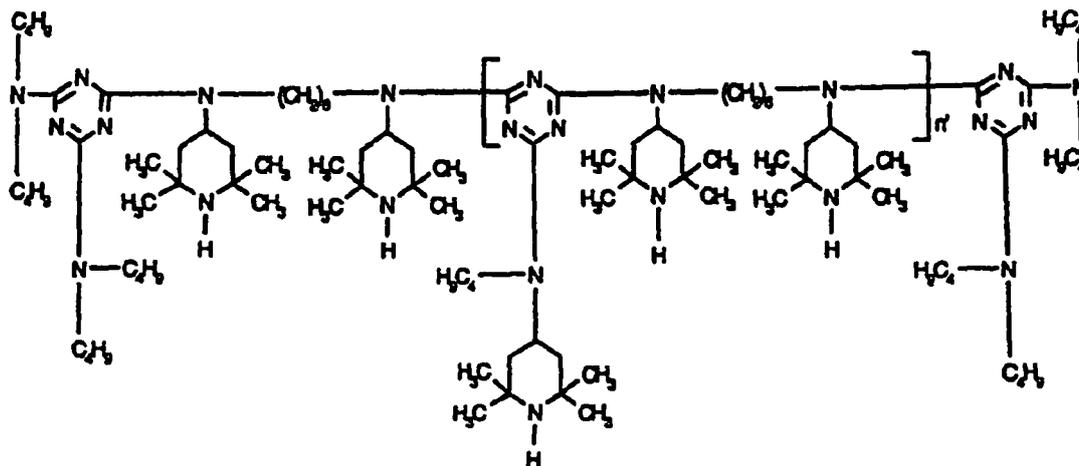
[0162] Bevorzugte, neue gehinderte Amine der Formel IIIc sind wie in den vorstehenden Abschnitten (b')–(j') beschrieben und Bevorzugungen sind hierin angegeben. Die neuen Verbindungen der Formel IIIc sind als Stabilisatoren für organisches Material gegen den Abbau durch Licht, Sauerstoff und/oder Wärme verwendbar. Die zu stabilisierenden Materialien können z. B. Öle, Fette, Wachse, Kosmetika oder Biozide sein. Besonderes Interesse gilt der Verwendung in polymeren Materialien, wie Kunststoffe, Kautschuke, Beschichtungsmaterialien, fotografische Materialien oder Klebstoffe; Beispiele sind organische Polymere, wie vorstehend beschrieben, und reprographisches, insbesondere farbfotografisches Material, wie beispielsweise in GB-A-2 319 523, DE-A-197 50 906, Seite 23, Zeile 20, bis Seite 105, Zeile 32, oder in US-A-5 538 840, Spalte 25, Zeile 60, bis Spalte 106, Zeile 31, beschrieben; diese Teile von US-A-5 538 840 werden durch diesen Hinweis hierin einbezogen.

[0163] Weitere Bevorzugungen werden vorstehend für die Verbindungen der Formeln I und III beschrieben.

[0164] Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teil- und Prozentangaben in den Beispielen wie in dem verbleibenden Rest der Beschreibung und in den Ansprüchen sind auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders ausgewiesen. Raumtemperatur bedeutet eine Temperatur im Bereich von 20–30°C, sofern nicht anders ausgewiesen. In den Beispielen werden die nachstehenden Abkürzungen verwendet:

| | |
|-----|---|
| Fp. | Schmelzpunkt oder -bereich; |
| Mn | zahlenmittleres Molekulargewicht (g/Mol); |
| Mw | gewichtsmittleres Molekulargewicht (g/Mol); |
| GPC | Gelpermeationschromatographie. |

Beispiel 1: Herstellung der Ausgangsverbindung der Formel



[0165] Schritt 1: Eine Lösung von 74,3 g (0,35 Mol) N-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidiny)-n-butylamin in 50 ml Wasser wird langsam bei 0°C zu einer Lösung von 64,5 g (0,35 Mol) Cyanursäurechlorid in 500 ml Xylol, unter Halten der Temperatur während der Zugabe und für 1 weitere Stunde gegeben. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur wird das Gemisch auf 0°C abgekühlt und eine wässrige Lösung von 14,7 g (0,368 Mol) Natriumhydroxid in 50 ml Wasser wird zugegeben. Nach ½ Stunde bei 0°C und weiteren 2 Stunden bei Raumtemperatur wird die wässrige Lösung abgetrennt und 69,2 g (0,175 Mol) N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-1,6-hexandiamin werden zugegeben.

[0166] Das Gemisch wird 1 Stunde auf 50°C erhitzt und 48,4 g (0,35 Mol) vermahlene Kaliumcarbonat werden zugegeben und 4 Stunden auf 60°C erhitzt.

[0167] Nach Waschen mit Wasser wird die organische Phase unter Vakuum bei 60–70°C/10 mbar aufkonzentriert, wobei 250 ml Xylol entfernt werden. 138,1 g (0,35 Mol) N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-1,6-hexandiamin werden zugegeben und das Gemisch wird 2 Stunden auf 150°C erhitzt, erneut abgekühlt und 14 g (0,35 Mol) vermahlene Natriumhydroxid werden zugegeben.

[0168] Das Gemisch wird weitere 4 Stunden auf 140°C, wobei das restliche Reaktionswasser azeotrop entfernt wird und weitere 4 Stunden auf 160°C erhitzt.

[0169] Nach Abkühlen auf 60°C wird das Gemisch mit 300 ml Xylol verdünnt, filtriert und dreimal mit 100 ml Ethylenglycol gewaschen.

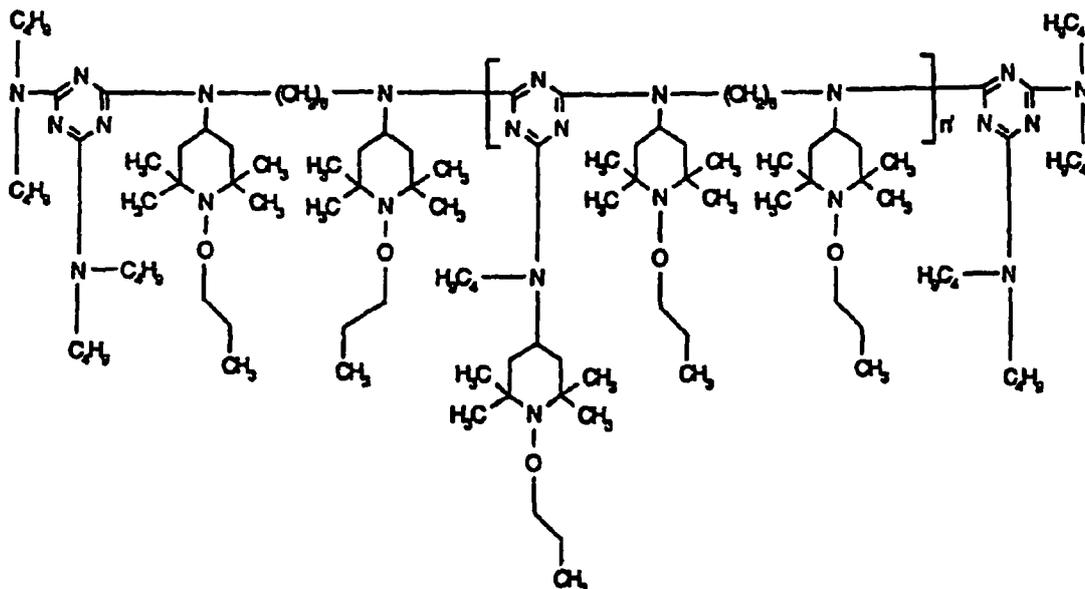
[0170] Diese Lösung kann zur Isolierung der in Beispiel 6 beschriebenen Verbindung verwendet werden.

[0171] Schritt 2: Nach Aufkonzentrieren unter Vakuum bei 60°C/10 mbar werden 54,4 g (0,147 Mol) 2-Chlor-4,6-bis(dibutylamino)-1,3,5-triazin zugegeben.

[0172] Das Gemisch wird 3 Stunden auf 140°C erhitzt und 20,3 g (0,147 Mol) vermahlene Kaliumcarbonat werden zugegeben, wobei das Gemisch unter Rückfluß erhitzt wird und das Reaktionswasser azeotrop entfernt wird.

[0173] Das Gemisch wird 4 Stunden auf 160°C erhitzt, weitere 20,3 g (0,147 Mol) vermahlene Kaliumcarbonat werden zugegeben und erneut 2 Stunden auf 160°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 60°C wird das Gemisch mit 300 ml Xylol verdünnt, filtriert und unter Vakuum bei 140°C/1 mbar aufkonzentriert. Ein Feststoff mit einem Schmelzbereich von 130–136°C wird nach Trocknen, Mn (nach GPC): 2830 g/Mol, erhalten.

Beispiel 2: Verfahren der vorliegenden Erfindung; Herstellung der Verbindung der Formel

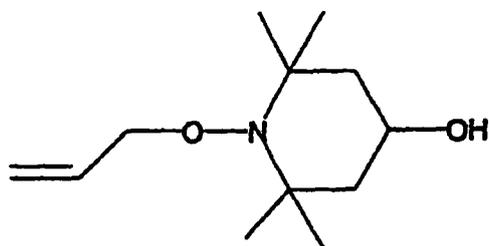


[0174] Schritt 1: In einen 1-Liter-Edelstahl-Autoklav mit Heizung und mechanischem Rührer werden eingespeist: eine Lösung von 150 g (0,05 Mol) des Produkts von Beispiel 1 in 400 ml Xylol, 66,5 g (0,55 Mol) Allylbromid und 114 g (0,825 Mol) Kaliumcarbonat. Das Gemisch wird auf 150°C erhitzt, 5 Stunden reagieren lassen und auf 60°C abgekühlt. 300 ml Wasser werden zugegeben und das Gemisch heftig gerührt. Die organische Schicht wird dann gesammelt und in einen 1-Liter-Rundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, Thermometer und Tropftrichter, eingeführt. Nach Abkühlen auf -15°C werden 128 g einer Lösung von 32 Gewichtsprozent Peressigsäure in Essigsäure innerhalb 30 Minuten unter Rühren zugegeben. Die Temperatur wird auf 0°C ansteigen lassen und das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden reagieren lassen.

[0175] Eine Lösung von 250 g K_2CO_3 in 500 ml Wasser wird zugegeben und 30 Minuten bei 0°C unter Rühren gehalten. Die organische Schicht wird gesammelt, 3-mal mit 100 ml-Portionen Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

[0176] Schritt 2: Die Lösung wird in einen 1-Liter-Edelstahl-Autoklav eingeführt. Nach Zugabe von 3 g 5 gew.-%-igem Platin-auf-Kohlenstoff wird der Autoklav mit 40 bar Wasserstoff gefüllt und für einen Zeitraum von 6 Stunden bei 70°C unter Rühren gehalten. Anschließend wird der Autoklav auf 20°C abgekühlt und entlastet. Nach Entfernen des Katalysators durch Filtration wird die Lösung bei 140°C und 1 mbar aufkonzentriert. Das Produkt wird als weißer Feststoff, Fp. 127–135°C, Mn (GPC) = 3580 g/Mol, Mw/Mn = 1,33, erhalten.

Beispiel 3: Verfahren der vorliegenden Erfindung; Herstellung der Verbindung der Formel

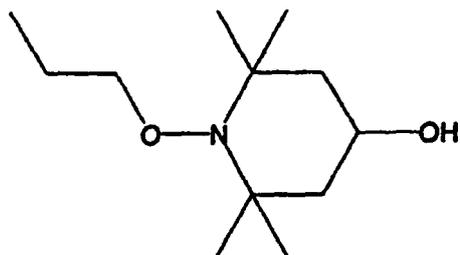


[0177] In einen Rundkolben werden eingespeist: 20 g 1-Allyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol, 40 ml Methanol, 118 g H_2O_2 -Lösung mit 35% (Volumen/Volumen).

[0178] Das Gemisch wird auf 65°C erhitzt, 5 Stunden reagieren lassen, unter Vakuum aufkonzentriert bis Methanol abdestilliert ist und 40 ml CH_2Cl_2 werden zugegeben. Das Gemisch wird gerührt und die organische Schicht gesammelt und aufkonzentriert. Das Produkt wird als schwach gelbes Öl erhalten.

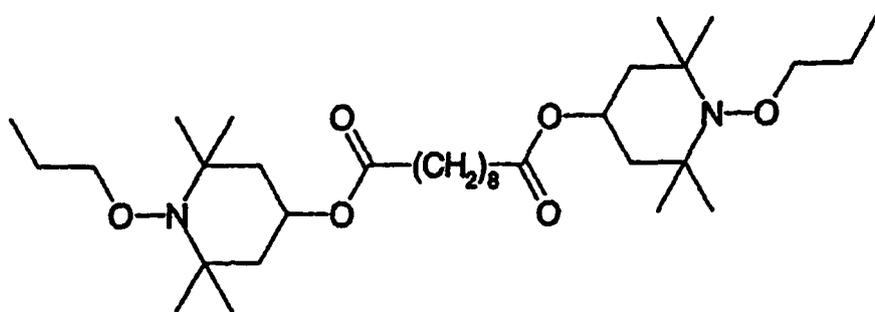
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$)/ppm: 5,90-5,80 (m, 1H); 5,21-4,97 (m, 2H); 4,24 (m, 2H); 3,87 (m, 1H); 1,75 (m, 2H); 1,42 (m, 2H); 1,15 (s, 3H); 1,11 (s, 3H).

Beispiel 4a: Herstellung der Verbindung der Formel



[0179] In einen Edelstahlautoklav werden eingeführt: 20 g des Produkts von Beispiel 3, 0,2 g Raney-Nickel und 100 ml Toluol; der Autoklav wird mit 8 bar Wasserstoff gefüllt und bei 25°C für einen Zeitraum von 8 Stunden unter Rohren gehalten. Anschließend wird der Autoklav entlastet, der Katalysator durch Filtration entfernt und das Gemisch unter Vakuum aufkonzentriert. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm: 3,95 (m, 1H); 3,66 (t, 2H); 1,57 (m, 4H); 1,22 (m, 2H); 1,13 (s, 12H); 0,89 (t, 3H).

Beispiel 4b: Herstellung der Verbindung der Formel



[0180] In einen Rundkolben werden eingespeist: 20 g Produkt von Beispiel 4a, 10,6 g Sebacinsäuremethylester, 100 ml Xylol und 0,25 g Dibutylzinnoxid.

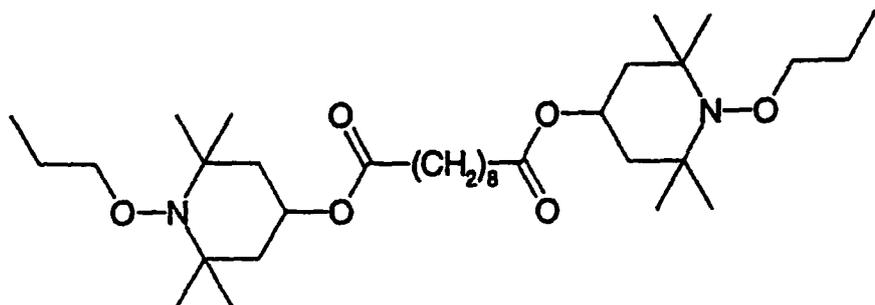
[0181] Das Gemisch wird auf 145°C erhitzt, 6 Stunden unter Rühren reagieren lassen, abkühlen lassen und unter Vakuum aufkonzentriert, unter Gewinnung des vorstehenden Produkts als Öl.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm: 4,95 (m, 2H); 3,66 (t, 4H); 2,21 (t, 4H); 1,77 (m, 4H); 1,63-1,42 (m, 12H); 1,28-1,18 (m, 36H); 0,90 (t, 6H).

Weitere analytische Daten:

| | | |
|-------------------|------------------|-----------------|
| HPLC-Bestimmung: | 80% | |
| Elementaranalyse: | C gemessen 67,6% | berechnet 68,4% |
| | H gemessen 10,6% | berechnet 10,8% |
| | N gemessen 4,7% | berechnet 4,7% |

Beispiel 5: Verfahren der vorliegenden Erfindung; Herstellung der Verbindung der Formel



[0182] In einen Edelstahlautoklav werden 20 g Sebacinsäure-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)ester (Handelsname: Tinuvin® 770), 24 g Allylbromid, 6 g Kaliumcarbonat und 100 ml Toluol eingeführt; das Gemisch wird auf 120°C erhitzt, 5 Stunden unter Rühren reagieren lassen, abgekühlt und zur Entfernung der Salze filtriert. Der Überschuß an Allylbromid wird durch Destillation entfernt.

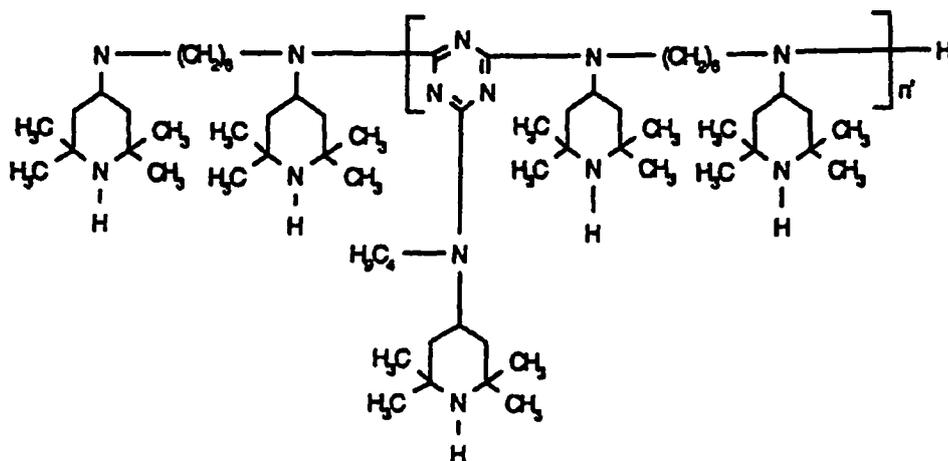
[0183] Die Lösung wird in einen Rundkolben eingeführt und 8 g m-Chlorperbenzoesäure, gelöst in 50 ml Toluol, werden unter Halten der Temperatur unterhalb 25°C über einen Zeitraum von 30 Minuten zugesetzt.

[0184] Dann wird eine Lösung von 13 g Kaliumcarbonat in 100 ml Wasser zu dem Reaktionsgemisch gegeben und 30 Minuten unter Rühren belassen. Die organische Schicht wird gesammelt und mit wie vorstehend beschrieben hergestellter Kaliumcarbonatlösung gewaschen. Die organische Schicht wird dann über Natriumsulfat getrocknet und in einen Edelstahlautoklav eingeführt. Nach Zugabe von 1 g 5 gew.-%-igem Platin-auf-Kohlenstoff wird der Autoklav mit 8 bar Wasserstoff gefüllt und bei 25°C 4 Stunden unter Rühren gehalten. Nach Entfernen des Katalysators durch Filtration wird die Lösung unter Vakuum aufkonzentriert. Das Produkt wird als schwach gelbes Öl erhalten. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm: 4,95 (m, 2H); 3,66 (t, 4H); 2,21 (t, 4H); 1,77 (m, 4H); 1,63-1,42 (m, 12H); 1,28-1,18 (m, 36H); 0,90 (t, 6H).

Weitere analytische Daten:

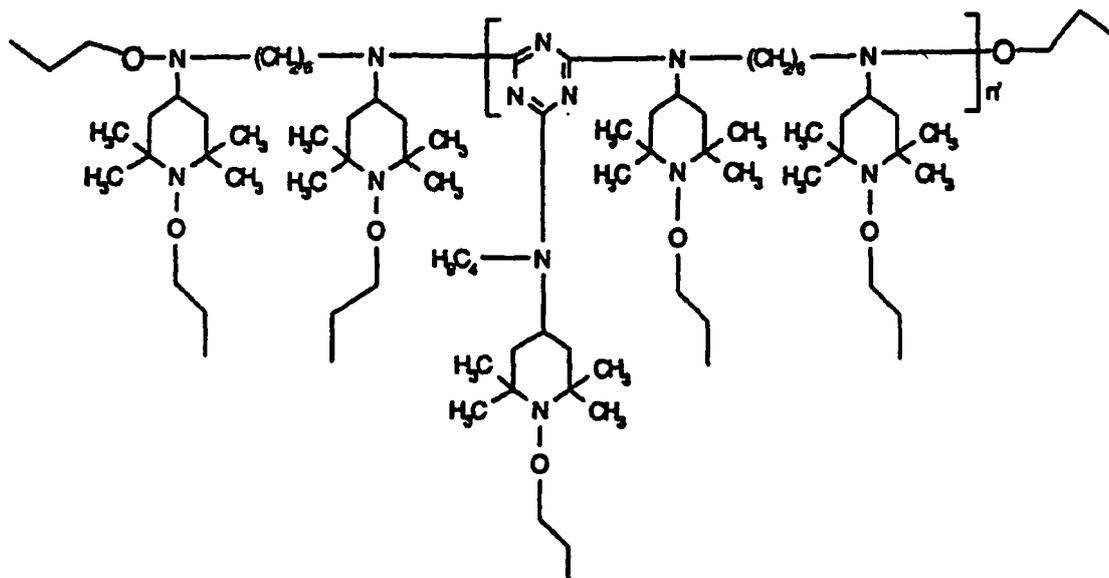
| | | |
|-------------------|------------------|-----------------|
| HPLC-Bestimmung: | 78% | |
| Elementaranalyse: | C gemessen 67,2% | berechnet 68,4% |
| | H gemessen 10,3% | berechnet 10,8% |
| | N gemessen 4,6% | berechnet 4,7% |

Beispiel 6: Zwischenprodukt der Formel



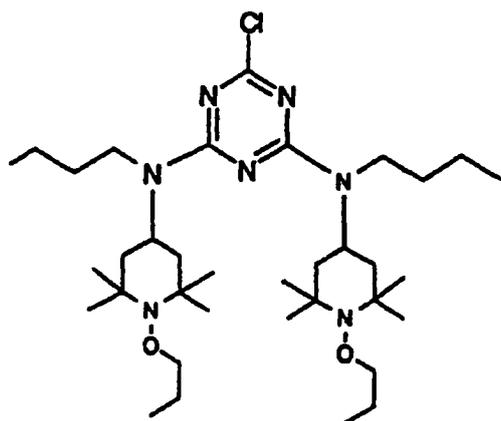
[0185] Die Herstellung der vorliegenden Verbindung folgt dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren bis zu Schritt 1. Die aus Schritt 1 erhaltene Lösung wird dann bei 140°C und 1 mbar aufkonzentriert und sie ergibt einen Feststoff, Fp. 138–143°C, mit einem mittleren Mn (GPC) von 2555 g/Mol.

Beispiel 7:



[0186] Zu einer Lösung von 150 g des Produkts von Beispiel 6 in 400 ml Xylol werden 66,5 g Allylbromid und 114 g Kaliumcarbonat gegeben. Das Gemisch wird auf 150°C erhitzt, 5 Stunden reagieren lassen und auf 60°C abgekühlt. 300 ml Wasser werden zugegeben und das Gemisch wird heftig gerührt. Die organische Schicht wird dann gesammelt, auf -15°C abgekühlt und 128 g einer Lösung von 32 Gewichtsprozent Peressigsäure in Essigsäure werden während 30 Minuten unter Rühren zugegeben. Die Temperatur wird auf 0°C ansteigen lassen und das Reaktionsgemisch 4 Stunden reagieren lassen. Eine Lösung von 250 g K_2CO_3 in 500 ml Wasser wird unter Rühren zugegeben und 30 Minuten bei 0°C reagieren lassen. Die organische Schicht wird gesammelt, 3-mal mit 100 ml-Portionen Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird in einen 1-Liter-Edelstahlautoklav eingespeist. Nach der Zugabe von 3 g 5 gew.-%-igem Platin-auf-Kohlenstoff wird der Autoklav mit 40 bar Wasserstoff gefüllt und für einen Zeitraum von 6 Stunden bei 70°C unter Rühren gehalten. Anschließend wird der Autoklav auf 20°C abgekühlt und entlastet. Nach Entfernen des Katalysators durch Filtration wird die Lösung bei 140°C und 1 mbar aufkonzentriert. Das Produkt wird als weißer Feststoff, Fp. 125–135°C, M_n (GPC) = 2979 g/Mol, erhalten.

Beispiel 8: Verbindung der Formel

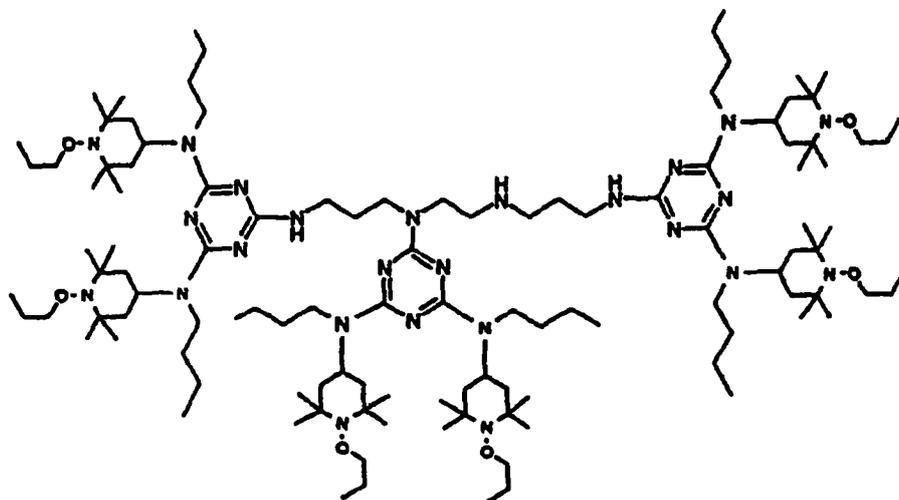


[0187] Zu einer Lösung von 93 g 2-Chlor-4,6-bis-(N-n-butyl-N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl))-1,3,5-triazin in 300 ml Toluol werden 42 g Allylbromid und 71,7 g Kaliumcarbonat gegeben. Das Gemisch wird auf 150°C erhitzt, 10 Stunden reagieren lassen, auf 60°C abgekühlt und 300 ml Wasser werden unter Rühren zugesetzt. Die organische Schicht wird dann gesammelt und auf -5°C abgekühlt, 64 g einer Lösung von 39 Gewichtsprozent Peressigsäure in Essigsäure werden innerhalb 30 Minuten unter Rühren zugesetzt. Die Temperatur wird auf 0°C ansteigen lassen und das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden reagieren lassen. Eine Lösung von 90 g Natriumcarbonat in 500 ml Wasser wird zugegeben und 30 Minuten bei 0°C unter Rühren gehalten. Die organische Schicht wird gesammelt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird in einen 1-Liter-Edelstahlautoklav eingespeist. Nach Zugabe von 3 g 5 gew.-%-igem Platin-auf-Kohlenstoff wird der Autoklav mit 40

bar Wasserstoff gefüllt und für einen Zeitraum von 6 Stunden bei 70°C unter Rühren gehalten. Anschließend wird der Autoklav auf 20°C abgekühlt und entlastet. Nach Entfernen des Katalysators durch Filtration wird die Lösung bei 140°C und 1 mbar aufkonzentriert. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

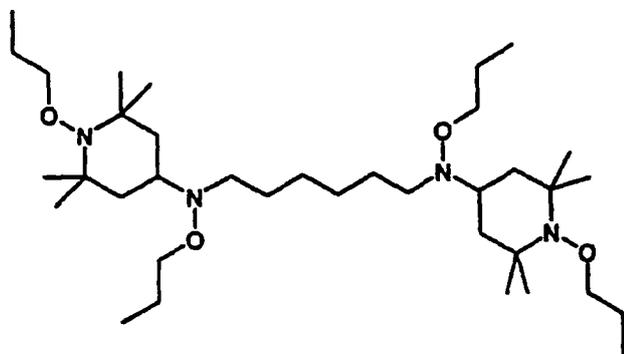
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm: 4,97 (m, 2H); 3,67 (t, 4H); 3,29 (m, 4H); 1,80-1,30 (m, 20H); 1,31-1,08 (m, 28H); 0,92-0,80 (m, 12H).

Beispiel 9: Verbindung der Formel



[0188] Ein Gemisch, zusammengesetzt aus 64,5 g der in Beispiel 8 beschriebenen Verbindung, 200 ml Xylol, 20,4 g Kaliumcarbonat und 4,6 g N-1-[2-(3-Aminopropylamino)ethyl]propan-1,3-diamin wird 10 Stunden auf 140°C erhitzt, auf 20°C abgekühlt und mit 200 ml Wasser gewaschen. Die gesammelte organische Schicht wird bei 140°C und 1 mbar aufkonzentriert. Der erhaltene Feststoff hat einen Fp. im Bereich von 115–120°C.

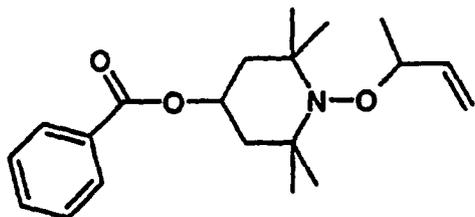
Beispiel 10: Verbindung der Formel



[0189] Zu einer Lösung von 30 g N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,6-hexandiamin in 240 ml Toluol werden 50 g Allylbromid und 63 g Kaliumcarbonat gegeben. Das erhaltene Gemisch wird auf 150°C erhitzt und 6 Stunden reagieren lassen, auf 20°C abgekühlt, filtriert und das Volumen der Lösung wird auf 100 ml durch Verdampfen der Lösungsmittel bei 110°C und 1 mbar Vakuum vermindert. Zu der Konzentratlösung werden 150 ml Toluol gegeben, nach Abkühlen auf -10°C wird eine Lösung von 82 g m-Chlorperbenzoesäure in 200 ml Toluol über einen Zeitraum von einer Stunde unter Rühren gegeben. Nach Erhitzen des Gemisches auf 0°C wird eine Lösung von 100 g Kaliumcarbonat in 300 ml Wasser unter Rühren zugegeben und 20°C erreichen lassen. Die organische Schicht wird gesammelt, über Natriumsulfat getrocknet und mit 40 bar Wasserstoff mit 2 g 5%-igem Platin-auf-Kohlenstoff bei 70°C für 8 Stunden hydriert. Der Katalysator wird durch Filtration wiedergewonnen und die Lösung bei 110°C unter 1 mbar aufkonzentriert.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm: 3,75 (t, 4H); 3,54 (t, 4H); 2,82 (m, 2H); 2,63 (t, 4H); 1,78-1,45 (m, 20H); 1,42-1,23 (m, 4H); 1,16 (s, 12H); 1,10 (s, 12H); 0,89 (m, 6H).

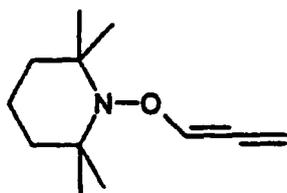
Beispiel 11: Verbindung der Formel



[0190] Zu einer Lösung von 90 g Benzoesäure-1-but-2-enyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ester in 200 ml Toluol werden 70 g 4-Brom-2-buten und 100 g Kaliumcarbonat gegeben. Das Gemisch wird auf 140°C erhitzt, 10 Stunden unter Rühren reagieren lassen, auf 20°C abgekühlt, in 200 ml Wasser gegossen und gerührt. Die organische Schicht wird dann gesammelt, durch Entfernen von 100 ml Lösungsmittel bei 110°C bei 20 mbar aufkonzentriert, dann 100 ml frisches Toluol zugegeben. Die erhaltene Lösung wird auf -15°C abgekühlt und eine Lösung von 100 g m-Chlorperbenzoesäure in 200 ml Toluol während 30 Minuten unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wird 2 Stunden zum Reagieren bei 0°C belassen, dann eine Lösung von 40 g Kaliumcarbonat in 300 ml Wasser unter Rühren zugegeben. Die organische Schicht wird gesammelt und das Lösungsmittel unter Vakuum verdampft. Das erhaltene Produkt ist eine schwach gelbe Flüssigkeit.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm: 7,99 (d, 2H); 7,49 (m, 1H); 7,37 (m, 2H); 5,85 (m, 1H); 5,26 (m, 1H); 5,06-5,00 (m, 2H); 4,28 (m, 1H); 1,94 (m, 2H); 1,71 (m, 2H); 1,25-1,17 (m, 15H).

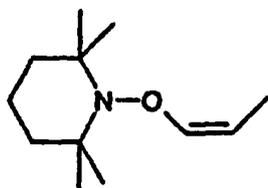
Beispiel 12: Verbindung der Formel



[0191] Zu einer Lösung von 52 g 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 250 ml Hexan werden 102 g Kaliumcarbonat und 135 g Propargylbromid gegeben. Das Gemisch wird auf 140°C erhitzt, 10 Stunden unter Rühren reagieren lassen, auf 20°C abgekühlt, in 300 ml Wasser gegossen und gerührt. Die organische Schicht wird dann gesammelt, über Natriumsulfat getrocknet und unter Vakuum destilliert, unter Sammeln der Fraktion bei 64°C und 10 mmHg, die dann in 250 ml Dichlormethan gelöst wird und auf -15°C abgekühlt wird. Zu der erhaltenen Lösung wird eine Lösung von 100 g m-Chlorperbenzoesäure in 200 ml Hexan innerhalb 30 Minuten unter Rühren gegeben. Das Gemisch wird 2 Stunden bei 0°C reagieren lassen und eine Lösung von 40 g Kaliumcarbonat in 300 ml Wasser wird unter Rühren zugegeben. Die organische Schicht wird gesammelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum eingedampft. Das erhaltene Produkt ist eine schwach gelbe Flüssigkeit.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm: 6,82 (t, 1H); 5,49 (d, 2H); 1,52 (s, 6H); 1,13 (s, 12H).

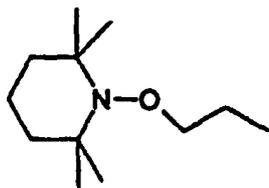
Beispiel 13: Verbindung der Formel



[0192] Ein Gemisch von 16 g der in Beispiel 11 beschriebenen Verbindung, 500 ml Ethanol und 0,9 g Lindlar-Katalysator wird in den Autoklav eingeführt. Der Autoklav wird mit 10 bar Wasserstoff gefüllt und bei 40°C für einen Zeitraum von 6 Stunden unter Rühren gehalten, dann wird er auf 20°C abgekühlt und entlastet. Nach Entfernen des Katalysators durch Filtration wird die Lösung unter Vakuum aufkonzentriert. Das erhaltene Produkt wird als schwach gelbe Flüssigkeit erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm: 6,29 (d, 1H); 4,01 (m, 1H); 1,57 (d, 3H); 1,45 (m, 6H); 1,12 (s, 12H).

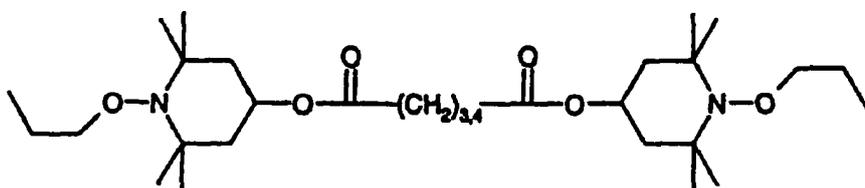
Beispiel 14: Verbindung der Formel



[0193] Ein Gemisch von 38 g der in Beispiel 11 beschriebenen Verbindung, 300 ml Toluol und 1 g Platin, getragen auf Kohlenstoff, mit 5 Gewichtsprozent, wird in den Autoklav eingeführt. Der Autoklav wird mit 30 bar Wasserstoff gefüllt und bei 40°C für einen Zeitraum von 6 Stunden unter Rühren gehalten, dann auf 20°C abgekühlt und entlastet. Nach Entfernen des Katalysators durch Filtration wird das Lösungsmittel durch Vakuumaufkonzentrierung bei 110°C und 35 mbar entfernt. Das sich ergebende Produkt wird als schwach gelbe Flüssigkeit erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm: 3,69 (t, 2H); 1,45 (m, 8H); 1,15 (s, 12H); 0,92 (t, 3H).

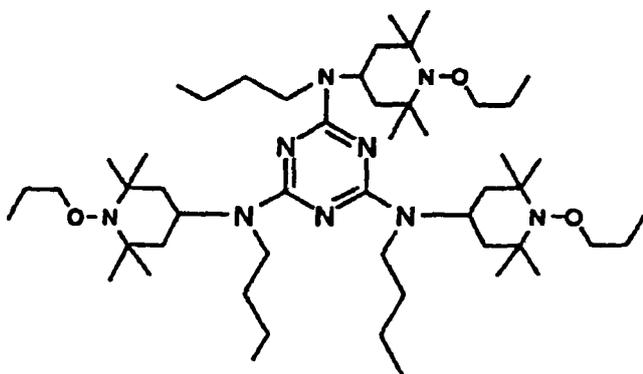
Beispiel 15: Verbindung der Formel



[0194] 207 g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 100 g DBE-2^o (ein Gemisch von 75% Glutarsäuredimethylester und 25% Adipinsäuredimethylester, von DuPont-USA) werden in 500 ml Toluol gelöst, 2 g Lithiumamid zugegeben und erhitzt und 6 Stunden unter Rückfluß gehalten; während das bei der Reaktion gebildete Methanol azeotrop abdestilliert wird. Das Gemisch wird dann auf 20°C gekühlt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet. Die erhaltene Lösung wird dann mit Allylbromid, Natriumcarbonat, Peressigsäure, Wasserstoff und 5 gew.-%-igem Platin-auf-Kohlenstoff nach dem gleichen Verfahren und in den gleichen, für die Herstellung der Verbindung von Beispiel 5 beschriebenen stöchiometrischen Verhältnissen umgesetzt. Das Produkt wird als schwach gelbes Öl erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)/ppm: 4,95 (m, 2H); 3,63 (t, 4H); 2,24 (m, 2H); 1,86-1,71 (m, 4H-6H); 1,57-1,44 (m, 8H); 1,15 (m, 28H); 0,89 (m, 6H).

Beispiel 16: Verbindung der Formel

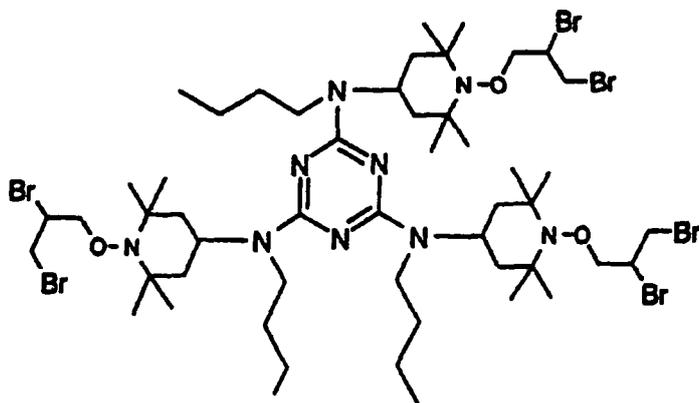


[0195] Schritt 1: Zu einer Lösung von 64 g 2,4,6-Tris(N-n-butyl-N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl))-1,3,5-triazin in 300 ml Toluol werden 48 g Allylbromid und 55,8 g Kaliumcarbonat gegeben. Das Gemisch wird auf 150°C erhitzt, 5 Stunden reagieren lassen, auf 60°C abgekühlt und 300 ml Wasser werden unter Rühren zugesetzt. Die organische Schicht wird dann gesammelt, durch Entfernen von 100 ml Lösungsmittel bei 110°C bei 20 mbar aufkonzentriert, 400 ml frisches Toluol zugesetzt, auf -5°C abgekühlt und 57 g einer Lösung von 39 gew.-%-iger Peressigsäure in Essigsäure innerhalb 30 Minuten unter Rühren zugesetzt. Die Temperatur wird auf 0°C ansteigen lassen und das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden reagieren lassen. Eine Lösung von

80 g Natriumcarbonat in 500 ml Wasser wird zugesetzt und 30 Minuten bei 0°C unter Rühren gehalten. Die organische Schicht wird gesammelt und über Natriumsulfat getrocknet.

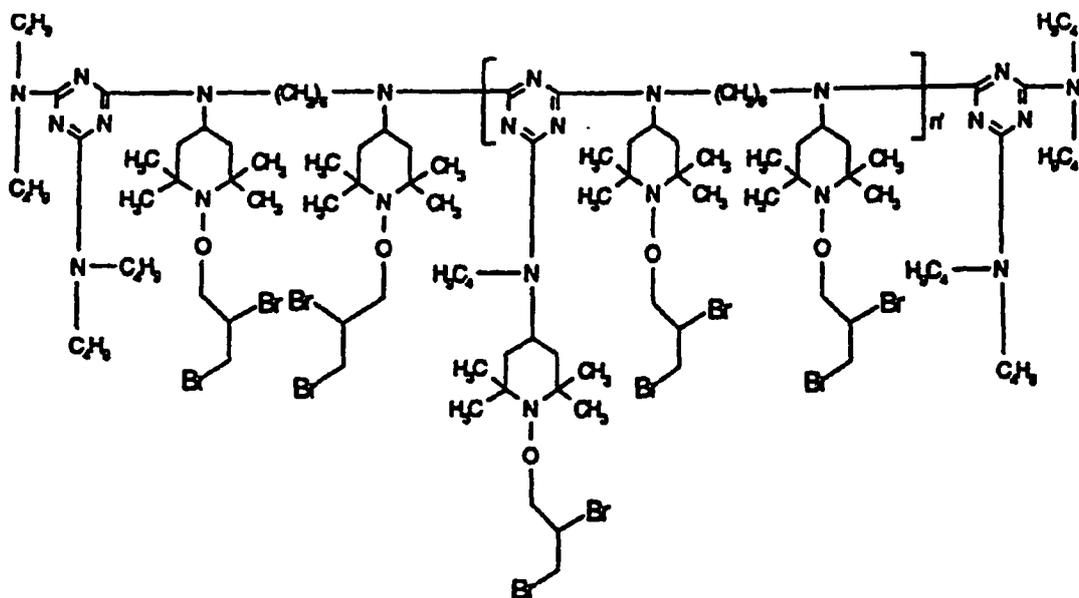
[0196] Schritt 2: Die Lösung wird in einen 1-Liter-Edelstahlautoklav eingeführt. Nach Zugabe von 2 g Platin, getragen auf Kohlenstoff, mit 5 Gewichtsprozent, wird der Autoklav mit 40 bar Wasserstoff gefüllt und für einen Zeitraum von 6 Stunden bei 70°C unter Rühren gehalten, dann auf 20°C abgekühlt und entlüftet. Nach Entfernen des Katalysators durch Filtration wird die Lösung bei 140°C und 1 mbar aufkonzentriert. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten, Fp. 92–100°C.

Beispiel 17: Verbindung der Formel



[0197] Die in Schritt 1 von Beispiel 14 erhaltene Lösung wird mit 43 g Brom innerhalb 30 Minuten unter Rühren bei 25°C im Dunkeln versetzt. Das Gemisch wird 6 Stunden bei 25°C reagieren lassen, mit einer Lösung von 54 g Kaliumcarbonat in 500 ml Wasser gewaschen, gesammelt, mit Natriumsulfat getrocknet und bei 100°C unter vermindertem Druck (10 mbar) aufkonzentriert. Der erhaltene, schwach rosafarbene Feststoff hat einen Schmelzpunkt von 106–110°C.

Beispiel 18: Verbindung der Formel



[0198] Zu der in Schritt 1 von Beispiel 2 erhaltenen Lösung werden 88 g Brom innerhalb 30 Minuten, unter Rühren bei 25°C im Dunkeln, gegeben. Das Gemisch wird 6 Stunden bei 25°C reagieren lassen, mit einer Lösung von 108 g Kaliumcarbonat in 1000 ml Wasser gewaschen, gesammelt, mit Natriumsulfat getrocknet und bei 120°C unter vermindertem Druck (10 mbar) aufkonzentriert. Der erhaltene, schwach gelbe Feststoff weist einen Schmelzpunkt höher als 250°C (Zersetzung) auf. Bromgehalt: 32,1 Gewichtsprozent; Mn (nach GPC): 2862.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 20: LICHTSTABILISIERUNGSWIRKUNG IN PP-BÄNDERN

[0199] 1 g einer jeden Verbindung der nachstehend angeführten Liste, 1 g Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, 0,5 g Pentaerythritetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] und 1 g Calciumstearat werden in einem Turbomischer mit 1000 g Polypropylenpulver mit einem Schmelzindex von 2,1 g/10 min (gemessen bei 230°C und 2,16 kg), das bereits 1 g Tris(2,4-di-tert-butylphenylphosphit) und 10,5 g Pentaerythritetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) enthielt, vermischt.

[0200] Das Gemisch wird bei 200–220°C zu Polymergranulat extrudiert, das dann zu verstreckten Bändern mit 50 µm Dicke und 2,5 mm Breite unter Verwendung einer halbindustriellen Vorrichtung (Leonard-Sumirago (VA)-Italien) und unter den nachstehenden Bedingungen verarbeitet wird:

| | |
|----------------------|-----------|
| Extrudertemperatur: | 210–230°C |
| Kopftemperatur: | 240–260°C |
| Verstreckverhältnis: | 1:6 |

[0201] Die so hergestellten Bänder werden auf einer weißen Tafel befestigt und in einem Weather-O-Meter 65 WR (ASTM G26 96D 2565-85) mit einer Black-Panel-Temperatur von 63°C belichtet.

[0202] Die Restfestigkeit wird mit Hilfe eines Konstantgeschwindigkeitsdehnungsmessers an einer Probe, die nach verschiedenen Belichtungszeiten genommen wurde, gemessen; daraus wird die zur Halbierung der anfänglichen Festigkeit (T50) erforderliche Belichtungszeit (in Stunden) berechnet.

[0203] Zum Vergleich werden Bänder, die unter den gleichen, wie vorstehend beschriebenen Bedingungen, jedoch ohne Zugabe der erfindungsgemäßen Stabilisatoren hergestellt wurden, belichtet.

[0204] Die erhaltenen Ergebnisse werden in nachstehender Tabelle gezeigt.

| Erfindungsgemäße Verbindung | T50 (Stunden) |
|-----------------------------|---------------|
| nichts | 340 |
| Verbindung von Beispiel 5 | 3040 |

Beispiel 21: LICHTSTABILISIERUNGSWIRKUNG IN LDPE-FOLIEN

[0205] Jede Verbindung der nachstehend aufgeführten Liste wird über einen Masterbatch mit LDPE-Pellets (Riblene FF 29, bezogen von Enichem, Mailand, Italien), gekennzeichnet durch eine Dichte von 0,921 g/cm³ und einen Schmelzflußindex (190°C/2,16 kg) von 0,60 g/10 Minuten, in einem langsam laufenden Mischer vermischt. Der Masterbatch wurde vorher durch Extrudieren von pulverförmigem LDPE und 10 Gewichtsprozent der nachstehend aufgeführten Verbindungen hergestellt.

[0206] Das Gemisch wird bei 210°C blasextrudiert und Folien mit einer Dicke von 150 µm werden erhalten.

[0207] Die Folien werden in Metallrahmen auf einer weißen Tafel befestigt und in einem Xenonbogen-Weather-O-Meter Ci 65 von Atlas bei einer Black-Panel-Temperatur von 63°C, kontinuierlichem Trockenzyklus, gemäß ASTM G 26-96 belichtet.

[0208] Während der Belichtung werden die Eigenschaften von Zeit zu Zeit durch Messen des Carbonylindex (iCO; Anstieg der Carbonylkonzentration) mit einem FT-IR-Spektrofotometer und Prüfen der Proben hinsichtlich Versprödung bewertet. Für einige Proben wird die Restzugfestigkeit mit einem Konstantgeschwindigkeitsdehnungsmesser an Proben, die nach verschiedenen Belichtungszeiten entnommen wurden, gemessen; daraus wird die zur Halbierung der anfänglichen Zugfestigkeit (T50) erforderliche Belichtungszeit berechnet.

[0209] Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angeführt; ein geringer Anstieg an Carbonylkonzentration und eine hohe T50-Zeit weisen eine gute Stabilisierung aus.

Tabelle: Anstieg der Carbonylkonzentration (iCO) nach 4760 Stunden Belichtung und T50

| Verbindung | T50/Stunden | iCO |
|---------------------|-------------|-------------------------|
| 0,2% von Beispiel 2 | > 7050 | 0,08 |
| ohne Stabilisator | 660 | Versprödung nach 1560 h |

Beispiel 22: LICHTSTABILISIERUNGSWIRKUNG IN LDPE-FOLIEN, DIE MIT BORDEAUXGEMISCH BEHANDELT WURDEN

[0210] Jede Verbindung der nachstehend aufgeführten Liste wird über einen Masterbatch mit LDPE-Pellets (Riblene FF 29, bezogen von Enichem, Mailand, Italien), gekennzeichnet durch eine Dichte von 0,921 g/cm³ und einen Schmelzflußindex (190°C/2,16 kg) von 0,60 g/10 Minuten, in einem langsam laufenden Mischer vermischt.

[0211] Der Masterbatch wurde vorher durch Extrudieren von pulverförmigem LDPE und 10 Gewichtsprozent der nachstehend aufgeführten Verbindung hergestellt.

[0212] Das Gemisch wird bei 210°C blasextrudiert und Folien mit einer Dicke von 150 µm werden erhalten.

[0213] Folien zur Pestizidbehandlung werden 24 Stunden in einer Suspension von Bordeauxgemisch (im großen Umfang verwendetes Pestizid auf Kupfersulfatbasis) und Wasser (10 g Gemisch in 1 Liter Wasser) gehalten.

[0214] Die behandelten Folien werden in Quarzröhren eingesetzt und in einem Xenonbogen-Weather-O-Meter Ci 65 von Atlas bei einer Black-Panel-Temperatur von 63°C, kontinuierlicher Trockenzyklus, nach ASTM G 26-96, belichtet. Während der Belichtung werden die Eigenschaften von Zeit zu Zeit durch Messen des Carbonylinkrements (Anstieg der Carbonylkonzentration; iCO) mit einem FT-IR-Spektrofotometer bewertet. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angeführt.

Tabelle: Anstieg der Carbonylkonzentration (iCO) nach ausgewiesenen Stunden Bewitterung

| Verbindung | iCO nach 0 Stunden |
|-------------------|--------------------|
| 0,15% Beispiel 2 | 0 |
| ohne Stabilisator | 0 |

Beispiel 23: LICHTSTABILISIERUNGSWIRKUNG IN LDPE-FOLIEN, DIE MIT VAPAM BEHANDELT WURDEN

[0215] Jede Verbindung der nachstehend aufgeführten Liste wird über einen Masterbatch mit LDPE-Pellets (Riblene FF 29, bezogen von Enichem, Mailand, Italien), gekennzeichnet durch eine Dichte von 0,921 g/cm³ und einen Schmelzflußindex (190°C/2,16 kg) von 0,60 g/10 Minuten, in einem langsam laufenden Mischer vermischt.

[0216] Der Masterbatch wurde vorher durch Extrudieren von pulverförmigem LDPE und 10 Gewichtsprozent der nachstehend aufgeführten Verbindung hergestellt.

[0217] Das Gemisch wird bei 210°C blasextrudiert und Folien mit einer Dicke von 150 µm werden erhalten.

[0218] Folien zur Pestizidbehandlung werden in einem Trockner 20 Tage bei 30°C in Gegenwart der Dämpfe gehalten, die von 2 Litern wässriger Lösung emittiert wurden, die 50% VAPAM (Basilini S. p. A., Treviglio/BG, Italien) enthielt, was wiederum eine wässrige Lösung von 382 g pro Liter Metam-Natrium der Formel CH₃-NH-CS-SNa ist.

[0219] Die behandelten Folien werden in Quarzröhren eingesetzt und in einem Xenonbogen-Weather-O-Meter Ci 65 von Atlas bei einer Black-Panel-Temperatur von 63°C, kontinuierlicher Trockenzyklus, nach ASTM G 26-96, belichtet.

[0220] Während der Belichtung werden die Eigenschaften von Zeit zu Zeit durch Messen des Carbonylinkrements mit einem FT-IR-Spektrofotometer und Prüfen der Proben hinsichtlich Versprödung bewertet. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angeführt; ein geringer Anstieg an Carbonylkonzentration weist eine gute Stabilisierung aus.

Tabelle: Anstieg der Carbonylkonzentration (iCO) nach 1000 Stunden Belichtung

| Verbindung | Konzentration | iCO |
|-------------------|---------------|-------------|
| Beispiel 2 | 0,2% | 0,38 |
| ohne Stabilisator | 0 | Versprödung |

Beispiel 24: LICHTSTABILISIERUNGSWIRKUNG VON GEWÄCHSHAUSFOLIEN

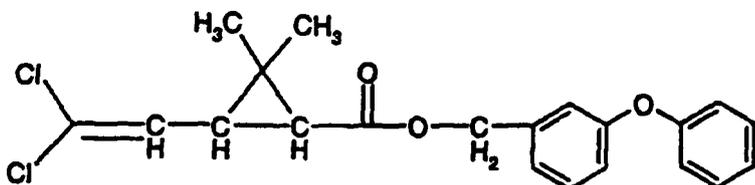
[0221] Jede Verbindung der nachstehend aufgeführten Liste wird über einen Masterbatch mit LDPE-Pellets (Riblene FF 29, bezogen von Enichem, Mailand, Italien), gekennzeichnet durch eine Dichte von 0,921 g/cm³ und einen Schmelzflußindex (190°C/2,16 kg) von 0,60 g/10 Minuten, in einem langsam laufenden Mischer vermischt.

[0222] Der Masterbatch wurde vorher durch Extrudieren von pulverförmigem LDPE und 10 Gewichtsprozent des sterisch gehinderten Hydroxylaminethers der vorliegenden Erfindung (Verbindung A) und den betreffenden Konzentrationen von Komponente B (= Oxo- und/oder Hydroxylgruppe enthaltender Metallcostabilisator) und C (weiterer Costabilisator; Salz einer Carbonsäure) hergestellt.

[0223] Das Gemisch wird bei 210°C blasextrudiert und Folien mit einer Dicke von 150 µm werden erhalten. Die Folien werden auf der südlichen Dachfläche eines Gewächshauses in Pontecchio Marconi (Bologna-Italien) belichtet. Die nachstehenden Pestizide werden in dem Gewächshaus angewendet:

VAPAM (Basilini S. p. A., Treviglio/BG, Italien), das seinerseits eine wässrige Lösung von 382 g pro Liter Metam-Natrium mit der Formel CH₃-NH-CS-SNa ist;

SESMETRIN (Bimex S. p. A., Isola/VI, Italien), nämlich eine 23,75% (% Gewicht/Gewicht) wässrige Lösung von Permethrin der Formel



[0224] Das Gewächshaus wird mit einer Lösung von 4 Litern VAPAM in 10 Litern Wasser alle 6 Monate und mit SESMETRIN (5 g in 5 Liter Wasser) jeden Monat behandelt.

[0225] Während der Belichtung wird die Leistung von Zeit zu Zeit durch Messung des Carbonylinkrements mit einem FT-IR-Spektrofotometer bewertet. Die Belichtung wird in Kilolangley (Kly; Energie pro Flächeneinheit) gemessen; 1100 Kly entsprechen 1 Jahr Belichtung.

| Verbindung A | Komponente B | Calciumstearat | iCO nach |
|-----------------|--------------|----------------|----------|
| 0,4% Beispiel 2 | 0,2% ZnO | 0,2 | |
| 0,4% Beispiel 2 | 0 | 0 | |
| nichts | 0 | 0 | |

Beispiel 25: Holzbeschichtung

a) Imprägnierung

[0226] Das Substrat (Kiefer) wird mit einer handelsüblichen Imprägnierung ("Xylamon® Incolore" Feststoffgehalt 5,2% von Sepam) imprägniert.

[0227] Die Imprägnierung wird mit einem Pinsel (1 Auftrag) aufgetragen und 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet.

b) Deckschicht:

[0228] Eine Deckschicht wird hergestellt aus:

73,8 Teilen Alkyd-Harz (Jagol PS 21[®], E. Jäger KG),

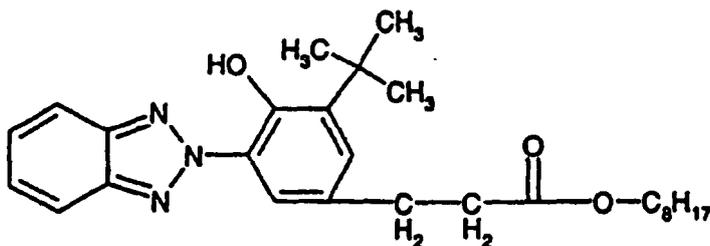
0,52 Teilen eines Antihautbildungsmittels (Exkin 2[®], Servo Delden B. V.),

20,8 Teilen aliphatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel (Exxsol D 40[®], Deutsche Exxon Chemical GmbH),

4,16 Teilen Metalltrockner (Jäger Antihydro-Trockner[®], E. Jäger KG),

0,70 Teilen eines PE-Waxes, 21% in Lösungsmittel (Lanco Glidd AH[®], G. M. Langer & Co).

[0229] Die Deckschicht wird mit 2% UVA stabilisiert (Verbindung der Formel



UV-Absorptionsmittel von Ciba Specialty Chemicals) und 1% Stabilisator gemäß der Erfindung, wie in der nachstehenden Tabelle ausgewiesen.

[0230] Alle Konzentrationen sind auf das Gewicht der Feststoffe des Bindemittels bezogen.

[0231] Die Deckschicht wird durch Pinselauftrag (2 Auftragungen) auf die imprägnierten Kiefernholzplatten aufgetragen und 24 Stunden bei Raumtemperatur nach jedem Auftrag getrocknet.

[0232] Die Platten werden beschleunigter Bewitterung ausgesetzt: (QUV, 8 Stunden Licht bei 70°C, 4 Stunden Kondensation bei 50°C, UV-A-Lampen).

[0233] Glanz (60°) wird gemäß DIN 67530 alle 400 Stunden Bewitterung gemessen. Eine unbelichtete Kiefernholzplatte mit einer nicht stabilisierten Deckschicht wird als Bezug verwendet.

[0234] Die Ergebnisse werden in der nachstehenden Tabelle dargestellt.

Tabelle: Glanz (60°) nach 2400 Stunden Belichtung

| | |
|--|-------|
| Nicht stabilisierte Deckschicht | 25 |
| 2% UV A | 63 |
| 2% UV A + 1% Verbindung von Beispiel 5 | 86 |
| Anfangsglanz (60°) für alle Proben: | 92–93 |

[0235] Die Ergebnisse zeigen, daß eine gute Glanzbeibehaltung mit dem erfindungsgemäßen Stabilisator erzielt wird.

Beispiel 26: Stabilisierung eines 2-Schicht-Metallic-Lacks

[0236] Zu prüfende Lichtstabilisatoren werden in 30 g Solvesso[®] 100 gelöst und in einer Klarschicht mit der nachstehenden Zusammensetzung geprüft (Gewichtsteile):

| | |
|--|-------|
| Synthacryl [®] Sc 303 ¹⁾ | 27,51 |
| Synthacryl [®] Sc 370 ²⁾ | 23,34 |
| Maprenal [®] 650 ³⁾ | 27,29 |
| Essigsäurebutylester/Butanol (37/8) | 4,33 |

| | |
|---|--------|
| Isobutanol | 4,87 |
| Solvess [®] 150 ⁴⁾ | 2,72 |
| Crystal Oil K-30 ⁵⁾ | 8,74 |
| Nivellierungshilfe Baysilon [®] MA ⁶⁾ | 1.20 |
| | 100,00 |

¹ Acrylatharz, [®]Hoechst AG; 65%-ige Lösung in Xylol/Butanol (26:9)

² Acrylatharz, [®]Hoechst AG; 75%-ige Lösung in Solvesso[®] 100⁴

³ Melaminharz, [®]Hoechst AG; 55% Lösung in Isobutanol

⁴ Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe, Siedebereich: 182–203°C (Solvesso[®] 150) oder 161–178°C (Solvesso[®] 100); Hersteller: [®]Esso

⁵ Gemisch aliphatischer Kohlenwasserstoffe, Siedebereich: 145–200°C; Hersteller: [®]Shell

⁶ 1% in Solvesso[®] 150; Hersteller: [®]Bayer AG

[0237] 1% des in der nachstehenden Tabelle angeführten Stabilisators und 1,5% des UV A von Beispiel 25 werden zu der Klarbeschichtung auf der Basis des Feststoffgehalts des Lacks gegeben. Zum Vergleich wird eine Klarbeschichtung, die keine Lichtstabilisatoren enthält, verwendet.

[0238] Die Klarbeschichtung wird mit Solvesso[®] 100 zur Sprühviskosität verdünnt und wird durch Sprühen auf eine vorbereitete Aluminiumplatte ([®]Uniprime Epoxid, Silbermetallic-Grundschrift) aufgetragen, die bei einer Temperatur von 130°C 30 Minuten eingebrannt wird zu einer Trockenfilmdicke von 40–50 µm Klarschicht.

[0239] Die Proben werden dann in einem Weather-O-Meter Xe-Wom von Atlas (CAM 180) in nachstehendem Zyklus bewittert: 40 Minuten UV-Licht, 20 Minuten Licht mit Regen (von vorn), 60 Minuten Licht, 60 Minuten Dunkelheit mit Regen (beide Seiten), Licht bei 70°C, Dunkelheit bei 40°C (Filter: Quarz/Bor; 0,55 W/cm² bei 340 nm).

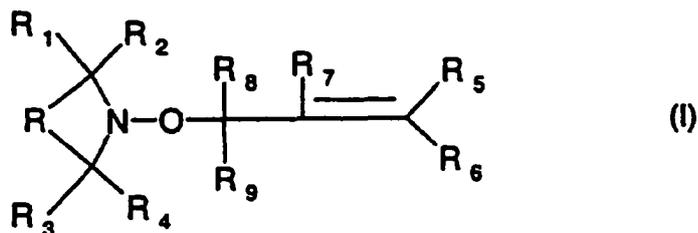
[0240] Der Oberflächenglanz (20° Glanz, definiert in DIN 67530) der Proben wird dann in regelmäßigen Abständen gemessen; hohe Werte zeigen gute Stabilisierung an. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle dargestellt.

Tabelle:

| Lichtstabilisator | 20° Glanz (DIN 67530) nach ... Stunden Bewitterung | | |
|---|---|-------------|--------------------------|
| | 0 Stunden | 800 Stunden | 3200 Stunden |
| Nichts | 94 | 33 | Rißbildung nach 800 Std. |
| 1% Verbindung von Beispiel 5 + 1,5% UVA | 92 | 92 | 72 |

[0241] Zur Wahrung der Ursprungsoffenbarung dient die nachstehende Wiedergabe der in der Stammanmeldung ursprünglich eingereichten Patentansprüche wie folgt:

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I



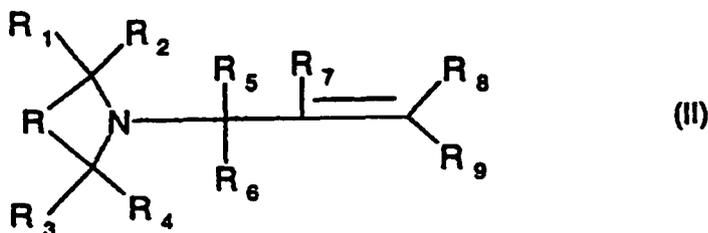
worin

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₅-Hydroxyalkyl darstellen oder R₁ und R₂ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C₅-C₁₂-Cycloalkyl darstellen oder R₃ und R₄ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C₅-C₁₂-Cycloalkyl darstellen;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Aryl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, eine Elektronen-anziehende Gruppe oder C_6 - C_{12} -Aryl, das mit einem Rest, ausgewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen und R_7 und R_8 zusammen ebenfalls eine chemische Bindung bilden können; und

R eine organische verbindende Gruppe, die 2-500 Kohlenstoffatome enthält, darstellt und zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie direkt gebunden ist, und dem Stickstoffatom eine substituierte 5-, 6- oder 7-gliedrige, cyclische Ringstruktur bildet;

dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel II



worin alle Reste R und R_1 - R_9 wie in Formel I definiert sind, oxidiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Oxidationsreaktion in Anwesenheit eines Lösungsmittels und eines Oxidationsmittels, ausgewählt aus Sauerstoff, Peroxiden, Nitraten, Permanganaten, Chloraten, ausgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung einer Verbindung der Formel I durch Oxidation einer Verbindung der Formel II, worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Hydroxyalkyl darstellen oder R_1 und R_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Aryl, eine Elektronen-anziehende Gruppe, C_6 - C_{12} -Aryl, das mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen und R einen C_3 - C_{500} -Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls 1-200 Heteroatome, ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel und Halogen enthält, darstellt und zusammen mit den zwei Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom eine substituierte 6-gliedrige, cyclische Ringstruktur bildet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in den Verbindungen der Formeln I und II

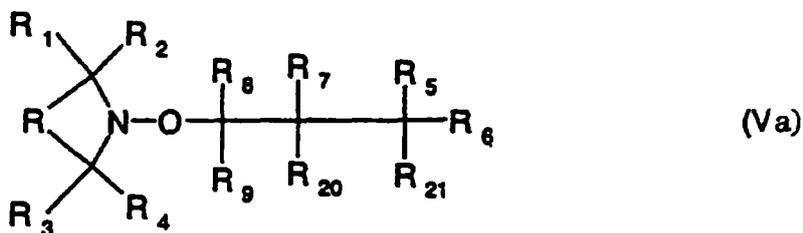
R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig vorzugsweise Methyl oder Ethyl darstellen,

R_5 und R_6 unabhängig H oder Methyl darstellen und

R_7 , R_8 und R_9 unabhängig C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Phenyl, Vinyl, Nitro, CN, $COOR_{10}$ darstellen oder R_7 und R_8 zusammen eine chemische Bindung bilden und

die verbindende Gruppe R einen C_2 - C_{500} -Kohlenwasserstoffrest oder einen C_2 - C_{500} -Kohlenwasserstoffrest, der 1-200 Heteroatome, ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel, Silicium und Halogen, enthält, darstellt.

5. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel Va



worin R, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 , R_5 , R_6 und R_9 wie in Anspruch 1 für Formel I definiert sind,

R_7 und R_8 H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Aryl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Halogen, eine Elektronen-anziehende Gruppe oder C_6 - C_{12} -Aryl, das mit einem Rest, ausgewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen; und

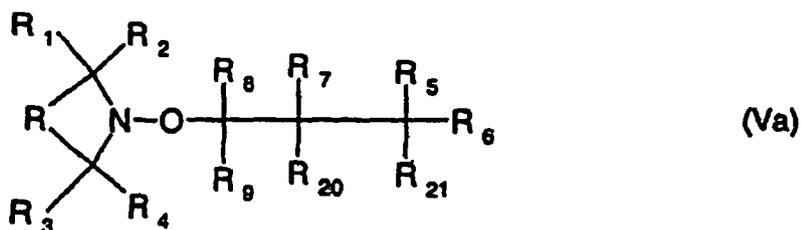
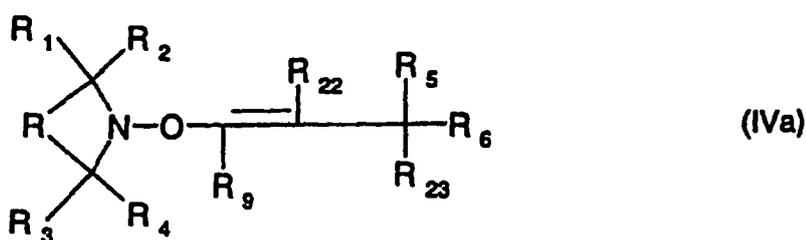
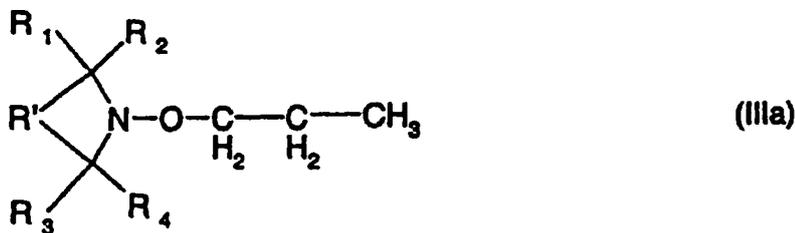
beide Reste R_{20} und R_{21} entweder Wasserstoff oder Halogen darstellen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der wie in Anspruch 1 beschriebenen Formel II oxidiert wird und das erhaltene Zwischenprodukt der Formel I Hydrierung und/oder Halogenierung unterzogen wird.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend

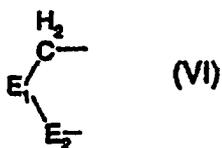
A) ein organisches Polymer, das gegen oxidativen Abbau, thermischen Abbau und/oder Abbau durch aktinische Strahlung empfindlich ist, und

B) mindestens eine Verbindung der Formeln IIIa, IVa oder Va



worin

R' und R jeweils eine organische verbindende Gruppe der Formel



darstellen;

E₂ -CO- oder -(CH₂)_p- darstellt, worin p 0, 1 oder 2 ist;

E₁ ein Kohlenstoffatom, das die zwei Reste R₂₄ und R₂₅ trägt, darstellt, oder >N-R₂₅ ist oder Sauerstoff ist und R₂₄ und R₂₅ Wasserstoff oder einen organischen Rest darstellen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die verbindende Gruppe R insgesamt 2-500 Kohlenstoffatome enthält;

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₅-Hydroxyalkyl darstellen oder R₁ und R₂ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C₅-C₁₂-Cycloalkyl darstellen oder R₃ und R₄ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C₅-C₁₂-Cycloalkyl darstellen;

R₅, R₆, R₇, R₈ und R₉ unabhängig voneinander H, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₁-C₄-Halogenalkyl, eine Elektronen-anziehende Gruppe oder C₆-C₁₂-Aryl, das mit einem Rest, ausgewählt aus C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen;

R₂₀ und R₂₁ Halogen darstellen und

R₂₂ und R₂₃ Wasserstoff darstellen oder zusammen eine chemische Bindung darstellen.

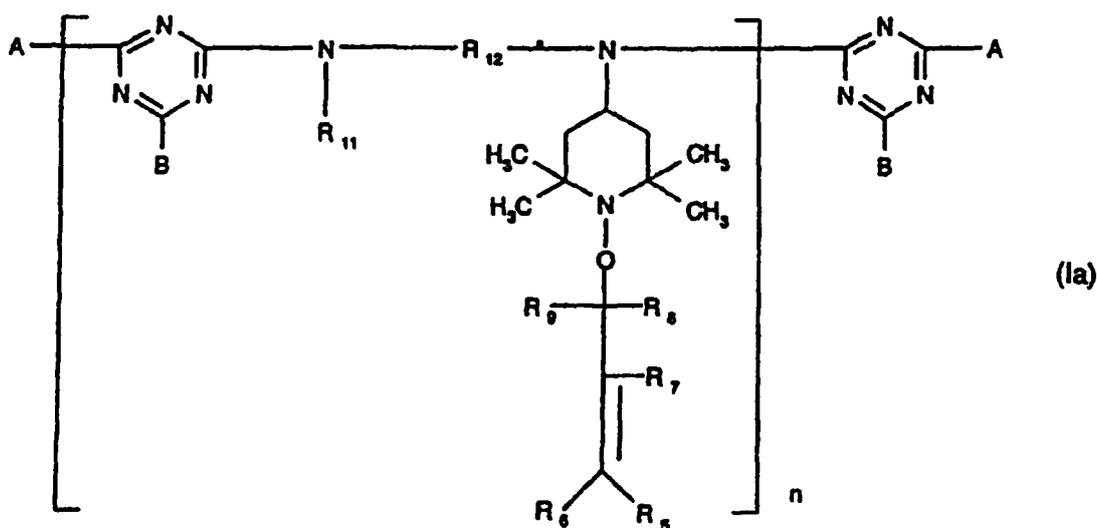
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend als organisches Polymer ein thermoplastisches organisches Polymer oder ein Bindemittel für eine Beschichtung.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend 0,1 bis 10 Gewichtsprozent des Stabilisators von Komponente B, bezogen auf das zu stabilisierende Material.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend eine weitere Komponente, ausgewählt aus Lösungsmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, Weichmachern, Antioxidantien, Stabilisatoren, thixotropen Mitteln, Nivellierhilfen, weiteren Lichtstabilisatoren, Metallpassivatoren, Phosphiten, Phosphoniten und Flammverzögerungsmitteln.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, umfassend als weitere Komponente ein UV-Absorptionsmittel, ausgewählt aus den 2-Hydroxyphenylbenzotriazolen, den 2-Hydroxyphenyl-s-triazinen, den Benzophenonen.

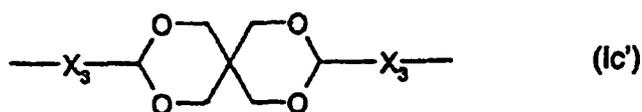
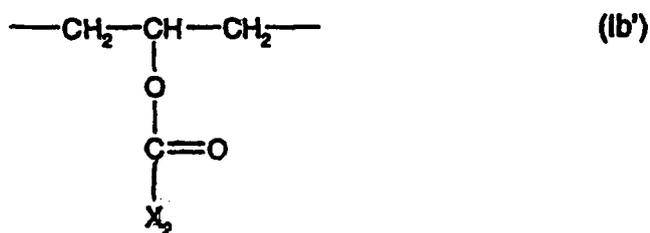
6. Verbindung der Formel Ia



worin der Index n im Bereich von 1 bis 15 liegt;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Aryl, eine Elektronenanziehende Gruppe, C_6 - C_{12} -Aryl, das mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen;

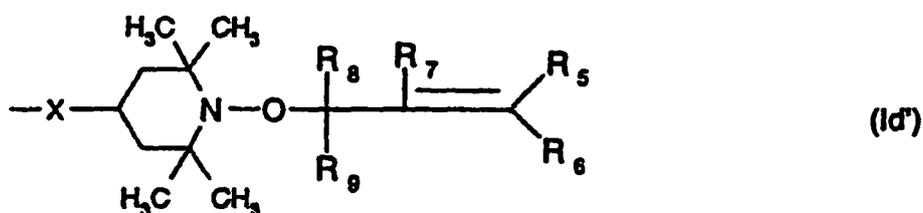
R_{12} C_2 - C_{12} -Alkylen, C_4 - C_{12} -Alkenylen, C_5 - C_7 -Cycloalkylen, C_5 - C_7 -Cycloalkylendi(C_1 - C_4 -alkylen), C_1 - C_4 -Alkylendi(C_5 - C_7 -cycloalkylen), Phenylendi(C_1 - C_4 -alkylen) oder C_4 - C_{12} -Alkylen, unterbrochen durch 1,4-Piperazindiyl, -O- oder $>N-X_1$, wobei X_1 C_1 - C_{12} -Acyl oder (C_1 - C_{12} -Alkoxy)carbonyl darstellt oder eine der nachstehend für R_{14} angegebenen Definitionen, mit Ausnahme von Wasserstoff, aufweist oder R_{12} eine Gruppe der Formel (Ib') oder (Ic') darstellt,



X_2 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist, Phenyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist; C_7 - C_9 -Phenylalkyl, das unsubstituiert oder am Phenyl mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist, darstellt und

die Reste X_3 unabhängig voneinander C_2 - C_{12} -Alkylen darstellen;

die Reste A unabhängig voneinander $-OR_{13}$, $-N(R_{14})(R_{15})$ oder eine Gruppe der Formel (Id') darstellen;

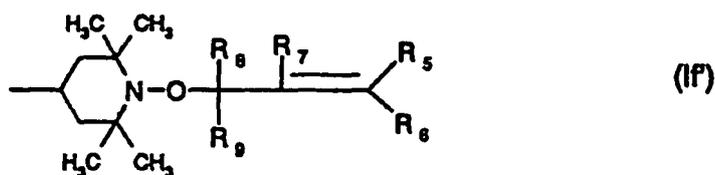


R_{13} , R_{14} und R_{15} , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; C_3 - C_{18} -Alkenyl, Phenyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist; C_7 - C_9 -Phenylalkyl, das unsubstituiert oder am Phenyl mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; Tetrahydrofurfuryl oder C_2 - C_4 -Alkyl, das in 2-, 3- oder 4-Stellung mit -OH, C_1 - C_8 -Alkoxy, Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino oder einer Gruppe der Formel (Ie') substituiert ist,



wobei Y -O-, - CH_2 -, - CH_2CH_2 - oder $>N-CH_3$ darstellt, bedeuten oder - $N(R_{14})(R_{15})$ zusätzlich eine Gruppe der Formel (Ie') darstellt; X -O- oder $>N-R_{16}$ darstellt;

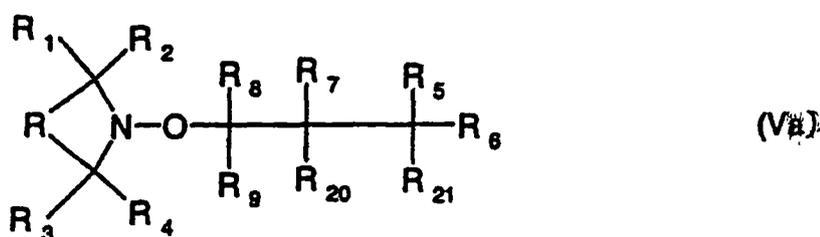
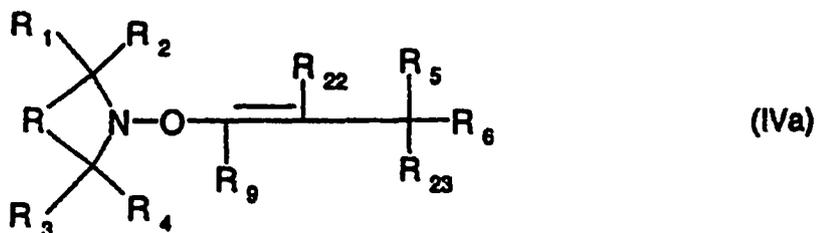
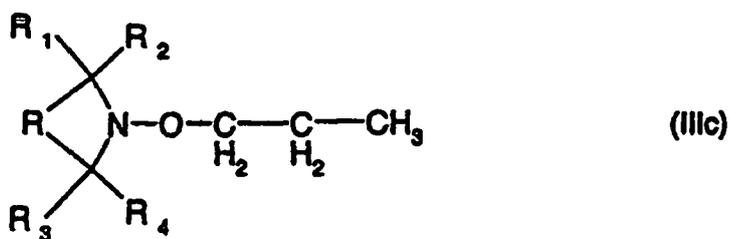
R_{16} Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; C_7 - C_9 -Phenylalkyl, das unsubstituiert oder am Phenyl mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; Tetrahydrofurfuryl, eine Gruppe der Formel (If)



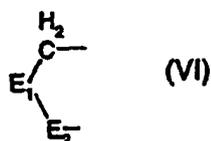
oder C_2 - C_4 -Alkyl, das in der 2-, 3- oder 4-Stellung mit -OH substituiert ist, C_1 - C_8 -Alkoxy, Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino oder eine Gruppe der Formel (Ie') darstellt;

R_{11} eine der für R_{16} angegebenen Definitionen aufweist und die Reste B unabhängig voneinander eine der für A angegebenen Definitionen aufweisen.

7. Verbindung der Formel IIIc, IVa oder Va



worin R eine organische verbindende Gruppe der Formel



darstellt;

E_2 -CO- oder $-(CH_2)_p$, worin p 0, 1 oder 2 ist, darstellt;

E_1 ein Kohlenstoffatom, das zwei Reste R_{24} und R_{25} trägt, darstellt, oder $>N-R_{25}$ ist oder Sauerstoff ist und R_{24} und R_{25} Wasserstoff oder einen organischen Rest darstellen, dadurch gekennzeichnet, daß die verbindende Gruppe R insgesamt 2-500 Kohlenstoffatome enthält und zusammen mit den Kohlenstoffatomen, die direkt mit ihr verbunden sind, und dem Stickstoffatom eine substituierte, 5-, 6- oder 7-gliedrige, cyclische Ringstruktur bilden;

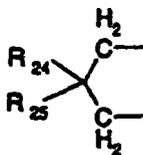
R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Hydroxyalkyl darstellen oder R_1 und R_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Aryl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, eine Elektronen-anziehende Gruppe oder C_6 - C_{12} -Aryl, das mit einem Rest, ausgewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, substituiert ist, darstellen;

R_{20} und R_{21} Halogen darstellen und

R_{22} und R_{23} Wasserstoff darstellen oder zusammen eine chemische Bindung darstellen,

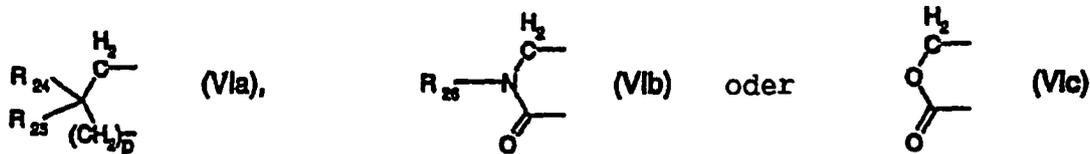
mit der Maßgabe, daß R in Formel IIIc nicht die verbindende Gruppe



darstellt, worin R_{24} und R_{25} zusammen =O darstellen, oder worin R_{24} Wasserstoff darstellt und R_{25} Wasserstoff, OH oder Alkanoyloxy, das mit Phenoxy, Alkylphenoxy, Phenyl oder Alkylphenyl substituiert ist, darstellt.

8. Verbindung nach Anspruch 7, worin

R einen zweiwertigen C_7 - C_{500} -Kohlenwasserstoffrest oder einen C_2 - C_{500} -Kohlenwasserstoffrest, der 1-200 Heteroatome, ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel, Silicium und Halogen, enthält, darstellt und mit der Struktur



übereinstimmt,

worin p 0, 1 oder 2 ist;

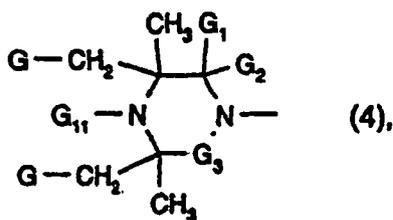
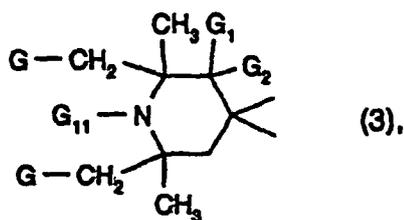
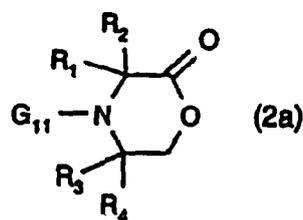
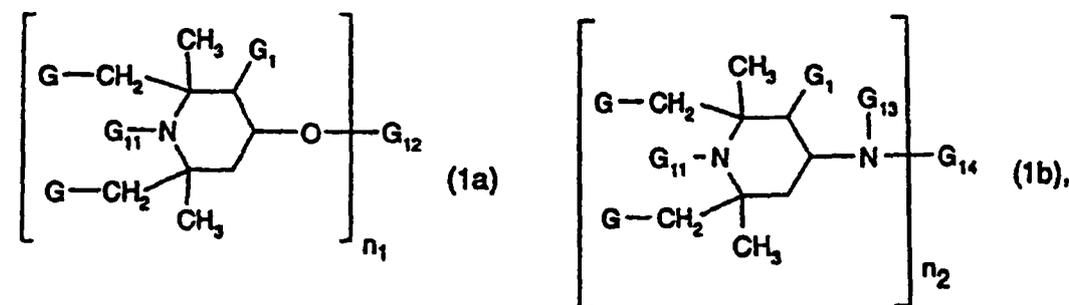
R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Hydroxyalkyl darstellen, oder R_1 und R_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen;

R_5 und R_6 unabhängig voneinander H oder Methyl darstellen und R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Phenyl, Vinyl, Nitro, CN, $COOR_{10}$, worin R_{10} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl bedeutet, darstellen;

R_{24} und R_{25} unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen wie in Anspruch 12 definierten, organischen Rest darstellen und

R_{26} Wasserstoff oder einen organischen Rest darstellt, der zusammen mit der übrigen Struktur von Formel (VIb) einen C_2 - C_{500} -Kohlenwasserstoffrest bildet, welcher 1-200 Heteroatome, ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel, Silicium und Halogen, enthält.

9. Verbindung nach Anspruch 7, entsprechend den Formeln (1a), (1b) oder (2a) oder enthaltend mindestens eine Gruppe der Formel (3) oder (4)



worin

n_1 eine Zahl von 1 bis 4 ist, G und G_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl darstellen, G_{11} n-Propoxy, O-CH=C=CH₂, O-CH=CH-CH₃ oder halogeniertes n-Propoxy, insbesondere n-Propoxy oder bromiertes n-Propoxy, darstellt;

G_{12} , wenn n_1 1 ist, C₁-C₁₈-Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest von einer aliphatischen, cycloaliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Carbonsäure, Carbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest von einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, von einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder von einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei jede Carbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit, falls vorliegend, mit 1 bis 3 Gruppen -COOZ₁₂, worin Z₁₂ H, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, substituiert sein kann;

G_{12} , wenn n_1 2 ist, C₂-C₁₂-Alkylen, C₄-C₁₂-Alkenylen, Xylylen, einen zweiwertigen Rest von einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, Dicarbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen zweiwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest von einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen oder von einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8-14 Kohlenstoffatomen oder von einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8-14 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei jede Dicarbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit einer oder zwei Gruppen -COOZ₁₂ substituiert sein kann;

G_{12} , wenn n_1 3 ist, einen dreiwertigen Rest von einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, die in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit -COOZ₁₂ substituiert sein kann, von einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure darstellt oder einen dreiwertigen Silylrest darstellt

und G_{12} , wenn n_1 4 ist, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure darstellt;

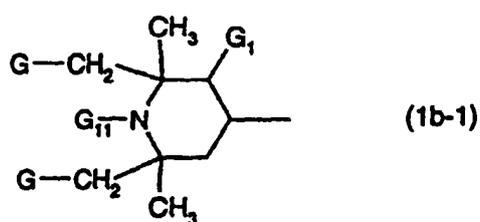
R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₅-Hydroxyalkyl darstellen oder R₁ und R₂ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C₅-C₁₂-Cycloalkyl darstellen oder R₃ und R₄ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, C₅-C₁₂-Cycloalkyl darstellen;

G Wasserstoff oder Methyl darstellt;

G₁ und G₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, darstellen oder zusammen einen Substituenten =O darstellen; und

G₃ eine direkte Bindung oder Methylen bedeutet, offene Bindungen der Formeln (3) und (4) an ein Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Sauerstoffatom eines wie vorstehend definierten organischen Restes gebunden sind,

G₁₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₅-Hydroxyalkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₇-C₈-Aralkyl, C₁-C₁₈-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel (1b-1)



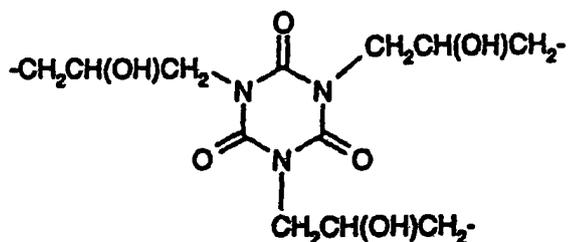
darstellt,

n_2 die Zahl 1, 2 oder 3 ist;

und G_{14} , wenn n_2 1 ist, Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkyl, das mit einer Hydroxyl-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiert ist, Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH₂-CH(OH)-Z oder der Formel -CONH-Z, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet, darstellt;

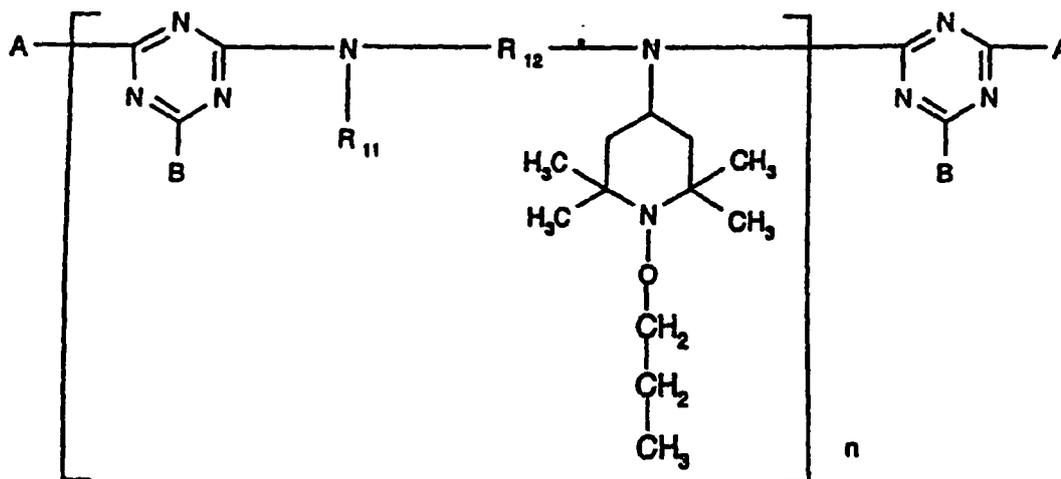
G_{14} , wenn n_2 2 ist, C₂-C₁₂-Alkylen, C₆-C₁₂-Arylen, Xylylen, eine Gruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂ oder eine Gruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O-, worin D C₂-C₁₀-Alkylen, C₆-CF₅-Arylen, C₆-C₁₂-Cycloalkylen bedeutet, darstellt, oder, mit der Maßgabe, daß G_{13} nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl darstellt, G_{14} alternativ 1-Oxo-C₂-C₁₂-alkylen, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure oder alternativ die Gruppe -CO- darstellen kann,

G_{14} , wenn n_2 3 ist, eine Gruppe



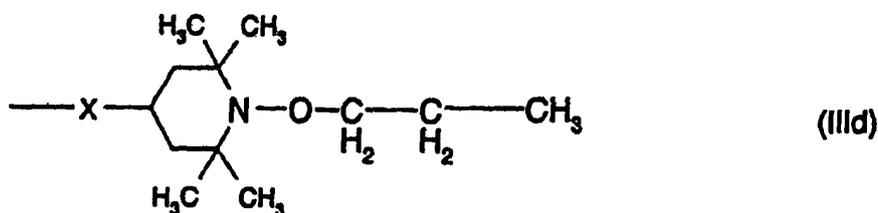
darstellt, oder, wenn $n_2 = 1$ ist, G_{13} und G_{14} zusammen einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure sein können.

10. Verbindung nach Anspruch 7 der Formel IIIb



worin

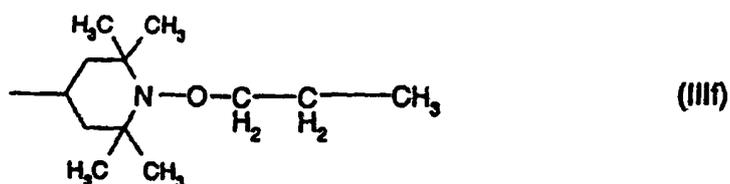
die Reste A unabhängig voneinander $-OR_{13}$, $-N(R_{14})(R_{15})$ oder eine Gruppe der Formel (III d)



darstellen;

X -O- oder $>N-R_{16}$ darstellt,

R_{16} Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; C_7 - C_9 -Phenylalkyl, das unsubstituiert oder am Phenyl mit 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist; Tetrahydrofurfuryl, eine Gruppe der Formel (III f)



oder C_2 - C_4 -Alkyl, das in der 2-, 3- oder 4-Stellung mit $-OH$, C_1 - C_8 -Alkoxy, $Di(C_1-C_4)$ -alkylamino oder einer Gruppe der Formel (Ie') substituiert ist, darstellt;

R_{11} eine der für R_{16} gegebenen Definitionen aufweist und

die Reste B unabhängig voneinander eine der für A gegebenen Definitionen aufweisen und worin Formel (Ie') und alle anderen Symbole wie für Formel Ia in Anspruch 11 definiert sind.

11. Verwendung einer Verbindung der Formel Ia nach Anspruch 6 und/oder der Formel IIIc, IVa, Va nach Anspruch 7 als Stabilisator für organisches Material gegen Abbau durch Licht, Sauerstoff und/oder Wärme.

12. Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Materials gegen Abbau durch Licht, Sauerstoff und/oder Wärme durch Auftragen eines Stabilisators auf das Material oder Einarbeiten eines Stabilisators in das Material, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator eine Verbindung der Formel Ia nach Anspruch 6 und/oder der Formel IIIc, IVa oder Va nach Anspruch 7 darstellt.

13. Verwendung einer Verbindung der Formel IIIc oder Va nach Anspruch 7 als Flammverzögerungsmittel für ein organisches Polymer.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen