

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(11) CH 665 207 A5

(51) Int. Cl.⁴: C 07 D 211/16
C 07 D 221/20
C 08 K 5/34
C 09 D 7/12

// C 07 D 471/10, 498/00

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 3354/85

(22) Anmeldungsdatum: 05.08.1985

(30) Priorität(en): 14.08.1984 DE 3429826

(24) Patent erteilt: 29.04.1988

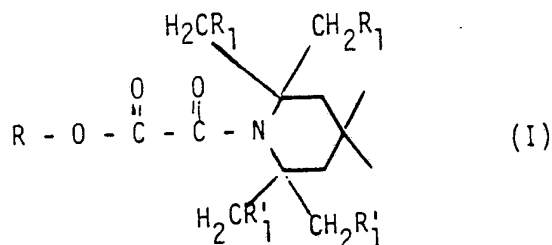
(45) Patentschrift
veröffentlicht: 29.04.1988

(73) Inhaber:
Sandoz AG, Basel

(72) Erfinder:
Avar, Lajos, Dr., Biel-Benken BL

(54) Piperidinverbindungen.

(57) Die Piperidinverbindungen weisen die zweiwertige Gruppe der Formel



im Molekül auf. In dieser Formel steht

R für C₁₋₁₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy-C₂₋₈-alkyl, Phenyl-C₁₋₄-alkyl, worin der Phenylkern bis zu 3 Substituenten aus der Gruppe Hydroxyl und C₁₋₈-Alkyl tragen kann, Phenyl, das einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Hydroxyl und C₁₋₈-Alkyl tragen kann, Cyclohexyl, C₁₋₈-Alkyl-cyclohexyl, Hydroxy-C₅₋₇-cycloalkyl oder Furylmethyl.

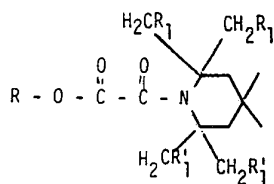
Alle R₁ und R₁' bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl, oder die beiden R₁ und/oder die

beiden R₁' stehen zusammen für eine Gruppe der Formel -(CH₂)₃-.

Die Piperidinverbindungen sind Lichtschutzmittel und eignen sich zum Stabilisieren von Kunststoffen und insbesondere von Lacken, z.B. Automobillacken.

PATENTANSPRÜCHE

1. Piperidinverbindungen mit der zweiwertigen Gruppe der Formel I

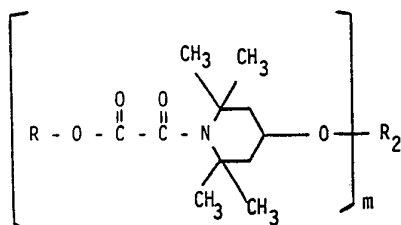


im Molekül,
worin

R C₁₋₁₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy-C₂₋₈-alkyl, Phenyl-C₁₋₄-alkyl, worin der Phenylkern bis zu 3 Substituenten aus der Gruppe Hydroxyl und C₁₋₈-Alkyl tragen kann, Phenyl, das einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Hydroxyl und C₁₋₈-Alkyl tragen kann, Cyclohexyl, C₁₋₈-Alkyl-cyclohexyl, Hydroxy-C₅₋₇-cycloalkyl oder Furylmethyl und alle

R₁ und R_{1'} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl oder die beiden R₁ und/oder die beiden R_{1'} zusammen eine Gruppe der Formel -(CH₂)₃- bedeuten.

2. Verbindungen nach Patentanspruch 1 der Formel Ia

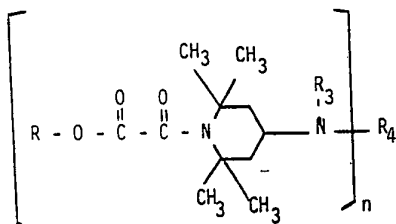


worin

R C₁₋₁₄-Alkyl, Benzyl oder Phenyl,
m 1-4,

R₂ für m = 1: C₁₋₂₂-Alkyl, Phenyl-C₁₋₄-alkyl, vorzugsweise Benzyl, C₁₋₂₁-Alkyl-carbonyl, Phenylcarbonyl, p-tert.-Butylphenyl, C₅₋₆-Cycloalkyl-carbonyl, C₁₋₄-Alkyl-C₅₋₆-cycloalkyl-carbonyl, Phenyl-C₁₋₆-alkyl-carbonyl, wobei die obigen Phenylreste durch 1 oder 2 C₁₋₉-alkylgruppen und/oder eine Hydroxylgruppe substituiert sein können, für m = 2: lineares oder verzweigtes C₂₋₂₂-Alkylen, C₄₋₁₂-Alkenylen, Xylylen oder eine Gruppe der Formel -CO-B-CO-, worin B die direkte Bindung, C₁₋₆-Alkylen, C₂₋₆-Alkenylen, Phenylen oder C₁₋₄-Alkyl-phenylen ist, für m = 3: eine dreiwertige Gruppe der Formel B'(CO)₃, worin B' ein dreiwertiger, bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer Rest ist, für m = 4: eine vierwertige Gruppe der Formel B''(CO)₄, worin B'' ein vierwertiger, bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer Rest ist, bedeuten.

3. Verbindungen nach Patentanspruch 1 der Formel Ib



worin

n 1 oder 2,

R C₁₋₁₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl,

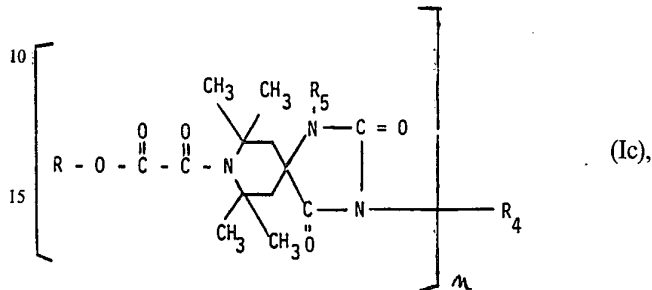
R₃ Wasserstoff, C₁₋₁₂-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes

2

Phenyl-C₁₋₁₂-alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-C₁₋₈-alkyl-carbonyl,

R₄ für n = 1: C₁₋₁₂-Alkyl, C₂₋₁₂-Alkenyl, C₅₋₆-Cycloalkyl oder -CH₂-CH₂-COOR, für n = 2: C₂₋₁₂-Alkylen, Phenylen oder Xylylen bedeuten.

(I) 4. Verbindungen nach Patentanspruch 1 der Formel Ic

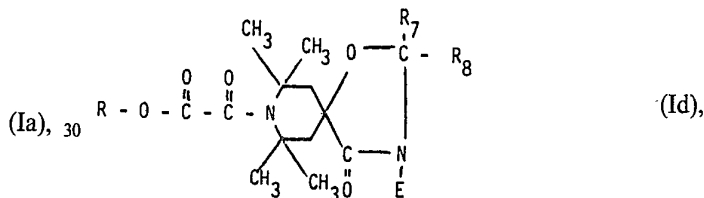


20 worin

R, R₄ und n die selbe Bedeutung wie im Patentanspruch 3 haben und R₅ Wasserstoff oder C₁₋₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Äthyl, bedeutet.

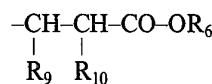
5. Verbindungen nach Patentanspruch 1 der Formel Id

25



worin

35 E Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel

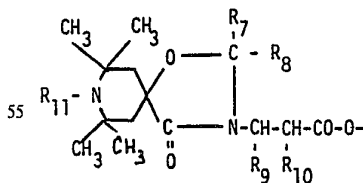


40

R C₁₋₁₄-Alkyl, Benzyl oder Phenyl,

R₆ Wasserstoff, C₁₋₂₁-Alkyl oder C₂₋₂₂-Alkenyl, welche gegebenenfalls durch Phenyl oder Naphthyl substituiert und/oder durch Sauerstoff oder -NH-, das gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl substituiert ist, unterbrochen sind, C₅₋₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, C₁₋₁₂-Alkyl-phenyl oder einen einwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2-20 C-Atomen der durch Sauerstoff oder -NH-, das gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl substituiert ist, unterbrochen sein kann, und der durch 1-3 Reste, ausgewählt aus Resten der Formel a

50



55

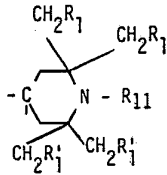
(Ib),

und C₁₋₂₁-Alkyl-carbonyloxygruppen, substituiert ist,

60 R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₃₀-Alkyl oder Benzyl, oder

R₇ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl und R₈ Phenyl, C₁₋₄-Alkylphenyl, Chlorphenyl oder 4-Hydroxy-3,5-ditert.-butylphenyl oder Naphthyl, oder

65 R₇ und R₈ zusammen mit dem C-Atom, an welches sie gebunden sind, eine gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl substituierte C₅₋₁₅-Cycloalkylidengruppe oder eine Gruppe der Formel

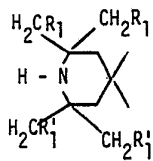


R₉ Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder -CO-O-C₁₋₂₁-Alkyl,

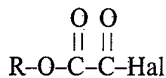
R₁₀ Wasserstoff oder Methyl und

R₁₁ Wasserstoff, Cyanmethyl, C₁₋₈-Alkyl, C₁₋₄-Alkyl-carbonyl, C₁₋₄-Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Mono- oder Di-(C₁₋₄-alkyl)-aminocarbonyl, oder eine Gruppe der Formel R-O-CO-CO- bedeuten.

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer Verbindung, welche im Molekül die zweiwertige Gruppe der Formel II



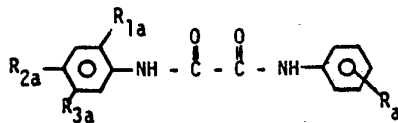
aufweist, die NH-Gruppe in Formel II mit einer Verbindung der Formel



worin Hal Chlor oder Brom bedeutet, amidiert.

7. Verfahren zum Stabilisieren von Kunststoffen gegen den Abbau durch Licht, dadurch gekennzeichnet, dass man der Masse der zu stabilisierenden Kunststoffe eine Verbindung nach Patentanspruch 1 in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.-% einverleiht, wobei man die Verbindung vor, während oder nach der Polymerbildung zusetzt.

8. Verfahren nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung nach Patentanspruch 1 im Gemisch mit einem Oxamid der Formel



worin

R_a C₆₋₂₂-Alkyl oder C₆₋₂₂-Alkoxy,

R_{1a} und R_{2a} Wasserstoff, C₁₋₈-Alkyl, C₁₋₁₂-Alkoxy, C₁₋₁₂-Alkylthio, Phenoxy oder Phenylthio und

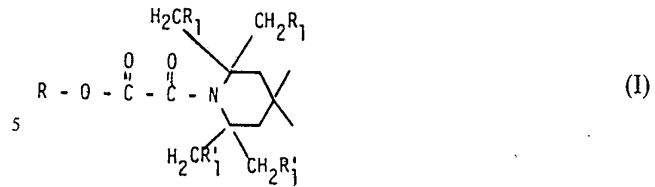
R_{3a} Wasserstoff oder C₁₋₈-Alkyl bedeuten, wobei nur jeweils eines der beiden Symbole R_{1a} und R_{2a} Alkylthio, Phenoxy oder Phenylthio bedeutet, einsetzt.

9. Konzentrierte Lösungen, die eine Verbindung nach Patentanspruch 1 in einer Konzentration von 20-80 Gew.-% enthalten.

10. In der Masse stabilisierte Kunststoffe, die 0,01-5 Gew.-% einer Verbindung nach Patentanspruch 1 als Lichtschutzmittel enthalten.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Piperidinverbindungen mit der zweiwertigen Gruppe der Formel I



im Molekül,

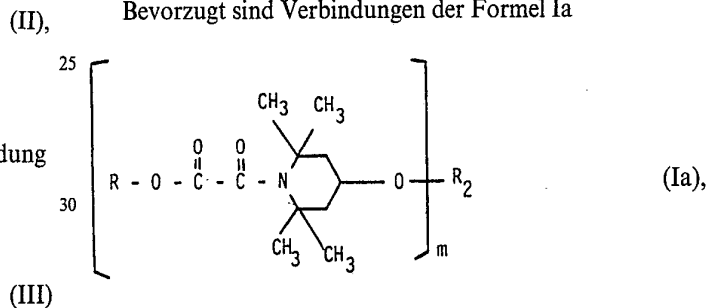
10 worin

R C₁₋₁₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy-C₂₋₈-alkyl, Phenyl-C₁₋₄-alkyl, worin der Phenylkern bis zu 3 Substituenten aus der Gruppe Hydroxyl und C₁₋₈-Alkyl tragen kann, Phenyl, das einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Hydroxyl und C₁₋₈-Alkyl tragen kann, Cyclohexyl, C₁₋₈-Alkyl-cyclohexyl, Hydroxy-C₅₋₇-cycloalkyl oder Furylmethyl und alle

R₁ und R_{1'} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl oder die beiden R₁ und/oder die beiden R_{1'} zusammen eine Gruppe der Formel -(CH₂)₃- bedeuten.

20 R bedeutet vorzugsweise C₁₋₁₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl, insbesondere Methyl oder Äthyl. Alle R₁ und R_{1'} bedeuten vorzugsweise Wasserstoff.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia



(III)

worin

35 R C₁₋₁₄-Alkyl, Benzyl oder Phenyl,

m 1-4, R₂ für m = 1: C₁₋₂₂-Alkyl, Phenyl-C₁₋₄-alkyl, vorzugsweise Benzyl, C₁₋₂₁-Alkyl-carbonyl, Phenylcarbonyl, p-tert.-Butylphenyl, C₅₋₆-Cycloalkyl-carbonyl, C₁₋₄-Alkyl-C₅₋₆-cycloalkyl-carbonyl, Phenyl-C₁₋₆-alkyl-carbonyl, wobei

40 die obigen Phenylreste durch 1 oder 2 C₁₋₉-Alkylgruppen und/oder eine Hydroxylgruppe substituiert sein können, für m = 2: lineares oder verzweigtes C₂₋₂₂-Alkyl, C₄₋₁₂-Alkenyl-, Xylylen oder eine Gruppe der Formel -CO-B-CO-,

worin B die direkte Bindung, C₁₋₆-Alkyl, C₂₋₆-Alkenyl, Phenyl oder C₁₋₄-Alkyl-phenyl ist, für m = 3: eine drei-

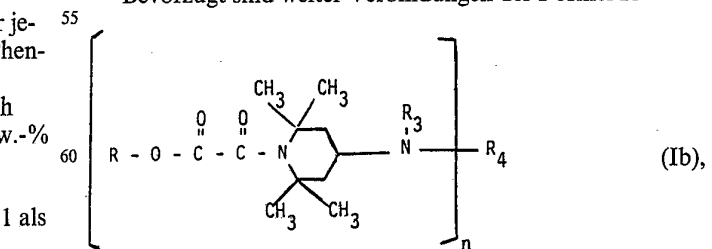
45 wertige Gruppe der Formel B'(CO)₃, worin B' ein dreiwertiger, bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer Rest ist, für m = 4: eine vierwertige Gruppe der Formel

B''(CO)₄, worin B'' ein vierwertiger, bis zu 6 Kohlenstoff-

50 atome enthaltender aliphatischer Rest ist, bedeuten.

Bevorzugte Reste R₂ in der Formel Ia sind Phenylcarbonyl, p-tert.-Butylphenyl, C₁₅₋₁₉-Alkyl-carbonyl, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-äthyl, -(CH₂)₈.

Bevorzugt sind weiter Verbindungen der Formel Ib



65 worin

n 1 oder 2,

R C₁₋₁₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl,

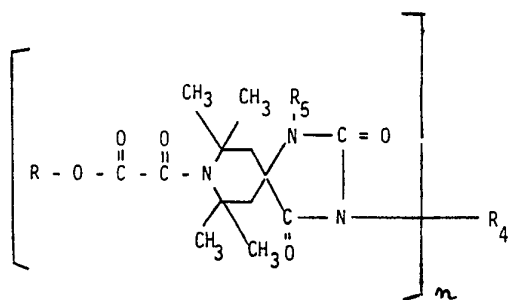
R₃ Wasserstoff, C₁₋₁₂-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes

Phenyl- C_{1-12} -alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl- C_{1-8} -alkylcarbonyl,

R_4 für $n=1$: C_{1-12} -Alkyl, C_{2-12} -Alkenyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, $-CH_2-CH_2-COOR$, wobei R eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzt, für $n=2$: C_{2-12} -Alkylen, Phenylen oder Xylylen bedeuten.

Die für R_3 angegebenen Phenylreste können durch 1 oder 2 C_{1-8} -Alkylreste und/oder 1-Hydroxyl substituiert sein. Bevorzugt sind Phenyl, p-tert.-Butylphenyl-, p-Nonylphenyl-, 3,5-Ditert.-butyl-4-hydroxyphenylreste.

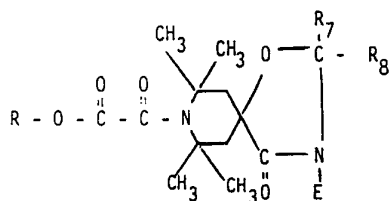
Bevorzugt sind weiter Verbindungen der Formel Ic



worin

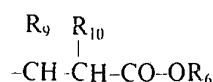
R , R_4 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und R_5 Wasserstoff oder C_{1-12} -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Äthyl, bedeutet.

Bevorzugt sind weiter Verbindungen der Formel



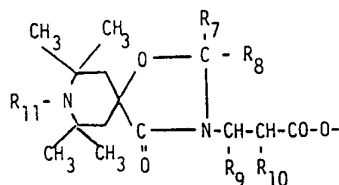
worin

E Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel



R C_{1-14} -Alkyl, Benzyl oder Phenyl,

R_6 Wasserstoff, C_{1-21} -Alkyl oder C_{2-22} -Alkenyl, welche gegebenenfalls durch Phenyl oder Naphthyl substituiert und/oder durch Sauerstoff oder $-NH-$, das gegebenenfalls durch C_{1-4} -Alkyl substituiert ist, unterbrochen sind, C_{5-12} -Cycloalkyl, Phenyl oder C_{1-12} -Alkylphenyl, oder einen einwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2–20 C-Atomen der durch Sauerstoff oder $-NH-$, das gegebenenfalls durch C_{1-4} -Alkyl substituiert ist, unterbrochen sein kann, und der durch 1–3 Reste, ausgewählt aus den Resten der Formel a

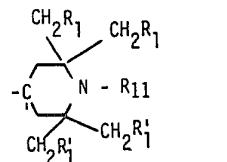


und C_{1-21} -Alkyl-carbonyloxygruppen, substituiert ist, R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-30} -Alkyl oder Benzyl, oder

4

R_7 Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl und R_8 Phenyl, C_{1-4} -Alkylphenyl, Chlorphenyl oder 4-Hydroxy-3,5-ditert.-butylphenyl oder Naphthyl, oder

R_7 und R_8 zusammen mit dem C-Atom, an welches sie gebunden sind, eine gegebenenfalls durch C_{1-4} -Alkyl substituierte C_{5-15} -Cycloalkylidengruppe oder eine Gruppe der Formel



15

R_9 Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder $-CO-O-C_{1-21}$ -Alkyl,

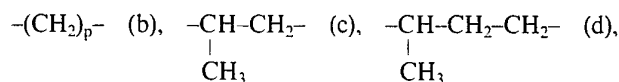
R_{10} Wasserstoff oder Methyl und

R_{11} Wasserstoff, Cyanmethyl, C_{1-8} -Alkyl, C_{1-4} -Alkylcarbonyl, C_{1-4} -Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Mono- oder Di- $(C_{1-4}$ -alkyl)-aminocarbonyl, oder eine Gruppe der Formel $R-O-CO-CO-$, wobei R eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzt, bedeuten.

Vorzugsweise bedeuten R_7 und R_8 zusammen mit dem C-Atom an das sie gebunden sind, Cyclopentyliden, Cyclohexyliden oder Cyclododecyliden, vorzugsweise Cyclododecyliden:

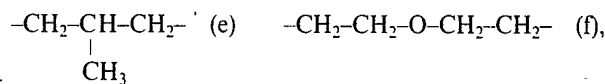
n ist vorzugsweise 1 oder 2;

R_6 bedeutet vorzugsweise C_{1-12} -Alkyl oder C_{2-12} -Alkenyl, welche auch durch Sauerstoff oder Aminogruppierungen unterbrochen sein können, C_{5-6} -Cycloalkyl, Phenyl- C_{1-4} -alkyl, Phenyl oder C_{1-12} -Alkyl-phenyl oder mehrwertige gesättigte Reste der Formeln (c) bis (m), welche an ihren freien Valenzen weitere Reste a oder auch C_{1-21} -Alkyl-carboxylreste aufweisen können:

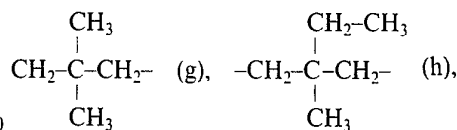


40

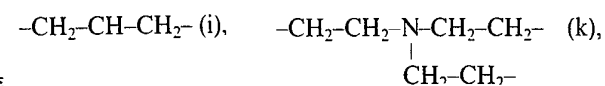
$p=2-10$



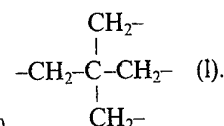
45



50



55

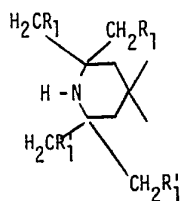


60

(a)

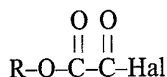
Falls nicht anders angegeben, enthalten die Alkylreste in den Verbindungen der Formel I vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere ein oder zwei Kohlenstoffatome und die Alkylenreste vorzugsweise 3 oder 4 Kohlenstoffatome.

Die Verbindungen der Formel I stellt man her, indem man in einer Verbindung, die im Molekül die zweiwertige Gruppe, der Formel II



(II),

worin die beiden R_1 und die beiden R_1' die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, aufweist, die NH-Gruppe in Formel II mit einer Verbindung der Formel III



(III),

worin R die oben angegebenen Bedeutungen besitzt und Hal Chlor oder Brom bedeutet, in an sich bekannter Weise amidiert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen eine bedeutend erhöhte Löslichkeit und damit eine bessere Einsetzbarkeit als Lichtschutzmittel, insbesondere in sauerkatalysierten Einbrennlacken.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Stabilisieren von Kunststoffen gegen den Abbau durch Licht, dadurch gekennzeichnet, dass man der Masse der zu stabilisierenden Kunststoffe eine Verbindung der Formel I in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-% vor, während oder nach der Polymerbildung zusetzt, wobei die Verbindung der Formel I je nach Notwendigkeit in fester oder gelöster Form zugegeben werden kann.

Die Erfindung betrifft auch in der Masse stabilisierte Kunststoffe, die 0,01–5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02–1 Gew.-% einer Verbindung der Formel I als Lichtschutzmittel enthalten, sowie Mittel, z.B. sog. Masterbatches, welche eine Verbindung der Formel I in einer Konzentration von 20–80 Gew.-%, vorzugsweise 40–60 Gew.-% in konzentrierter, gelöster Form enthalten.

Die Verbindungen der Formel I sind vor allem als Lichtstabilisatoren einsetzbar.

Besonders zahlreich sind die Anwendungsmöglichkeiten im Kunststoffsektor. So beispielsweise für Polyolefine, insbesondere Polyäthylen und Polypropylen, Äthylen/propylenpolymere, Polybutylen, sowie Polystyrol, chloriertes Polyäthylen, sowie Polyvinylchlorid, Polyester, Polycarbonat, Polymethylmethacrylate, Polyphenylenoxide, Polyamide (Nylon), Polyurethane, Polypropylenoxid, Polyacetale, Phenol-Formaldehydharze, Epoxiharze, Polyacrylnitril und entsprechende Copolymerisate sowie ABS-Terpolymere. Vorzugsweise verwendet man die erfindungsgemässen Verbindungen zum Stabilisieren von Polypropylen, Polyäthylen incl. hochmolekularem Polyäthylen, Äthylen/Propylen-Copolymeren, Polyvinylchlorid, Polyester, Polyamid, Polyurethanen, Polyacrylnitril, ABS-Terpolymeren, Terpolymeren von Acrylester, Styrol und Acrylnitril, Copolymeren von Styrol und Acrylnitril oder Styrol und Butadien, vorzugsweise für Polypropylen, Polyäthylen, Äthylen/Propylencopolymer oder ABS.

Es können auch Naturstoffe stabilisiert werden, beispielsweise Kautschuk sowie auch Schmieröle. Die Einverleibung oder eventuell, die Beschichtung der zu schützenden Materialien erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Ein besonders wichtiges Anwendungsverfahren besteht in der innigen Vermischung eines Kunststoffes mit den neuen Verbindungen in der Schmelze z.B. in einem Knetter oder durch Extrudieren, Spritzgießen, Blasformen, Verspinnen zu entsprechenden Artikeln. Vorzugsweise setzt man Polypropylen

oder Polyäthylen in Granulatform, Gries- oder Pulverform ein.

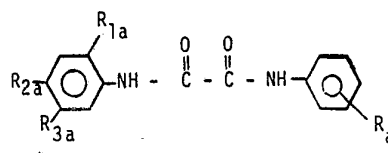
Beim Verarbeiten, z.B. durch Extrusion, Spritzguss, Rotationsguss oder durch Blasformen, erhält man beispielsweise Folien, Filme, Schläuche, Rohre, Behälter, Flaschen, Profile, Fäden, Bändchen oder auch Schäume. Man kann auch Metalldrähte mit der Polymerschmelze mittels eines geeigneten Extruders überziehen.

Die Kunststoffe müssen nicht unbedingt polymerisiert bzw. kondensiert sein bevor die Vermischung mit den erfindungsgemässen Verbindungen erfolgt. Man kann auch Monomere oder Vorpolymerisate, bzw. Vorkondensate mit den erfindungsgemässen Stabilisatoren vermischen und erst nachher beim oder nach dem Kondensieren oder Polymerisieren den Kunststoff in die endgültige Form überführen.

Neben den Verbindungen der Formel I können den Kunststoffen noch weitere Stabilisatoren zugesetzt werden. Solche weitere Verbindungen sind z.B. Antioxydantien auf der Basis sterisch gehinderter Phenole, Schwefel- oder Phosphor- enthaltende Costabilisatoren oder eine Mischung von geeigneten sterisch gehinderten Phenolen und Schwefel und/oder Phosphor enthaltenden Verbindungen. Solche Verbindungen sind z.B. Benzofuranon(2)- und/oder Indolinon(2)-verbindungen, sterisch gehinderte Phenole, z.B. α -(4-Hydroxy-3,5-ditert.-butylphenyl)- propionsäurestearyl, Tetrakis-[methylen-3(3',5'-ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]-methan, 1,3,3-Tris-(2-methylen-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)- butan, 1,3,5-Tris(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)- 1,3,5-triazin-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-trion, Bis-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)- dithiolterephthalat, Tris(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)- isocyanat, Triester der β -(4-Hydroxy-3,5-ditert.-butyl-phenyl)- propionsäure mit 1,3,4-Tris-(2-hydroxyäthyl)- 5-triazin-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-trion, Bis-[3,3-bis-(4'-hydroxy-3-tert.-butylphenyl)- butansäure]- glycolester, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)- benzol, 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenyl)- terephthalat, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-ditert.-butylphenol, 4,4'-Butylen-bis-(tert.-butyl-meta-kresol), 4,4'-Thiobis-(2-tert.-butyl-5-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenol). Auch antioxydativ wirkende Co-Stabilisatoren können zugegeben werden, z.B. schwefelhaltige Verbindungen, z.B. Distearylthiodipropionat, Dilaurylthiodipropionat, Tetrakis-(methylen-3-hexylthiopropionat)- methan, Tetrakis-(methylen-3-dodecylthiopropionat)- methan und Dioctadecyldisulfid oder phosphorhaltige Verbindungen, z.B. Trionylphenylphosphit; 4,9-Distearyl-3,5,8,10-tetraoxadiphosphaspiroundecan, Tris-(2,4-ditert.-butylphenyl)- phosphot oder Tetrakis-(2,4-ditert.-butylphenyl)- 4,4'-biphenylen-diphosphonit.

Die erfindungsgemässen Verbindungen und deren oben erwähnte Mischungen kann man auch in Gegenwart weiterer Additive verwenden. Solche sind an sich bekannt und z.B. in der DOS 26 06 358 beschrieben. Diese gehören z.B. zur Gruppe der Aminoarylverbindungen, der UV-Absorber und Lichtschutzmittel wie die 2-(2'-Hydroxyphenyl)- benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, 1,3-Bis-(2'-hydroxybenzoyl)-benzole, Salicylate, Zimtsäureester, Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, sterisch gehinderte Amine, Oxalsäurediamide. Die Verbindungen der Formel I sind auch einsetzbar in photopolymerisierten Polymeren die im Präpolymeren einen Photoinitiator enthalten.

Bevorzugt setzt man die Verbindungen der Formel I im Gemisch mit einem Oxamid der Formel



worin

R_a (C_{6-22})-Alkyl oder (C_{6-22})-Alkoxy, R_{1a} und R_{2a} Wasserstoff, (C_{1-8})-Alkyl, (C_{1-12})-Alkoxy, (C_{1-12})-Alkylthio, Phenoxy oder Phenylthio und R_{3a} Wasserstoff oder (C_{1-8})-Alkyl bedeuten, wobei nur jeweils eines der beiden Symbole R_{1a} und R_{2a} Alkylthio, Phenoxy oder Phenylthio bedeuten, ein.

Weitere Additive sind z.B. Flammenschutzmittel, Antistatika und andere bekannte Zusätze.

Die erfindungsgemässen Verbindungen dienen, wie bereits erwähnt, zum Stabilisieren von polymeren organischen Materialien gegen die Einwirkung von Licht und Bewitterung. Bevorzugt ist die Anwendung der Verbindungen zum Stabilisieren von polymeren Materialien, welche in Form dünner Schichten vorliegen, z.B. in Form von Lacken, Anstrichen und Überzügen aller Art.

Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Verbindungen zum Stabilisieren von Automobillacken aller Art, welche auf Metall- oder Kunststoffteilen aufgebracht sind. Als Beispiele kommen Metalleffekt-, Uni- oder Klarlacke auf Basis heissvernetzbarer Alkyd-, Acryl- oder Melaminharze in Frage, welche bei Temperaturen von vorzugsweise über 80 °C eingebrannt bzw. ausgehärtet werden (sog. Einbrennlacke), wobei die Aushärtung zusätzlich durch Anwendung saurer Katalysatoren beschleunigt werden kann. Unter dem Begriff heissvernetzbarer Alkyd-, Acryl- oder Melaminharze sind vorzugsweise solche zu verstehen, die als Bindemittel Kombinationen aus ölmodifizierten Polyesterharzen (Ölalkydhharze) und Melamin-Formaldehyd-Harzen oder Kombinationen aus fremdvernetzenden Polyacrylatharzen und Melamin-Formaldehyd-Harzen oder Kombinationen aus gesättigtem Polyester und Melamin-Formaldehyd-Harzen oder selbstvernetzenden Polyacrylatharzen oder auch Polyacrylatharzen mit einpolymerisiertem Styrol enthalten.

Als weitere Beispiele kommen Zweikomponentenklarlacke, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigem Acrylatharz und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten in Frage. Zu nennen sind auch Zweikomponentenlacke, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen und/oder Polyätherharzen, gehärtet mit aliphatischer oder aromatischen Isocyanaten. Diese sog. 2-Komponenten-Polyurethanlacke werden im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 60–120 °C ausgehärtet.

Weitere Beispiele sind thermoplastische Polyacrylatlacke.

Für Automobillacke sind vor allem die thermoplastischen Polyacrylatharze oder fremdvernetzende Polyacrylatharze in Kombination mit Butanol-verätherten Melaminharzen von Bedeutung, sowie auch hydroxygruppenhaltige Polyacrylatharze, gehärtet mit aliphatischen Isocyanaten. Fremdvernetzende Polyacrylatharze sind z.B. beschrieben in H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Berlin, Bd. I, Teil 2, S. 712 oder auch im US.P. 3 062 763. Bevorzugt sind sauerkatalysierte Einbrennlacke.

Dabei können die Lacke als 1- oder 2-Schicht-Lacke appliziert sein, wobei unter 2-Schicht-Lacken solche zu verstehen sind, welche durch Aufspritzen eines Klarlackes auf den Metalleffekt- oder unpigmentierten Grundlack erhalten werden. Solche Fahrzeuglackierungen sind bekannt.

Die erfindungsgemässen Verbindungen sind vor allem für die Verwendung in Zweischichtlackierungen, z.B. Metallisier-Lackierungen für Automobile geeignet. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind dabei im pigmentierten Grundlack und oder im Klarlack enthalten, vorzugsweise im Klarlack.

In der Praxis liegen die erfindungsgemäss zu stabilisierenden Lacke als Lösungen in organischen Lösungsmitteln (sog. Nasslacke) vor, wobei der Bindemittelgehalt z.B. zwischen ca. 35% («low solid Lacke») und ca. 70% («high solid Lacke») betragen kann.

Die Lackbindemittel können jedoch auch in Form wässriger Emulsionen oder Suspensionen vorliegen (sog. Wasserlacke), wobei die Bindemittelanteile bevorzugt 20–30% betragen. Ebenso kommen die an sich bekannten Pulverlacke zum Stabilisieren mit den erfindungsgemässen Verbindungen in Frage.

Die erfindungsgemässen Zubereitungen werden in die Nass- oder Pulverlacke vor dem Einbrennen bzw. Aushärten eingemischt.

Die bevorzugten flüssigen Zubereitungen können volumetrisch schnell und genau dosiert in flüssige Lacksysteme eingebracht werden. Dies ist ein grosser Vorteil gegenüber dem üblichen Einbringen von Lichtstabilisatoren in fester Form.

Besonders geeignet für die Einbringung in Lacke mittels Einrühren sind hochkonzentrierte Lösungen in flüssigen Kohlenwasserstoffen, von mindestens 40% und vorzugsweise 60–80%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

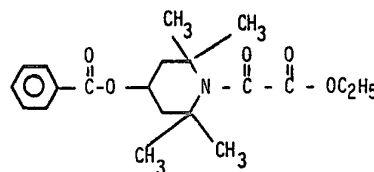
Die Konzentration der Verbindungen der Formel I ist in der eingebrannten Lackierung etwa 0.02–8 Gewichtsprozent und vorzugsweise 0.2–4 Gewichtsprozent.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung. Wo Teile angegeben sind, sind Gewichtsteile zu verstehen.

Beispiel 1

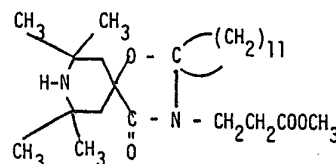
13.0 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-benzoyloxy-piperidin werden zusammen mit 7.0 g Triäthylamin in 50 ml Chloroform gelöst und bei –16 °C im Verlaufe einer Std. mit 6.8 g Oxalsäuremonoäthylesterchlorid, gelöst in 10 ml Chloroform, versetzt. Man rührt weitere 2.5 Std. bei –15 °C, dann wird mit 60 ml Hexan verdünnt und die organische Phase 3 × mit 200 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit Isopropanol verrührt. Der ausgefallene Niederschlag (Ausgangsprodukt) wird abgesaugt und die Isopropanol-Lösung eingedampft. Der Rückstand wird durch FLASH-Chromatographie gereinigt. (Lösungsmittel Toluol/Aceton 9:1. Säule: Kieselgel 60 Merck 9385)

Man erhält ein dickflüssiges, schwach hellgelbes Öl, der Formel



Beispiel 2

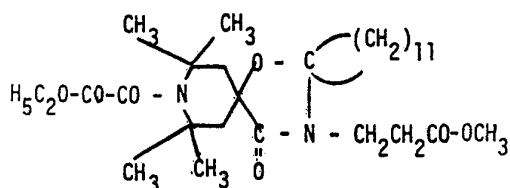
13.5 g der Verbindung der Formel



und 5.05 g Triäthylamin werden in 70 ml Chloroform vorgelegt. Dann wird die Lösung bei –17 °C mit 8.19 g Oxalsäuremonoäthylesterchlorid, gelöst in 10 ml Chloroform, im Verlaufe einer Stunde versetzt, und 5 Stunden lang bei –17 °C gerührt. Die klare Lösung wird bei 0 °C mit 160 ml Hexan versetzt und das ausgefallene Hydrochlorid abgesaugt. Die organische Lösung wird neutral gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand, 14.0 g klar gelbes Harz, wird säulenchromatogra-

phisch gereinigt und isoliert. Kieselgel 60 Merck 9385 Laugmittel Toluol/Aceton (9:1).

Produkt: Helles Harz der Formel



In analoger Weise stellt man die Verbindungen der Tabelle 1, die alle eine ölige bis harzartige Konsistenz aufweisen, her.

Die Verbindungen in Tabelle 1 entsprechen der Formel

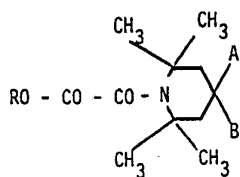


Tabelle 1

Nr.	R	A	B
1	-CH ₃	H	$\text{-O-C(=O)-C}_{17}\text{H}_{35}$
2	-C ₂ H ₅	H	$\text{-O-C(=O)-C}_{17}\text{H}_{35}$
3	-CH ₃	H	$\text{-O-C(=O)-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{tert. Butyl})_2$
4	-C ₂ H ₅	H	$\text{-O-C(=O)-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{tert. Butyl})_2$
5	-C ₂ H ₅	H	$\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-OCH}_3$
6	-C ₂ H ₅	H	-N-C(=O)-CH_3
7	-CH ₃	H	-N-C(=O)-CH_3
8	-CH ₃	H N C O	$\text{-C(=O)-N-C}_{12}\text{H}_{25}$

Beispiel 3

Ein Klarlack der Zusammensetzung

- 80 Teile Viacryl SC 344 (50%ige Lösung eines Acrylharzes, Firma Vianova),
13,9 Teile Maprenal MF 80 (72%ige Lösung eines Melaminharzes, Firma Hoechst) und
4,1 Teile Byketol OK (Verlaufmittel der Fa. Byk-Malinckrodt)

wird vorgelegt und mit 2 Teilen der Verbindung aus Beispiel 1 versetzt. Nach einer Minute ist das Lichtschutzmittelsystem im Lack gelöst. Der Lack wird auf übliche Weise nach dem 2-Schichtverfahren auf einen Metallic- oder unpigmentierten Grundlack nass-in-nass mit einer Schichtdicke von 30–40 µm aufgespritzt und 30 Minuten bei 140 °C ausgehärtet. Die erhaltene Lackierung zeigt ausgezeichnete Beständigkeit gegen UV-Licht und Bewitterung.

Beispiel 4

In einen Klarlack der Zusammensetzung:

- 29,5 Teile Setalux C-1502 XX-60 (60%ige Lösung eines Acrylharzes, Firma Synthese B.V.),
39,2 Teile Setalux C-1382 BX-45 (45%ige Lösung eines Acrylharzes Firma Synthese B.V.),
21,4 Teile Setamine US-138 BB-70 (70%ige Lösung eines Malaminharzes, Firma Synthese B.V.),
2,5 Teile Baysilonöl OL (2% in Xylol, Fa. Bayer, ein Verlaufmittel), und
7,4 Teile Depanol Y, Lösungsmittel der Fa. Hoechst (ein Gemisch aus vorwiegend monocyclischen Terpenkohlenwasserstoffen)
werden 2,5 Teile der Verbindung aus Beispiel 2 und 2 Teile eines sauren Katalysators auf Phosphorsäurebasis (Typ: Catalyst 296-9 der Fa. American Cyanamid) eingerührt und homogen verteilt. Der Lack wird danach auf übliche Weise nach dem 2-Schichtverfahren auf einen Metallic- oder unpigmentierten Grundlack nass-in-nass mit einer Schichtdicke von 30–40 µm aufgespritzt und 20 Min. bei 110 °C ausgehärtet. Die erhaltene Lackierung zeigt ausgezeichnete Beständigkeit gegen UV-Licht- und Bewitterung.

Beispiel 5

Ein Klarlack der Zusammensetzung:

- 75 Teilen Macrynol SH 510 N (hydroxylgruppenhaltiges Acrylharz, Firma Bayer),
2 Teilen Baysilonöl A (1%ige Lösung in Xylol, als Verlaufmittel),
0,3 Teilen Dibutylzinndilaurat,
0,35 Teilen Diäthanolamin,
5,0 Teilen Äthylglykolacetat,
5,0 Teilen Solvesso 100 (= aromatisches Kohlenwasserstoffgemisch mit einer Siedegrenze zwischen 162 und 177 °C),
6,0 Teilen Xylol und
6,35 Teilen Butylacetat
wird mit 2 Teilen der Verbindung gemäss Beispiel 1 und 30 Teilen Desmodur N 75 (ein aliphatisches Polyisocyanat der Fa. Bayer) versetzt. Die homogene Mischung wird danach auf übliche Weise nach dem 2-Schicht-Verfahren auf einen Metallic- oder unpigmentierten Grundlack nass-in-nass mit einer Schichtdicke von 30–40 µm aufgespritzt und bei 80–90 °C 20 Minuten ausgehärtet. Die erhaltene 2K-PUR-Lackierung zeigt ausgezeichnete Beständigkeit gegen UV-Licht und Bewitterung.

Beispiel 6

Ein uni-weiss-pigmentierter Lack der Zusammensetzung:

- 14,30 Teile Setamin US-132 BB-70 (70%ige Lösung eines Melaminharzes, Firma Synthese B.V.),
57,15 Teile Setal 84 W-70 (70%ige Lösung eines Alkydharzes Firma Synthese B.V.),
7,70 Teile n-Butanol,
1,85 Teile Butylglykolacetat,
9,50 Teile Solvesso 100 (= aromatisches Kohlenwasserstoffgemisch mit einer Siedegrenze zwischen 162–177 °C),

9,50 Teile Xylol und
25 Teile Titandioxid vom Rutiltyp
wird mit 1,8 Teilen der Verbindung gemäss Beispiel 1 ver-
setzt. Der Lack wird auf übliche Weise auf ein grundiertes
Blech, auf dem zuvor ein Füller in eine Schichtdicke von

20–30 µm eingebrannt wurde, aufgespritzt und nach einer
Abluftzeit von 30 Min. bei Raumtemperatur bei 120 °C in 30
Minuten eingebrannt. Die erhaltene Lackierung zeigt gute
Beständigkeit gegen UV-Licht und Bewetterung.